

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
FACULTAD REGIONAL LA RIOJA
MAESTRIA EN INGENIERIA AMBIENTAL

TESIS DE MAESTRIA

**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE ESCORIAS DE FUNDICIÓN Y
SUELOS PIRITOSOS DEL PASIVO MINERO SANTA FLORENTINA,
CHILECITO**

Directora. Dra. Cecilia Baldo

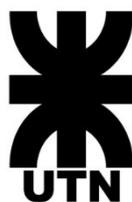
Codirector: Dr. Santiago Maza

Alumno: Sergio Orlando Bahamonde Alvarado

La Rioja

2024

**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE ESCORIAS DE FUNDICIÓN Y
SUELOS PIRITOSOS DEL PASIVO MINERO SANTA FLORENTINA,
CHILECITO**



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

FACULTAD REGIONAL LA RIOJA

MAESTRIA EN ING. AMBIENTAL

LA RIOJA

DEDICATORIA

El siguiente trabajo culmina un esfuerzo, en tiempo y dedicación, y la mano extendida desinteresada de seres que nos rodean y transitan en nuestro camino y son parte importante de uno, que hacen el sostén y pilar fundamental de nuestras vidas.

A mi compañera, esposa y confidente Silvia, que siempre es el motor y sustento para perseguir nuestros anhelos, mis hijos Valentina e Ignacio, ángeles que iluminan mi alma y dan esperanza en nuestras metas.

A mis padres Belisario y Guillermina, así como hermanos Mario y Doris, que marcan mi senda y siempre recorren mis caminos viajando en mi corazón.

A mis amigos, que creyeron e impulsaron a lograr esta meta, y son hoy seres que complementan mi camino y andar.

RECONOCIMIENTO

La Universidad Tecnológica Nacional planteó este proyecto de formación de recurso en la provincia de La Rioja y lograr en sus profesionales y docentes, no solo en la excelencia académica, sino transmitir en la formación integral del alumnado el balance para seguir creciendo en su profesión.

En especial a mi directora de tesis, colega de trabajo y amiga Dra. Cecilia Baldo, por su paciencia y acompañamiento en este recorrido, marcando los tiempos y necesidades de vinculación con el proyecto; comprendiendo las pautas y estimulando el impulso para llegar a puerto. A mi Codirector de tesis, excelente catedrático y profesional, Dr. Santiago Maza por sumarse al desafío de poner su esfuerzo y conocimiento desinteresado al servicio de un simple alumno que buscaba la sabiduría de la ciencia, encontrando siempre respuestas y orientaciones que ayudaron al debate y discusión para el adecuado análisis.

A la Universidad Nacional de La Rioja, a través de su Dpto. Académico de Ciencias y Tecnologías Aplicadas a la Producción, al Ambiente y al Urbanismo, en la persona del director de la carrera de Ing de Minas, Dr. Nicolas Carrizo Rosales, que a través de su confianza se realizaron las pruebas de laboratorios y tratamiento de muestras.

Mi Agradecimiento al Dr. Hernan Rojas, sub-director del laboratorio provincial Instituto Regional de Planificación, Control y Servicios Ambientales (I.Re.P.C.y S.A.), por pruebas complementarias y excelente disposición.

A los Sres. del Jurado, Dra. Ana Combina, Dr. Pablo Alasino y el Dr. Carlos Falcon, por su excelente predisposición, adecuados comentarios y paciencia para el correcto direccionamiento para lograr el objetivo.

En particular al estado argentino, por permitir siempre tener sus aulas abiertas a cualquier ciudadano propio y foráneo, donde la educación y solidaridad del conocimiento son la fuente de inspiración de muchos jóvenes y científico para la formación de nuevo recursos humano donde esto hará aún más grande a la Argentina.

"La educación gratuita y solidaria no solo transforma vidas individuales, sino que también moldea el destino de una nación, promoviendo la igualdad de oportunidades y fomentando la cohesión social." - Nelson Mandela

INDICE

Resumen.....	8
Índice de tablas.....	10
Índice de figuras.....	11
INTRODUCCIÓN	
GENERAL.....	17
Presentación del Problema.....	18
La actividad minera y su relación con el ambiente.....	18
Pasivo Minero Ambiental (PAM).....	19
Minería en La Rioja.....	23
Fundamento.....	24
Objetivo general.....	24
Objetivos específicos.....	24
MARCO TEÓRICO.....	25
Escorias.....	24
Drenaje ácido de mina.....	27
Drenaje ácido de mina (DAM)	28
Oxidación sulfurosa en los desechos mineros.....	32
Minerales sulfurados productores de acidez.....	33
Pirita.....	33
Pirrotina	37
Reacciones consumidoras de ácido.....	38
Calcopirita	38
Arsenopirita.....	38
Minerales sulfurados no productoras de acidez.....	39
Esfalerita y galena.....	39
Hidróxidos de hierro secundarios, oxihidróxidos y oxihidróxido sulfato.....	39
Otros procesos productores de ácido.....	40

Minerales de sulfato de hierro.....	40
Sulfatos solubles en agua.....	42
Procesos neutralizadores	43
Factores de movilización.....	43
Microambiente	43
Oxidantes	44
Variables en la acidez.....	44
Bacterias.....	44
pH.....	45
Temperatura.....	46
Antecedentes.....	47
Marco legal.....	54
UBICACIÓN DEL AREA DE ESTUDIO.....	65
Acceso.....	67
Geología regional.....	72
Tectónica.....	72
Estratigrafía.....	74
Geología Local.....	78
Geomorfología.....	80
Climatología.....	84
Vientos: frecuencia, intensidad, estacionalidad	84
Precipitaciones, humedad relativa, presión atmosférica, temperaturas.....	85
Hidrología e hidrogeología.....	87
Recursos hídricos superficiales.....	87
Recursos hídricos subterráneos.....	90
Edafología.....	91
Sismología	93
DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	95
Muestreo de Suelo.....	97
Fundamento y estrategia.....	90

Suelos No alterados.	101
Suelos Alterados.	102
Tipos de muestreo utilizados.....	104
Número de muestra.....	104
Consideraciones.....	104
Descripción de tareas	106
Muestreo de escorias.....	108
Muestreo de Suelo (escombreras).....	110
Muestreo de suelo (fuera de escombreras)	113
Muestreo sobre sector perfil.....	115
Infraestructura e instrumentación.....	116
RESULTADOS	119
Descripción de Escorias	119
Geoquímica de Escorias.....	123
Difracción muestras de escorias.....	131
Perfil estratigráfico de escorias.....	134
Geoquímica de perfil P1.....	139
Análisis de difracción de Rayos X (DXF).....	154
Suelos piritosos laterales.....	162
Geoquímica de mayoritarios de suelos piritoso.....	164
Geoquímica de minoritarios, suelos piritosos.....	165
Geoquímica de elementos trazas de suelo piritoso.....	167
Análisis de difracción de Rayos X (DXF).....	169
Muestra de suelo lateral a la fundición Sta. Florentina.....	175
Geoquímica de muestras de suelo.....	176
DISCUSION	183
Presencia y potencial de dispersión de elementos pesados del suelo.....	188
METODOS DE REMEDIACION	197
CONCLUSIONES	203
BIBLIOGRAFIA	209

RESUMEN

La antigua explotación minera de Famatina de finales del siglo XIX y principios de XX, ha dejado una serie de infraestructura asociada, así como acopios, escombreras y residuos de fundición (escorias) que se pueden calificar como pasivo ambiental minero (PAM). En este PAM, se ha caracterizado los elementos minoritarios y mayoritarios mediante ICP-Óptico, así como los minerales predominantes mediante difracción de rayos-X, tanto en las escorias como los suelos adyacentes a la fundición Santa Florentina, Chilecito.

Las escorias presentan, diferentes grados de vitrificación con un comportamiento diferencial frente a la oxidación y están dominadas por familia de piroxenos, magnetitas y trazas de metales preciosos. Los perfiles de suelo que se generan infrayacentemente, denotan una zona de oxidación con costras eflorescentes con sulfatos de cobre. Los suelos generados en este perfil, así como suelos laterales denotan una óxido-reducción con pH ácidos; con presencia de jarosita, hidrojarsita, cuarzo y yeso. En el caso de perfil se identificó un nivel de enriquecimiento supergénico en su nivel más profundo, con concentración de metales pesados.

Los tenores relevados de metales Ag, As, Cu, Pb, Sb, B, Ni y Zn del PAM de Santa Florentina, son superiores a los límites permisibles establecidos que, en el caso del arsénico, es de más de 1000 % superior, respecto a la normativa argentina (Ley de residuos peligroso y reglamentaciones) para calidad de suelo, así como normas internacionales de Canadá (CEQG). Con el fin de proponer técnica de remediación se considera, entre otras, enmiendas y fitorremediación.

Abstract

The old mining exploitation of Famatina from the late 19th and early 20th centuries has left a series of associated infrastructure, as well as stockpiles, waste dumps and foundry waste (slag) that can be classified as PAM; the last ones mentioned, the minority and majority elements, as well as the predominant minerals (DXF), have been characterized using ICP-Optical, both in the slag and the soils adjacent to the Santa Florentina smelter, Chilecito.

Slags present different vitrification facies with differential behavior against oxidation and are dominated by a family of pyroxenes, magnetites and traces of precious metals. The soil profiles that are generated underneath denote an oxidation zone with efflorescent crusts with abundant

supergenic copper. The soils generated in this profile, as well as lateral soils, denote an oxidation-reduction with acidic pH; with the presence of jarosites, hydrojarosite, quartz and gypsum. In the case of the profile, a supergene enrichment at its lowest level, with a concentration of heavy metals.

The levels of metals Ag, As, Cu, Pb, Sb, Ba, Ni and Zn found in the PAM of Santa Florentina are higher than the established permissible limits, which in the case of Arsenic, is more than 1000% higher, with respect to Argentine regulations. (Hazardous Waste Act) for soil quality, as well as Canada's International Standards (ISQG). In order to propose a remediation technique, among others, amendments and phytoremediation are considered.

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Conceptos jurídicamente establecidos por países en Latinoamérica sobre pasivo ambiental.....	21
Tabla 2 Clasificación de aguas residuales según ph.....	30
Tabla 3 Clasificación de drenajes en función de pH y el potencial de acidez/alcalinidad de los minerales.....	31
Tabla 4 Minerales secundarios a partir de la acidez del medio.....	37
Tabla 5 Marco Normativo minero nacional	57
Tabla 6 Marco Normativo ambiental de la Provincia de La Rioja.....	59
Tabla 7 Relación existente entre geomorfología y material originario dentro de la región.....	81
Tabla 8 Puntos de muestreo de las diferentes áreas establecidas	107
Tabla 9 Planilla de detalle de equipamiento usado en los laboratorios de la UNLAR.....	116
Tabla 10 Elementos mayoritarios de escorias.....	124
Tabla 11 Elementos minoritarios de escorias.....	126
Tabla 12 Elementos trazas de escorias.....	129
Tabla 13 Geoquímica de mayoritarios en perfil estratigráfico P1.....	139
Tabla 14 Elementos minoritarios de P1.....	145
Tabla 15 Geoquímica de elementos trazas del perfil estratigráfico P1.....	147
Tabla 16 Elementos mayoritarios de suelos piritosos.....	164
Tabla 17 Elementos minoritarios de suelos piritosos.....	165
Tabla 18 Elementos trazas de suelos piritosos.....	167
Tabla 19 Geoquímica de elementos mayoritarios, suelos laterales.....	176
Tabla 20 Geoquímica de elementos minoritarios de suelos laterales (S001 y S002)	177
Tabla 21 Geoquímica de elementos trazas de suelos laterales (S001 y S002)	180
Tabla 22 Geoquímica de elementos minoritarios y trazas en suelos, c/ valores normativos.....	191

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Visualización del desarrollo del DAR a través del tiempo.....	29
Figura 2 Producción de hierro ferroso (pirita), en función de la oxidación bacteriana	35
Figura 3 Diagrama pe-Ph.....	36
Figura 4 Diferentes especies de hidróxidos formados a partir del pH del medio.....	40
Figura 5 Modelo del proceso de formación de minerales secundarios en DAM.....	41
Figura 6 Velocidades de oxidación química y biológica de sulfuros.....	46
Figura 7 Modelo de la actividad biológica en función de incremento de temperaturas.....	46
Figura 8 Mapa del muestreo geoquímico regional con anomalía de Cu.....	50
Figura 9 Mapa de calor de datos geoquímicos con anomalía de Cu.....	50
Figura 10 Mapa del muestreo geoquímico regional con anomalía de Pb.....	51
Figura 11 Mapa de calor de datos geoquímicos con anomalía de Pb.....	51
Figura 12 Mapa del muestreo geoquímico regional con anomalía de Zn.....	52
Figura 13 Mapa de calor de datos geoquímicos con anomalía de Zn.....	52
Figura 14 Mapa del muestreo geoquímico regional con anomalía de As.....	53
Figura 15 Mapa de calor de datos geoquímicos con anomalía de As.....	53
Figura 16 Ubicación del área en Santa Florentina.....	65
Figura 17 Ubicación del Proyecto en el Departamento Chilecito.....	66
Figura 18 Area de escorias y suelos piritosos.....	66
Figura 19 Acceso al área de estudio.....	67
Figura 20 Detalle del acceso al área de estudio.....	68
Figura 21 Imágenes de canalización del sistema de agua y conducción a Santa Florentina.....	69
Figura 22 Vista general del acceso al area de la Antigua planta de fundición en Santa Florentina.....	70
Figura 23 Imagen de las condiciones de la ex planta de fundición en Santa Florentina.....	71
Figura 24 Ex planta de fundición Sta. Florentina y alrededores.....	72
Figura 25 Visual de la tectónica regional, fallas y estructuras vinculadas.....	73
Figura 26 Visual de mapa geología regional 1.....	78
Figura 27 Mapa geológico regional 2.....	80
Figura 28 Unidades morfoestructurales.....	81

Figura 29 Mapa de sombras y curvas de nivel.....	82
Figura 30 Mapa de pendientes.....	83
Figura 31 Curvas de nivel en el área Santa Florentina.....	84
Figura 32 Mapa de Clima de La Rioja.....	85
Figura 33 Comportamiento del clima anual de Chilecito.....	86
Figura 34 Mapa climático de la Provincia de La Rioja.....	86
Figura 35 Mapa ambiental de La Rioja.....	87
Figura 36 Mapa de valle Antinaco-Los Colorados.....	88
Figura 37 Vista del área de subcuenca El Durazno.....	89
Figura 38 Red de drenaje en Santa Florentina.....	90
Figura 39 Perfiles geomorfológicos del marco regional.....	92
Figura 40 Mapa de zonificación sísmica de la República Argentina.....	93
Figura 41 Imagen del catastro minero de la provincia de La Rioja.....	95
Figura 42 Muestreo aleatorio simple.....	98
Figura 43 Imagen del muestreo estratificado.....	99
Figura 44 Imagen del muestreo aleatorio sistemático.....	100
Figura 45 Imagen de diferentes muestreos sistemáticos.....	100
Figura 46 Visual de diferentes pozos con un muestreo arbitrario en su profundidad.....	102
Figura 47 Visual de perfil con diferentes estratos o facies.....	103
Figura 48 Visual de perfil con diferentes profundidades aleatorias.....	103
Figura 49 Localización de puntos de muestreo en área de estudio.....	106
Figura 50 Visual de escorias.....	108
Figura 51 Muestreo de escorias.....	109
Figura 52 Muestreo de suelo: escombreras.....	110
Figura 53 Muestreo de suelos.....	111
Figura 54 Visual de rocas asociadas.....	112
Figura 55 Visual panorámica de ex planta Santa Florentina.....	113
Figura 56 Muestreo de suelos.....	114
Figura 57 Muestreo sobre sector perfil P1.....	115
Figura 58 Equipamiento y diagrama de flujo.....	117
Figura 59 Detalle visual de escorias.....	119

Figura 60 Detalle de imagen de diferentes vitrificaciones.....	120
Figura 61 Detalle de vitrificación.....	121
Figura 62 Detalle de vitrificación parcial.....	121
Figura 63 Detalle de cristalización.....	122
Figura 64 Detalle de tipo T4.....	123
Figura 65 Comparativos de elementos mayoritarios en escorias.....	125
Figura 66 Comparativos de mayoritarios en escorias de base Log.....	125
Figura 67 Comparativos de elementos minoritarios en escorias	127
Figura 68 Escorias en elementos minoritarios en base Log.....	128
Figura 69 Comparativos de muestras de Arsénico.....	128
Figura 70 Comparativos de muestras de Antimonio.....	128
Figura 71 Comparativos de muestras de Azufre.....	128
Figura 72 Comparativos de muestras de Plomo.....	128
Figura 73 Gráfico comparativo para trazas de escorias.....	130
Figura 74 Gráfico comparativo para trazas para escoria en base Log	130
Figura 75 DRX de muestra de escoria M004.....	131
Figura 76 DRX de muestra de escoria M002.....	132
Figura 77 DRX de muestra de escoria M003.....	132
Figura 78 DRX de muestra de escoria M001.....	133
Figura 79 Detalle de vista de perfil P1.....	135
Figura 80 Vista de escoria de la muestra P1-M2.....	136
Figura 81 Nivel de oxidación muestra P1-M3.....	137
Figura 82 Muestra de suelo P1-M4.....	138
Figura 83 Muestra de suelo P1-M5.....	139
Figura 84 Gráfico comparativo de elementos mayoritarios P1.....	140
Figura 85 Gráfico comparativo de elementos mayoritarios para P1, base Log.....	140
Figura 86 Tenores en ppm de Aluminio.....	142
Figura 87 Tenores en ppm de Potasio.....	142
Figura 88 Tenores en ppm de Calcio.....	142
Figura 89 Tenores en ppm de Hierro.....	143

Figura 90 Tenores en ppm de Azufre.....	143
Figura 91 Tenores en ppm de Magnesio.....	143
Figura 92 Tenores en ppm de Cobre.....	144
Figura 93 Gráfico comparativo de elementos minoritarios en muestra de perfil.....	145
Figura 94 Gráfico comparativos de elementos minoritarios en muestra de perfil, base log.....	146
Figura 95 Gráfico comparativos de elementos trazas en muestra de perfil P1.....	147
Figura 96 Gráfico comparativos de elementos trazas en muestra de perfil P1(Log).....	148
Figura 97 Tenores en ppm de Plomo.....	149
Figura 98 Tenores en ppm de Arsenico.....	149
Figura 99 Tenores en ppm de Antimonio	149
Figura 100 Tenores en ppm de Estaño.....	149
Figura 101 Tenores en ppm de Niquel.....	149
Figura 102 Tenores en ppm de Cromo.....	149
Figura 103 Tenores en ppm de Wolframio.....	150
Figura 104 Tenores en ppm de Plata.....	150
Figura 105 Tenores en ppm de Molibdeno.....	150
Figura 106 Tenores en ppm de Oro.....	150
Figura 107 Tenores en ppm de Bario.....	151
Figura 108 Tenores en ppm de Estroncio.....	151
Figura 109 Tenores en ppm de Zinc.....	151
Figura 110 Tenores en ppm de Bismuto.....	151
Figura 111 Tenores en ppm de Cobalto.....	152
Figura 112 Tenores en ppm de Litio.....	152
Figura 113 Tenores en ppm de Circonio.....	152
Figura 114 Tenores en ppm de Escandio.....	153
Figura 115 Tenores en ppm de Vanadio.....	153
Figura 116 Tenores en ppm de Manganeso.....	153
Figura 117 Tenores en ppm de Yodo.....	153
Figura 118 Tenores en ppm de Lantano.....	153
Figura 119 Tenores en ppm de Berilo.....	153

Figura 120 Vista de muestra P1-M1.....	154
Figura 121 Análisis DRX de muestra P1-M1.....	155
Figura 122 Vista de muestra P1-M2.....	156
Figura 123 Análisis DRX de muestra P1-M2.....	156
Figura 124 Vista de muestra P1-M3.....	157
Figura 125 Análisis DRX de muestra P1-M3.....	157
Figura 126 Vista de muestra P1-M4.....	158
Figura 127 Análisis DRX de muestra P1-M4.....	159
Figura 128 Vista de muestra P1-M5.....	159
Figura 129 Análisis DRX de muestra P1-M5.....	160
Figura 130 Vista perfil de suelo P3-M1', P3-M2.....	163
Figura 131 Vista perfil de suelo P2-M1.....	163
Figura 132 Vista perfil de suelo P3-M1.....	163
Figura 133 Vista perfil de suelo P3-M1.....	163
Figura 134 Gráfico comparativo de elementos mayoritarios.....	164
Figura 135 Gráfico comparativo de elementos mayoritarios en base Log.....	165
Figura 136 Gráfico comparativo de elementos minoritarios suelos piritosos.....	166
Figura 137 Gráfico comparativo de elementos minoritarios en base Log.....	166
Figura 138 Gráfico comparativo de elementos trazas suelos piritosos.....	167
Figura 139 Comparativo en barra de elementos trazas en base Log.....	168
Figura 140 Vista de muestra P2-M1.....	169
Figura 141 Análisis DRX de la muestra P2-M1.....	170
Figura 142 Vista de muestra P3-M1.....	171
Figura 143 Análisis DRX de la muestra P3-M1.....	171
Figura 144 Análisis DRX de la muestra P3-M1'.....	172
Figura 145 Análisis DRX de la muestra P3-M2.....	173
Figura 146 Muestra S001.....	175
Figura 147 Muestra S002.....	175
Figura 148 Gráfico comparativo de elementos mayoritarios (S001 y S002).....	176
Figura 149 Gráfico comparativo de elementos mayoritarios en base Log.....	177

Figura 150 Gráfico comparativo de elementos minoritarios (S001 y S002)	178
Figura 151 Gráfico comparativo de elementos minoritarios en base Log.....	178
Figura 152 Gráfico comparativo de elementos trazas (S001 y S002)	181
Figura 153 Gráfico comparativo de elementos trazas en base Log.....	181
Figura 154 Comportamiento de metales frente a solubilidad y migración.....	189
Figura 155 Gráfico comparativo de muestras de suelo de P1 base Log.....	192
Figura 156 Gráfico comparativo de muestras de suelo piritoso en base Log.....	193
Figura 157 Gráfico comparativo de muestras de suelos laterales en base Log.....	194
Figura 158 Gráfico comparativo de todos los suelos en base Log.....	196

INTRODUCCION

A la tierra, en primera instancia, hay que reconocerla como aquel elemento integrador de ecosistemas, donde su virtud es ser la fuente y sostén de un conjunto de elementos que parecen definirse descriptivamente como propios y con una identidad única en su mecánica y evolución. Los procesos que enmarcan a este sistema integrador son los diferentes motores que permiten que un medio biológico se desarrolle adecuadamente y donde los seres humanos estamos inmersos.

El desarrollo de la humanidad y su evolución ha tomado del medio los bienes naturales para su beneficio, donde la sobreexplotación de recursos y el equilibrio del sistema parece romperse constantemente; revelado en ejemplos de riesgos naturales (inundaciones, tormentas tropicales, calentamiento global, etc.), que permanentemente actúan sobre la vida cotidiana de los seres humanos.

¿El hombre ha impactado en los ecosistemas? ¿De qué manera? Para el desarrollo de la vida el hombre ha tomado los bienes naturales necesarios para su existencia, haciendo uso y abuso de los recursos, ocasionando daños, en algunos casos irreparables, a través de distintas actividades. Entre las que se pueden mencionar las explotaciones mineras e hidrocarburíferas entre algunas de las que han producido contaminación a nivel histórico.

Las actividades extractivas como la minería durante décadas han tenido efectos muy marcados sobre el medio ambiente, por ejemplo, el uso de energía en la minería de Chile que ronda en el orden del 14% de su matriz energética (Cochilco, 2019). En el caso de la industria petrolífera es responsable de grandes emisiones de SO₂, liderado por India, Rusia, (Greenpeace, 2019), donde muchas de sus exploraciones y explotaciones amenazan los bosques en los países no desarrollados (FAO, 2003).

Esta forma intensiva de extracción, donde para el hombre la naturaleza es infinita y los recursos inagotables, posibilitó que éste no hiciera miramientos del entorno ambiental. Así mismo, históricamente los desechos mineros que la actividad producía, tales como, botaderos, escombreras, dique de colas, utilizados para el desarrollo de las minas, no estaban cuestionados como hoy en día, porque el recurso era un bien a utilizar sin tener en cuenta otros aspectos más allá de la economía y accesibilidad.

Hoy, desde el punto de vista ambiental, y haciendo un análisis autocrítico de los impactos producidos por la minería, se tratan de mitigar y remediar los impactos producidos; para ello se han establecido normas que permiten la adecuada gestión de las actividades y su relación con el ambiente, estableciendo control y monitoreos permanentes, y la remediación en aquellos casos que no se pueden mitigar el daño.

Presentación del Problema

La actividad minera y su relación con el ambiente

Es indudable que son muchos los antecedentes históricos que plasman la trayectoria de la minería en el mundo y en latinoamérica en particular, esta última muestra vestigios que datan de una minería paleolítica, evidenciada con el hallazgo de cobre en los actuales territorios de Bolivia (Estado Plurinacional) y Chile, por mencionar algunos, luego es con la llegada de los europeos a tierra americana y con el apogeo de la revolución industrial cuando esta actividad se transforma en intensiva; con ejemplos emblemáticos como Potosí y Oruro en el Estado Plurinacional de Bolivia, El Dorado en Colombia (Moreno Morales *et al.* 2011), y Argentina con las Sa. de Famatina en el siglo pasado, llegando a la actualidad con el desarrollo de los distintos distritos mineros en cada uno de éstos países (Gudynas, 2010).

La actividad minera ha mostrado en su evolución un sistema cada vez más complejo en su desarrollo condicionado por variables que deben ser monitoreadas y controladas adecuadamente, para evitar y/o minimizar posibles daños. A lo largo de su historia se han sucedido diferentes accidentes, prueba de un sistema frágil, que debemos reconocer y si es necesario, mejorar y corregir.

En Chile, existen antecedentes de daño ambiental, por ejemplo: en 1965, la mina “El teniente” registró una falla de una presa de relave debido a un terremoto, más de dos toneladas de residuos se diseminaron generando una gran contaminación. En ese mismo año, en la mina “El Cobre”, colapsó una presa de relave sepultando a un poblado completo, con más de 500 personas muertas (Yupari, 2003). En 2010, la falla de un dique de relave en la localidad de Penciahue, durante el terremoto del 27 de febrero, produjo el derrame de lodos contaminados con cianuro, provocando la muerte de cuatro personas y contaminando los cursos de agua (Urzua, 2016).

En 1955 en Argentina, la planta de fundición Metal Huasi que funcionó durante casi 30 años, en el centro del pueblo de Abra Pampa, cerrando a fines de 1980. En 1986, una investigación epidemiológica alertó sobre el peligroso nivel de plomo en sangre de los niños de la localidad (5 µg/dL) debido a la sobreexposición al plomo en el agua, la tierra y el aire del pueblo (Tschambler *et. al*, 2015).

Pero, no todo ha sido para mal, la minería actual ha tomado nota de estos problemas ambientales históricos que se han sucedido y hoy sus procesos son más ajustado y estrictos a la legislación ambiental vigente. Como ejemplo de remediación minera se pueden mencionar diferentes programas de rehabilitación medioambiental, cuyo objetivo fue restaurar zonas y remediarlas. Tal es el caso, en 1961 en las minas de Gales donde se promovió el “Lower Swansea Valley Project”. Fue un proyecto pionero de recuperación de tierras postindustriales que limpió un área que fue calificada como “*el peor paisaje abandonado de Gran Bretaña*”, que se llevó a cabo a través de investigaciones sobre la situación física, social y económica en el Valle Bajo de Swansea. Su objetivo era comprender los problemas que enfrenta el desarrollo del área y proporcionar información, análisis precisos y actualizados para su desarrollo futuro.

Del mismo modo, en 1980 el gobierno federal norteamericano aprobaba un programa de ayuda, denominado Superfund, destinado a la remediación de 52 zonas mineras abandonadas por un importe superior a los 12,5 billones de dólares (Perez-Cebada, 2014).

La cuenca de Sudbury (Canadá) es un símbolo mundial de recuperación ambiental, la minería de níquel que se desarrolló en Sudbury, modificó de forma radical y en un corto espacio de tiempo, los ecosistemas de una zona de gran biodiversidad; sin embargo, los proyectos y esfuerzo mancomunados de regeneración medioambiental promovidos, tanto de recuperación y remediación en la antigua capital del níquel desde los años setenta del siglo XX, valieron a la zona ser premiada con una especial distinción en la Cumbre de la Tierra de Río de Janeiro en 1992 (Bouchard, 2003).

Pasivo Minero Ambiental (PAM)

La minería y las actividades industriales en general, producen cambios e impactan al medio. Los productos finales de laboreos o desechos que quedan al terminar ese proceso industrial generan un impacto ambiental que se cataloga como Pasivo Minero Ambiental, denominados por las siglas PAM; las cuales se establecen en múltiples lugares dentro de la

geografía de cada país (Infante, 2011).

Es así que, Arranz y Alberruche (2008) definen a un PAM como *“todos aquellos elementos, tales como instalaciones, edificaciones, superficies afectadas por vertidos, depósitos de residuos mineros, tramos de cauces perturbados, áreas de talleres, parques de maquinaria o parques de mineral, que, estando en la actualidad en entornos de la minería abandonada o activa, constituyen un riesgo potencial permanente para la salud de la población y el medio ambiente”*.

Un ejemplo de PAM, son aquellos sitios con residuos con elevadas concentraciones de metales que en contacto con agua y oxígeno generan procesos de oxidación y disolución de minerales primarios, pudiendo formar ácido sulfúrico con hierro disuelto. Parte de ese hierro se puede precipitar como sulfatos, óxidos e hidróxidos, forman en el fondo de arroyos y río capas rojas, naranjas o amarillas, que contiene gran cantidad de metales, liberados y transportados durante el drenaje de minas (Parodi, 2010).

En la tabla 1 aparecen definiciones de países latinoamericanos a través de sus instituciones. Respecto a ejemplos catalogados como PAM en latinoamérica, se puede mencionar el de Perú, donde se han reconocido 892 sitios de minas, las cuales contiene 8.854 PAM identificados, hoy con cerca de 2.071 PAM en proceso de gestión y 6.700 PAM, aún pendiente de gestión (Alegre, 2009).

En Chile, según su censo presenta 414 minas abandonadas: 151 son de alto riesgo y de estas el 43% están cercanas a poblaciones. En Argentina, de acuerdo a datos del SEGEMAR (<https://riojavirtual.com.ar/en-la-rioja-hay-230-minas-abandonadas/>), la provincia de La Rioja tiene cerca de 230 socavones abandonados o antiguas infraestructuras de minas, las cuales contienen 1.570 PAM.

Hoy en día la presencia de un PAM en un área minera es responsabilidad de los titulares y de todos aquellos que intervienen en este proceso. Sin embargo, todos aquellos lugares o sitios mineros históricos abandonados, previo a la legislación ambiental actual, jurídicamente hoy no tienen responsables.

Tabla 1

Conceptos jurídicamente establecidos por países en Latinoamérica sobre pasivo ambiental.

	BOLIVIA	CHILE	COLOMBIA	PERU
Terminología Utilizada	Pasivo Ambiental	Pasivo Ambiental Minero	Pasivo Ambiental Minero	Pasivo Ambiental de la Actividad Minera PAM abandonado PAM Inactivo
Definición de la Terminología	Conjunto de impactos negativos perjudiciales para la salud y el medio ambiente, ocasionado por determinadas obras y actividades existentes en un determinado periodo de tiempo	Faena minera abandonada o paralizada, incluyendo sus residuos, que constituyen un riesgo significativo para la vida o salud de las personas o para el medio ambiente.	No existe un término recogido en la legislación. Las definiciones se encuentran en diferentes estudios e informes provenientes de diferentes entes privados y universidades. Principalmente emitido para el Ministerio de Minas y energía.	Aquellas instalaciones, efluentes, emisiones, restos o depósitos de residuos producidos por operaciones mineras. En la actualidad abandonadas o inactivas y que constituyen un riesgo permanente y potencial para la salud de la población, ecosistema y propiedad.
Ley de Pasivos Mineros	No.	Anteproyecto de Ley sobre remodelación de PAM.	No.	Ley N° 28.271- Regula los Pasivos Ambientales de la actividad Minera.
Año de promulgación	--	--	--	2004
Legislación relacionada	DS N°24.176	Decreto N°41	Ley N°685	DS-059-2005-EM
La definición incluye el concepto de "riesgos"	No.	Si.	Considerados en algunas definiciones	Si.
Definición Riesgo		Se entenderá por riesgo significativo aquel que revista importancia en atención a la probabilidad de ocurrencia de un hecho y la severidad de sus consecuencias, conforme la metodología de evaluación de riesgos utilizada por la empresa.		Probabilidad o posibilidad que un contaminante pueda ocasionar efectos adversos a la salud humana, en los organismos que constituyen ecosistemas en la calidad de los suelos, y del agua. Según las características y la cantidad que contacta con los receptores potenciales incluyendo la magnitud o intensidad de los efectos asociados y el número de individuos. Ecosistema o bienes que por la presencia del contaminante podrían afectarse tanto en el presente como en el futuro.

Nota. Adaptado de Oblaser *et al*, 2012

En el caso de Argentina, no existe una ley específica de pasivos mineros a nivel nacional. Sin embargo, hay algunas normativas y proyectos de ley que abordan la gestión y remediación de pasivos ambientales en la actividad minera, los cuales se detallan.

Legislación y Normativas Relacionadas.

Ley General del Ambiente (Ley N° 25.675): Esta ley establece los presupuestos mínimos para la protección ambiental en Argentina. Aunque no se enfoca exclusivamente en la minería, proporciona un marco general para la gestión de los pasivos ambientales.

Código de Minería (Ley N° 1.919): Si bien es una ley antigua, ha sido modificada varias veces para incluir aspectos ambientales. La ley establece algunas obligaciones para las empresas mineras en términos de protección ambiental y remediación.

Ley de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Ley N° 24.585): Modifica el Código de Minería en lo que respecta a la protección ambiental, y establece obligaciones específicas para la actividad minera, incluyendo la elaboración de informes de impacto ambiental y la obligación de reparar los daños causados.

Respecto a presentación de proyectos, podemos mencionar que se han presentado proyecto ***de Ley de Presupuestos Mínimos para la Gestión de Pasivos Ambientales Mineros***: En varias ocasiones, se han presentado proyectos de ley en el Congreso Nacional que buscan establecer presupuestos mínimos para la gestión de pasivos ambientales mineros. Estos proyectos suelen incluir definiciones de pasivos mineros, responsabilidades de las empresas y del Estado, así como medidas específicas de remediación y gestión, los cuales ha aun no han tenido consenso en el acuerdo político.

Existen como antecedentes algunas iniciativas Provinciales con fuerte actividad minera, como San Juan, Catamarca y Santa Cruz, han desarrollado sus propias normativas y programas para la gestión de pasivos mineros. Por ejemplo:

- San Juan: Tiene regulaciones específicas y programas de control ambiental para la actividad minera, que incluyen la gestión de pasivos ambientales.
- Santa Cruz: Implementa programas de monitoreo y remediación de pasivos mineros en conjunto con las empresas que operan en la región.

Esto ha hecho que diferentes organismos gubernamentales, ONU, CEPAL, OEA, así como instituciones nacionales, como ser el Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR), hayan destinado recursos para su relevamiento y plan de tareas de readecuación. Es importante en este punto la participación de las universidades y sus investigadores, así como de ONGs, participen para acompañar este proceso.

Minería en La Rioja.

Dentro de este marco es importante destacar la rica historia de la provincia de La Rioja en materia minera, donde las primeras extracciones de minerales metalíferos fueron por parte de sus habitantes originarios los diaguitas. Posteriormente durante la colonización se llevaron adelante explotaciones más sistemáticas, por parte de los españoles reconociendo la importancia económica de la extracción de minerales para su economía (Bazán, 2017).

Entre los años 1905 y 1925, se lleva adelante la explotación de diferentes minas en la Sierra de Famatina. Los trabajos realizados consistían en socavones de minería subterránea, desde los cuales se extraían minerales principalmente oro, cobre y plata. Para su transporte, se construyó un sistema automatizado que consistía en un cable carril con nueve estaciones de empuje y doscientos cincuenta y seis torres que recorren cerca de 35 km, a través de las sierras, para bajar los minerales desde una altura cercana a los 4.500 m.s.n.m. hasta la ciudad de Chilecito, a 1.100 m.s.n.m. (Lannefors, 1926).

Entre los años 1914 al 1925 se establece en la estación dos, una desviación de 800 m hacia un sector de fundición donde el material era tratado para su concentración, posteriormente se reincorporaba al circuito, hasta la ciudad de Chilecito (estación uno) para su embarque vía ferrocarril a Buenos Aires (Lavandaio, 2004). En el área de la estación dos, ha quedado un sector de escombrera con material sin tratamiento compuesto principalmente por sulfuros dispersos en el suelo, en un volumen de unos 50.000 m².

Por otro lado, el área de escorias (zona de estudio), ha quedado dispersa en los laterales del horno de fundición, con una dimensión aproximada de 150 m largo, 60 m de ancho y una altura considerada de 10 m, que permite estimar un volumen de 90.000 m³. Es importante destacar que, a 50 m, a los pies de esta zona, se establece un área urbana (Santa Florentina), que ha estado en contacto con este material por cerca de 100 años. Una de las características de estas

escombreras, es que visualmente muestran signos de lixiviación por aguas meteóricas, generando lateralmente oxidación de metales que son liberados al suelo.

Fundamento.

Actualmente, el lugar de estudio es objeto de uso turístico y cultural por parte del gobierno municipal; siendo necesario una evaluación del espacio para redefinir su uso y características.

Este trabajo de investigación pretende identificar los minerales presentes y caracterizar los elementos metálicos presentes y evaluar su distribución espacial y posibles anomalías laterales, en el área de fundición del PAM en Santa Florentina, departamento Chilecito.

Objetivo general.

- Identificar y caracterizar desde un punto de vista mineralógico y geoquímico los depósitos de escorias de fundición y suelos piritosos, haciendo especial énfasis en los minerales secundarios asociados a procesos de oxidación y lixiviación.

Objetivos específicos.

- Reconocer metales bases y minerales de la escoria de fundición, el área lixiviada y suelos piritosos laterales.
- Determinar la posible dispersión geoquímica en suelos circundantes y grado de contaminación.
- Proponer medidas de remediación para suelos y escorias.

MARCO TEÓRICO

Escorias

De acuerdo a la Real Academia de la lengua española, podemos definir a la escoria como *“Sustancia vítrea que sobrenada en el crisol de los hornos de fundir metales, y procede de la parte menos pura de estos unida con las gangas y fundentes”*. Wikipedia menciona que las escorias *“son un subproducto de la fundición de las menas utilizada para purificar metales. Se pueden considerar como una mezcla de óxidos metálicos, aunque pueden contener sulfuros de metal y átomos de metal en forma de elemento”*.

En la naturaleza los minerales metalíferos, como el hierro, el cobre, el aluminio y otros, se encuentran en estado impuro, a menudo oxidados, sulfurados y mezclados con silicatos de otros metales. Durante la fundición, cuando la mena está expuesta a altas temperaturas, estas impurezas se separan del metal fundido y se pueden retirar. El conjunto de compuestos que se retira es la escoria.

La clasificación de las escorias puede variar según el contexto, ya que las escorias se producen en diferentes procesos industriales y pueden tener propiedades y composiciones diferentes.

Se mencionan algunos autores que se refieren al estudio de las escorias en diferentes contextos como ser: M. S. Shuva - Ha investigado las propiedades y aplicaciones de las escorias de acería; Z. Zhang es un autor conocido por su trabajo en la caracterización y utilización de escorias de alto horno; K. S. Al-Jabri - Ha investigado las propiedades de las escorias de fundición y su uso en la construcción; K. Wang - Autor que ha estudiado las propiedades y aplicaciones de escorias en la industria del cemento; N. Chou - Ha investigado las escorias de las centrales eléctricas y su uso en la construcción y la ingeniería civil.

En términos de clasificación de escorias, este trabajo considera tres tipos (González 2004; Tarragó y González 1996): escorias, escorias de cresol con combustión y escorias de fundición.

Las primeras son mezclas formadas durante la fundición de la ganga y fundentes y consisten principalmente en silicatos y óxidos metálicos (CaO, MnO, FeO, MgO, entre otros) (Hauptmann 2007). Además de las inclusiones de la ganga, éstas presentan generalmente inclusiones metálicas y mineral de la mena utilizada en la fundición (Bachmann 1980; Cohen et al. 2008). Es importante destacar que este tipo de fundición es el utilizado y relevado en el presente trabajo.

Las escorias de crisol son resultado de la refinación y tienen características físicas y de composición diferentes a las de fundición: son más livianas, con vesículas de gas y heterogéneas.

Las escorias de combustión consisten en nódulos de sedimento limo-arenoso vitrificado, los cuales se generan en el contacto del mineral a fundir y el piso o paredes del horno y/u otro material refractario. El estudio de las mismas permite identificar el mineral fundido o gotas de metal atrapado, tal como el análisis de las escorias de fundición.

Las escorias de fundición constituyen uno de los principales desechos sólidos en las plantas de la industria del cobre, lo cual aumenta día a día. Sepúlveda (2006), considera que por cada tonelada de cobre producido se generan alrededor 2,2 ton de escoria, y a nivel de volúmenes, se producen aproximadamente 4,5 millones de toneladas por año de escoria en Chile, donde además establece que a la fecha existe una acumulación de decenas de millones de toneladas.

Mientras tanto, en la Argentina, desde épocas coloniales se han generado numerosos establecimientos rudimentarios en principio, y luego más industriales, que han buscado el tratamiento de minerales para la obtención de metales preciosos; como ejemplo podemos mencionar a Raffino (1982), donde comenta que, “*Existen constancias de asentamientos imperiales de explotaciones de gran magnitud a ambos lados de los Andes, por cuanto se registraron 49 instalaciones en el noroeste y centro oeste argentino y 50 en Chile, arqueológicamente comprobadas*”.

Del mismo modo, los “*relevamientos de Tecnología industrial de la época colonial*”, Becerra (2014), sobre la región de Puna, Jujuy, determinó que por lo menos existían desde épocas coloniales (mediados del siglo XVIII), quince hornos de reverbero lo que nos sugeriría un aparente predominio del empleo de esta tecnología metalúrgica, y de acuerdo a el relevamiento, permitieron plantear que en todos los casos se desarrolló la metalurgia extractiva de sulfuros de plomo con contenidos de plata -galena argentífera.

La importancia de la industria extractiva para la producción de metales desde la época colonial, donde la minería trajo beneficios, pero, donde también, esta extracción se aparejó con subproductos como escorias, que no se ve cuál fue y es hoy el impacto que deja en cada región. Actualmente no se cuenta aún con un relevamiento sistemático de los desechos mineros de esta minería colonial y menos de la actual, lo cual es punto importante que deberíamos relevar, para reconocer nuestro territorio.

El conocimiento a través de la caracterización de escorias de fundición permite reconocer sus texturas y mineralogía; la presencia de elementos secundarios asociado permite evaluar su desarrollo o evolución en el marco ambiental en el cual se encuentran. Que estas escorias estén expuestas y presenten áreas con lixiviación, implica cambios en su mineralogía, por lo que se puede deducir que las escorias del pasivo minero son potenciales depósitos que puedan generar drenaje ácido.

En este marco se presentan los fundamentos teóricos para el entendimiento del drenaje ácido de mina (DAM), su definición, sus etapas, reacciones, controles, formación de minerales secundarios, procesos de neutralización y movilización mediante la oxidación.

Drenaje Ácido de Mina

La caracterización de los depósitos mineros metalíferos abandonados ha cobrado importancia, sobre todo en los planes de expansión de la minería actual, siendo fundamental el conocimiento de esos recursos marginales que antiguamente eran desechados como botaderos o escombreras, para hacer viable su recuperación mediante nuevas técnicas, abriéndose un nuevo frente de inversión y extracción secundaria de la antigua minería. Otra posibilidad es que estos botaderos no sean de interés económico y se encuentren expuestos a procesos exógenos, generando la interacción con agua y oxígeno que provocan una oxidación y disolución acelerada, cuyo producto conduce a la aparición de drenajes ácidos, razón por la cual, estos lugares deberían ser ambientalmente recuperados.

Se sabe que la actividad minera puede ser un disparador para la generación de drenajes ácidos si no se realizan adecuadamente las tareas de monitoreo y gestión minera ambiental. A principios y hasta fines del siglo pasado esta actividad no estaba obligada ni normalizada en la temática ambiental, con lo cual durante la producción, desarrollo y finalización de las labores han dejado un sin número de rechazos y escombreras que hoy se encuadran dentro del concepto de Pasivo Ambiental Minero.

El drenaje ácido es aquel que ocurre como resultado de la oxidación natural de minerales sulfurados contenidos en rocas (Knapp, 1987), sobre todo en Sierra de Famatina (Maza, et al., 2011 y 2014). La pirita que han sido expuestos al aire y al agua, genera una reducción del pH del agua de infiltración y lixiviación de los metales presentes (Bryner *et al*, 1967; Errington, 1987; Nordstrom, 1977, 1979, 1982). La acidez y los compuestos disueltos en el drenaje dependen de la naturaleza y reactividad de los sulfuros, del quimismo de las rocas y de los

controles físicos y químicos que limitan naturalmente la tasa de oxidación y lixiviación de los depósitos sulfurosos (Morin y Hutt, 1997; Jambor, 1998).

La minería de sulfuros es una de las actividades que puede generar daños ambiental minero producto de la generación de DAM (Bebbington, 2004), ya sea a partir de botaderos, relaves, labores subterráneas o a cielo abierto, y donde la mineralogía de la roca expuesta, así como la disponibilidad de oxígeno y agua catalizarán la presencia de acidez o no, siendo importante mencionar también que, no todas las operaciones que exponen rocas con contenidos de sulfuros pueden generar drenaje ácido.

En minerales sulfurados que no son reactivos o que contienen suficiente potencial base (ej. calcita) para neutralizar el ácido no generan DAM. En caso contrario para lo que son reactivos y generen DAM, se implementaran técnicas de remediación apropiadas (Jambor *et al*, 1994); estableciéndose que la mineralogía es un factor importante en la predicción de DAM y a su vez altamente variable de un sitio minero a otro.

El drenaje ácido de mina (DAM) o drenaje ácido de roca (DAR).

El drenaje ácido de rocas (DAR) hace referencia a un proceso de acidificación de depósitos metálicos de manera natural, es decir sin la intervención de actividades humana. Su desarrollo ocurre a través del tiempo, con cambios en la química del agua que reflejan la mineralogía y la cantidad de minerales sulfurosos, alcalinos, así como la velocidad y magnitud de la oxidación y neutralización.

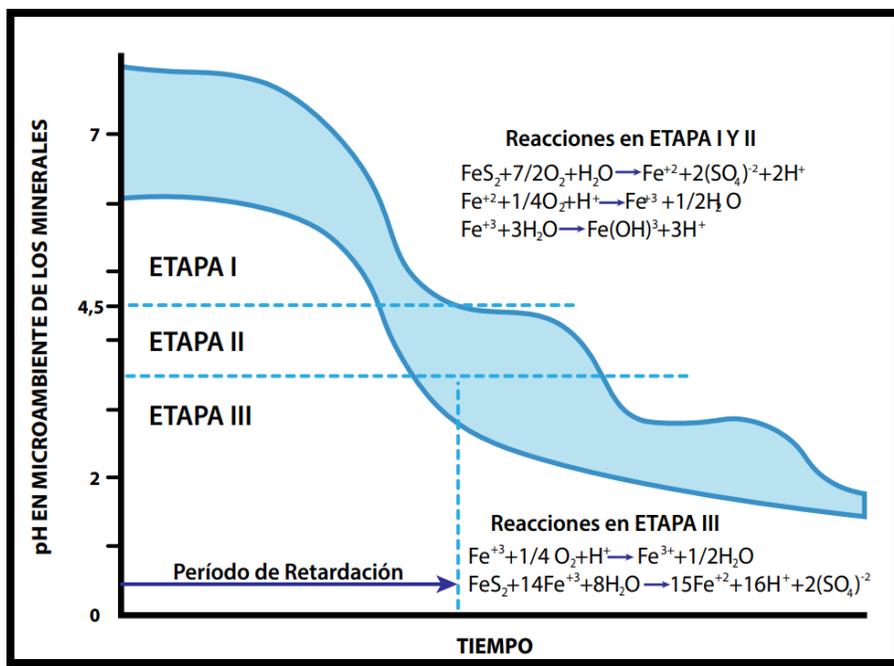
Se considera que la producción de acidez está limitada por tres estadios: En la primera etapa de generación del ácido, el oxígeno es el oxidante principal para la oxidación química de los sulfuros, esta oxidación produce sulfato, hierro y acidez (H⁺). Los minerales alcalinos neutralizan la acidez y originan la precipitación de sulfatos/óxi/ hidróxidos de hierro. A medida que los minerales alcalinos se consumen o se encapsulan por cubiertas de precipitado, disminuirá el pH alrededor del sulfuro, considerado esto como segunda etapa en el desarrollo del DAR, mientras que el drenaje puede permanecer en un nivel cercano al neutro. Paralelo a esto, las reacciones de oxidación bacteriana son catalizadores de la reacción provocando un progresivo aumento en la cinética del proceso, generando el incremento exponencial del hierro férrico, que se convierte en el oxidante dominante.

En la tercera etapa, el drenaje se vuelve ácido, con mayores concentraciones de metales

disueltos (ver Fig. 1).

Figura 1

Visualización del desarrollo del DAR a través del tiempo



Nota. Se divide en tres etapas, definida por el pH del agua en el microambiente de los minerales sulfurosos. Tomado y modificado de Anduvire O, 2006.

Es importante destacar que los procesos mencionados precedentemente, contribuyen a la presencia de drenaje ácido de mina y drenaje ácido de roca, donde los procesos de oxidación de sulfuros y su consecuente generación de aguas ácidas, son los responsables de los diferentes impactos mencionados; muchos de estos fenómenos han sido descritos por numerosos trabajos desde la década de los 60, como por ejemplo Sato, 1960; Bryner *et al.*, 1967; Nordstrom, 1977; Nordstrom *et al.*, 1979; Nordstrom, 1982; Knapp, 1987; Paine, 1987; Errington y Ferguson, 1987; Ritcey, 1989; Jambor y Blowes, 1994; Alpers y Blowes, 1994; Morin y Hutt, 1997; Jambor y Blowes, 1998; Nordstrom y Alpers, 1999. Estos trabajos han enriquecido la discusión y han aportado conceptos que debemos prever para el manejo de mitigaciones y remediaciones.

Existen otros autores y/o publicaciones dónde se define el drenaje ácido de mina y/o roca, tales como Barton-Bridges y Robertson, 1989; Broughton y Robertson, 1991 y 1992; EPA, 1994; Durkin y Herrmann, 1994; Gobierno de Perú, 1995; Shaw, *et al.*, 1998; Vega, 1999; Nordstrom y Alpers, 1999; White *et al.*, 1999; Yoshinaga y Albuquerque, 2000; Sánchez, 2000; Gobierno de

Chile, 2002; Lefebvre *et al.*, 2002; Nordstrom, 2004; Gil, 2004; Aduvire, 2006; etc.

Para entender y determinar el estadio del drenaje es necesario hacer un estudio de las condiciones físicas del medio, por ejemplo, el clima del lugar y una caracterización de los efluentes de mina y/o escombrera en el caso particular; para ello, es necesario realizar muestreos de agua circundantes, en épocas estivales y de sedimentos para su análisis en laboratorio y determinar las concentraciones metálicas presentes. También se recurre a la medición in-situ de parámetros como: pH, contenido de oxígeno, potencial redox, conductividad, temperatura, Fe, acidez/alcalinidad, turbidez y otros.

En 1968 White hace una clasificación de las aguas residuales de mina en función al pH y los agrupa en seis categorías (Tabla 2).

Tabla 2

Clasificación de aguas residuales según pH

Clase	pH
Altamente Acidas	1,5 - 4,5
Blandas, ligeramente acidas	5,0 - 7,0
Duras, neutras a alcalinas	7,0 - 8,5
Blandas, Alcalinas	7,5 - 11,0
Muy Salinas	6,0 - 9,0
Blandas acidas	3,5 - 5,5

Nota. Adaptado de White (1968)

Independientemente de la fuente que da origen a los drenajes de mina, éstos se pueden subdividir en dos grandes grupos:

- Drenajes alcalinos o aguas residuales con bajo potencial de solubilización.
- Drenajes ácidos o aguas residuales con alto potencial de solubilización.

Teniendo en cuenta el pH del drenaje y los contenidos de metales o especies minerales presentes en el mismo, este puede agruparse en cuatro tipos (Tabla 3).

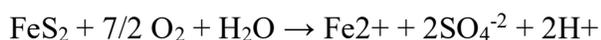
Tabla 3

Clasificación de drenajes en función de ph y el potencial de acidez/alcalinidad de los minerales

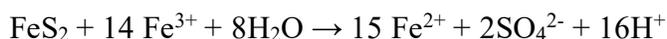
Clase	Ph	Descripción
Ácidos	<6	-Acidez generada por oxidación de minerales, particularmente de sulfuros. -Nivel de metales disueltos en mayor que en drenajes casi neutros. -Asociados a minas metálicas, carbón y piritas
Alcalinos	> 9 o 10	-Alta alcalinidad generada por disolución de minerales básicos, particularmente óxidos, hidróxidos y algunos silicatos. -Niveles de algunos metales como el Al son mayores que en los drenajes casi neutros. -Asociados con minería de diamante, molienda de bauxita, cenizas de combustión de carbón.
Casi neutro	6-9 o 10	-dependiendo de las abundancias de los minerales, en determinados periodos pueden ser ácidos o alcalinos. -Concentración de metales disueltos algunas veces pueden exceder niveles tóxicos.
Otros	Irrelevante	-Pueden afectar concentración de metales. -Asociado a minería no metálica como: Potasa, sales, boratos, bentonitas, gravas, arcillas, etc.

Nota. Adaptado de Morin y Hutt, 2001.

Se sabe que el DAM y DAR es la consecuencia de la oxidación de algunos minerales de sulfuros (pirita, pirrotita, marcasita, etc.) en contacto con el oxígeno del aire y agua, luego:

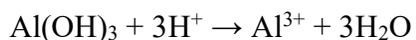
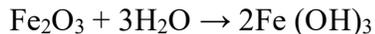


También otros oxidantes como hierro férrico puede reemplazar al oxígeno del aire en la reacción y en algunos casos al oxígeno del agua:



Sucede lo contrario en los drenajes alcalinos de mina (LMD) ya que es el resultado de la disolución de óxidos, hidróxidos y silicatos minerales, como se muestran en las siguientes

ecuaciones:



Oxidación sulfurosa en los desechos mineros

El problema de la oxidación de sulfuros y del DAM asociado, junto con los procesos en solución y precipitación de metales y minerales, han sido tema de investigación durante los últimos 50 años (Blowes et ál., 1991; Jambor, 1994; Nordstrom, 1982; Sato, 1960). Otros autores, en menor medida, investigan las interacciones mineralógicas y geoquímicas que ocurren dentro de los depósitos de relaves y de desechos (Dold y Fontboté, 2001; Jambor, 1994). Estos últimos estudios constituyen un aspecto esencial para entender los factores que determinan la formación del drenaje ácido de mina y para desarrollar métodos efectivos de prevención.

La mineralogía de las rocas tiene una fuerte influencia en los procesos de oxidación. Así, Rimstidt et ál., 1994; Rimstidt y Vaughan, 2003, han demostrado que las cinéticas de reacción presentan diferencias significativas, que dependen de los sulfuros que son oxidados por Fe (III) y del posible recubrimiento de hidróxido de Fe (III). Así mismo, si diferentes sulfuros están en contacto entre sí, es posible que ocurran procesos electroquímicos que influyan en su reactividad.

La mayoría de las operaciones mineras están rodeadas por “pilas”, que contienen material pulverizado o desechos del proceso de concentración de metales. Este material es conocido como tranques de relaves, botaderos o pilas de acopio. Los botaderos contienen material de baja ley extraído, pero no molido (granulometría post tronadura). Estos materiales aún pueden contener grandes concentraciones de minerales sulfurados que quizá experimenten la oxidación, produciendo una fuente importante de contaminación ácida y de metales (Dold et ál., 2009), donde las condiciones similares que se presentan en el área de estudios (en este caso, escorias de fundición), podrían tener analogía a estos procesos.

Estas transformaciones físicoquímicas y biológicas, afectan el agua circundante dando origen a drenajes de mina que por lo general son ácidos y contienen elevadas concentraciones de Fe, Al, SO₄, además de Zn, Mn, Mg, Cu, Cd, Pb y As, que provienen de la disolución de sulfuros y otros minerales asociados. Estos efluentes son una de las principales fuentes potenciales de biodisponibilidad de elementos contaminantes, que degradan la calidad de las aguas superficiales

y subterráneas. Dado que este problema puede persistir durante décadas e incluso cientos de años una vez finalizada la vida de la explotación, es conveniente estudiar su generación y realizar un inventario de los puntos de descarga, así como determinar sus características principales.

Se menciona que, se desconocen los complejos procesos microbiológicos, hidrológicos, mineralógicos y geoquímicos posteriores a la disposición de un material y cómo interactúan en ambientes de desechos mineros o expuestos a un marco ambiental sin intervención, con lo que se abre un abanico de variables y posibilidades.

¿Cómo se puede formar esta acidez?, ¿Qué variables potencian este resultado?

A continuación, se realiza un desglose de las diferentes variables que permiten o no la presencia de acidez en el medio, así como su tratamiento y movilidad:

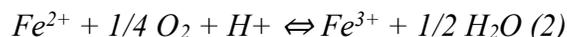
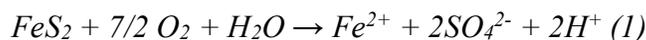
Minerales sulfurados productores de acidez.

Pirita (FeS₂).

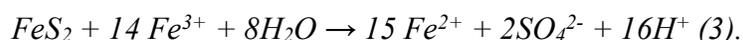
El sulfuro más abundante es la pirita (FeS₂). La oxidación de la pirita ocurre en varias etapas, incluida la formación de productos secundarios metaestables: ferrihidrita (5Fe₂O₃·9H₂O), schwertmannita (entre Fe₈O₈(OH)₆SO₄ y Fe₁₆O₁₆(OH)₁₀(SO₄)₃), y goethita (FeO(OH)), además de jarosita (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) y hematita (Fe₂O₃), minerales secundarios más estables, lo cual depende de las condiciones geoquímicas (Bigham *et ál.*, 1996; Cornell y Schwertmann, 2003; Jambor, 1994; Nordstrom, 1982; Rimstidt y Vaughan, 2003).

Se puede decir que la oxidación de la pirita ocurre en tres fases principales:
 oxidación de azufre (ecuación 1).
 oxidación de hierro ferroso (ecuación 2).
 hidrólisis y precipitación de minerales y complejos férricos (ecuación 4).

La cinética de cada reacción son diferentes y dependen de las condiciones existentes en los relaves o escombreras.



Donde además la cinética de las reacciones puede ser fuertemente elevadas por la actividad microbiana (p. ej. Acidithiobacillus spp. or Leptospirillum spp.)



La ecuación (1) describe la etapa inicial de la oxidación de la pirita en presencia de oxígeno atmosférico. Cuando se produce hierro férrico por la oxidación de hierro ferroso

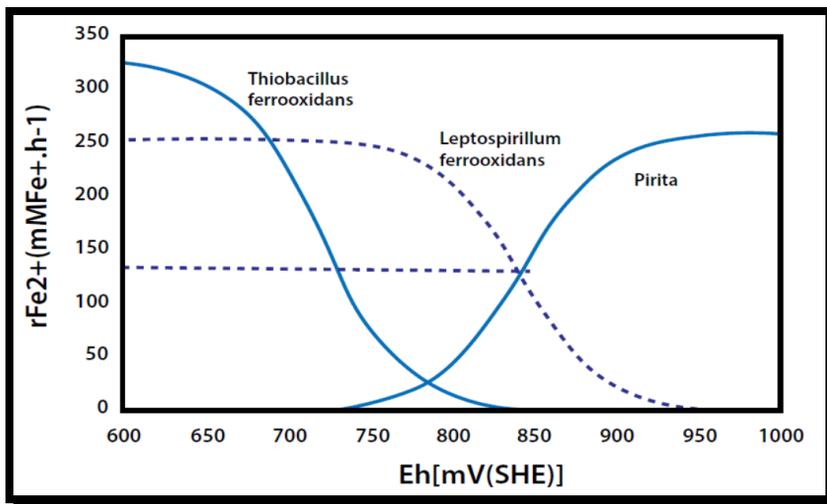
(oxidación acelerada por la actividad microbiológica (ecuación 2), sobre todo en condiciones de pH bajo), el hierro férrico será el oxidante primario (ecuación 3) de la pirita (Ehrlich, 1996; Moses et ál., 1987; Nordstrom et ál., 1979). En condiciones abióticas, la cinética de oxidación de la pirita mediante el hierro férrico es determinada por la cinética de oxidación del hierro ferroso, el que disminuye rápidamente con el pH decreciente. Cuando el pH es inferior a 3, la oxidación de la pirita por el hierro férrico es alrededor de diez a cien veces más rápida que por el oxígeno (Ritchie, 1994).

Desde hace más de 50 años se sabe que los microorganismos tales como *Acidithiobacillus ferrooxidans* o *Leptospirillum ferrooxidans* obtienen energía mediante la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} a partir de sulfuros por la catálisis de esta reacción (Bryner *et ál.*, 1967), lo cual puede provocar un aumento en la cinética de reacción (ecuación 2) hasta un factor de casi 100 por sobre la oxidación abiótica (Singer y Stumm, 1970).

En los resultados más recientes se muestra que una comunidad compleja de microorganismos es responsable de la oxidación sulfurosa (Ehrlich, 1996; Johnson, 1998; Johnson, 1999; Johnson y Hallberg, 2003; Norris y Johnson, 1998). Nordstrom y Southam (1997) afirman que la etapa inicial de la oxidación de la pirita no necesita una secuencia elaborada de diferentes reacciones geoquímicas que dominan a diferentes rangos de pH. *Acidithiobacillus* spp. forman nanoambientes para crecer sobre superficies minerales sulfurosas. Estos nanoambientes pueden desarrollar películas delgadas de agua ácida que no representan el pH total de la composición química del agua. Debido a la oxidación progresiva, los nanoambientes pueden transformarse en microambientes.

Figura 2

Producción de hierro ferroso (pirita), en función de la oxidación bacteriana.



Nota. Oxidación bacteriana (Thiobacillus ferrooxidans y Leptospirillum ferrooxidans). Tomado y modificado de Anduvire O, 2006.

La evidencia de microambientes ácidos con pH casi neutro se explica por la presencia de jarosita en horizontes de suelo, donde el pH del agua existente es neutro; pero este mineral se forma a un pH cercano a 2 (Carson et ál., 1982). Barker *et ál.* (1998) observaron la colonización microbiana de la biotita y midieron el pH en los microambientes en los alrededores de microcolonias vivas. El pH de la solución disminuyó de casi neutro en la superficie mineral hasta 3 a 4 alrededor de las microcolonias que vivían dentro de espacios definidos en planos interiores de clivajes colonizados.

Cuando el agua de minas, rica en hierro ferroso y férrico, alcanza la superficie, se oxida, hidroliza y precipita por completo a ferrihidrita (fh), schwertmannita (sh), goethita (gt) o jarosita (jt), dependiendo de las condiciones de pH-Eh y de la existencia de elementos claves tales como el potasio y el azufre (Fig. 3).

La jarosita, la schwertmannita y la ferrihidrita son metaestables en comparación con la goethita (Bigham et ál., 1996). La hidrólisis y la precipitación de hidróxidos de hierro (en menor grado la jarosita) producen la mayor parte del ácido en este proceso.

Si el pH es inferior a 2, los productos de la hidrólisis férrica como Fe(OH)₃ no son estables y el Fe³⁺ permanece en solución:

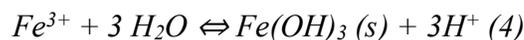
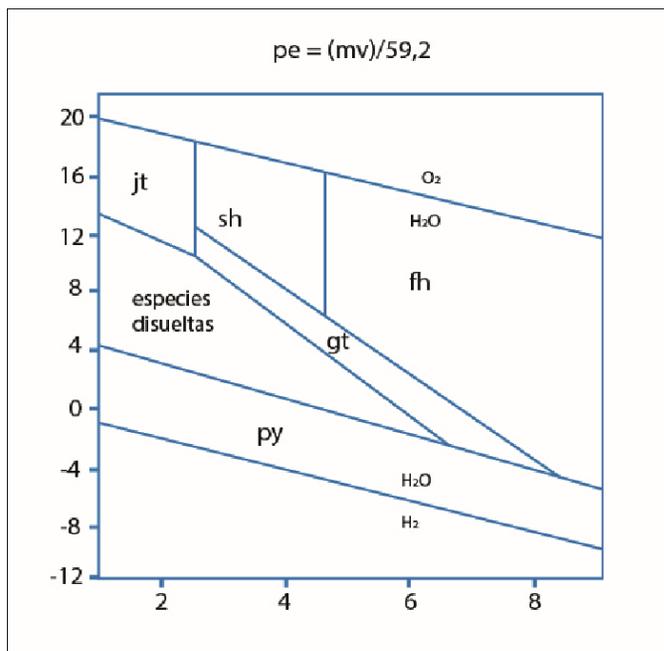
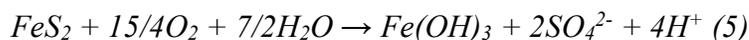


Figura 3
Diagrama *pe-pH*



Nota. Sistema Fe-S-K-O-H a 25°C donde $pe = Eh(mV)/59,2$; log actividades totales de $Fe^{2+} = -3,47$; $Fe^{3+} = 3,36$ ó $-2,27$; $SO_4^{2-} = -2,32$; $K^+ = -3,78$; valores de log K de solubilidad para fases sólidas Gt = goethita, Jt = K-jarosita, Fh = ferrihidrita, Sh = schwermannita son 1,40, -12,51, 4,5 y 18,0, respectivamente. Py = pirita. (Tomado y modificado de Bigham *et al.*, 1996; en Dold, 2005).

Es importante destacar que la reacción neta de la oxidación total de la pirita, la hidrólisis de Fe^{3+} y la precipitación de hidróxido de hierro (suma de las reacciones 1, 2 y 4) produce 4 moles de H^+ por mol de pirita (en el caso de la formación de $Fe(OH)_3$, véase la ecuación 5). Es decir, la oxidación de pirita es el productor más eficiente de ácido entre los minerales sulfurados comunes (reacción neta 5). Sin embargo, es importante tener en cuenta que la hidrólisis del $Fe(OH)_3$ es la principal causa de la producción de ácido.



Estos campos de estabilidad se deben interpretar como indicativos, puesto que en los datos termodinámicos publicados a partir de la schwermannita y la ferrihidrita se muestra una alta variabilidad (Majzlan *et al.*, 2004).

Por otra parte, existe un amplio grupo de sulfatos, sumamente solubles en agua, como por ejemplo bonatita $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, chalcantita $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, Pickeringita $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$,

magnesioaubertita (Mg,Cu) Al(SO₄)₂Cl·14H₂O, halotrichita FeAl₂(SO₄)₄·22H₂O, hexahydrata MgSO₄·6H₂O y yeso CaSO₄·2H₂O, formados bajo condiciones oxidantes y altas tasas de evaporación, pudiendo liberar cantidades significativas de metales y acidez bajo lluvias. Este grupo mineral, es un factor importante que conduce a fluctuaciones estacionales en los niveles de contaminación de aguas subterráneas y superficiales, sobre todo en climas semiáridos y áridos (Alpers et al., 1994; Dold, 1999; Dold y Fontboté, 2001 y 2002; Dold, 2003), (ver tabla 4).

Tabla 4

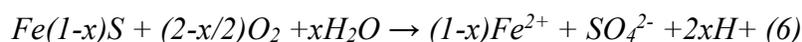
Minerales secundarios a partir de la acidez del medio

Mineral	Formula
Ferrihidrita (fh)	5 Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O
Schwertmanita (sh)	Entre Fe ₈ O ₈ (OH) ₆ SO ₄ y Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) ₁₀ (SO ₄) ₃
Jarosita (jr)	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Goethita (gt)	FeO (OH)
Hematita (hm)	Fe ₂ O ₃
Melanterita	FeSO ₄ ·7H ₂ O
Roemerita	Fe ₂ ²⁺ Fe ₃ ³⁺ (SO ₄) ₂ ·14H ₂ O
Coquimbita	Fe ₂ ³⁺ (SO ₄) ₂ ·9H ₂ O
Bonatita	CuSO ₄ ·3H ₂ O
Chalcantita	CuSO ₄ ·5H ₂ O
Pickeringita	MgAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O
Magnesioaubertita	(Mg,Cu) Al(SO ₄) ₂ Cl·14H ₂ O
Halotrichita	FeAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O
Hexahydrata	MgSO ₄ ·6H ₂ O
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O

Nota. Adaptado de Alpers *et al.*, 1994; Dold, 1999; Dold y Fontboté, 2001 y 2002; Dold, 2003.

Pirrotina o Pirrotita(Fe(1-x)S).

Los desechos de minerales sulfurados con frecuencia contienen pirrotita asociada a la pirita. La fórmula general de la pirrotita es Fe(1-x)S, donde x puede variar de 0,125 (Fe₇S₈) a 0,0 (FeS, troilita). Las cinéticas de oxidación y los productos de meteorización de la pirita son bien conocidos, pero pocas investigaciones se han concentrado en la oxidación de la pirrotita. Nicholson y Scharer (1994) proponen para la oxidación de la pirrotita la siguiente ecuación:



En la que la estequiometría de la pirrotita afecta la producción relativa de ácido. En un extremo, si x = 0 y la fórmula es FeS, ningún H⁺ será producido en la reacción de oxidación; en el otro extremo, la cantidad máxima de ácido será producida por la fase Fe₇ S₈ deficiente de

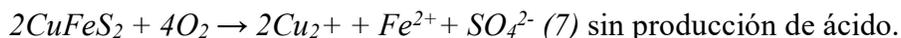
hierro; luego, la mayor parte del ácido es producida por la oxidación de la pirita (ecuación 1) y la hidrólisis posterior de los hidróxidos férricos (ecuación 4).

En conclusión, el rol de la pirrotita en el proceso de acidificación es similar al de la pirita, pero es muy importante en las etapas de meteorización temprana, porque su cinética de oxidación es 20 a 100 veces más alta que la de la pirita en concentraciones atmosféricas de O_2 y a $22^\circ C$ (Nicholson y Scharer, 1994). La oxidación de la pirrotita también puede implicar la formación de azufre elemental (Ahonen y Tuovinen, 1994), marcasita (Jambor, 1994), o la formación de pirita.

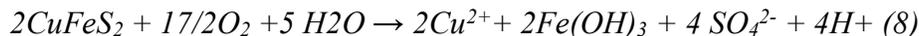
Reacciones consumidoras de ácido.

Calcopirita (CuFeS₂)

La oxidación completa de la calcopirita se podría escribir como:



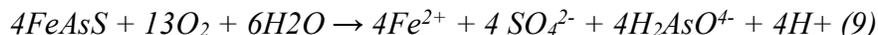
No obstante, la combinación de la oxidación de hierro ferroso y la hidrólisis de ferrihidrato es nuevamente el principal proceso productor de ácido.



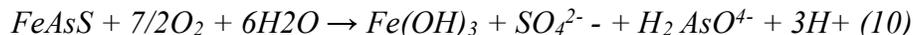
La calcopirita junto con la molibdenita es conocida como uno de los sulfuros más resistentes a la oxidación. Plumlee, 1999 y Rimstidt *et al*, 1994; informaron que la cinética de oxidación de la calcopirita aumenta con la concentración creciente de hierro férrico, pero con una cinética de oxidación de 1 a 2 órdenes de magnitud menor que la pirita.

Arsenopirita (FeAsS)

La arsenopirita (FeAsS) puede ser oxidada por la siguiente secuencia de reacción (Mok y Wai, 1994):



En combinación con la oxidación de hierro ferroso y la precipitación de ferrihidrato, la reacción general de la oxidación de la arsenopirita se puede plantear como sigue:



Si el hierro férrico es el oxidante, la cinética de oxidación de la arsenopirita es similar a la cinética de oxidación de la pirita. Si es el oxígeno, la cinética de oxidación de la arsenopirita es un poco más baja que la de la pirita (Mok y Wai, 1994).

Minerales sulfurados no productores de acidez.

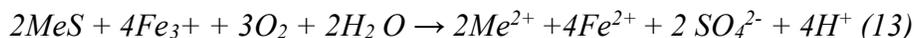
Esfalerita (ZnS) y galena (PbS).

La esfalerita y la galena son los minerales más importantes que contienen metales base. Si bien el Zn es tóxico sólo en concentraciones muy altas, la esfalerita puede contener cantidades significativas de Cd y talio (Tl) que son peligrosas para el medio ambiente. Además, el Fe puede reemplazar significativamente al Zn en la esfalerita, en algunos casos hasta 15 mol % (Baumgartner *et ál*, 2008).

Si el hierro sustituye al zinc, la esfalerita será un generador de ácido semejante a la pirrotita debido a la hidrólisis de las fases férricas. La galena es la principal fuente de contaminación de Pb en áreas mineras. El resultado común de la oxidación húmeda de la esfalerita es una lixiviación rica en Zn disuelto y sulfato, con cantidades de Cd variables, mientras que la de la galena es la anglesita secundaria (PbSO₄) en equilibrio con una solución Pb⁺² y SO₄⁻² de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



El recubrimiento de la galena por anglesita secundaria puede aumentar la resistencia aparente, porque la anglesita tiene una solubilidad relativamente baja y protege a los sulfuros del contacto directo con los reactivos oxidantes (Jambor y Blowes, 1998). Ante la presencia de Fe³⁺, la oxidación de MeS (donde Me = metal bivalente) produce acidez según los esquemas de reacción donde parte de la capacidad de oxidación del sistema se deriva de Fe³⁺ como, por ejemplo:



Hidróxidos de Fe (III) secundarios, oxihidróxidos y oxihidróxido sulfato.

La hidrólisis de Fe (III) ha sido estudiado por Sylva (1972), Flynn (1984), Schneider y Schwyn (1987), Stumm y Morgan (1996), y Cornell y Schwertmann (2003). Los iones de metales experimentan la hidrólisis, porque el agua enlazada con estos iones metálicos (coordinándose con un par solitario de electrones en el átomo de oxígeno) forman un ion metálico hidratado, generando un ácido más fuerte que el agua libre.

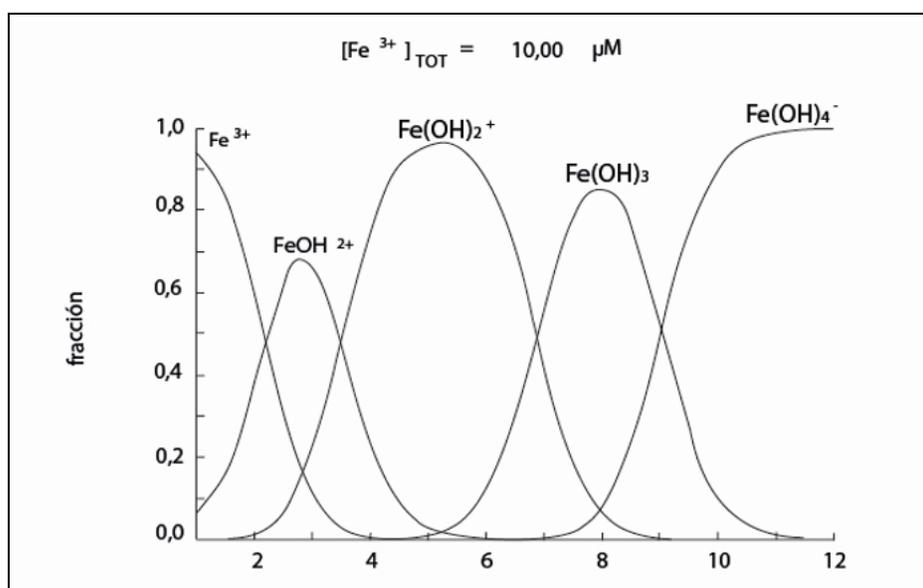
Este es el resultado del efecto de que el enlace de metal-oxígeno debilita los enlaces de O-H de modo que, en sistemas acuosos, las moléculas de agua libre se comportan como receptores de protones. Por eso, la hidrólisis de iones de metal es el resultado de la desprotonación de las moléculas de agua coordinada (Sylva, 1972).

La hidrólisis, es decir la desprotonación, comienza con el ión hexaacuo (Fe (III) es hidratado por seis moléculas de agua), excepto a un pH muy bajo, donde Fe^{3+} es estable. Inicialmente, las especies de peso molecular bajo tales como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$ se forman rápidamente.

Las siguientes especies disueltas son estables dependiendo del pH (véase Fig.4): Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^{-}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ (Stumm y Morgan, 1996).

Figura 4

Diferentes especies de hidróxidos formados a partir del pH del medio



Nota. Tomado y modificado de Dold 2010 y Langmuir (1997).

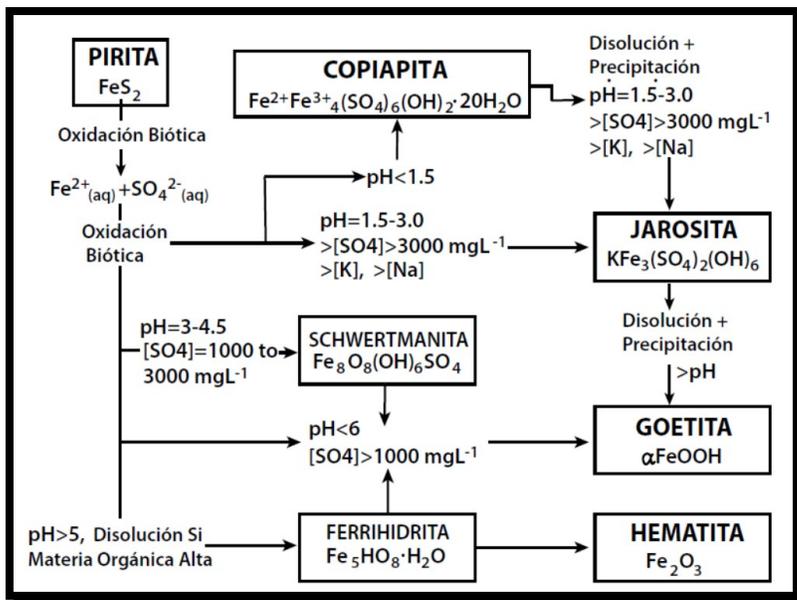
Otros procesos productores de ácido.

Minerales de sulfato de hierro.

Los minerales de sulfato de hierro son los minerales secundarios más comunes que se encuentran en el ambiente oxidante de los desechos mineros debido a la amplia distribución de pirita y pirrotita como una fuente de hierro y azufre. Estos minerales también son comunes en las porciones oxidadas de las zonas de meteorización de yacimientos de minerales (p. ej. “gossans” o sombrero de hierro). Pueden estar compuestos de Fe(II), Fe(II) + Fe(III) o sólo de Fe(III). Algunos ejemplos son la Melanterita, Roemerita, Coquimbita, Copiapita y otros respectivamente (Alpers *et ál*, 1994; Nordstrom y Alpers, 1999), (ver fig. 5).

Figura 5

Modelo del proceso de formación de minerales secundarios en DAM



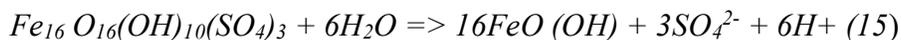
Nota. Tomado y modificado de Montero *et al.*, 2005

En general, estos minerales tienen una alta solubilidad, mientras que la jarosita supérgena muestra cinéticas de disolución relativamente bajas. Baron y Palmer (1996) realizaron una serie de experimentos de disolución con la jarosita a temperaturas variables de entre 4 a 35°C y a valores de pH entre 1,5 y 3. El equilibrio en el experimento se logró después de aproximadamente 3 a 4 meses. Este grupo de minerales es metaestable con respecto a los óxidos e hidróxidos de hierro más estables y pueden liberar acidez con esta transformación (véase ecuación 14-16). Transformación:

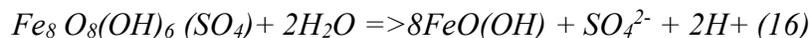
jarosita => goethita:



schwertmannita => goethita:



schwertmannita => goethita:



Sulfatos solubles en agua (sales eflorescentes).

Un amplio grupo de cloruros y de sulfatos altamente solubles en agua, por ejemplo, yeso, calcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) o eriocalcita ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formados en condiciones de oxidación y tasas de evaporación altas, puede liberar cantidades considerables de metales y ácidos con lluvia. Este grupo de minerales es un factor importante que conlleva a las variaciones estacionales en los niveles de contaminación de las aguas subterráneas y de la superficie, especialmente en climas semiáridos y áridos (Alpers et ál., 1994; Dold, 2006; Dold y Fontboté, 2001). Además, este grupo de minerales, solubles en agua, dejan expuestos metales pesados para el transporte eólico en climas áridos en una forma altamente biodisponible y, por lo mismo, se le debe prestar especial atención a las evaluaciones de riesgo para la salud (Dold, 2006).

Procesos Neutralizadores.

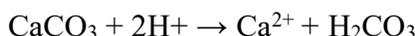
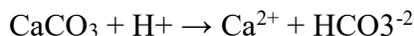
La acidez y el pH no son en si los factores más críticos en relación al drenaje ácido. Más bien, la preocupación fundamental la constituyen los elevados niveles de metales disueltos. Es así como el drenaje que proviene de la oxidación de minerales sulfurados de una roca que además contiene carbonatos puede ser casi neutro, pero puede contener niveles elevados de metales solubles en pH neutro o alcalino, tales como el zinc, el arsénico o el molibdeno cuya solubilidad no disminuye linealmente con el pH, es posible encontrar altos niveles de As, Mo, o Zn aún en aguas con alto pH, especialmente en aguas de relaves; y puede precipitar a los iones solubles de hierro férrico (Fe^{3+}), produciendo hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) como precipitado. (Gob. de Perú, 1995; Skousen et al, 1998; White *et al.*, 1999; Gob. de Chile, 2002; Bowell, 2004; Dold, 2006).

Las reacciones que permiten regular la acidez de las soluciones y la precipitación de metales se conocen como reacciones de neutralización. Después de la oxidación, los productos ácidos y los metales que contenga pueden ser inmediatamente transportados por la infiltración de agua o pueden ser extraídos de la solución, como resultado de la reacción con un mineral que consuma ácido, como por ejemplo calcita, hidróxidos, silicatos y arcillas. (Fey 2003; Gobierno de Perú, 1995; Jamieson, 2004; Aduvire, 2006).

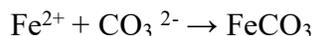
La tendencia de una roca de generar o no acidez depende del balance entre los minerales potencialmente productores de ácido (sulfurosos) y los minerales consumidores (alcalinos). El proceso mediante el cual se consume el ácido se denomina “Neutralización”, teóricamente cuando el “Potencial de Neutralización” es mayor que el “Potencial de Acidificación”, se

consumirá toda la acidez de la solución, quedando con pH neutro o cercano a éste, pero a medida que se consuman los minerales alcalinos o se vuelvan inaccesibles, por la formación de cubiertas de minerales secundarios, la acidez de la solución aumentará. (Gobierno de Perú, 1995).

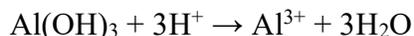
El mineral más común que consume ácido es la calcita (CaCO_3), que consume ácido a través de la formación de bicarbonato (HCO_3^-) o ácido carbónico (H_2CO_3), neutralizando las soluciones entre un pH de 6.0 a 8.0.



La liberación de bicarbonato y carbonato a través de la disolución de la calcita puede resultar en la formación de minerales carbonatados secundarios, por ejemplo, siderita (FeCO_3), mediante:



Aunque la siderita puede estar presente en la roca, como mineral principal, es menos soluble que la calcita, tendiendo a amortiguar el pH en el rango de 4,5 a 6,0. Los otros minerales que proporcionan neutralidad, luego del consumo de los carbonatos, generalmente son los hidróxidos, los cuales consumen acidez mediante la formación de un ión libre más agua:



Bajo condiciones de pH neutro, la mayoría de los metales presenta baja solubilidad y precipitan de la solución en forma de óxidos o hidróxidos metálicos o precipitan adsorbidos en estos mismos minerales, aun así, existen elementos que siguen siendo solubles en pH alcalino, tales como zinc (Zn), arsénico (As), molibdeno (Mo) y iones sulfato (SO_4^{2-}), los cuales pueden seguir en la solución, por consiguiente, aunque el drenaje sea neutralizado, aún posee elementos contaminantes. (Gobierno de Perú, 1995).

***Factores de Movilización.
Microambiente.***

El agua llena pequeños poros actúa como una película alrededor de las partículas, además el agua es capaz de moverse rápidamente a través de poros interconectados, fracturas y diaclasas. Considerando que los contenidos y distribución de la pirita son variables de un material a otro y dentro de un mismo material, volúmenes con altos contenidos de pirita y una buena circulación de aire y agua, favorecerán una alta producción de acidez, a diferencia de materiales de igual volumen con menores concentraciones de pirita y/o completamente saturados en agua. Por otra parte, las bacterias, como por ejemplo *Acithiobacillus ferrooxidans*, pueden atacar directamente

la superficie de la pirita y crear su propio microambiente favorable. (Robertson, 1987; Robertson, 1988; Broughton y Robertson, 1992; Gob. de Perú, 1995; Rose A, y Cravota Ch., 1998; Jamieson, 2004; Aduvire, 2006).

Oxidantes

El oxígeno atmosférico es necesario para la oxidación de la pirita y la generación de Fe^{3+} (Robertson, 1987; Robertson, 1988; Broughton y Robertson, 1992; Gob. de Perú, 1995; Jamieson, 2004; Aduvire, 2006). Esto significa que, si el material piritoso es aislado del aire (oxigenación), o aislado de las soluciones ricas en Fe^{3+} , la oxidación puede ser inhibida o disminuida notablemente, impidiendo la generación de aguas ácidas (Rose A, y Cravota Ch, 1998).

Por otra parte, el agua pura en equilibrio con el aire, a presiones de 1atm, contiene bajas concentraciones de O_2 disuelto (Truesdale *et al.*, 1955; en Rose A, y Cravota Ch., 1998), siendo necesaria la adición externa de O_2 , para generar cantidades significativas de aguas ácidas, ya sea desde el aire u otros mecanismos más complejos, tal como la oxidación generada por Fe^{3+} . (Truesdale *et al.*, 1955; en Rose A, Cravota Ch., 1998).

Como la difusión de O_2 en agua es lenta y su solubilidad en agua también es lenta, aislar el material de la atmósfera, por medio de su inmersión permanente en agua, puede ser una buena alternativa para evitar el proceso de generación de aguas ácidas, si se mantiene el medio reductor. (Watzlaf, 1992; en Rose A, y Cravota Ch., 1998).

Variables en la acidez.

Es importante destacar que, la velocidad y la magnitud de la generación de ácido son afectadas por los siguientes factores secundarios:

Bacterias

En muchas situaciones, el control más importante en la generación del drenaje ácido es la oxidación bacteriana de Fe^{2+} a Fe^{3+} , a través de la ecuación 2. A su vez la generación de Fe^{3+} puede oxidar la pirita a través de la ecuación 4. (Rose A, Cravota Ch., 1998).

Las bacterias que principalmente se desarrollan en este tipo de ambiente son las denominadas *Acidimicrobium ferrooxidans*, *Sulfobacillus acidophilus*, *Acidithiobacillus caldus*, *Leptospirillum ferriphilum*, *Leptospirillum ferrooxidans* *Acidimicrobium ferrooxidans*, *Sulfolobus metallicus*, *Sulfolobus acidocaldarius*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*,

Thiobacillus thiooxidans y *Sulfolobus acidocaldarius*. (Wakeman, *et al.*, 2008; Johnson, 2006; Diaby *et al.*, 2007), que a pH <4.5 son capaces de aumentar la velocidad de la oxidación de la pirita, oxidando el hierro ferroso a hierro férrico. (Robertson, 1987; Robertson, 1988; Broughton y Robertson, 1992; Barret, *et al.*, 1992; EPA, 1994; Gob. de Perú, 1995; Morin y Hutt, 1998; Diaby *et al.*, 2003; Jamieson, 2004; Aduvire, 2006).

pH

El efecto del pH en la oxidación química y biológica se ilustra en la figura 7. A valores de pH entre 4 y 7, la oxidación sin oxígeno de la pirita es lenta y la concentración de Fe^{3+} está limitada por la baja solubilidad de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

En sistemas cada vez más ácidos, el ión férrico es cada vez más soluble, oxidando rápidamente a la pirita, a valores de pH muy bajos. Sin embargo, bajo pH 1.5-2, la efectividad de la bacteria *A. ferrooxidans* como un catalizador de la oxidación del Fe^{2+} decrece. (Robertson, 1987; Robertson, 1988; Broughton y Robertson, 1992; Gob. de Perú, 1995; Silverman, 1959; Schnaitman *et al.*, 1969; en Rose A, Cravota Ch., 1998).

La generación del DAM puede ser dividido en tres etapas secuenciales según Kleinmann *et al.*, 1981 y Nordstrom, 1982 en Rose A, Cravota Ch., 1998 y Anduvire O., 2006), (Ver Fig 6).

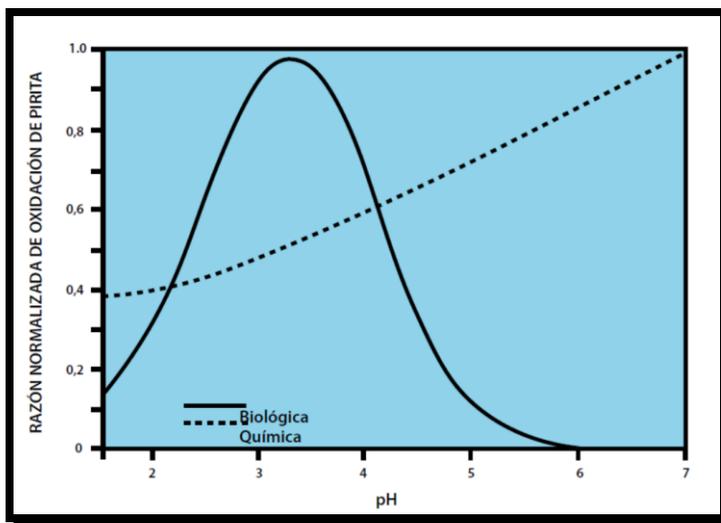
En la etapa I, el pH es cercano a neutro y la oxidación de la pirita, representada por la ecuación 1, es principalmente abiótica, y cualquier oxidación biótica de la pirita, es dominada por bacterias adheridas a la superficie de los granos de pirita.

En la Etapa II, el pH esta generalmente entre 3 y 4.5, la oxidación del ión ferroso es catalizada por *T. ferrooxidans* y ocurre a través de la ecuación 1 y 4, o sea la oxidación ocurre tanto por el oxígeno, como por el ión férrico.

En la etapa III, el pH es menor o igual a 3, la concentración de Fe^{3+} es bastante alta y la ecuación 4 domina la generación de DAM, siendo esta fase, la responsable de la mayor generación de acidez.

Figura 6

Velocidades de oxidación química y biológica de sulfuros



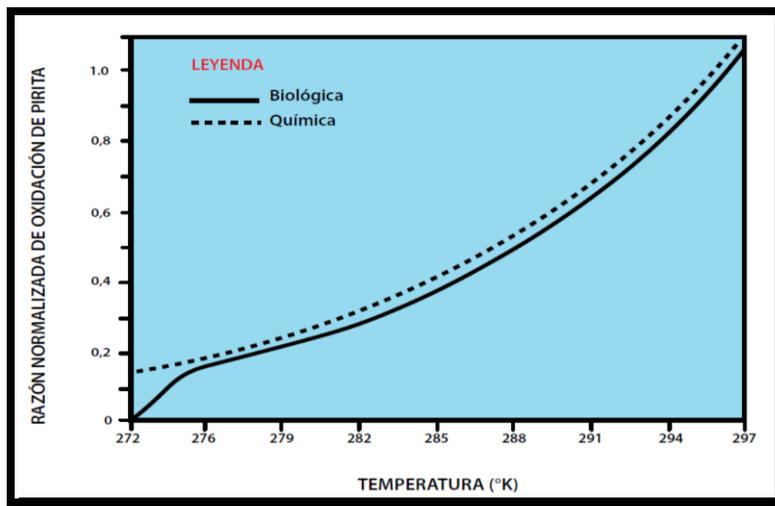
Nota. modificado de Anduvire O. 2006.

Temperatura

La acción de la temperatura en la oxidación química y biológica se ilustra en la figura 8. A temperaturas bajas, la velocidad de oxidación, tanto química como biológica, es mucho más reducida de lo que podría ser a temperaturas ambientales, por debajo de 4°C, las velocidades de oxidación medidas se consideran insignificantes. (Robertson, 1987, 1988; Broughton y Robertson, 1992; Gob. de Perú, 1995). (Ver fig.7).

Figura 7.

Modelo de la actividad biológica en función de incremento de temperaturas.



Nota. Modificado de Robertson, 1987.

En general, la generación de DAM aumenta con el incremento de la temperatura, así el DAM es formado más rápidamente si el material pirítico es calentado. Una excepción de este trend es la oxidación del Fe por *A. ferrooxidans* cercana a los 35°C. La temperatura óptima para estas bacterias es entre 25 y 35°C, pero a mayor temperatura, cercana a los 55°C, se vuelven inactivas o mueren. (Cathles, 1979, en Rose A., Cravota Ch., 1998). Mediciones indican que la oxidación de material rico en sulfuros puede calentarse internamente, hasta temperaturas de 60°C, debido al calor liberado por las reacciones de oxidación. (Cathles y Apps, 1975, en Rose A., Cravota Ch., 1998).

Antecedentes

La Mina La Mejicana es un yacimiento polimetálico que forma parte de una serie de yacimientos que fueron explotados a principios del siglo pasado, pertenecientes al distrito minero Nevados de Famatina y ubicado en el faldeo oriental del sistema de Famatina, provincia de La Rioja, Argentina. Su mineralización no es uniforme y varía enormemente de un nivel a otro. Las vetas (filones) de mayor importancia económica para los tres componentes más valiosos (Au, Cu y Ag), establecido por análisis químicos de muestreos hechos en las primeras décadas del siglo pasado. Las minas más importantes fueron Upulungos (U) y San Pedro (SP). Los contenidos promedio de cada una (U/SP) fueron: 30,8/72,6 kg ton⁻¹ de Cu, 10/13 g ton⁻¹ de Au y 59/125 g ton⁻¹ de Ag (Angelelli, 1984; Lannefors, 1926).

Estudios geológicos recientes confirman que la mena mayoritaria aprovechable era enargita (Cu_3AsS_4) y en mucha menor proporción calcopirita (CuFeS_2). A su vez, la pirita (FeS_2) fue un material de relleno bastante abundante (Angelelli, 1984; Bodenbender, 1916; Brodtkorb y Schalamuk, 1999; Lannefors, 1926; Leguizamon Pondal, 1919).

De acuerdo a Rendtorff (2019), Leguizamon Pondal, 1919, describe de modo preciso el tipo de horno que fuera empleado para ejecutar cada paso del ciclo productivo en el establecimiento Santa Florentina (Chilecito): de reverbero–oxidación (tostación), de cuba–fusión y convertidor–obtención de cobre metálico (blíster). Esto posibilitaba oxidar los constituyentes reactivos de la mena y fundir los productos formados. De esta manera se lograba dos fases, una rica en silicatos denominada escoria (densidad = $\sim 3,5 \text{ g cm}^3$) y otra compuesta básicamente por una mezcla de sulfuros llamada mata o eje (densidad = $\sim 5,0 \text{ g cm}^3$) (Kuzmín y Samojotski, 1986).

Las menas pobres en cobre (Upulungos) eran tostadas directamente en la mina a cielo abierto, mientras que las de mayor riqueza (San Pedro) se trasladaban a Santa Florentina para cumplir con dicho tratamiento en un horno de reverbero (Leguizamon Pondal, 1914, 1919).

De acuerdo a Stabile, (2019), este desarrolla una serie de ecuaciones vinculada a el constituyente principal portador de cobre que fue la enargita (Cu_3AsS_4) y su oxidación, ejecutada en presencia de abundante cantidad de aire; este conducía a la formación de sulfuro cuproso Cu_2S (ecuación (1)) y en otros casos digenita Cu_9S_5 (ecuación (2)).

- $4 Cu_3AsS_4 (s) + 13 O_2 (g) \rightarrow 6 Cu_2S (l) + 10 SO_2 (g) + 2 As_2O_3/As_4O_6 (g)$ (Ec. 1)
- $12 Cu_3AsS_4 (s) + 37 O_2 (g) \rightarrow 4 Cu_9S_5 (l) + 28 SO_2 (g) + 6 As_2O_3/3 As_4O_6 (g)$ (Ec.2)

Por su parte, la pirita (FeS_2) era un mineral de relleno muy abundante que llegaba casi hasta duplicar la ley de enargita, luego en horno el bisulfuro de hierro se descompone en pirrotina FeS y azufre (S_2) (ecuación (3)).

- $2 FeS_2 (s) \rightarrow S_2 (g) + 2 FeS (l)$ (Ec.3)

El azufre condensaba en las partes frías del horno, pero a pesar de ello permanecía activo. Seguidamente, ambos derivados por pirólisis participaban en sendas oxidaciones (ecuaciones (4)-(5) y (6)).

- $2 FeS (l) + 3 O_2 (g) \rightarrow 2 SO_2 (g) + 2 FeO (s)$ (Ec.4)
- $S_2 (s) + 2 O_2 (g) \rightarrow 2 SO_2 (g)$ (Ec.5)
- $4 FeS (l) + 7 O_2 (g) \rightarrow 4 SO_2 (g) + 2 Fe_2O_3(s)$ (Ec.6)

A escala industrial las transformaciones químicas se efectuaban en un horno y con el agregado de los fundentes que resultaren más propicios para la composición de la carga, se obtenían dos fases líquidas inmiscibles. La más densa, llamada mata estaba conformada por una mezcla de sulfuros ($CuSm+FeS$) y trazas de metales preciosos puros, los cuales, una vez fundidos, decantaban por gravedad.

El diagrama de flujo se completaba con la etapa de afino. En cuanto a la fracción más liviana –escoria– contenía entre otros elementos silicio, calcio, magnesio, sodio, hierro y aluminio.

Otro antecedente a considerar es el trabajo de arqueometría de Rendtorff *et.al*, 2019; donde se trabajó en el área de escombrera de Santa Florentina, con el objetivo de dilucidar aspectos básicos y aplicados del proceso pirometalúrgico que fuera usado hace más de 100 años en la fundición Santa Florentina (Chilecito, provincia de La Rioja, Argentina) para extraer cobre a partir de minerales del yacimiento La Mejicana (Famatina).

Precedentemente se mencionó datos de relevamiento geoquímico expuesto en sendos trabajos del SEGEMAR, los cuales presentan datos de fondo del comportamiento geoquímico de la cuenca “El Durazno”. Donde la información geoquímica ha sido producida a partir de análisis multielemento de la fracción < malla 80 del sedimento de corriente (S.S.), en una selección de muestras de archivo y de muestras tomadas por el SEGEMAR. El Plan La Rioja de prospección geológica-minera y los últimos datos actualizados se desarrollan en relevamiento de 2004.

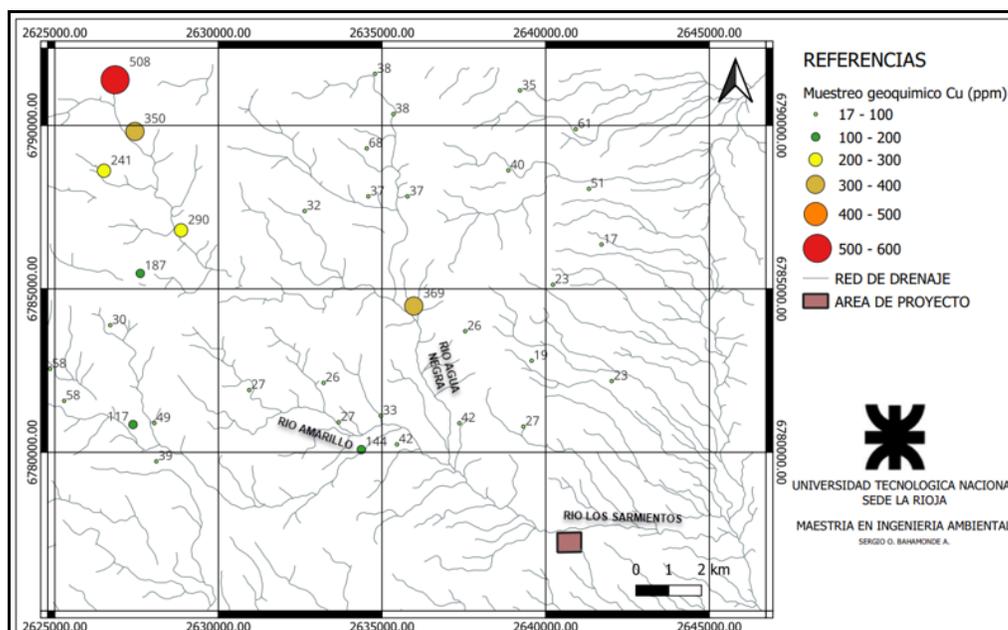
Dentro de este marco podemos mencionar que los S.S. fueron reanalizadas para un paquete de 48 elementos químicos aplicando técnicas de Activación neutrónica instrumental (AANI) y de Espectroscopia de emisión de Plasma inductivamente acoplado (E-ICP).

De las tablas de análisis y relevamiento mencionados destacan cuatro elementos pesados (Cu, As, Pb, Zn) que generan umbral o anomalía cerca del área de estudios y pueden interferir en los muestreos realizados y pueden controlar las áreas que presenten valores por encima de normativas ambientales y perjudicar en áreas antropogénicas cercanas al área de estudio.

Con los datos de tabla publicados por el SEGEMAR en la hoja Villa Unión 2969-IV, se realizaron mapas temáticos para cada elemento mencionado, donde se evidencia los mayores tenores o anomalías geoquímicas en el área superior de La Cuenca “El Durazno”, destacados en el mapa de calor. La respuesta geoquímica de valores de Cu, Pb, Zn y As, están delimitadas o restringidas al área central de la Sierra de Famatina, concordando con áreas de alteración reconocidas, producto de intrusiones ácidas a mesosílicas, del tipo pórfido, así como sistemas epitermales de media a alta sulfuración. Esto permite considerar que, el área de estudio no se ve afectado en forma directa por estos intrusivos (20 km de distancia), y donde las anomalías geoquímicas están fuera del rango de influencia del área de estudio, sin embargo, podemos tener dispersión geoquímica a través de la red de drenaje (Barrionuevo, 1978), pero esto no se evidencia en los datos de fondo evaluados.

Figura 8

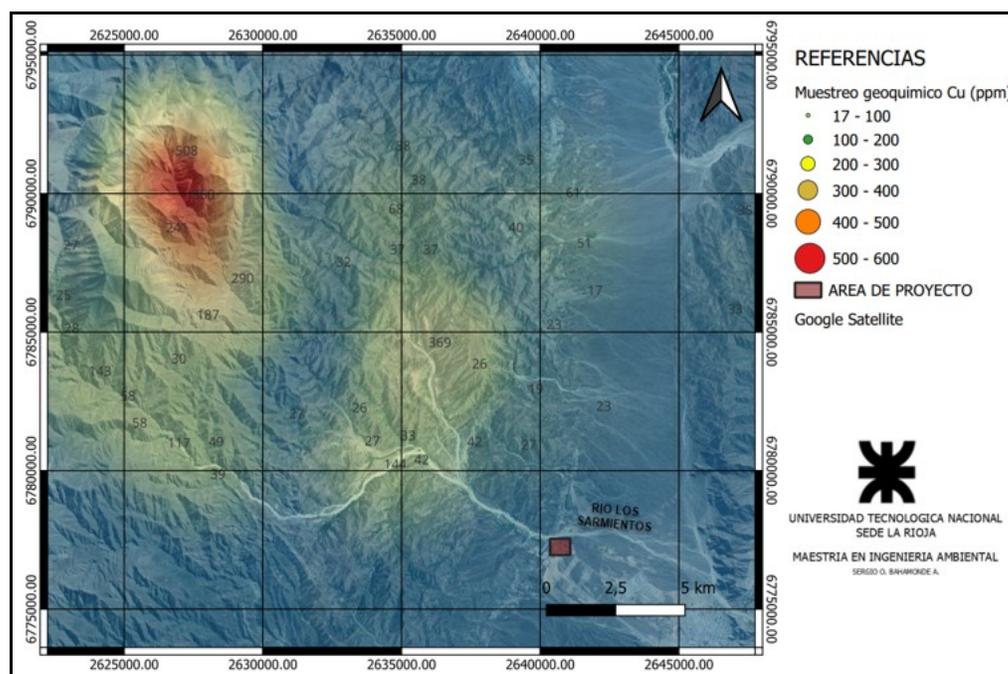
Mapa del muestreo geoquímico regional con anomalía de Cu



Nota. Adaptado de datos Segemar

Figura 9

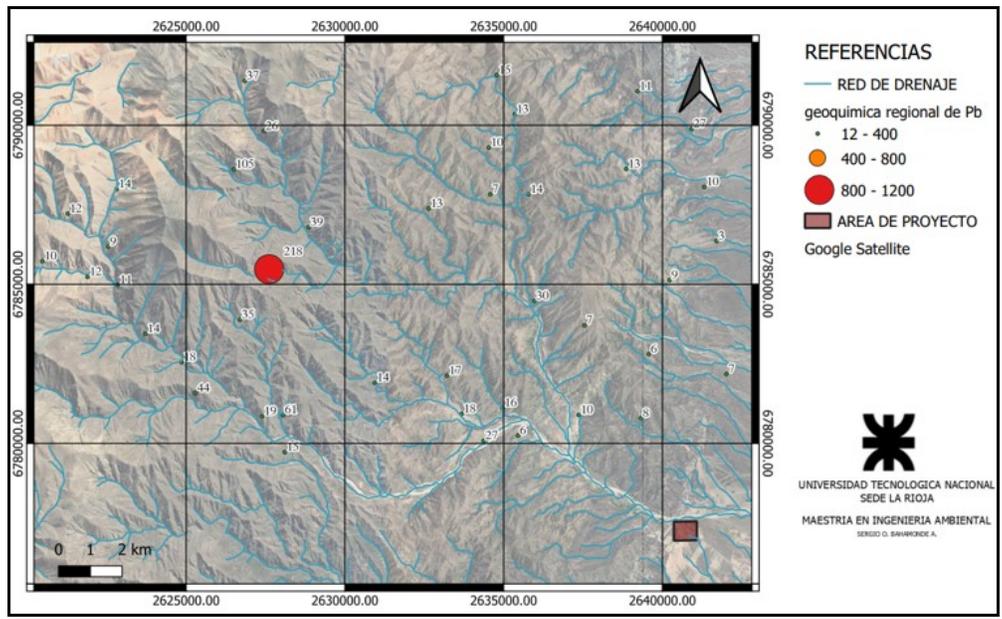
Mapa de calor de datos geoquímicos con anomalía de Cu.



Nota. Adaptado de datos Segemar

Figura 10

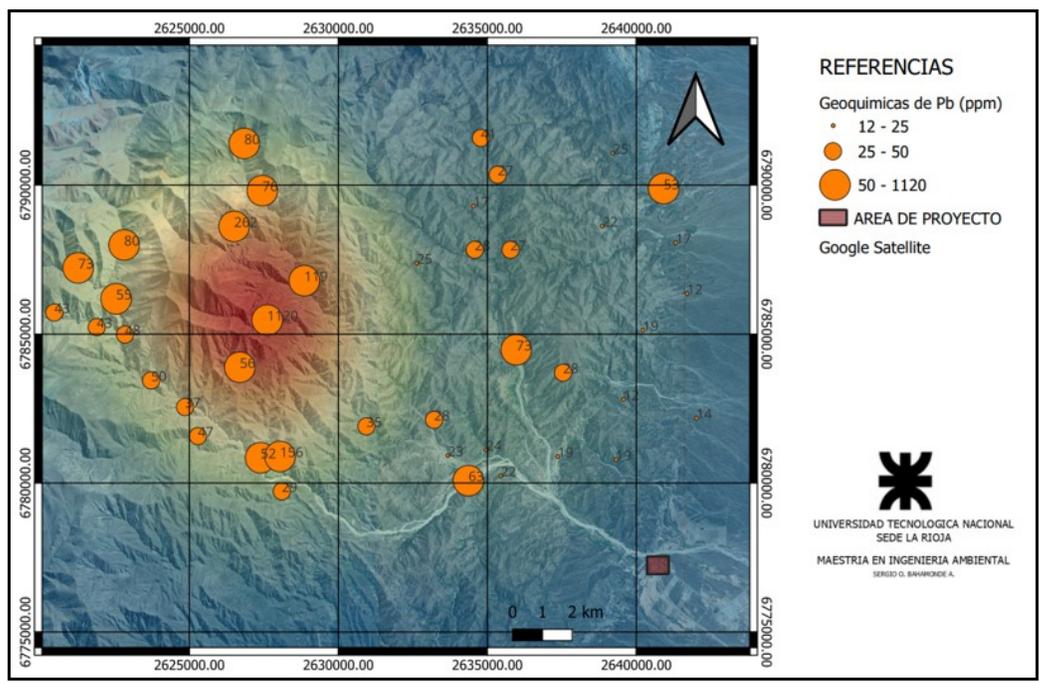
Mapa del muestreo geoquímico regional con anomalía de Pb (ppm).



Nota. Adaptado de datos Segemar

Figura 11

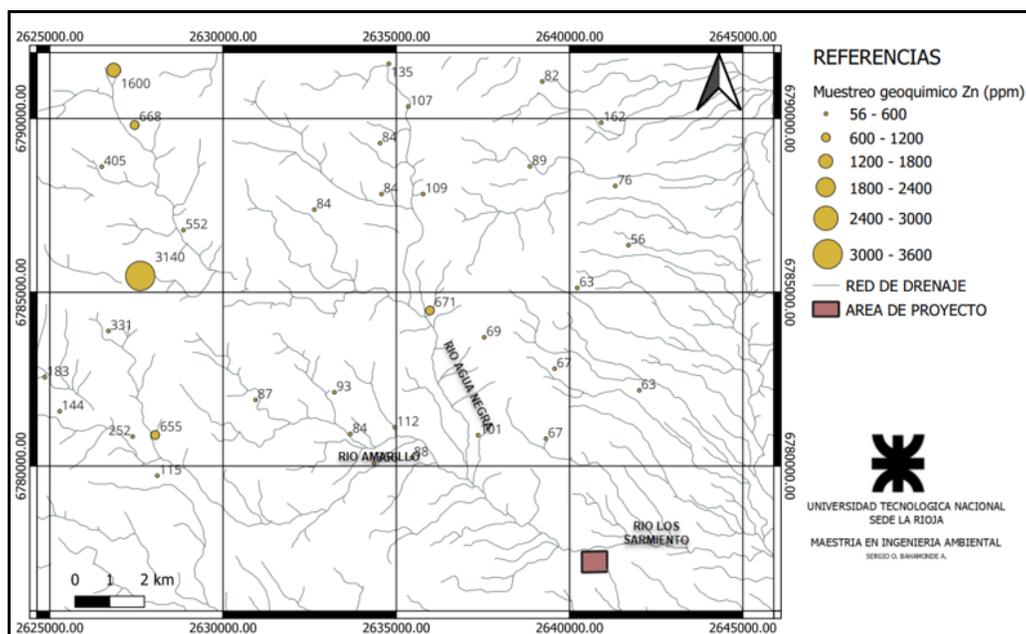
Mapa de calor de datos geoquímicos con anomalía de Pb.



Nota. Adaptado de datos Segemar

Figura 12

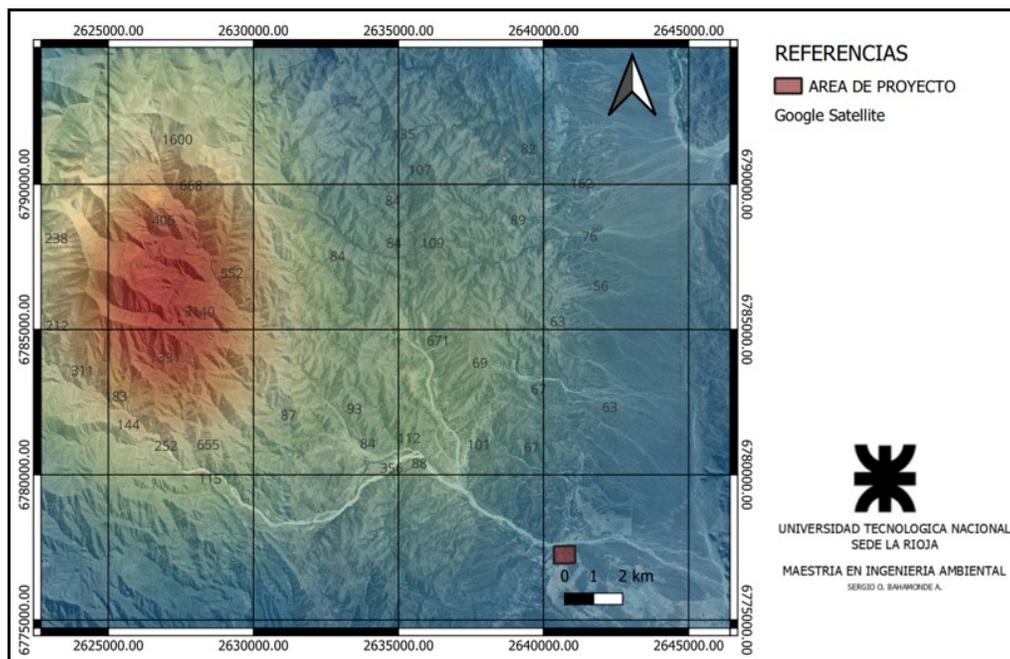
Mapa del muestreo geoquímico regional con anomalía de Zn.



Nota. Adaptado de datos Segemar

Figura 13

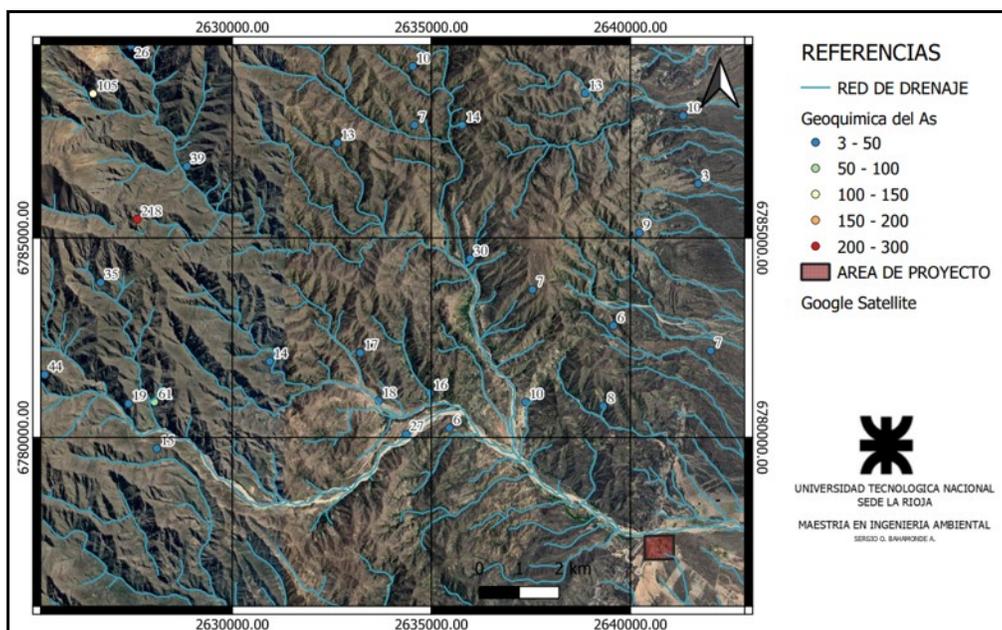
Mapa de calor de datos geoquímicos con anomalía de Zn (ppm).



Nota. Adaptado de datos Segemar

Figura 14

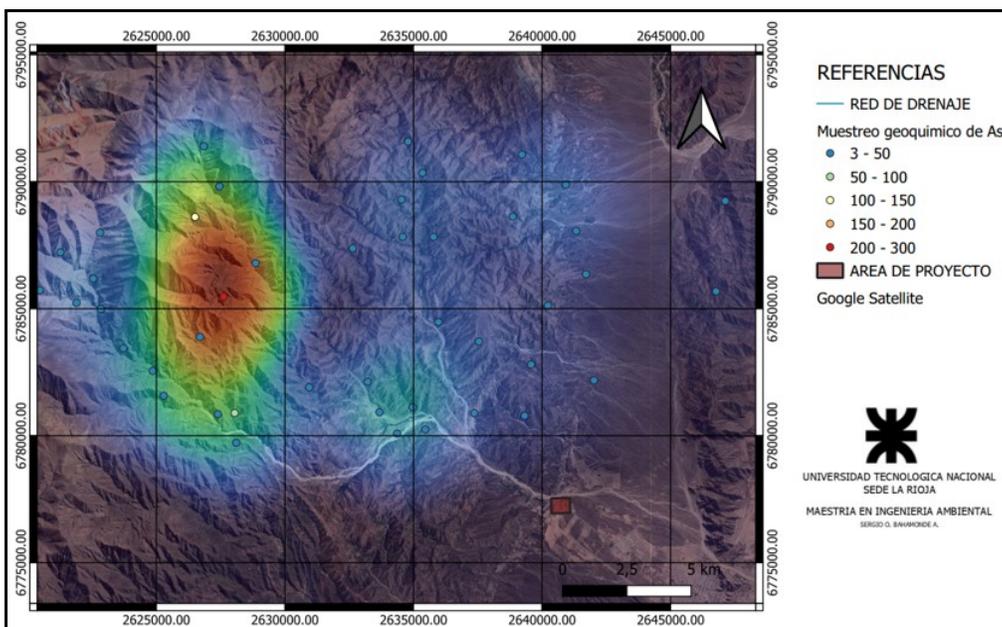
Mapa del muestreo geoquímico regional con anomalía de As (ppm).



Nota. Adaptado de datos Segemar

Figura 15

Mapa de calor de datos geoquímicos con anomalía de As.



Nota. Adaptado de datos Segemar

MARCO LEGAL

El Derecho Internacional Ambiental (DIA) es un derecho que involucra al mundo entero en la protección de un bien común: nuestro ambiente.

Sus reglas no han sido dictadas por una institución nacional ni por una autoridad internacional. Se trata más bien de un compendio de declaraciones, tratados y normas — vinculantes y voluntarias— que se han desarrollado a la par del conocimiento científico y la toma de conciencia del estado actual de nuestro mundo natural (Ortuzar Greene, 2020).

La historia del DIA se puede dividir en tres etapas, separadas por dos de las conferencias internacionales más relevantes celebradas hasta ahora: la Conferencia de Estocolmo (1972), la Cumbre de la Tierra de Río de Janeiro (1992); luego por último en 2016, con la firma del Acuerdo de París, donde se incluye el problema climático.

Producto de la primera Conferencia de la ONU sobre el Medio Ambiente Humano, la Declaración de Estocolmo (1972), fue el primer documento internacional en reconocer el derecho a un ambiente sano mediante 26 principios, muchos de los cuales han jugado un papel importante en el desarrollo posterior del DIA.

El Principio 21, por ejemplo, confirmó una de las piedras angulares del DIA: la responsabilidad de los Estados de garantizar que las actividades bajo su jurisdicción no causen daños al ambiente de otros Estados. La Declaración estableció además el Principio de Cooperación, crucial en el desarrollo ulterior del DIA al reconocer que los países debían unir esfuerzos para hacer frente a los desafíos globales de nuestro entorno común. También en Estocolmo, la Asamblea General de la ONU creó el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), órgano central a cargo de los asuntos ambientales en la actualidad.

Es importante destacar que hoy los cambios dinámicos y el involucramiento de la sociedad en la toma de decisiones, hace necesario actualizar en forma permanente las normas para adecuarlas a la realidad, logrado a estos efectos un adecuado acompañamiento a las necesidades de esa sociedad.

A continuación, se presenta y reconoce las normativas elementales nacionales y provinciales que amparan el correcto uso del suelo y su ambiente en general, mostrando las pautas necesarias para un correcto y adecuado utilización del medio.

Con 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. Las autoridades proveerán a la protección de este derecho, a la utilización racional de los recursos naturales, a la preservación del patrimonio natural y cultural y de la diversidad biológica, y a la información y educación ambientales. Corresponde a la Nación dictar las normas que contengan los presupuestos mínimos de protección, y a las provincias, las necesarias para complementarlas, sin que aquellas alteren las jurisdicciones locales.”*

Asimismo, en su art. 124° declara que *“...Corresponde a las provincias el dominio originario de los recursos naturales existentes en su territorio”*.

Conforme el mandato constitucional, la Ley Nacional N.º 25.675, Ley General del Ambiente, establece los presupuestos mínimos para el logro de una gestión sustentable y adecuada del ambiente, la preservación y protección de la diversidad biológica y la implementación del desarrollo sustentable. En dicha ley, 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 su artículo 6°, define que: *“Se entiende por presupuesto mínimo, establecido en el artículo 41° de la Constitución Nacional, a toda norma que concede una tutela ambiental uniforme o común para todo el territorio nacional, y tiene por objeto imponer condiciones necesarias para asegurar la protección ambiental. En su contenido, debe prever las condiciones necesarias para garantizar la dinámica de los sistemas ecológicos, mantener su capacidad de carga y, en general, asegurar la preservación ambiental y el desarrollo sustentable”*.

En el daño ambiental, están contempladas las responsabilidades de aquellos que lo produzcan, siendo objetivamente responsables de su remediación al estado anterior a la producción del daño. Si esto no fuera técnicamente factible, el responsable está obligado a la indemnización sustitutiva que determine la justicia ordinaria interviniente, debiendo depositar en el Fondo de Compensación Ambiental creado por la misma ley.

La Ley Nacional N.º 24.585 incorporada al Código de Minería en el Título XIII denominado “*De la protección ambiental para la actividad minera*” que establece las regulaciones a cumplir por quienes desarrollen esta actividad en el país. Conforme la organización federal del país, cada provincia, complementa y perfecciona con legislación específica la tutela del medio ambiente como bien jurídico protegido.

La Ley Nacional N.º 24.585, aprobada por el Consejo Federal de Minería (COFEMIN), establece y desarrolla presupuestos mínimos de la actividad minera, estableciendo Instrumentos de Gestión Ambiental. Dicha normativa, define el daño ambiental como “...*toda alteración antrópica que provoque perjuicio para el ambiente o a uno o más de sus componentes, generado por acción u omisión, excediendo los límites tolerables admitidos por la Declaración de Impacto Ambiental (DIA) que, constituyendo infracción, sea efectivamente verificado en el marco del debido proceso legal*”.

La Ley Nacional N.º 24.051 de Residuos Peligrosos regula la generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos generados o ubicados en lugares sometidos a jurisdicción nacional. Esta define residuo peligroso como “*todo residuo que pueda causar daño directa o indirectamente a seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o el ambiente en general*”. Quedan excluidos los residuos domiciliarios, los radioactivos y los derivados de las operaciones de buques.

A nivel nacional no se cuenta con un concepto de “Pasivo Ambiental” en el marco normativo, sin embargo, la Provincia de Buenos Aires es la única que cuenta con una Ley de Pasivos Ambientales (Ley Prov. N.º 14.343), 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. La misma se aplica a los Pasivos Ambientales y sitios contaminados que se encuentren en el ámbito de la Provincia de Buenos Aires. En su artículo 3º, establece que “...*se entenderá por Pasivo Ambiental al conjunto de los daños ambientales, en términos de contaminación del agua, del suelo, del aire, del deterioro de los recursos naturales y de los ecosistemas, producidos por cualquier tipo de actividad pública o privada, durante su funcionamiento ordinario o por hechos imprevistos a lo largo de su historia, que constituyan un riesgo permanente y/o potencial para la*

salud de la población, el ecosistema circundante y la propiedad, y que haya sido abandonado por el responsable”.

La Provincia de Córdoba, en el capítulo XVII de la Ley Prov. N°10.208 de Política Ambiental, hace referencia a los Pasivos Ambientales en el art. 89° que reza *“Se entiende por pasivo ambiental al conjunto de impactos ambientales negativos e irreversibles que impliquen el deterioro de los recursos naturales y de los ecosistemas, producidos por cualquier tipo de actividad pública o privada, durante su funcionamiento ordinario o por hechos imprevistos a lo largo de su historia, que constituyan un riesgo permanente o potencial para la salud humana, el ecosistema o la propiedad. A los efectos de la presente Ley el pasivo generado puede encontrarse indistintamente en el propio establecimiento o en terrenos adyacentes a él, públicos o privados”.*

Respecto al alcance de leyes provinciales de La Rioja, se mencionan que se establece una Ley General del Ambiente que incluye en su sección tercera normativa sobre la Atmósfera. En este marco se menciona además un código de agua y control de las perforaciones en construcción y existentes, así como leyes vinculadas a descargas de los efluentes líquidos industriales.

También es importante mencionar una política hídrica provincial; el cual incluye un plan hídrico provincial y un sistema de control, prevención y mitigación de la contaminación, donde se considera una evaluación de impacto ambiental de obras hídricas entre otros.

En la tabla 5, se presenta un resumen de la normativa ambiental nacional y en tabla 6, se presenta principales normativas ambientales de la provincia de La Rioja.

Tabla 5

Marco Normativo Minero Nacional

Normativa		Observación
Ley 25.675	Política Ambiental Nacional Ley General del Ambiente	Art. 1° La presente ley establece los presupuestos mínimos para el logro de una gestión sustentable y adecuada del ambiente, la preservación y protección de la diversidad biológica y la implementación del desarrollo sustentable.

Ley 24.196	Inversiones Mineras	Art. 1° Institúyase un Régimen de Inversiones para la Actividad Minera, que regirá con los alcances y limitaciones establecidas en la presente ley y las normas reglamentarias que en su consecuencia dicte el Poder Ejecutivo Nacional.
Ley 24.585	Protección Ambiental (Código de Minería)	La Ley N° 24.585 modifica el Artículo 282 del Código de Minería de la Nación adaptándolo al nuevo texto de la Constitución Nacional, especialmente a su Artículo 41, e incorpora al Código de Fondo el Título Complementario "De la Protección Ambiental para la Actividad Minera"
Ley 25.429	Modificatoria de la Ley de Inversiones Mineras	Modifícase la Ley N° 24.196. Régimen de inversiones al que podrán acogerse las personas físicas y jurídicas adheridas. Estabilidad fiscal. Inversiones de capital. Avalúo de las reservas de mineral económicamente explotable. Exención de gravámenes. Facultades de la autoridad de aplicación. Sanciones.
Decreto 1089/03	Reglamentario de la Ley 25.429	Modifícase el Reglamento de la Ley N° 24.196, aprobado por el Decreto N° 2686/93 y sus modificatorios. Estabilidad fiscal. Beneficios a la exploración.
Ley 24.224	Reordenamiento Minero	Reordenamiento Minero. Cartas Geológicas de la República Argentina. Institucionalización del Consejo Federal de Minería. Canon Minero. Disposiciones complementarias.
Ley 24.227	Comisión Bicameral de Minería	Art. 1° - Créase en el ámbito del Congreso de la Nación una comisión bicameral compuesta por cuatro (4) diputados y cuatro (4) senadores, integrantes de las comisiones de Minería de ambas Cámaras, que serán elegidos por sus propios cuerpos legislativos. El cometido de dicha comisión será la elaboración de propuestas que tiendan al desarrollo sostenido de la minería argentina, tomando como marco de referencia la participación de nuestro país en el Mercosur, y las crecientes posibilidades de intercambio comercial con las demás naciones latinoamericanas.
Ley 24.228	Acuerdo Federal Minero	Art. 1° - Ratifícase, en lo que es materia de competencia del Congreso Nacional el "Acuerdo Federal Minero", suscripto el 6 de mayo de 1993 entre el Poder Ejecutivo Nacional y los señores Gobernadores de las provincias, y que como Anexo I forma parte integrante de la presente.

Ley 24.402	Financiamiento para el pago del IVA	Art. 1°.- Institúyase un régimen de financiamiento, destinado al pago del impuesto al valor agregado que grave: Las operaciones de compra o importación definitiva de bienes de capital nuevos. Las inversiones realizadas en obras de infraestructura física para la actividad minera, de conformidad a las disposiciones de la presente ley.
Ley 27621	Educación ambiental integral EAI	Art. 1° Establecer el derecho a la educación ambiental integral como una política pública nacional conforme a lo dispuesto en el artículo 41 de la CN y de acuerdo con lo establecido en el artículo 8° de la Ley General del Ambiente, 25.675; el artículo 89 de la Ley de Educación Nacional, 26.206; y otras leyes vinculadas tales como Ley Régimen de Gestión Ambiental del Agua, 25.688; Ley de Gestión de Residuos Domiciliarios, 25.916; Ley de Bosques Nativos, 26.331; Ley de Glaciares, 26.639; Ley de Manejo del Fuego, 26.815; y los tratados y acuerdos internacionales en la materia.

Nota. Tomado y adaptado de auditoría general de la nación, dpto. de control de gestión ambiental (2016).

Tabla 6

Marco Normativo Ambiental de la provincia de La Rioja y de Chilecito

Normativa		Observación
Ley 8.355	(Ley General del Ambiente)	Art. 1. - Modificase el art. 3 inc. s) de la ley 7801, el que quedará redactado de la siguiente manera: Art. 3.- inc. s).- Actuar como autoridad de contralor y aplicación del cumplimiento de las disposiciones contenidas en la Secc. 2 (de la protección ambiental para la actividad minera), del Tít. 13 (arts. 246 a 268 del Código de Minería, y cumplir las demás funciones que señale la Constitución Provincial la presente ley y el decreto reglamentario.
Ley 8355/08	Modificación de la Ley 7801	Determinar el procedimiento de Evaluación de Impacto Ambiental. La actividad minera estará sujeta al proceso de Evaluación de Impacto Ambiental, por lo que el concesionario o permisionario, estará obligado a elaborar un informe de IA y evaluado por la Autoridad de Aplicación prevista en el art. 2de la presente ley.

Ley 4295/83	Código de Aguas.	Art.1 Objeto de regulación. Este Código y los reglamentos que en su consecuencia se dicten, regirán, en la provincia de La Rioja, el aprovechamiento de las aguas, la conservación, defensa contra sus efectos nocivos, el uso y defensa de los álveos, las obras hidráulicas, y las limitaciones al dominio en interés de su uso.
Ley 4741/86.	Descargas de los Efluentes Líquidos Industriales. Decreto reglamentario 773/93.	Art.5° La autoridad de aplicación, de conformidad con el decreto reglamentario, ejercerá el control y fiscalización de la descarga de los efluentes líquidos industriales, realizando inspecciones, muestreos, investigaciones en establecimientos e instalaciones industriales, pudiendo solicitar el auxilio de la fuerza pública de ser necesario.
Ley 8837/10	Control de las perforaciones en construcción y existentes.	Art.1° Autorízase a la Función Ejecutiva a través de la Secretaría del Agua a tomar las medidas que crea necesarias en lo que respecta al control de las perforaciones existentes, como así también a las que se construyan en un futuro en todo el ámbito de la provincia de La Rioja, con el fin de preservar las cuencas hídricas.
Ley 8871/10	Política Hídrica Provincial. Plan Hídrico Provincial. Sistema de Control, Prevención y Mitigación de la Contaminación. Evaluación de Impacto Ambiental de Obras Hídricas.	Art. 1° Objeto. La presente ley, de conformidad con el Artículo 65° de la Constitución Provincial, tiene por objeto establecer la Política Hídrica Provincial y fortalecer la gestión institucional del sector hídrico en el ámbito de la provincia de La Rioja, organizando y regulando los instrumentos para el gobierno, administración, manejo unificado e integral de las aguas superficiales y subterráneas, y todo lo referente al saneamiento, con la participación directa de los interesados y el fomento de aquellos emprendimientos y actividades calificadas como de interés social.
Decreto Ley 3974/80. Adhesión a la Ley Nacional 13273.	Defensa de la riqueza forestal.	Art 1° Declárense de interés público la defensa, mejoramiento y ampliación de los bosques. El ejercicio de los derechos sobre los bosques y tierras forestales de propiedad privada o pública, sus frutos y productos, queda sometido a las restricciones y limitaciones establecidas en la presente ley.

Ley 4677/85	Protección de fauna silvestre.	Art.1°. Se declara de interés público la fauna silvestre que temporalmente o permanentemente habite el territorio de la provincia, así como su protección, conservación, propagación, repoblación y aprovechamientos racional. Y establece el deber de todos los habitantes de la provincia de proteger como carga pública, la fauna silvestre, conforme a los reglamentos que, para su conservación y manejo, dicte la autoridad de aplicación.
Ley 7138/01	Sistema Provincial de Áreas Protegidas.	Conservar y promover lo más representativo y valioso del patrimonio natural de la Provincia, en forma compatible con las necesidades de las fuentes productivas agrícolas, ganaderas, mineras, emprendimientos industriales y requerimientos turísticos.
Ley 6215/96	Residuos de origen domiciliario, vial, comercial, industria, asimilables a Residuos Sólidos Urbanos.	Art. 2° - El Ministerio de Salud y Desarrollo Social como autoridad de aplicación, conjuntamente con los municipios de la provincia de La Rioja, dispondrán los residuos sólidos, que se generan en ámbito de su jurisdicción con métodos sanitarios adecuados, de tal forma que no afecten la salud humana, como tampoco el ambiente natural. Erradicando los basurales a cielo abierto y los micro basurales en terrenos baldíos, se impedirá el vuelco en cauces de riego, arroyos, ríos, embates o espejos de agua.
Ley 8735/10	Adhesión a la Ley Nacional 24051 de Generación, Manipulación, Transporte, Tratamiento y Disposición Final de Residuos Peligrosos.	Art.1° La generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos quedarán sujetos a las disposiciones de la presente ley, cuando se tratare de residuos generados o ubicados en lugares sometidos a jurisdicción nacional o, aunque ubicados en territorio de una provincia estuvieren destinados al transporte fuera de ella, o cuando, a criterio de la autoridad de aplicación, dichos residuos pudieren afectar a las personas o el ambiente más allá de la frontera de la provincia en que se hubiesen generado, o cuando las medidas higiénicas o de seguridad que a su respecto fuere conveniente disponer, tuvieren una repercusión económica sensible tal, que tornare aconsejable uniformarlas en todo el territorio de la Nación, a fin de garantizar la efectiva competencia de las empresas que debieran soportar la carga de dichas medidas.

Ley 9373	Programa de Reciclado de Residuos de Aparatos Electrónicos y Eléctricos.	Art. 2° La Secretaría de Ambiente tendrá a su cargo la ejecución y control del Programa de Reciclado, y coordinará con los Municipios y sus Delegaciones Ambientales para la ejecución del Programa de Recolección, Almacenamiento y posterior traslado, de acuerdo a los convenios que se realicen en lo estipulado en el Artículo 5° de la presente ley.
Ley 7508/03	Adhesión a la Ley Nacional 25670 de Presupuestos Mínimos de Protección Ambiental para la gestión de los PCBs.	Art. 4° El Poder Ejecutivo deberá adoptar las medidas necesarias para garantizar la prohibición de la producción, comercialización y del ingreso al país de PCBs, la eliminación de PCBs usados y la descontaminación o eliminación de los PCBs y aparatos que contengan PCBs dentro de los plazos estipulados en la presente, a fin de prevenir, evitar y reparar daños al ambiente y mejorar la calidad de vida de la población.
Ley 9170/11.	Ley de agroquímicos.	Art. 1° El objetivo de la presente Ley es regular todas las acciones relacionadas con agroquímicos, para prevenir la contaminación del ambiente, los riesgos de intoxicación y preservar la inocuidad de los alimentos a través de la regulación, la fiscalización, la educación y la implementación de las Buenas Prácticas Agrícolas y Buenas Prácticas de Manufactura.
Ley 6006/94	Generadores de Vapor. Decreto 1446, Registro Provincial de Generadores de Vapor.	Art.4 La Autoridad de Aplicación debe realizar inspecciones y someter a las pruebas correspondientes a las calderas, generadores y motores a vapor, aparatos, máquinas, depósitos y recipientes sometidos a presión a efectos de corroborar su normal funcionamiento y el estricto cumplimiento de las condiciones técnicas. Art.5 La Autoridad de Aplicación debe establecer las condiciones técnicas y de funcionamiento de las calderas, generadores y motores a vapor.
Ley 7801	Patrimonio ambiental	Art.1 Establece los criterios y normas básicas destinados a conservar y mejorar el patrimonio ambiental, proteger la dinámica ecológica, la salud humana, propiciar el uso sustentable de los recursos naturales, recuperar o regenerar los ambientes desertificados y/o contaminados, asegurando a las generaciones presentes y futuras la conservación de la calidad ambiental y la diversidad biológica, conforme lo establece el Artículo 66° de la Constitución Provincial.-

Ley 8072/2006	Estudios de impacto ambiental	En el art. 1° se habilita la creación de un Registro Unico de Consultores para la elaboración de Informes o Estudios de Impacto Ambiental en el ámbito de la Provincia de La Rioja; estableciendo requisitos y responsabilidades.
Ley 27592	Ley Yolanda	Artículo 1° para garantizar la formación integral en ambiente, con perspectiva de desarrollo sostenible y con especial énfasis en cambio climático para las personas que se desempeñen en la función pública.
Ley 6725/	Protección, conservación y uso racional de la flora nativa	Art.1° Declarando el interés público la protección, conservación y aprovechamiento racional e integral de las especies vegetales aromáticas, medicinales e industriales nativas de la Provincia de La Rioja.
Ordenanza 2347/2001	Ordenanza que adhiere a la Ley Nac.N°24051/91 Y Ley N° 6.214/96	El Municipio del Departamento Chilecito que reglamenta el Transporte, Tratamiento y Manipulación de Residuos Peligrosos.
Ordenanza 1507/94	Ordenanza municipal	Se establece como normativa precautoria en materia de evasión de ciertos residuos de alta peligrosidad, eliminados en establecimientos Medico-Asistenciales del Departamento Chilecito. Se fijan los métodos para el tratamiento de estos residuos, para el confinamiento en áreas Rurales e infracciones por incumplimiento de la norma.
Ordenanza N°223	Promulgada por Decreto municipal N° 227/84	El art. 1° establece que con el fin de preservar el ambiente salubre y las obras de urbanización prohíbase arrojar agua a la vía pública provenientes de deterioros en instalaciones sanitarias o conductos de agua corriente, lavados de patios, veredas, viviendas, locales comerciales e industriales en general y lavados de automóviles en la vía pública. Queda prohibido además la construcción de pozos y letrinas, las normas de recolección de residuos domiciliarios, la erradicación de cercas, corrales, criaderos, granjas, las normas de saneamiento ambiental para comercios e industrias, la instalación de circos, parques y campamentos de gitanos, normas sobre ruidos molestos e innecesarios, animales sueltos, sobre el uso de elementos peligrosos, el uso de baños públicos, normas y pautas sobre distintos transportes y su eficacia en el ambiente.

Ordenanza N° 1462	Acordes a la Ley Orgánica Municipal Transitoria	En el art.1° establece como norma del Municipio el mantenimiento de la flora autóctona y el incremento de la forestación en el departamento; promoviendo planes que considere adecuado a fin de impedir la erosión y degradación del suelo por forestación y la participación ciudadana en el cuidado y preservación.
Ordenanza N°2.313	Acordes al art. 126 de la Ley Orgánica Municipal Transitoria	En el art.1° crea la Administración Municipal de Agua Potable, entidad descentralizada y autárquica. La misma tiene como finalidad principal la prestación del servicio de Agua Potable para el Distrito Sañogasta, Departamento Chilecito. Comprende la realización de captación, conservación, conducción, almacenamiento, potabilización, transporte y distribución del vital elemento, de manera tal que se asegure una eficiente prestación a todos los usuarios de la mencionada localidad.
Ordenanza N° 899/2000	Acordes a la Ley Orgánica Municipal Transitoria	En el art.1 prohíbe arrojar residuos y basuras en la vía pública, terrenos baldíos, casas abandonadas, lechos de arroyos y/o ríos, espacios públicos, y/o banquetas de las rutas y caminos de acceso a la Ciudad de Chilecito y Distritos del Departamento; la eliminación de residuos sólidos industriales en las vías y espacios públicos, canales de riego, lechos de arroyos y ríos, terrenos baldíos sin el previo tratamiento que los convierta en inofensivos par el medio ambiente, la determinación por medio de la Secretaría de Servicios Públicos, un servicio especial para la recolección de residuos de Establecimientos Industriales, talleres mecánicos y comercios que así lo requieran, cobrándose una tasa especial.

UBICACIÓN DEL AREA DE ESTUDIO

El área de estudio se localiza a 74 km al noroeste de la ciudad capital de La Rioja, en el Dpto. Chilecito. La planta de concentración de metales se ubica a 7 km al noroeste de la ciudad de Chilecito, en el sector sur de la localidad de Sta. Florentina. Esta última se encuentra a orillas del Rio Los Sarmientos. El proyecto se enfoca en un sector anexo de la estación 2 del cable carril ubicado a 800 m de este, donde funcionaba el área de fundición de mineral y a 100 m de la localidad de Sta. Florentina (Fig. 16).

Figura 16

Ubicación del área en Santa Florentina

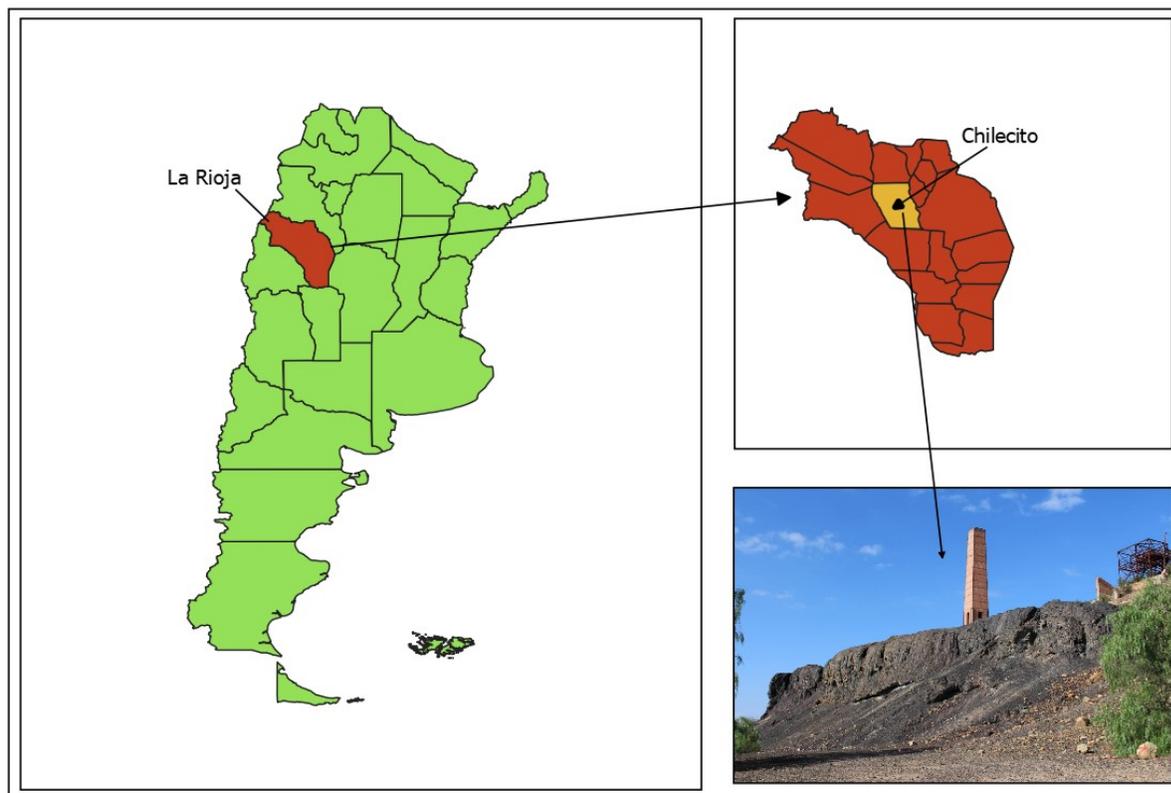


Figura 17

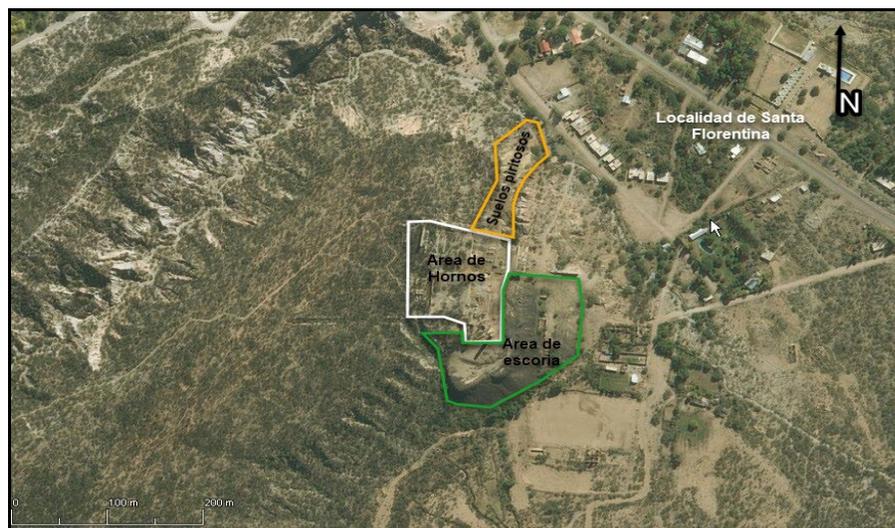
Ubicación del Proyecto en el Departamento Chilecito



Nota. Imagen de Cable Carril en línea naranja, y su recorrido desde Chilecito a las Sierra de Famatina (Imagen tomada de Google Earth).

Figura 18

Área de escorias y suelos piritosos.



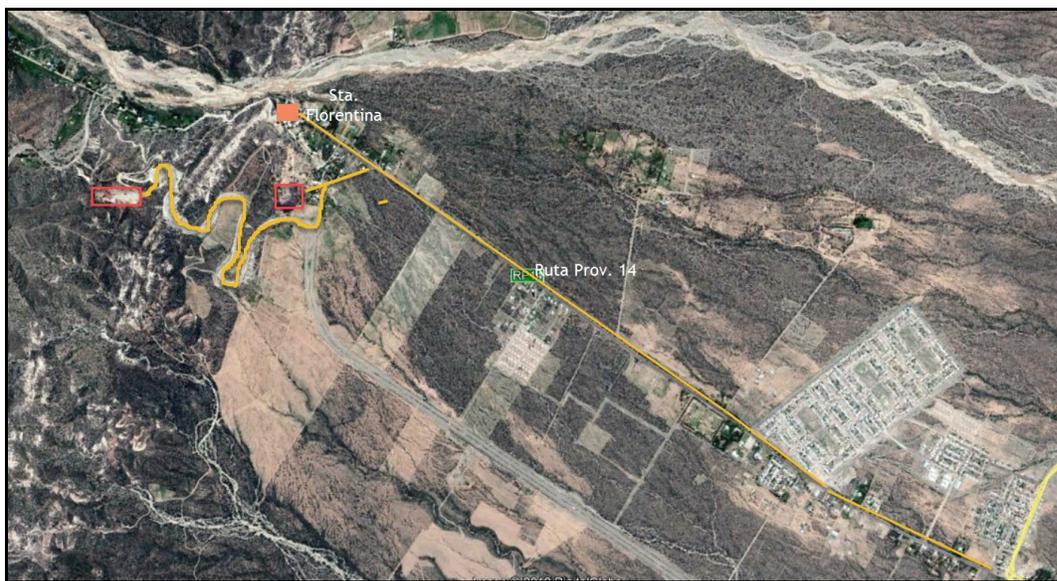
Nota. Visual de detalle del área de estudio, se destaca en polígono verde área de escorias y en color naranja suelos de escombreras piritosos. La estación 2 se encuentra a 600 m al SW de estas escorias (Imagen tomada de Google Earth).

Acceso

El acceso al área se puede realizar desde la ciudad de Chilecito, en la provincia de La Rioja, la que es atravesada de norte a sur por la ruta Nacional 40, luego se recorre 7 km al oeste, sobre Ruta provincial N°14, llegando a la localidad de Sta. Florentina, ubicada a 1500 m.s.n.m.

Figura 19

Acceso al área de estudio



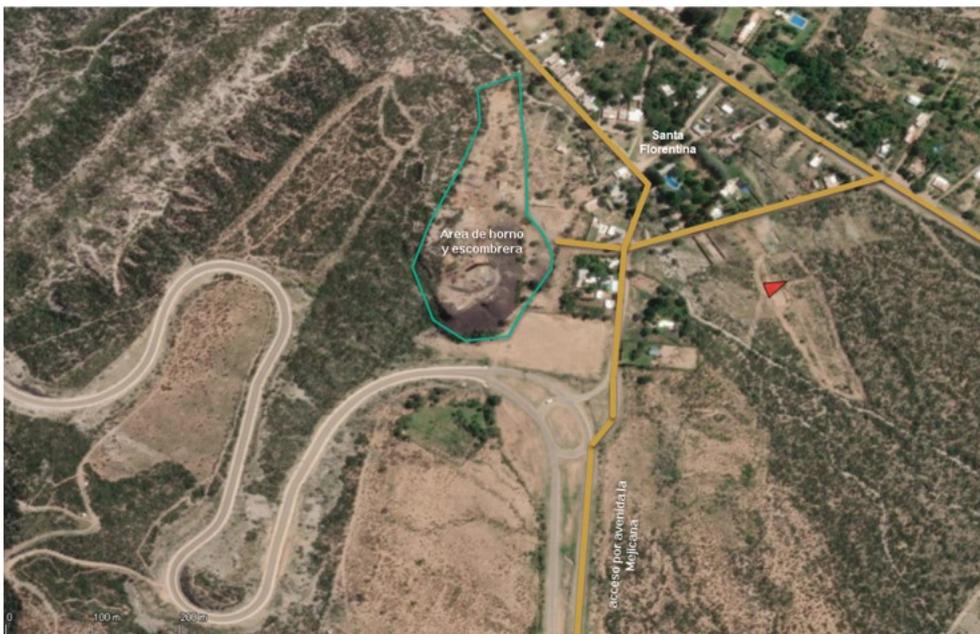
Nota. Visual de detalle de acceso al área de estudio. En línea naranja, la ruta asociada y en polígono rojos, las áreas vinculadas al cable carril (Imagen tomada de Google Earth).

Desde este punto se recorre por camino de tierra, 300 m al suroeste para acceder a lo que fue el horno de fundición. Lateralmente se encuentran las escombreras de escorias de fundición.

Así mismo, mediante otro camino, pavimentado, desde Sta. Florentina se puede recorrer 1.500 m ascendiendo al área de la estación dos, donde lateralmente se encuentran escombreras de mineral sin tratamiento (fig. 20).

Figura 20

Detalle del acceso al área de estudio



Nota. Detalle: la ruta asociada aparece en línea naranja y el área de horno y escombrera en polígono verde (Imagen tomada de Google Earth).

El área considerada en este estudio incluye el área de horno de fundición y escorias provenientes del tratamiento metalúrgico que se le realizaba a los materiales provenientes de la extracción de las minas de oro, plata y cobre del distrito minero Nevados de Famatina. Este establecimiento metalúrgico comienza a operar en noviembre de 1900 a instancias del empresario Jaime Cibils Buxareo dedicado a la fundición de minerales que compraba a varios mineros provenientes de la mina La Mejicana, luego en 1905 Cibils vende el establecimiento y las minas a un grupo de mineros ingleses que luego serían los concesionarios del cable carril. Conociéndose como La Famatina Development Corporation, Limited (FDCL), Bazan (2017).

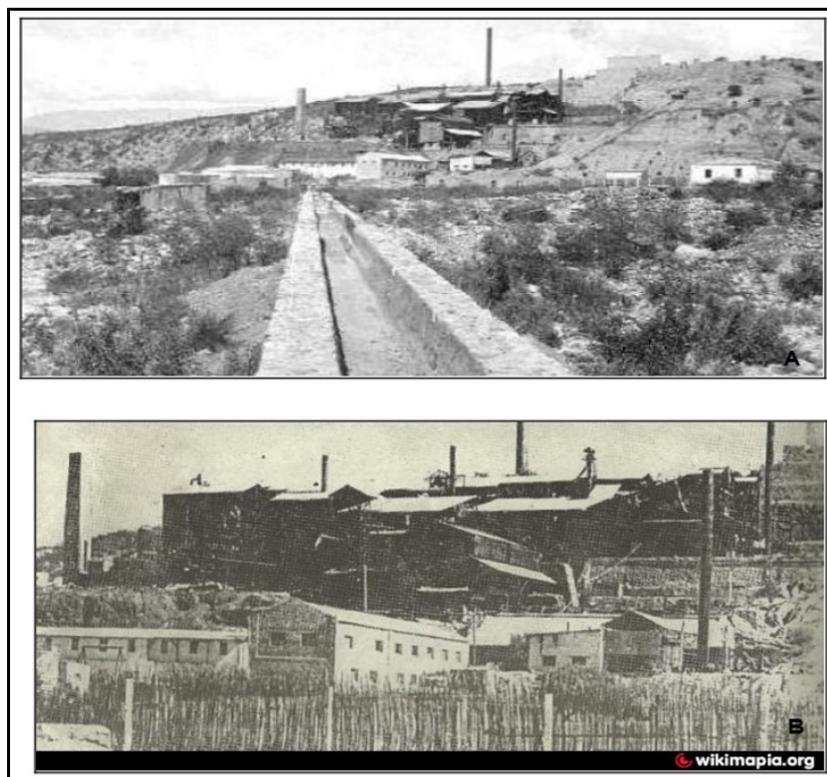
Si bien la nueva empresa FDCL construyó una moderna planta de fundición de minerales, las actividades de las compañías inglesas no lograron establecer éxito en sus labores, aun cuando disponían de 300.000 toneladas de mineral y con la ventaja de utilizar el cable carril, construido por el estado nacional, sin ningún costo de su parte.

Algunas de las causas que se mencionan son los defectos en los temas administrativos a los cuales se le sumaba el alto costo del carbón (coke), para la fundición. Para el caso del uso de

leña de la fundición Santa Florentina en el año 1913, era de siete tn diarias (Leguizamon, 1913), y donde además habría que incluir el uso de leña para los motores a vapor para el movimiento del cable carril en diferentes estaciones que tenían un consumo diario a 120 tn. También la falta adecuada de agua para refrigeración fue un limitante, ya que era corrosivas para las cañerías de conducción, lo cual era un alto coste de mantenimiento. El sobredimensionamiento de la fundición, los bajos tonelajes de extracción y de recuperación, así como costes transporte, logística, serían las causas principales del abandono de las instalaciones. El sitio, que en su momento era habitado por algunos puesteros, se había convertido prácticamente en una ciudad en la que trabajaban, día y noche, entre 700 y 1.000 operarios procesando minerales (Bazán, 2017). El transporte de personal era por turnos alojándose en las diferentes estaciones para el mantenimiento y funcionamiento del cable carril.

Figura 21

Imágenes de canalización del sistema de agua, conducción y vista a Santa Florentina



Nota. Tomado de wikimapia.org. Area de planta Santa Florentina en su época de apogeo.

Se debe mencionar que el área de estudio en su estado actual, está en estado de abandono, donde su infraestructura, como ser empedrados de sostenimientos o chimenea de fundición están derrumbadas parcialmente y/o con fracturas que seguramente de seguir en estas condiciones se

terminen cayendo por completo. Este deterioro de infraestructura muestra una falta de seguridad para cualquier transeunte al área, especialmente turista que visitan el sector.

No se observan medidas de mitigación para evitar accidentes, no hay remediación de las áreas dañadas, donde se debe considerar que este sector es patrimonio cultural protegido, junto con el cable Carril, y donde ambos son parte de un proceso minero integral.

Se sugiere una puesta en valor adecuada, mediante proyecto de remediación para que no continúe el deterioro de esta infraestructura, considerando sobre todo el uso de turismo geominero, que se prepone desde la provincia y el municipio, donde los turistas como personas aledañas al sector, la puedan visitar en forma segura y donde el patrimonio cultural tome el valor que se merece.

Figura 22

Vista general del acceso al area de la Antigua planta de fundición en Santa Florentina.



Figura 23

Imagen de las condiciones de la ex planta de fundición en Santa Florentina



ota. (A) visual de norte a sur, área de escombrera e infraestructuras; (B) Nivel aterrazado con remoción de escombros de pared; (C) Nivel aterrazado con visual al este, nótese caída de paredes; (D) detalle de remoción de paredes; (E) Visual al este en primer plano visual de material removido, en segundo plano chimenea; (F) Detalle de pared y materiales expuestos oxidándose.

Figura 24

Ex planta de fundición Sta. Florentina y alrededores.



Nota. (A) visual de noreste a sur desde área de planta hacia área residencial; (B) Visual de área residencial hacia área de planta al sur; (C) Nivel aterrazado con suelo lateral con remoción hacia área residencial; (D) detalle de remoción de suelos jarosíticos, en segundo plano área residencial.

Geología Regional

Dentro del marco geográfico donde se emplaza el trabajo, se hace hincapié en las relaciones geológicas vinculadas y los diferentes elementos (formaciones), que componen y definen esta área tectonoestratigráfico.

Marco Tectónico

La posición actual de Famatina entre los terrenos Precordillera y Sierras Pampeanas, junto con su estilo estructural dominado por la interacción del zócalo y la cubierta durante la deformación, permitirían definir a la región de estudio como una zona de solapamientos (Schmidt y Perry, 1988). Esta interpretación además considera el desarrollo de corrimientos de alto ángulo

basamento metamórfico de bajo grado de edad cámbrico-ordovícica y una secuencia particular de sedimentitas marinas y series volcánicas del Ordovícico Inferior; estas litologías fueron intruidas en el Ordovícico Superior por enormes masas de granitoides calcoalcalinos y más tarde por plutones devónico-carboníferos.

Posteriormente sobre estas unidades de basamento, se apoyan sedimentitas continentales depositadas durante el Paleozoico Superior y Cenozoico. Los bloques montañosos representados por las sierras de Famatina y Paimán son el resultado del levantamiento a lo largo de fallas inversas producto de la Orogenia Andina durante el Terciario Superior (Fig. 26 y 27).

CÁMBRICO MEDIO – CÁMBRICO SUPERIOR.

Formación Negro Peinado: Filitas verdinegras a verde oscuras satinadas, alternando con meta grauvacas y meta arcosas.

Formación Achavil: (Meta) areniscas a (meta) limo-areniscas grisverdosas, (meta) limo-arcilitas y pelitas a pizarras verde claras, con niveles de micro conglomerados líticos subordinados.

CÁMBRICO SUPERIOR-TREMADOCIANO.

Formación Volcancito: Esquistos arcillosos- negros- laminados y margas, limolitas y lutitas negras, calizas arenosas a areniscas calcáreas y escasos conglomerados intraclásticos intercalados.

ORDOVÍCICO INFERIOR - TREMADOCIANO SUPERIOR.

Formación Bordo Atravesado: Limo-arcilitas verdosas con escasas areniscas y limolitas silicificadas y niveles esporádicos de tobas silicificadas.

ORDOVÍCICO INFERIOR – TREMADOCIANO SUPERIOR, ARENIGIANO BASAL

Vulcanitas Cerro Tocino: Pórfidos riodacíticos y brechas volcánicas.

ORDOVICICO INFERIOR

Grupo Famatina

Formación Suri: Pelitas negras a gris azuladas, limolitas, fangolitas limo-arenosas con concreciones fosilíferas, areniscas laminadas con coquinas y niveles esporádicos de tobas e ignimbritas intercalados.

Formación Molles: Areniscas y limolitas, brechas y areniscas volcánicas y pelitas verdes fosilíferas, vulcanitas.

ORDOVÍCICO INFERIOR Y MEDIO

Complejo Rocas Igneas.

Complejo Magmático Ñuñorco: Granodioritas y monzogranitos.

Complejo Magmático Cerro Toro: Tonalitas, granodioritas, gabros y monzogranitos.

Complejo Magmático Paimán: Monzogranitos y granodioritas de granulometría gruesa y textura porfídica.

Grupo Cerro Morado: Complejo volcano sedimentario desarrollado en ambientes de arco volcánico subaéreo y subáqueo. Mientras que la unidad basal es fundamentalmente volcánica con alternancia de flujos ignimbríticos y coladas riolíticas; la unidad superior es predominantemente volcanosedimentaria y en ella están representados intervalos de sedimentación marina somera. Vulcanitas Portillo: Vulcanitas ácidas y series ignimbríticas moradas.

Formación La Escondida: Secuencia volcanoclásticas areno-conglomerádica; vaques y pelitas con fósiles; ignimbríticas, tobas.

Formación La Aguadita. Meta areniscas arcósicas gruesas a muy gruesas, meta areniscas subfeldespáticas, metalimolitas y metapelitas.

DEVÓNICO – CARBONÍFERO.

Diques:

A) Diques lamprófíricos y diques félsicos (pórfitos traquidacíticos y riolíticos).

B) Diques félsicos y mesosilícicos

Granitoides Cerro La Gloria: Sienogranito porfídico de grano medio a grueso.

Granitoides Loma Colorada: Monzogranito equigranular de grano medio.

CARBONÍFERO.

Grupo Paganzo.

Formación Agua Colorada (Paganzo I): Areniscas gruesas y sabulíticas de colores blancos y amarillentos, escasos conglomerados, pelitas y ritmitas.

CARBONÍFERO SUPERIOR (PENNSYLVANIANO).

Formación Las Pircas (Paganzo II): Conglomerados gruesos polimícticos con intercalaciones de carbón, areniscas finas y pelitas verde-grisáceas. Abundantes niveles con paleoflora.

PÉRMICO

Formación de La Cuesta (Paganzo III): Conglomerados, areniscas y pelitas rojizas, localmente intercaladas con horizontes de yesos.

Formación La Veteada (Paganzo IV): Silcretes, bancos de yeso y areniscas finas y pelitas de varios colores con algunos bancos dolomíticos y margosos de color amarillento.

TRIÁSICO.

Formación Vaquerano: Diques basálticos y diabasas.

NEÓGENO - MIOCENO INFERIOR

Formación del Crestón: Conglomerados volcanogénicos, pelitas, areniscas y evaporitas.

MIOCENO MEDIO – PLIOCENO INFERIOR

Grupo Angulos

Formación del Abra: Conglomerados muy gruesos con intercalaciones de areniscas de grano grueso, color pardo-rojizo, interestratificadas irregularmente.

Formación del Buey: Lutitas y areniscas pardo moradas, calizas bien estratificadas y niveles con abundante bioturbación y fósiles.

Formación Santo Domingo: Areniscas eólicas.

Formación El Durazno: Conglomerados y areniscas rosadas, tobas, areniscas tobáceas.

ROCAS IGNEAS DEL CENOZOICO

Complejo Volcánico El Mogote: Intrusivos y diques riodacíticos, dacíticos y andesítico.

PLIOCENO – PLEISTOCENO

Formación Santa Florentina: Conglomerados matriz soportados.

PLEISTOCENO

Depósitos morénicos: Conglomerados.

PLEISTOCENO – HOLOCENO

Depósitos pedemontanos. Nivel 1: Sedimentitas poco consolidadas: conglomerados, areniscas con intercalaciones lenticulares conglomerádicas y mantos de gravas.

Depósitos lacustres Corral Amarillo: Los depósitos lacustres finamente estratificados contienen potentes sucesiones rítmicas de ocre arcillosos, limolitas y areniscas en los sectores próximos a

la represa natural, con intercalaciones de paquetes arenosos que a manera de cuñas progradan entre los mantos amarillentos predominantemente finos.

Depósitos pedemontanos. Nivel 2: Conglomerados clasto soportados. sedimentos clásticos poco consolidados consistentes en paraconglomerados matriz soportados, constituidos por clastos subangulosos a subredondeados, mal clasificados, que con frecuencia incluyen bloques de gran tamaño

Depósitos pedemontanos. Nivel 3: Conglomerados clasto soportados. Presentan una estratificación primaria grosera en la que se intercalan lentes arenosos con gravilla fina, o bien por gravas, limos y arcillas formando canales.

HOLOCENO

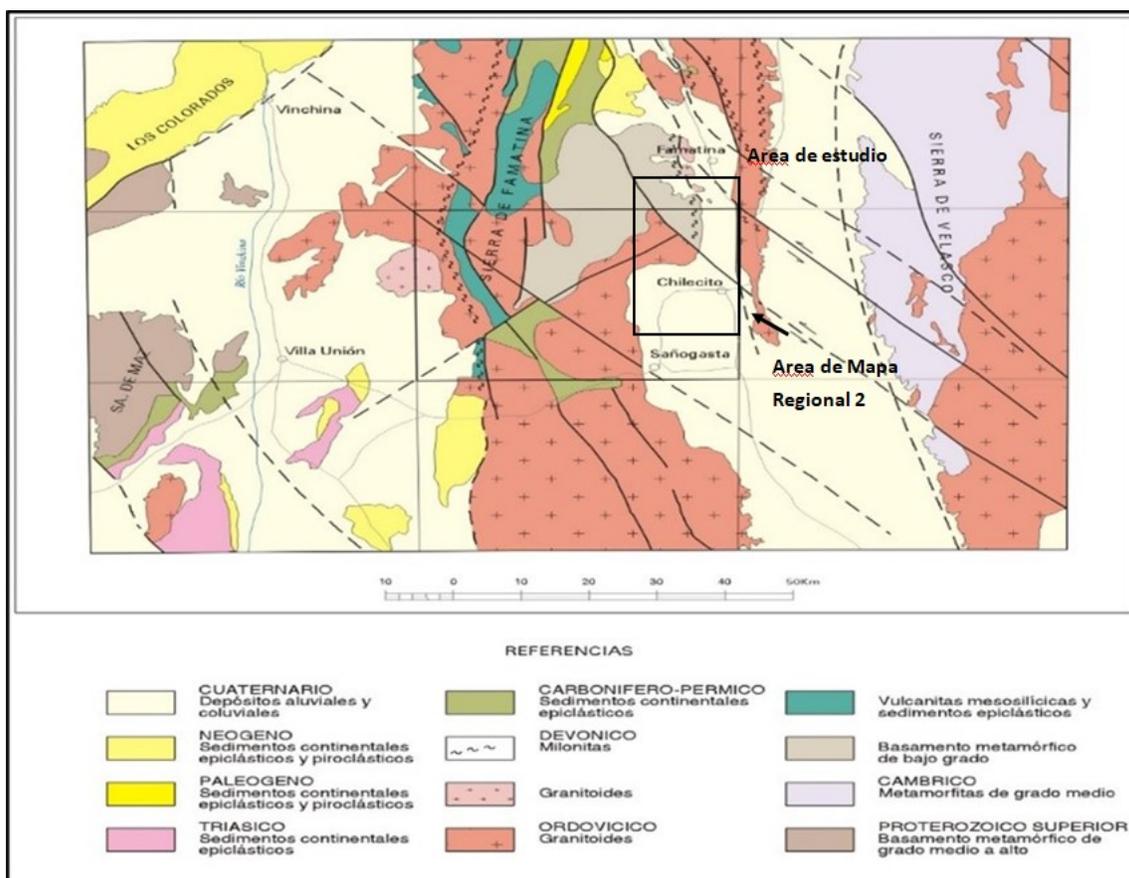
Depósitos loessoides: Mantos de limos arenosos, loessoides, fluvio eólicos.

Depósitos aluviales: Gravas y arenas.

Depósitos aluviales intramontanos: Materiales detríticos coluviales y aluviales. Los depósitos están constituidos por materiales detríticos coluviales y aluviales compuestos por arenas, gravas, bloques y material arcilloso.

Figura 26

Visual de mapa geología regional 1.



Nota. Tomado y modificado de hoja 2969-24, Sañogasta, Candiani *et.al.*, 2007.

Geología Local.

La geología local que enmarca al proyecto en su sector este, están básicamente compuesta por tres unidades bien definidas respecto al tipo de roca. Las Sierras de Paimán y la depresión de Chilecito al este del proyecto, el sector central - oeste del proyecto compuesto por material piroclásticos de la formación El Durazno, sobrelapado con material de glaciares del terciario – cuaternario (formación Santa Florentina), luego lateralmente más al oeste afloran rocas filitas ordovícicas y granitos del paleozoico medio.

Sierras de Paiman: Es una pequeña unidad positiva recostada sobre el sector oriental de la Sierra de Famatina, separada de esta por el valle angosto de Chilecito, dentro del proyecto, se presenta en el sector este del área con una dirección norte-.sur, estando constituida por rocas migmatíticas, pequeños afloramientos de granito y diques de aplita y pegmatitas. Las sierras

alcanzan altitud no superior a 2000 m extendiéndose hacia el sur, hasta la ciudad de Nonogasta. Esta se presenta bastante erosionada con cumbres recostadas al oeste que se hunde al sur, un suave paisaje con formas típicas de descamación. La asimetría de su perfil transversal muestra que constituye un bloque de montaña volcado al Este, observable al norte de Chilecito.

Depresión de Chilecito: Esta se encuentra limitada al este por las Sierras de Paiman y la oeste por las del Famatina y bordos de Guanchin, observándose un ancho máximo en el sector de Nonogasta con una amplitud de 10 Km. El material transportado a través de esta depresión está vinculado a elementos clásticos modernos provistos por el Famatina o producto del retrabajo dentro de la cuenca y de acuerdo a la competencia de las rocas que componen a este sector. Los rodados Terciarios y Cuaternarios integran las formaciones Los Manzanos y Chúcaras. Los depósitos Cuaternarios de la formación Manzanos son arrastrados al este, hasta el límite con las Sierras de Paiman. Sectores tales como, Rio Capayán en el límite departamental y Rio Sarmiento permiten el depósito aguas abajo de sedimentos, para llegar al bajo Santa Elena.

Formación El Durazno: Compuesto por conglomerados, areniscas y tobas, donde la secuencia sedimentaria, en su base, está compuesta por bancos de areniscas tobáceas, estratos de conglomerados y areniscas alternantes. Las capas conglomerádicas, lenticulares y estratocrecientes, alcanzan potencias de 5 m, con bancos tobáceos de 2 m de espesor intercalados. Los conglomerados tienen clastos de granulometría variable, entre 10 y 20 cm, constituidos por fragmentos de granitos, esquitos cuarcíferos, andesitas y pizarras, en una matriz arenoso-tobácea de color gris-blanquecino (Fauqué y Caminos, 2006).

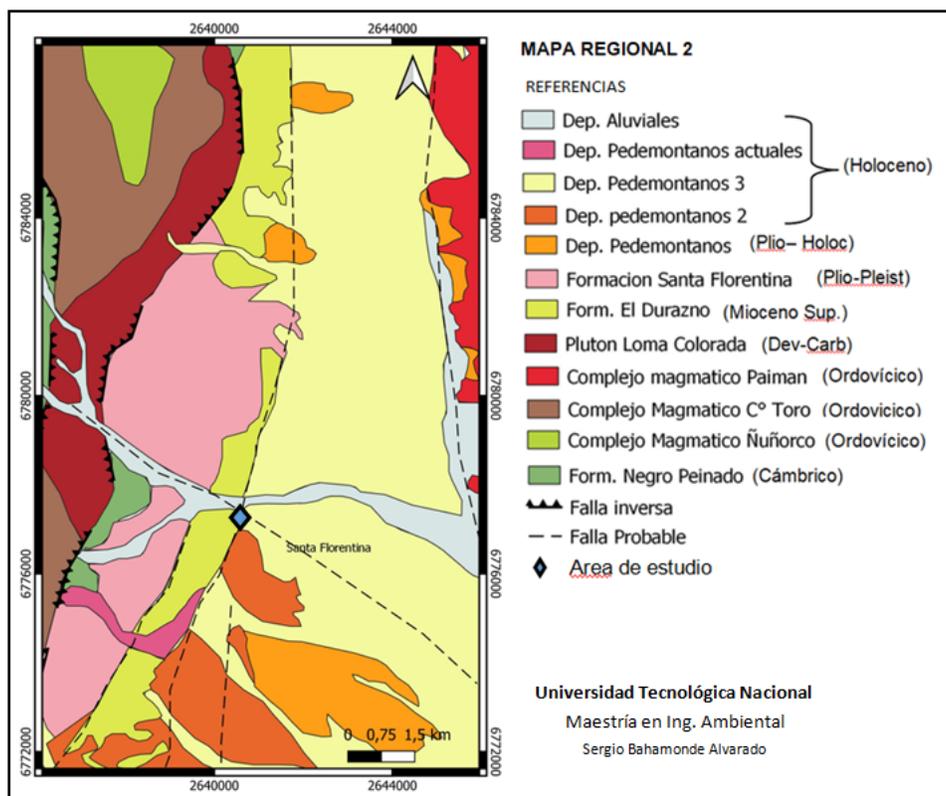
Las rocas de la unidad afloran en la vertiente oriental de la sierra de Famatina, en las inmediaciones de Las Higueritas, al oeste de la población de Chilecito. Los afloramientos están representados por una faja de aproximadamente 10 km de longitud y de ancho variable, entre algunos cientos de metros hasta 2,5 km con un máximo espesor de 1122 m (Dávila, Astini (2003)).

Tabbutt (1987, 1990) obtuvo edades de $6,9 \pm 1,2$ Ma y $4,0 \pm 0,8$ Ma en niveles tobáceos de la sección ignimbrítica media de la Formación El Durazno y una edad de $5,4 \pm 0,8$ Ma para el tope de la unidad. Losada Calderón *et al.*, (1994) realizaron dataciones radimétricas por el método $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$, que arrojaron una edad de $6,38 \pm 0,37$ Ma. Por ello, las tobas de esta unidad se vinculan con una actividad magmática equivalente a la que dio lugar a la Formación Mogote, en tiempos del Mioceno tardío-Plioceno temprano. Es importante destacar esta unidad ya que el

proyecto se encuadra dentro de este marco geológico como base, donde se sitúa el horno de fundición y materiales de estudio asociado.

Figura 27

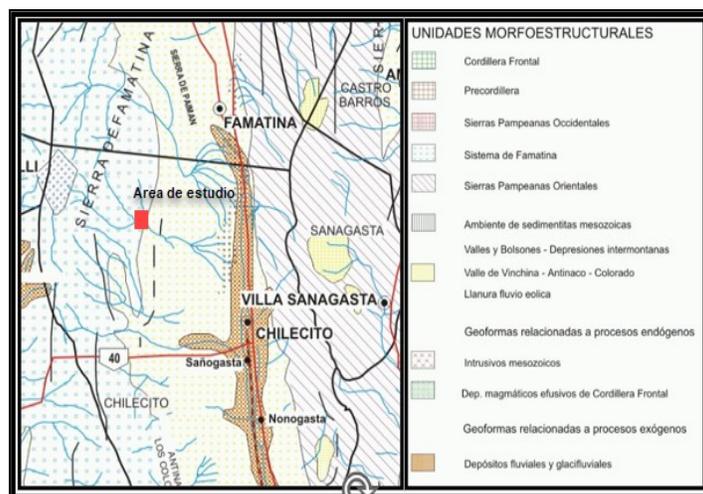
Mapa geológico regional 2



Nota. Adaptado de Candiani *et.al.*, 2007 (Segemar).

Geomorfología

Diferentes unidades morfoestructurales caracterizan el área, donde la morfodinámica es muy alta, constituyendo un medio inestable en el que predominan los procesos geomorfológicos como la erosión-acumulación y los procesos criogénicos (ver Fig. 28).

Figura 28*Unidades morfo-estructurales*

Nota. Tomado y adaptado de Cisneros, 1994.

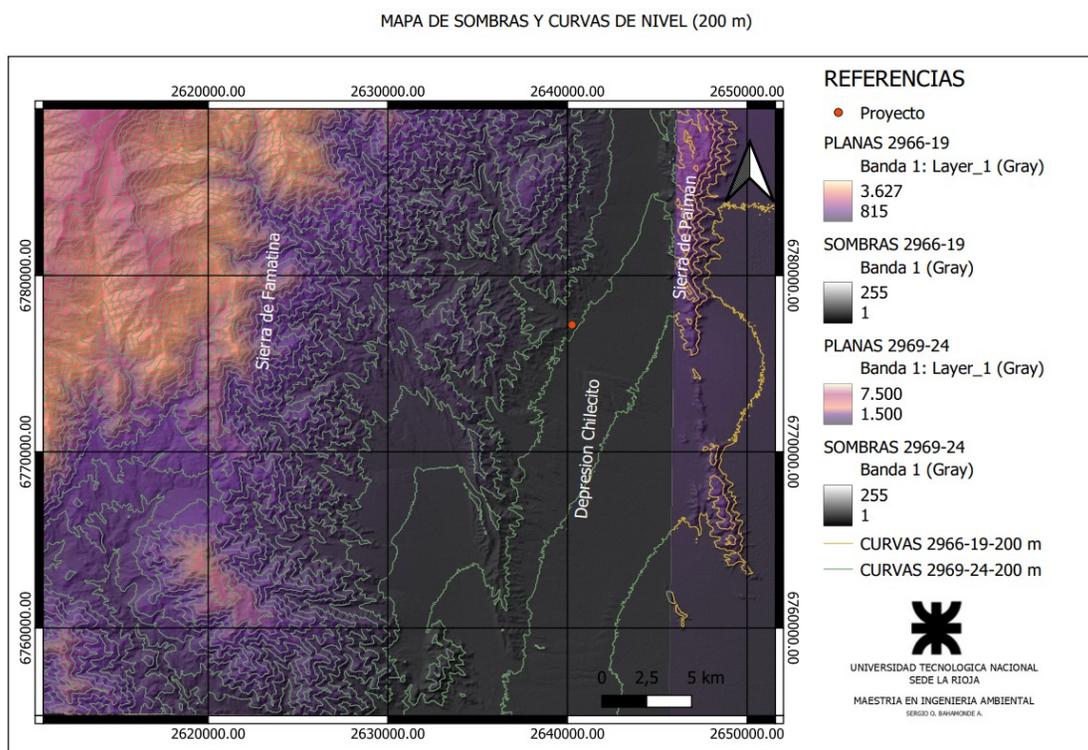
En el entorno del área del proyecto se distinguen tres cordones montañosos y dos áreas deprimidas, como resultado de fenómenos geológicos que actuaron a través de su historia, la dinámica geomorfológica que domina el entorno geográfico, generó diferentes paisajes como valles fluviales, bajadas, piedemonte y otros resumidos en Tabla 7.

Tabla 7

Relación existente entre geomorfología y material originario dentro de la región

GEOMORFOLOGÍA		MATERIAL ORIGINARIO
Valles fluviales	Planicies aluviales	Gravas y arenas recientes
	Terrazas	Gravas y arenas holocenas y recientes con o sin calcretes y arenas eólicas
Paisaje Glaciar	Morenas	Bloques, gravas, limos y arenas
Relieves poligénicos	Pedimentos	Gravas y arenas pleistocenas, holocenas y recientes y arenas eólicas
Bajadas	Abanicos aluviales	Gravas y arenas pleistocenas, holocenas y recientes y arenas eólicas
Cuencas endorreicas	Playas	Limos y arcillas salinas, arenas eólicas
Serrana	Roca y faldeos	Regolito, coluvio y afloramientos
Relieve criogénico y de altura		Regolito, bloques, coluvio y afloramientos
Campo dunas	Dunas	Arenas eólicas
Remoción en masa	Deslizamientos rotacionales	Regolito, bloques y coluvio

Nota. Adaptado de Pereyra, 2007.

Figura 29*Mapa de sombras y curvas de nivel*

Nota. Se observan los principales relieves que domina en la comarca.

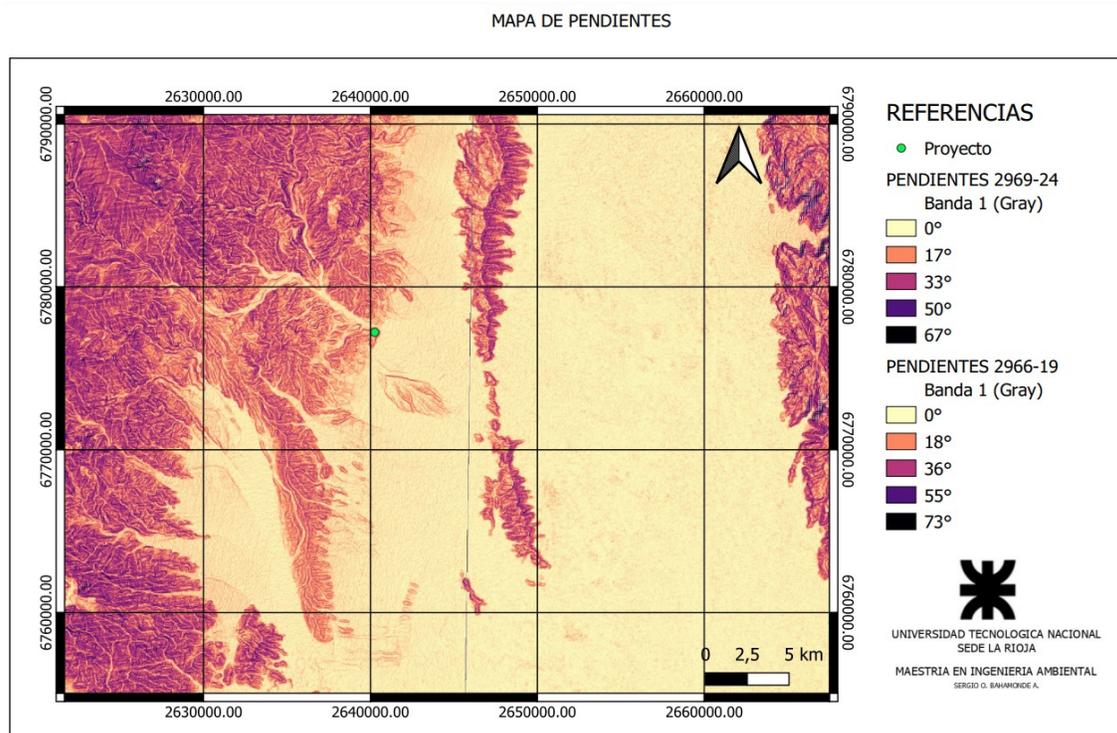
Se observan, como elementos positivos, un elevado cordón montañoso occidental: El Sistema del Famatina, un alto cordón oriental: La Sierra de Velasco, y un cordón intermedio: El Cordón Paimán-Chilecito (Fig. 28). Paralelamente se han desarrollado dos depresiones: depresión occidental (Famatina-Nonogasta) entre el bloque de Famatina y el de Paimán-Chilecito, y la depresión oriental entre éste y la Sierra de Velasco. En la depresión occidental se conservan restos del Glacis superior, depositado en el Cuaternario y disectado por la erosión actuante en tiempos recientes. Habiéndose desarrollado el Glacis principal tanto en la depresión occidental como en la oriental y algunos conos de deyección sobreimpuestos.

Las pendientes en la región denotan cambios bruscos en su inclinación, donde los cortes de relieves, disectados en algunos casos (valles fluviales) o salidas abruptas de material como ser abanicos aluviales, los cuales proviene de altas área fuente y recorren estrechos espacios de montaña termina ampliándose en el ara de piedemonte observándose este fenómeno. Las áreas de bolsones o depresión manifiestan pendiente laterales hasta 17°, para luego al ingresar a los

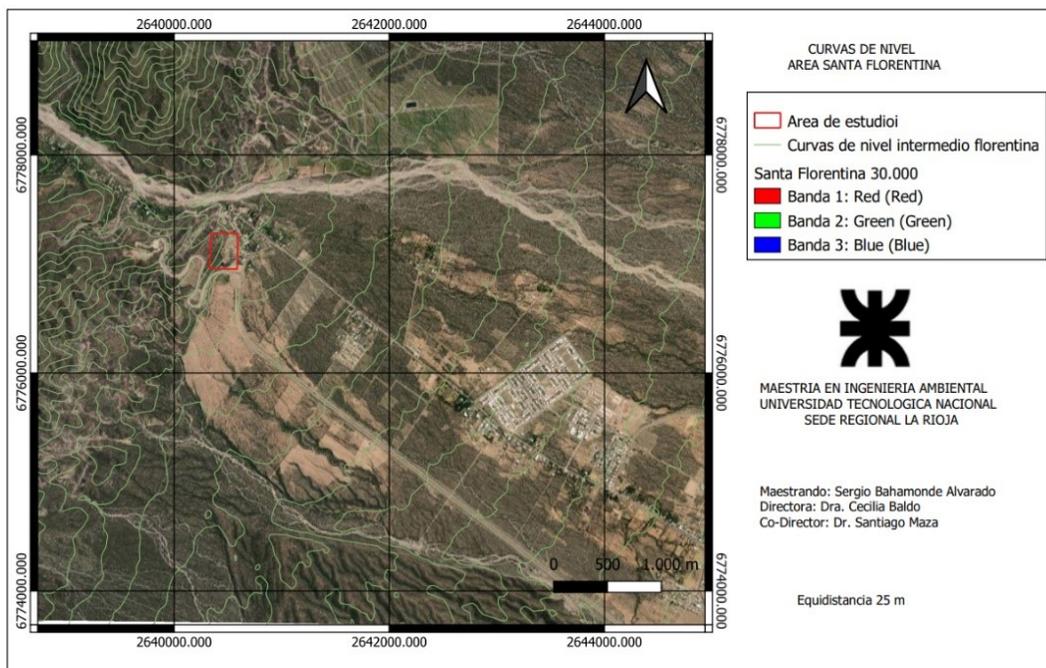
terrenos terciarios ubicados en el faldeo oriental de Famatina (área de estudio), denotan pendiente que pueden llegar hasta los 32° (fig. 30).

Figura 30

Mapa de pendientes



Nota. Tomado de DEM 100.000 de IGN, con resolución 30 m.

Figura 31*Curvas de nivel en el área Santa Florentina*

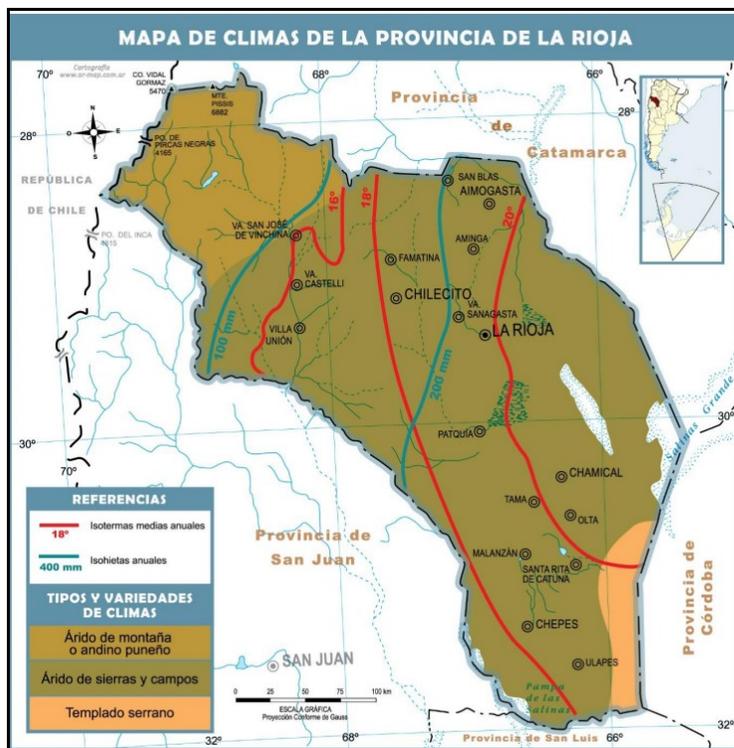
Nota. Imagen Google y DEM de IGN.

Climatología

En el area de estudio predomina un clima árido, cálido templado, con temperaturas elevadas en verano, superiores a los 40 grados e inviernos moderados, pocas heladas y déficit hídrico todo el año. Las lluvias y crecidas son principalmente en verano, entre los meses de enero y marzo, con precipitaciones promedios del orden de los 400 mm, anuales (fig. 32).

Vientos: frecuencia, intensidad, estacionalidad.

Los vientos más frecuentes provienen del sur, durante todo el año, con una frecuencia anual promedio de 458 en escala de 1000, de acuerdo a datos históricos. La velocidad media anual que alcanzan es de unos 8 km/h registrados para el mismo periodo. Durante los meses de noviembre, diciembre y junio, los vientos procedentes del noroeste alcanzan velocidades de ráfagas y pertenecen a los vientos Zonda y Sur.

Figura 32*Mapa de Clima de La Rioja*

Nota. Observación de isohietas e isotermas tomado de <https://www.gifex.com>, mapoteca argentina.

Precipitaciones, humedad relativa, presión atmosférica, temperaturas

La precipitación media anual registrada fue de 193,5 mm. Más del 80% del agua anual precipitada, cae en el periodo noviembre - marzo. Ocasionalmente suelen ocurrir precipitaciones de granizo entre octubre y marzo, con una frecuencia media anual de 1,4. Algo más frecuentes son las tormentas eléctricas, con una frecuencia media anual de 17,2 días.

La temperatura media anual es de 17,1 °C. Los meses más calurosos son enero y diciembre con una temperatura media de 24,7 °C y 24,4 °C respectivamente, mientras que los meses más fríos son junio y julio, con temperaturas medias mensuales del orden de los 8,5 °C. las temperaturas máximas y mínimas medias son 25,5 °C y 10,4 °C respectivamente.

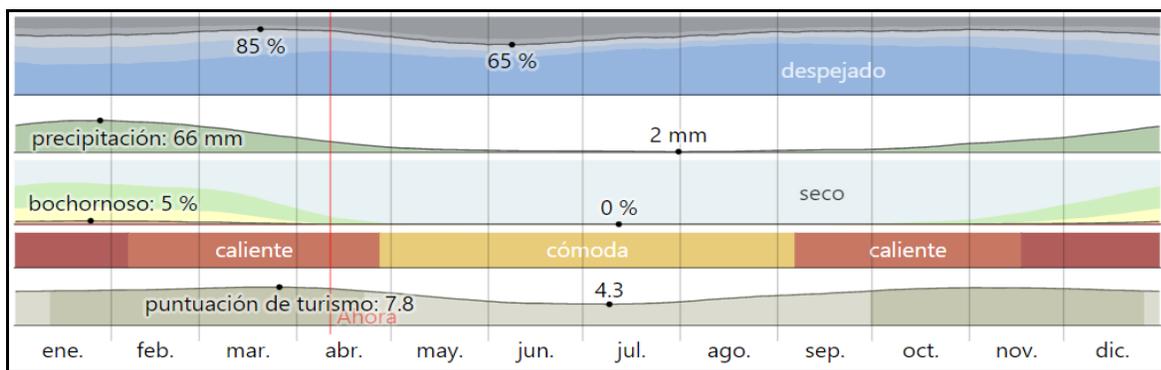
La humedad relativa media anual es de 55%. La media mensual máxima corresponde a los meses de abril, mayo y junio con 62% y la mínima a septiembre don 46,5%.

La nubosidad media en escala de 0 a 10 es de 3,7; los valores máximos se presentan en enero febrero y los mínimos en julio agosto. De acuerdo a una clasificación Koppen *Bwh*

corresponde a clima árido cálido, desértico cálido o sahariano; es un tipo de clima árido que posee una temperatura media anual superior a los 18°C y precipitaciones inferiores a 250-300 mm aproximadamente (fig. 33).

Figura 33

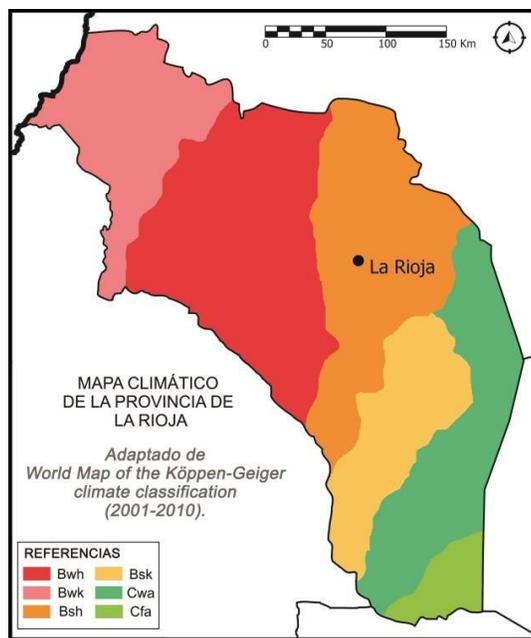
Comportamiento del clima anual de Chilecito



Nota. tomado y adaptado de <https://es.weatherspark.com>

Figura 34

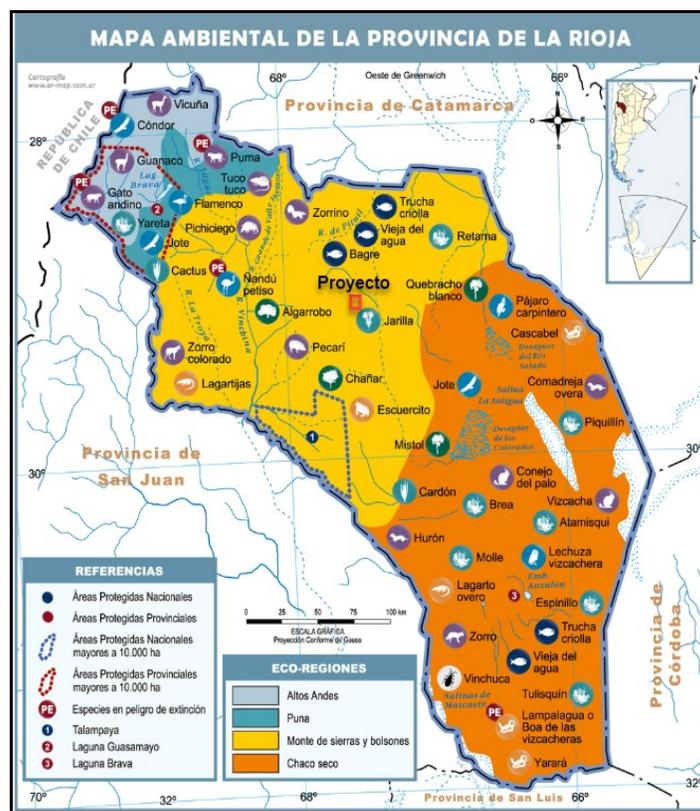
Mapa climático de la Provincia de La Rioja



Nota. Modificado de Köppen-Geiger. Tomado de <https://www.gifex.com>, mapoteca argentina

Figura 35

Mapa ambiental de La Rioja



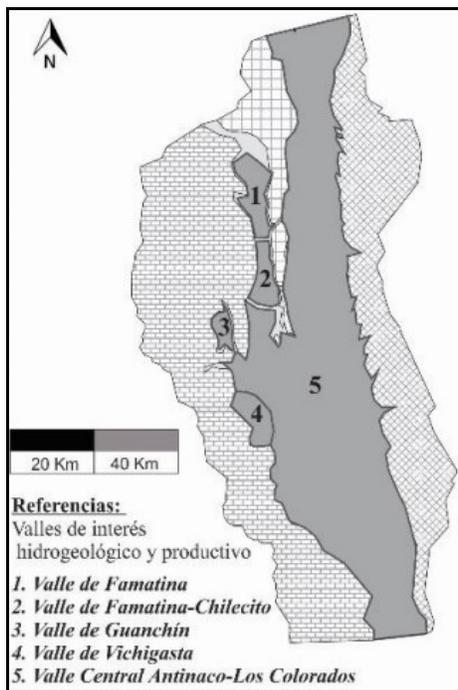
Nota. Áreas protegidas y ecorregiones vinculadas. Tomado de <https://www.gifex.com>, mapoteca argentina.

Hidrología e Hidrogeología

Recursos Hídricos Superficiales

La región de estudio, en la latitud de la ciudad de Chilecito se incorpora al imponente Valle Antinaco-Los Colorados de elongación norte-sur. En esa convergencia geográfica, las altitudes del valle oscilan entre 1.200 m.s.n.m. al norte y 800 m.s.n.m. al sur con un gradiente general del 0,7%.

La cuenca está limitada al norte por la localidad de Pituil, al sur con la localidad de Los Colorados, al este por las Sierra de Velasco y al oeste por las Sierra de Famatina, con una superficie que cubre 8.200 km² generándose valles interiores locales (fig. 36).

Figura 36*Mapa de valle Antinaco-Los Colorados*

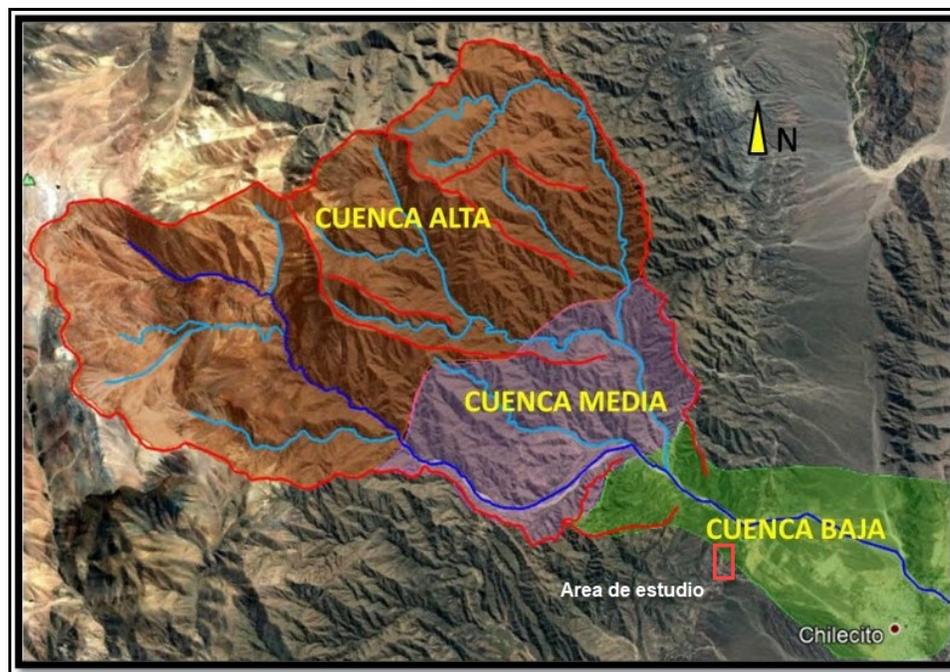
Nota. Tomado y adaptado de Miguel R. et al. 2017.

La depresión conformada lateralmente por las sierras de Famatina y del Velasco, se halla dividida por la cadena Paimán-Chilecito en dos subvalles; el occidental angosto y con prolongación hacia el sur hasta la localidad de Nonogasta. Este último, se subdivide en dos pequeños valles denominados Chilecito y Guanchín; el valle oriental, a su vez es amplio y llano se extiende hasta la vertiente occidental de la sierra de Velasco, siendo la prolongación sur del valle de Antinaco. Posteriormente, ambos valles se reúnen al sur de Nonogasta para conformar el campo de Vichigasta.

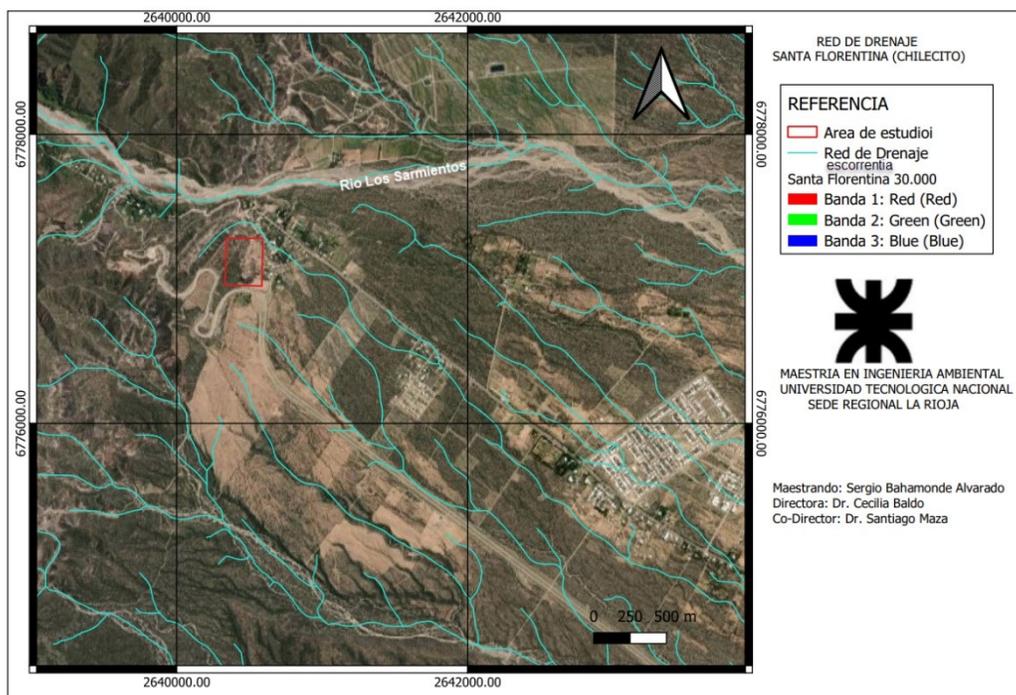
El área de estudio se encuentra vinculado geográficamente por el río Los Sarmiento, subcuenca El Durazno, que hace de drenaje alimentador de la depresión Chilecito, y tiene su carga en las alturas del nevado de Famatina (fig. 37). La subcuenca y río El Durazno se encuentra conformada a su vez por tres afluentes, Río El Oro, Agua Negra y el Río El Cajón, hasta la localidad de Santa Florentina, lateral al área de estudio (ver fig. 38). A partir de allí, ingresa al Valle Chilecito con el nombre de “Los Sarmiento” atravesando la ciudad de Chilecito, y alimentan el abanico aluvial de Anguinán al este de la sierra de Paimán, cuyo drenaje de acuerdo a aforos se estima en 15 Hm³/año (Jaular, 2021).

Figura 37

Vista del área de subcuenca El Durazno



Nota. Sector más dominante aguas arriba del área de estudio. Tomado y adaptado de Jaular, M.,2021.

Figura 38*Red de drenaje en Santa Florentina*

Nota. Aguas estivales y del Rio Los Sarmientos cercano al área de estudio. DEM del IGN.

Recursos Hídricos Subterráneos

Entre los sedimentos cuaternarios que cubren la cuenca Antinaco-Los Colorados, se tienen gravas y arenas depositadas en el pie occidental de la sierra de Velasco, que forma una faja de 3 a 5 km de ancho. Similar tamaño tiene los depósitos pedemontanos del pie oriental de la sierra de Paimán. Más extenso es el pie de monte de las sierras de Famatina, donde se encuentran los importantes abanicos aluviales de Capayán y de Los Sarmientos, cuyas extensiones son 150 y 80 km², respectivamente. En el centro del valle, a lo largo de su eje, se encuentran depósitos de llanura aluvial: arenas y algunas gravillas, con un importante aporte de arenas eólicas y, en el sur, arenas y limos, en parte loessoides.

La reserva de agua subterránea de esta cuenca ha sido estimada por Sosic (1971) en 22.700 hm³. Es probable que un 6 o 7% de este volumen corresponda a las reservas económicamente explotables, no estimadas por dicho autor. El sistema acuífero explotado en el valle se desarrolla en sedimentos cuaternarios con profundidades entre 100 a 500 m donde los niveles inferiores están conectados con los superiores con materiales altamente permeables conformando así un acuífero multicapa (Sosic, 1971).

La recarga del acuífero estimada en 130 a 140 Hm³/año proviene de las escasas precipitaciones en el valle y de los aportes de ríos y quebradas que insumen sus caudales al abandonar el sistema serrano en los conos aluviales. Otra importante fuente de recarga proviene de una compleja red de diaclasas existentes en las Sierras de Famatina y Velasco (permeabilidad secundaria). Como recarga artificial, se puede considerar los retornos de riego alcanzan las capas superiores del sistema acuífero (Sosic, 1971).

Los niveles de agua subterráneas se encuentran a profundidades que varían entre 60 y 130 m.b.b.p aproximadamente, habiéndose realizado numerosas perforaciones en la región. Los rendimientos específicos están en el orden de los 5 a 10 m³/h.

Edafología

El marco de tipo de suelo en la región está definido por Pereyra (2012), catalogándolo como *suelos líticos de los andes centrales* (Ver fig. 39). Los suelos de esta región son esencialmente líticos (pedregosos). La morfodinámica en esta unidad probablemente sea la más alta del país, lo cual sumado a la escasa cobertura vegetal ya sea por el clima o por la altura, determinan la presencia de suelos de bajo grado de desarrollo o directamente la ausencia de los mismos. Por lo tanto, el porcentaje de roca descubierta es muy alto y los suelos se hallan por lo común en las zonas más bajas y de menores pendientes.

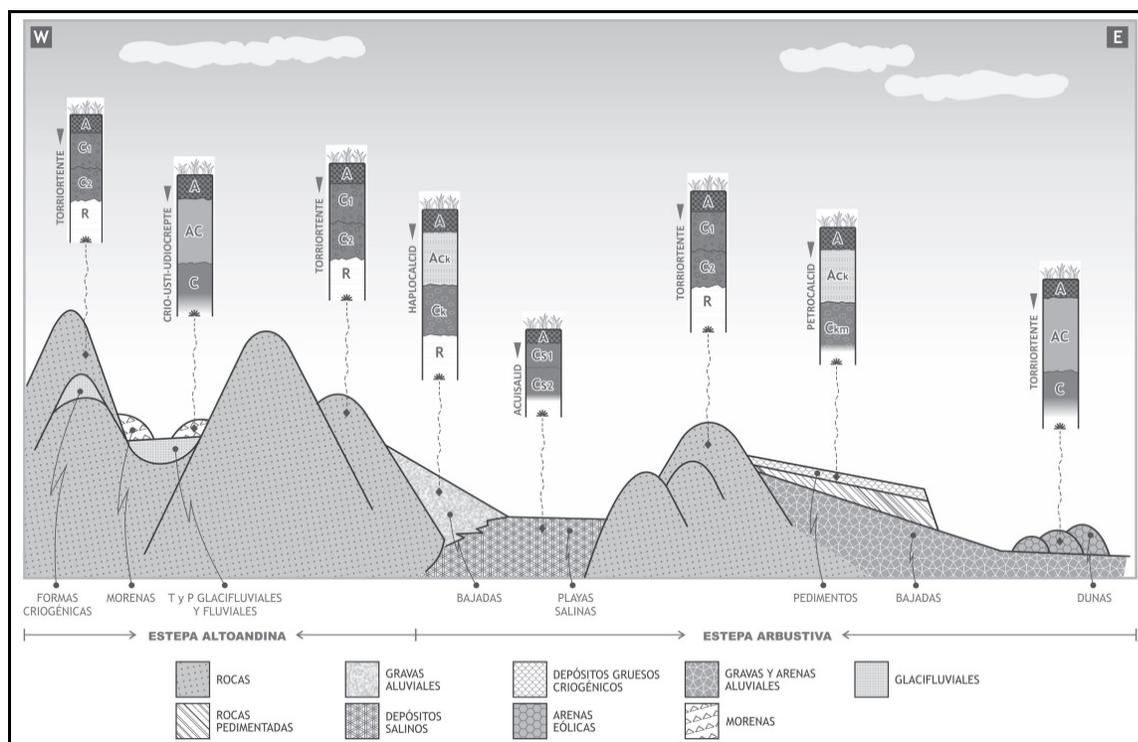
Los materiales originarios son sedimentos aluviocoluviales gruesos y depósitos fluviales y pedemontanos gruesos y arenosos. En los valles tectónicos y en zona deprimidas de las bajadas hay sedimentos finos, usualmente con altos contenidos de sales y sedimentos arenosos eólicos.

En la mayor parte de la unidad el relieve es abrupto, con altas pendientes, mientras que, en el piedemonte, las pendientes disminuyen sensiblemente, en especial en los grandes abanicos aluviales.

Los suelos existentes pertenecen principalmente a los Órdenes Entisoles y Aridisoles, mientras que los Molisoles e Inceptisoles ocupan sectores restringidos. En la región, en general, se verifica el predominio de los Entisoles; suelos pedregosos de escaso desarrollo y profundidad y bajo contenido de materia orgánica (Ortentes), éstos pueden ser Criortentes o Torriortentes según los regímenes de temperatura. En los sectores más altos y asociados a condiciones de congelamiento, al menos estacional de los suelos, es posible que aparezcan Gelisoles, o sea, suelos de escaso grado de desarrollo y congelados al menos durante parte del año.

Figura 39

Perfiles geomorfológicos y suelos del marco regional



Principales perfiles de suelo asociados. Tomado y adaptado de Pereyra, 2012.

En la zona inmediata a la Sierra de Paimán – Chilecito donde las condiciones de formación de suelos están regidas por la pendiente y los cursos de agua a veces torrentosos, predominan los suelos pedregosos, pedregosos arenosos y aún arenosos.

En general son suelos esqueléticos la presencia de agua para riego y la presencia del hombre han determinado que en áreas reducidas existan acumulaciones húmicas que permiten diversos cultivos y que en algunos casos son de considerable importancia. En el área de estudio los suelos son arenosos pedregosos, de color gris amarillento y reacción alcalina, donde lateralmente está compuesta por limo arenas mezcladas con tobas de la formación el Durazno.

Sismología

La Rioja está caracterizado como Zona Sísmica 2 de moderada peligrosidad y 3 (elevada), de acuerdo al Instituto de prevención sísmica (INPRES) (ver fig. 40).

en Caucete (San Juan); 26 de Enero de 1986 en el Gran Mendoza (Mendoza) (Fuente Segemar, 2008). Por último, en el año 2002 fue estremecida por un violento movimiento que, si bien no ocasionó daños de gravedad en la ciudad, perjudicó al Departamento Castro Barros, actualmente periódicamente se generan nuevos sismos, donde siempre se perciben de mayor intensidad son los ubicados en el valle de Bermejo -Guandacol.

De considerar los registros sísmicos de los últimos 30 años, se concluye que esta área presenta una continua actividad sísmica superficial con magnitudes entre 4 – 6 grados en la Escala Richter.

DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA

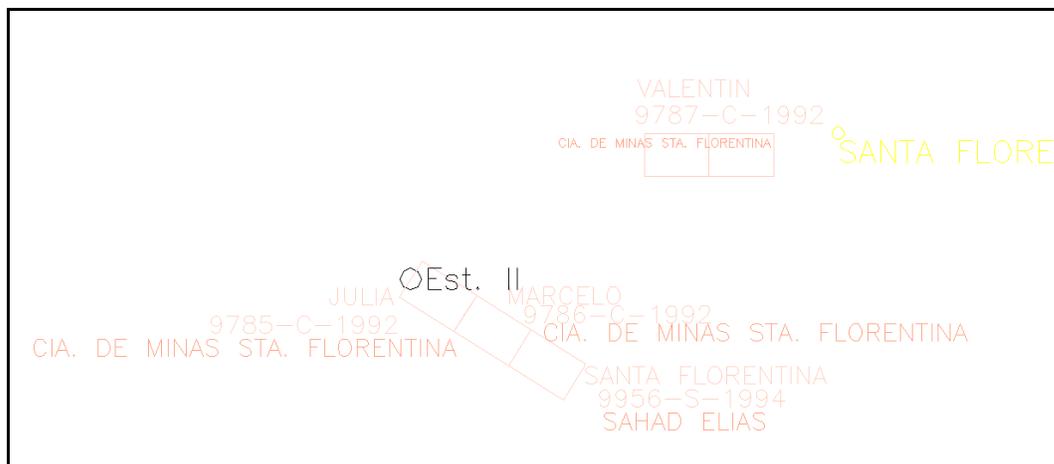
Para los trabajos sobre el área de estudio se utilizaron las cartas topográficas y geológicas Villa Unión 2969-IV y Hoja Famatina-Sañogasta 2969-18 y 2969-24; además imágenes satelitales (Landsat y Aster). Si bien la región cuenta con Hojas Geológicas actualizadas (Fauqué *et al.*, 2011), no existen mapas de detalle (1:10000 y 1:1000) que permitan reconocer depósitos de fundición y piritosos asociados a la explotación de la mina La Mejicana y del Oro, entre otras.

El muestreo de un sitio “potencialmente contaminado por sustancias inorgánicas” tiene como objetivo la obtención de información sobre la concentración de tales sustancias en el suelo, de manera que pueda establecerse una comparación con los niveles de referencia propuestos para la protección de la salud humana y los ecosistemas.

La importancia del muestreo radica en que la información obtenida en los análisis pueda determinar la presencia de sustancias contaminantes, con lo cual esta, debe ser significativa y fiable, de manera que la toma de decisiones sobre el sitio potencialmente contaminado sea adecuada a su particular problemática. La valoración de este significado está fundamentada por la presencia de antiguos pedimentos mineros en el área, que hasta la década de los 90 se mantenían vigente en la Dirección de Minería de La Rioja, donde potencialmente se pretendían explotar estos botaderos (ver fig. 41).

Figura 41

Imagen del catastro minero de la provincia de La Rioja



Nota. Pedimentos varios, mensurados en los años 90, hoy minas nulas.

Dentro de las características de cada área de estudio, deben considerarse los riesgos que existen para la salud humana y la protección de su ecosistema; luego el correcto análisis e interpretación, así como la confiabilidad de la información obtenida en un sitio potencialmente contaminado, está íntimamente relacionado con la adecuación del muestreo y las características geo ambientales específicas del área.

De hecho, dependiendo del muestreo, el valor estadístico obtenido para cada contaminante reflejará con mayor o menor precisión el valor real que existe en el sitio. Por lo tanto, la selección del procedimiento de muestreo es muy importante y depende en gran medida de si las decisiones tomadas en el área potencialmente contaminado son efectivas para abordar y resolver los problemas de su objeto o no.

Luego es importante destacar los siguientes aspectos a la hora de realizar el muestreo:

- La información del área a estudiar, comprendiendo los mapas de ubicación, planos de distribución de la infraestructura y construcciones realizadas en el sitio potencialmente afectado.
- La ubicación y el número de puntos de muestreo, la profundidad y el volumen de muestra a coleccionar.
- La estrategia y tipo de muestreo a realizar.
- Las técnicas, el equipo y los instrumentos a emplearse en el muestreo, que aseguren la homogeneidad y representatividad de las muestras.
- Los resultados del relevamiento técnico del sitio.
- El tipo y características de la preservación y conservación de las muestras a emplearse durante el transporte de las mismas al laboratorio.
- Las medidas de seguridad a seguir durante el muestreo y manejo de muestras deben ser suficientemente explicitadas para asegurar las condiciones óptimas para quienes toman la muestra y la calidad del muestreo.

Muestreo de Suelo

Fundamento y estrategia.

El diseño del muestreo consiste en proponer y aplicar en cada sitio el procedimiento más adecuado para obtener información apropiada sobre el contenido de sustancias contaminantes en el suelo.

Resulta importante destacar que el muestreo y análisis de muestras de suelo constituyen un proceso que se caracteriza por ser caro en términos económicos y además, costoso en el tiempo. Consecuentemente, los esfuerzos para acometer el muestreo han de adecuarse a las limitaciones que imponen tales condicionantes.

En definitiva, el planteamiento consistió en maximizar la obtención de información significativa y fiable del sitio potencialmente contaminado con el mínimo posible de esfuerzos humanos, económicos y temporales. Así pues, el planteamiento se dirigió a optimizar el muestreo en cada sitio potencialmente contaminado. Para ello, el conocimiento de la distribución espacial de los contaminantes, debe estar en función de las características ambientales existentes (p. ej., tipos de suelo) (Panigatti *et al*, 2018).

Dentro de este marco se recursos y tiempo se consideró que podría ser un muestreo complejo, ya que el material, como las escorias y suelo piritoso era amplio y sobre todo posiblemente heterogéneo y donde el marco geográfico (laderas, lluvias estivales) y antropogénico (turismo) de estos posibles focos de contaminación, no evidenciaran en muestras acotadas una correcta caracterización. Luego se definió la cantidad, tipo y modelo de recolección.

Debemos considerar que, de acuerdo a bibliografía del muestreo de suelos, existen diferentes tipos; en particular, donde podemos mencionar dos grupos:

- A) Procedimientos de muestreo horizontal basados en diseños aleatorios.
- B) Procedimientos de muestreo en profundidad.

Dentro del primer grupo (A), estos se subdividen en:

- ***Muestreo Aleatorio simple.***

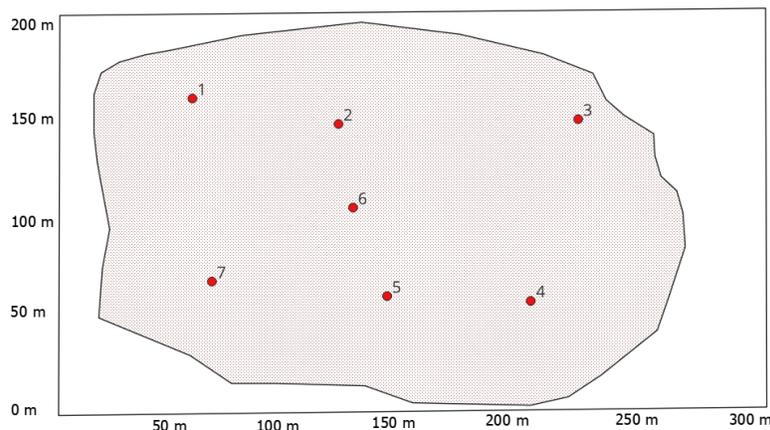
El muestreo aleatorio simple es útil, y debe ser aplicado, cuando la distribución espacial

de contaminantes en un sitio potencialmente contaminado presenta homogeneidad. se caracteriza porque cualquier punto de muestreo presenta la misma probabilidad de ser seleccionado que los restantes puntos de muestreo. Por tanto, si se aplicara este procedimiento en un sitio potencialmente contaminado para obtener n muestras, cualquier combinación de N muestras tendría la misma probabilidad de ser seleccionada (fig. 42).

El número de unidades de muestreo o localizaciones a definir en cada sitio está básicamente en función de su extensión superficial. Cada una de estas localizaciones o unidades de muestreo se le asocia un número, cuya selección está sometida a un listado de números aleatorios.

Figura 42

Muestreo aleatorio simple



Algunos autores (Gov. De Perú, 2014) indican que en zonas pequeñas (< 0.5 ha) puede ser suficiente que se tomen entre 4 y 7 muestras.

- ***Muestreo aleatorio estratificado.***

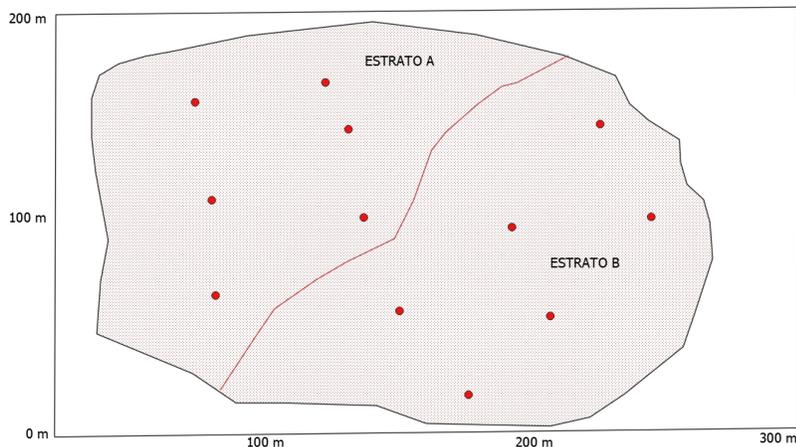
Este procedimiento debe aplicarse para el muestreo de sitios en los que la distribución espacial de contaminantes se conoce que no es homogénea (es heterogénea), debido a la variabilidad en los factores (p. ej. suelo, pendiente, vegetación, etc.) determinantes de la distribución de contaminantes.

La aplicación de este modelo consiste, en primer lugar, en la subdivisión del área de estudio en zonas homogéneas en cuanto a la distribución espacial de sustancias contaminantes, y en segundo lugar, en la realización de un muestreo aleatorio simple en cada una de tales zonas (ver fig. 43).

El número de muestras a tomar en cada uno de los estratos, que estará en función de la precisión requerida en el error de muestreo, puede establecerse estadísticamente. En algunos casos, el número total de muestras a tomar en la zona se divide proporcionalmente en función de la extensión de cada estrato.

Figura 43

Imagen del muestreo estratificado



Nota. En este caso como si fuesen dos unidades.

En general, cuando se demuestra la necesidad de definir estratos en un sitio potencialmente contaminado, cada estrato (en realidad son como fajas internas), debería ser estudiado como si realmente fuera un sitio o zona posiblemente afectada distinta de otras zonas.

Existe una serie de consideraciones del procedimiento para el muestreo, tales como: los estratos no se superpongan, la suma de los tamaños de los estratos sea igual al área total del estudio, no se excluyan intencionadamente estratos, la localización de las muestras aleatorias dentro de cada estrato se lleve a cabo tal como se especificó para el muestreo aleatorio simple.

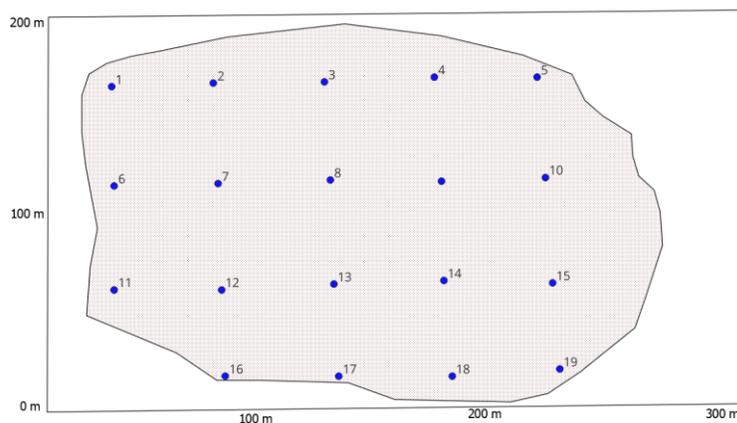
- ***Muestreo aleatorio sistemático.***

Con este procedimiento los puntos de muestreo son localizados a una distancia fija de un primer punto de muestreo aleatorio. Por tanto, únicamente ese primer punto de muestreo es aleatorio, y todos los demás son localizados a partir de éste (ver fig. 44).

La aplicación de este procedimiento parte de la superposición de una red o malla al área de estudio y donde cada unidad de malla constituye una unidad de muestreo.

Figura 44

Imagen del muestreo aleatorio sistemático.



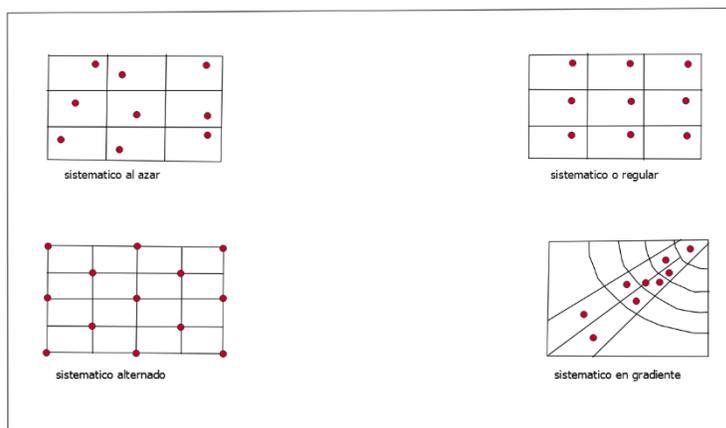
Este procedimiento resulta útil cuando no se tiene evidencia sobre la distribución espacial de los contaminantes en el sitio. No se conoce si existe homogeneidad o heterogeneidad espacial en la distribución espacial de las sustancias contaminantes.

- ***Muestreo aleatorio compuesto.***

Este procedimiento consiste en tomar varias muestras y mezclarlas para obtener una muestra compuesta, de la cual se determina la concentración de las sustancias contaminantes (fig. 45).

Figura 45

Imagen de diferentes muestreos sistemáticos



Nota. Diferentes características.

Se asume que el valor que se obtiene de la muestra compuesta es una estimación válida de la media que se hubiera obtenido promediando los resultados de las muestras que la

componen.

Dentro de las consideraciones de procedimientos debemos saber: a) el volumen muestreado representa una población homogénea, b) cantidades iguales de cada muestra contribuyen a la muestra compuesta.

Como puede pensarse, este tipo de muestreo solamente puede ser aplicado en sitios uniformes y con gran homogeneidad en cuanto a la distribución espacial de contaminantes.

Dentro del segundo grupo (b), podemos mencionar ciertas generalidades:

Esta debe considerar que, en un sitio potencialmente contaminado puede existir también una distribución espacial en profundidad de las sustancias contaminantes. Esta puede resultar de la interacción entre las características y propiedades del suelo a lo largo del perfil con las características y propiedades de las propias sustancias contaminantes. Por ello, es esencial que el muestreo refleje también la posible variabilidad espacial en profundidad de las sustancias contaminantes.

Se suelen distinguir varios procedimientos para el muestreo en profundidad, cuya mayor o menor utilidad depende del grado de alteración que muestre el suelo en profundidad, con lo cual el suelo puede ser de dos tipos:

Suelos No alterados.

Se trata de suelos en los que es posible reconocer la estructura de horizontes de su perfil, por no haber sido éstos removidos o enmascarados por los procesos de contaminación. En este caso, es aconsejable que las unidades (o localizaciones) de muestreo coincidan con los horizontes, puesto que las muestras tomadas por horizontes reflejan con mayor fidelidad tanto la variabilidad vertical del suelo acorde a su perfil, como la homogeneidad existente en los distintos horizontes en cuanto a propiedades y-características del suelo.

Suelos Alterados.

Son suelos en los que, debido a la remoción de tierras y/o al propio proceso de contaminación, no resulta visible la estructura de horizontes del perfil. En estos casos debe plantearse un muestreo aleatorio en profundidad.

Este grupo (b) se subdivide en:

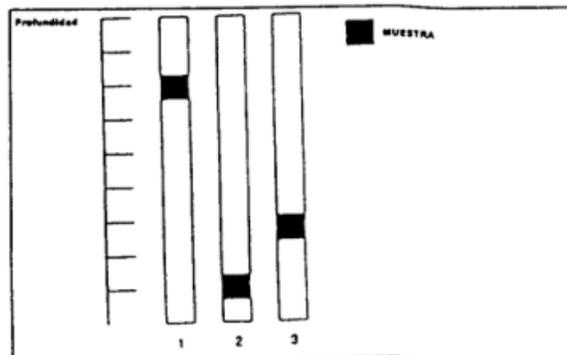
- **Muestreo aleatorio simple en profundidad.**

Este procedimiento debe utilizarse cuando la estratificación vertical del suelo es no visible o desconocida y, además, no resulta interesante realizar una estratificación arbitraria del suelo en profundidad (fig. 45). Se trata de casos en los que interesa la evaluación de la variabilidad de las sustancias contaminantes en el suelo como un todo.

Este tipo de muestreo puede tener poca funcionalidad en el estudio de un sitio potencialmente contaminado, puesto que dependiendo de las características y propiedades de las sustancias contaminantes y del uso al cual vaya a ser destinado el sitio, puede ser relevante el muestrear a una determinada profundidad, o incluso realizar una estratificación arbitraria y muestrear los estratos que puedan ser más significativos.

Figura 46

Visual de diferentes pozos con un muestreo arbitrario en su profundidad



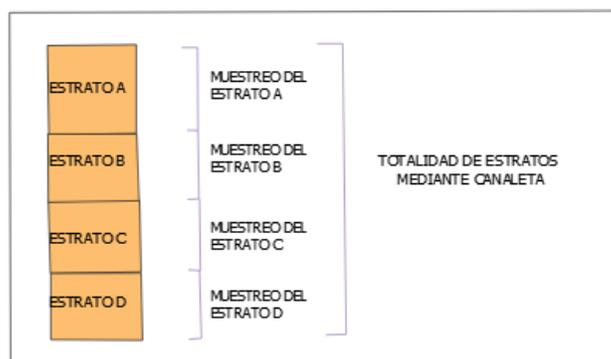
- **Muestreo aleatorio estratificado en profundidad.**

Este procedimiento se aplica cuando todavía es posible distinguir ciertos estratos en el perfil edáfico a pesar de la alteración que ha sufrido el suelo, o sobre todo cuando pueda ser

relevante la definición arbitraria de estratos en los que tomar las muestras. Por ejemplo, puede ser interesante en cierto estudio, de un sitio potencialmente contaminado, el conocer la distribución de la concentración de sustancias contaminantes desde la superficie del suelo hasta el nivel piezométrico. Para ello, se definen arbitrariamente estratos y se toman muestras en cada uno de ellos (fig. 47). Cuando se utiliza este procedimiento, se realiza un muestreo aleatorio en cada estrato siguiendo las directrices comentadas para el procedimiento anterior.

Figura 47

Visual de perfil con diferentes estratos o facies



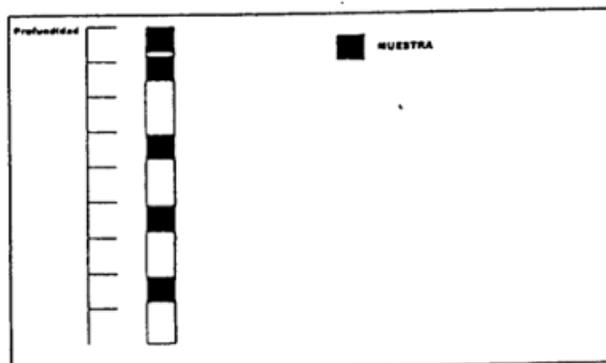
Nota. Muestreo en profundidad.

- **Muestreo discreto en profundidad.**

Consiste en tomar muestras a una profundidad predeterminada del suelo. En todas las unidades (o localizaciones) de muestreo, las muestras se toman siempre a las mismas profundidades (fig. 48).

Figura 48

Visual de perfil con diferentes profundidades aleatorias.



Este procedimiento suele utilizarse cuando una determinada profundidad del suelo es más relevante que otras para con las características y propiedades de las sustancias contaminantes estudiadas.

Tipos de muestreo utilizados.

Se definió para este estudio dos tipos de muestreo: (A) ***Muestreo aleatorio simple*** para el caso del material de foco (escoria en su sector superior y suelo lateral en área de escombrera) y otro (B) ***Muestreo aleatorio estratificado en profundidad***, que fue el que cubrió verticalmente al área de foco; las cuales se desarrollarán más adelante.

Se consideró tener datos del valor de fondo, para lo cual, se tomaron dos muestras fuera del área de influencia del contaminante (fuera de escombreras), pero de características geográficas similares, que sirvan para establecer los niveles de fondo de dichos contaminantes. En este marco además se suma información del SEGEMAR con datos de relevamiento geoquímicos de datos en sedimentos de corrientes dentro de la cuenca, los cuales son mencionados en capítulo 2.

Dentro de las consideraciones de la localización del área de muestreo de fondo se tuvo en cuenta:

- a) Que el sitio de muestreo estuviera fuera del sitio o predio en estudio y no debe estar demasiado alejado del mismo.
- b) El sitio de muestreo deberá presentar una orografía y geología similar al sitio en estudio; y debe de estar en la misma área climática y de vegetación, como puntos principales (Gov. De Perú, 2014).

Número de muestra.

Consideraciones.

El número de muestras a tomar en un sitio (o en su caso en cada estrato de un sitio) será el suficiente para acotar el valor del parámetro estadístico utilizado en los límites del error de muestreo establecido. En todo caso, es difícil poder establecer el número de muestras que inicialmente resultan convenientes, ya que ello depende del patrón de variabilidad de las sustancias contaminantes en el sitio (o estrato) y cualquier orientación en base a la superficie

afectada, puede resultar errónea. En cualquier caso, no es conveniente tomar un número muy pequeño de muestras que lleve asociado un gran error de muestreo, y que suponga posteriormente un gran esfuerzo y dependería de la acumulación del suelo piritoso y de escorias para recién considerar otras muestras en profundidad.

Material de campo.

- Envases para el muestreo (rotulados o bien envases y elementos para rotular - cinta o etiqueta autoadhesiva y fibra indeleble).
- Planillas de registro, cuaderno y lápiz o birome.
- dispositivo necesario para la toma de la muestra.
- GPS
- Guantes, botas o calzado cerrado impermeable.

Envase

Los recipientes que se utilizan en el muestreo son generalmente de polietileno de alta densidad (HDPE).

Los recipientes tenían un tamaño adecuado para que se disponga de una cantidad suficiente de muestra que permita el análisis y los procedimientos de control de calidad (QC), como duplicado.

Información requerida:

Al momento de muestreo fue necesario recabar, como mínimo, la siguiente información:

- Identificación unívoca de la muestra (nombre, código, etc.).
- Identificación del sitio de muestreo (georreferenciación: latitud, longitud).
- Tipo de fuente y características de la misma.
- Información acerca del predio (si es estatal o privado) o cualquier otra información pertinente con respecto al área de estudio.
- Condiciones de muestreo (fecha y hora).
- Nombre de quien realizó el muestreo.
- Tipo de análisis a efectuar (geoquímico)
- Cualquier otra observación que se considere de importancia.

Rotulado de las muestras

Se considero rotular los envases antes de iniciar el muestreo. fue fundamental asegurarse

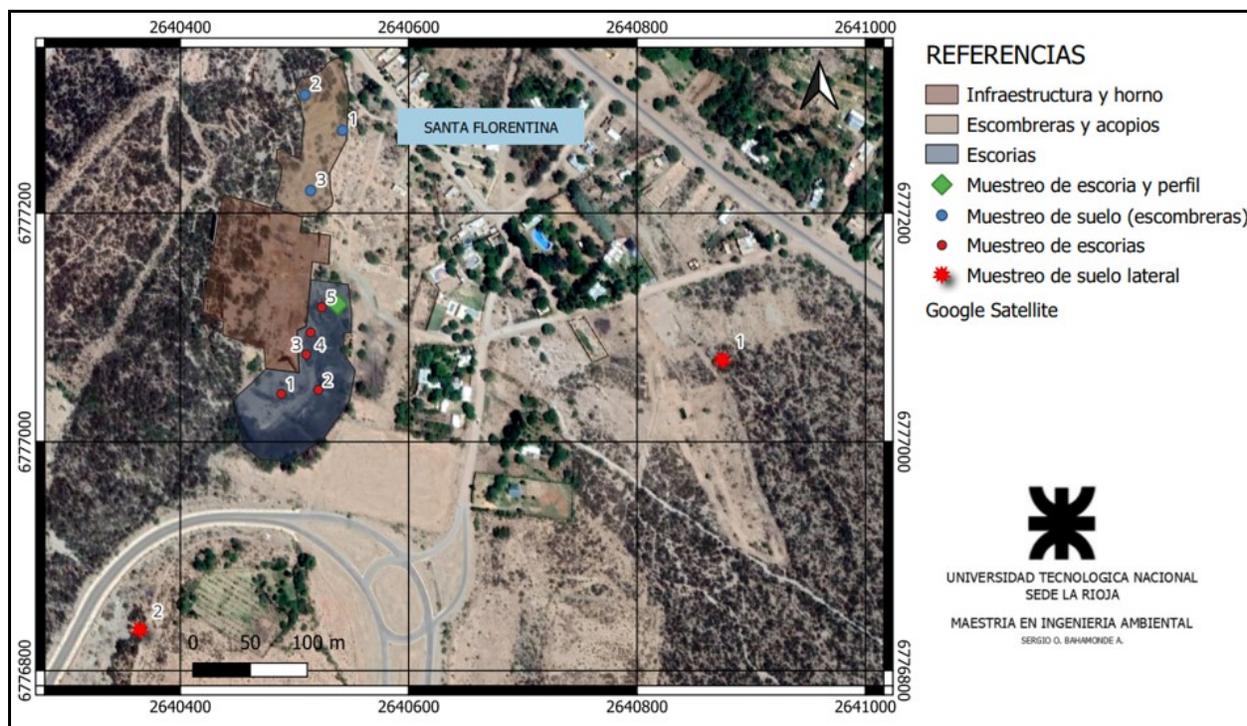
que el rótulo sea seguro (que no se borre, se pierda o se destruya durante el traslado de la muestra), y que la identificación sea unívoca, para que no se confundan o se pierda la trazabilidad de las muestras, y lo más sencilla posible ya que toda la información requerida se volcó en una Planilla de Registro.

Descripción de tareas

El área de estudio, considerando área de escorias y escombreras, se estimó que posee un área de 13.000 m², dentro de la misma se incluyó a cuatro áreas de muestreo (fig.49 y tabla 8)

Figura 49

Localización de puntos de muestreo en área de estudio



Nota. Imagen tomada desde Google Earth.

Tabla 8*Puntos de muestreo de las diferentes áreas establecidas*

Tipo	Punto	Latitud	Longitud	Y (*)	X (*)
Escorias superficiales.					
	1	29°08'00.47"S	67°33'23.08"W	2640488,499	6777041,806
	2	29°08'00.34"S	67°33'21.88"W	2640520,938	6777045,345
	3	29°07'59.34"S	67°33'22.28"W	2640510,322	6777076,309
	4	29°07'58.72"S	67°33'22.15"W	2640514,156	6777095,478
	5	29°07'57.99"S	67°33'21.80"W	2640523,887	6777117,595
Perfil de escorias y suelo.					
	1	29°07'57.91"S	67°33'21.29"W	2640537,748	6777119,954
Suelo de escombreras					
	1	29°07'52.96"S	67°33'21.20"W	2640542,171	6777272,417
	2	29°07'51.97"S	67°33'22.43"W	2640509,142	6777303,382
	3	29°07'54.69"S	67°33'22.21"W	2640514,156	6777219,63
Suelo Laterales					
	1	29°07'59.35"S	67°33'08.80"W	2640874,817	6777071,591
	2	29°08'07.21"S	67°33'27.56"W	2640364,642	6776835,672

Nota. (*) Gauss Kruger, Posgar 07-WGS 84

- **Muestreo aleatorio simple.**

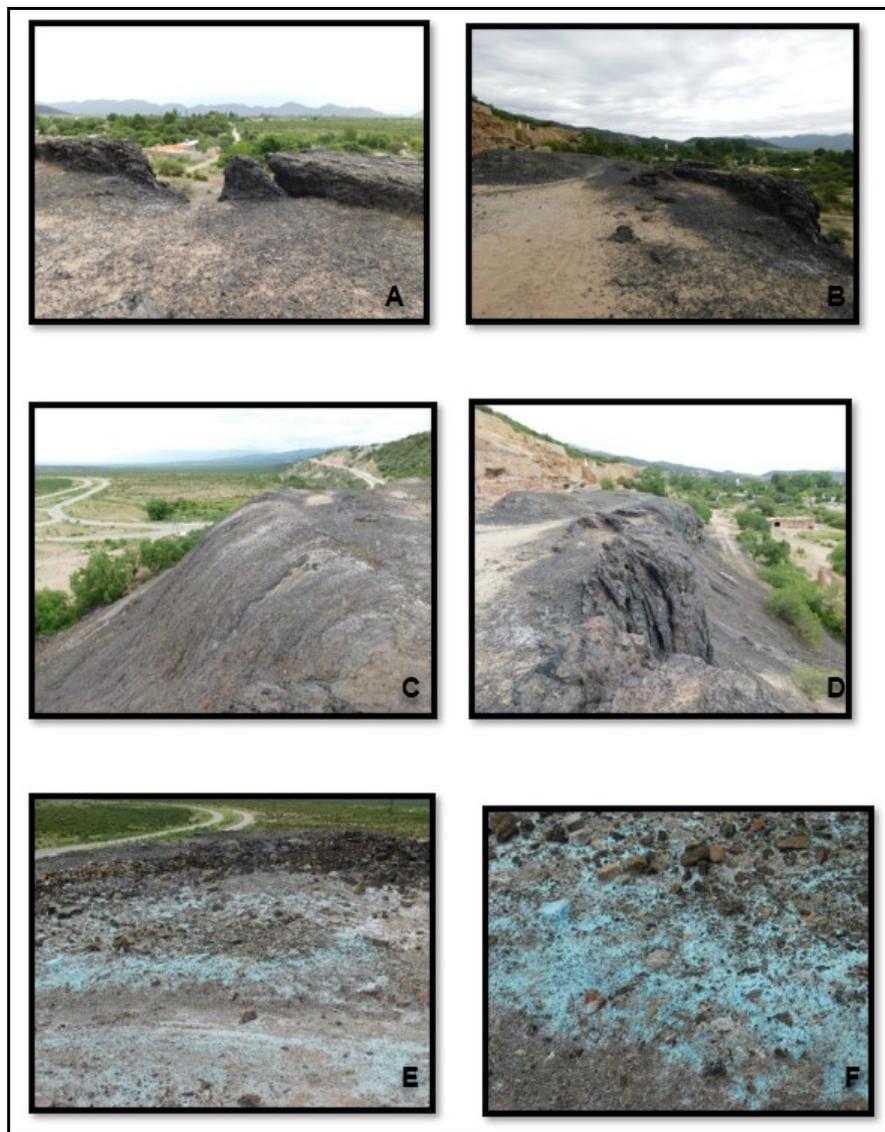
El muestreo aleatorio simple se realizó sobre las escorias, suelo de escombreras y suelo lateral. Se consideró de acuerdo a la homogeneidad del material.

Muestreo de escorias.

En el caso particular de escorias, se tomaron cinco muestras dirigido sobre sectores oxidados y áreas sin alteraciones, obteniendo de esta manera un promedio general de sus características (ver fig. 50 y 51).

Figura 50

Visual de escorias



Nota. Visual de escorias: (A) Visual de escorias con vista al norte; (B), Vista de escorias con visual al oeste; (C), Vista de escorias con visual al este, Vista lateral, donde se dimensiona potencia de escorias; (E), Visual gral. de alteraciones sobre escorias; (F), visual de detalle de alteraciones con cobre sobre escorias.

Las escorias visualmente presentan un fenómeno multicapa de aspecto laminar, que evidencia las diferentes coladas de material dispuesto, después de la fundición. Se observan moldes de baldes de colada que están expuestos y meteorizándose, con un aspecto vitrificados en general y en otra área con rasgos de oxidación, evidenciando un incompleto encapsulamiento (fig. 51).

Figura 51

Muestreo de escorias



Nota. Visual muestreo y perfil de escorias: (A) y (B), Visual de muestreo en sector oeste de escorias, nótese foto A sin alteración y B con alteraciones de FeOx; (C), visual de perfil de escorias con marcada oxidación de Cobre, (D) y (E), perfil de escorias con poca o incipiente alteración.

Muestreo de Suelo (escombreras).

El muestreo de suelos “piritosos” laterales a zona de fundición, muestran materiales sin tratamiento metalúrgico. Corresponden a una escombrera, de material relativamente homogéneo granulométricamente (bien seleccionado), con alteraciones dada por oxidaciones de aspecto jarosítico y/o hematítico – goethítico. Además, se observan trozos de rocas (tamaño puño) de color grisáceo a blancuzco, respondiendo a material cristalizado parcialmente, con presencia de cuarzo de alta y baja temperaturas en venilleo de 0,2 cm a 1,5 cm en general (fig. 52) con mineralización de piritas, calcopiritas, oxidaciones de Cu, tipo malaquita y crisocolas con texturas brechadas y en stocwork.

Figura 52

Muestreo de suelo:escombreras



Nota. Visual de suelos: (A) Visual de suelo piritoso-jarosítico con vista al noroeste (B), Visual de suelo al noreste, nótese derrubio de este material; (C), visual de suelo con derrubio asociado con visual al norte, nótese zona urbana a 50 m de estos suelos; (D) Visual general de suelos con vista al este, en segundo plano chimenea de horno de fundición.

En el muestreo se ubicaron tres puntos de muestreos, mediante pozos y perfil lateral tomando cuatro muestras, de tal manera de cubrir la mayor representatividad geoquímica de estos depósitos (fig. 53).

Figura 53

Muestreo de suelos.



Nota. Visual muestreo de suelos: (A) y (B), Visual de muestreo en sector oeste de escorias, este de escombreras (perfil 3). nótese alteraciones de FeOx; (C), visual de perfil de suelo sector lateral a escombrera (perfil 1), área norte, (D) Visual de perfil 2 de suelo, por debajo de escombreras o acopio de material sin tratamiento con marcada mineralización pirotosa.

Se consideraron tres muestras sobre suelo, P2-M1, P3-M1 y P3-M1' - P3-M2, estas dos últimas responde a un solo perfil dividido en dos facies (ver fig. 130). Se profundizó 40 cm en el suelo y sobre el perfil descubierto se recolectó 1,5 kg aproximadamente de material, etiquetando y georreferenciando el área, además se volvió a cubrir el pozo con el material antes retirado, quedando en condiciones similares a la encontrada, para el caso de la muestra P3-M1' y P3-M2

se consideró que las dos muestras cubrieran un perfil de 1 m.

El objetivo de estas muestras era conocer el comportamiento químico del suelo, considerando que existen en el área rodados de los mismos. El material cubre una superficie de 5000 m², con un largo de 100 m que tiene un ancho aproximado de 50 m sobre un plano con una inclinación de 60° al norte, donde el frente de esta escombrera queda a 20 m de casas en el sector, separados por una calle. Es importante destacar que las escombreras muestran homogeneidad en dos de sus perfiles (perfil 2 y 3), pero, en perfil 1 se observan diferentes estadios en la disposición de material, con lentes intercalados de carbón y diferentes granulometrías solapadas, los pozos en promedio fueron de 50 cm, tomándose todo el perfil lateral como muestra.

Figura 54

Vista de rocas en escombreras y rodados.



Nota. Rocas asociadas típico rodado en área de suelos y en pequeños acopios laterales. (A) Roca brechada con presencia de cuarzo calcedónico. (B), Roca brechada con marcado venilleo de cuarzo, color gris de poco milímetros y cuarzo lechoso del tipo calcedónico, posiblemente de un segundo pulso hidrotermal.

Muestreo de suelo (fuera de escombreras)

Se recolectaron dos muestras laterales, hacia el sector este de las escorias, alejados a unos 300 y 400 m, del punto central o foco sobre cubierta cuaternaria y cuyas muestras están separadas en el orden de 600 m entre ellas.

Se realizó dos pozos de 40 cm de profundidad, en dos tipos de suelo, uno de características de suelo limo-arcilloso en área de desborde de escorrentía estival y otros en suelo franco arenoso con grava intercaladas, con características de paleocauce.

El objetivo es reconocer la geoquímica de estos y valorar sus componentes, así mismo, evaluar el posible comportamiento anómalo considerando las características de valor de fondo para poder compararlo con las escorias (Fig. 55 y 56).

Figura 55

Visual panorámica de ex planta Santa Florentina.



Nota. Imagen (A), visual al noroeste desde pto. de muestreo P2, en primer plano área de escorias y chimenea; (B) Visual al suroeste desde pto. de muestreo P1, el área de estudio esta demarcada por polígono rojo (600 m de distancia).

El material dispuesto en el pto. P2, responde a un área lateral de escorrentía, compuesto principalmente por limo-arcillas, cuyo origen estaría relacionado a zona de inundación o rebalse en lluvias estivales. En esta área se realizó un pozo de 50 cm de profundidad y se efectuó una canaleta canalizo lateralmente para tomar muestra del perfil del suelo.

El material en el pto. P1, es un material heterogéneo, que presenta detritos sueltos en los

primeros 10 cm y posteriormente material compuesto por arenas de diferentes granulometrías y gravas, posiblemente de paleocauce del piedemonte. Se efectuó un pozo de 50 cm de profundidad y se excavó canaleta para tomar muestra del perfil del suelo (fig. 55).

Las muestras fueron representativas, considerando que es un cuerpo en apariencia homogéneo. Se recolectaron 2 kilos de muestra por punto, georreferenciándolas, embolsándolas, posterior etiquetado y conservación para su posterior traslado.

Figura 56

Muestreo de suelos



Vista de muestreo de suelos: (A) Visual de destape en P1 y preparación de perfil; (B) Vista en planta de perfil P1; (C), Visual de destape en P2 y preparación de perfil; (D) Vista en planta de pozo de perfil P2.

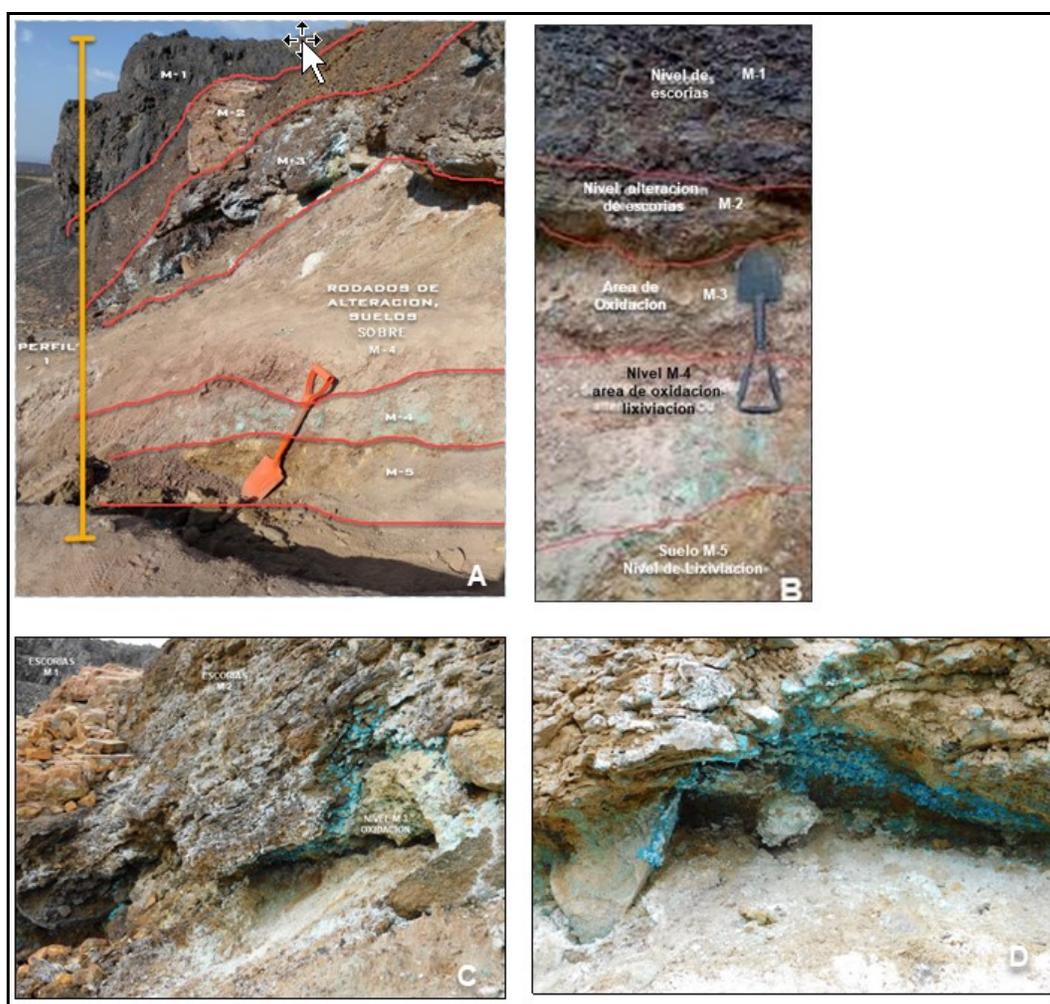
- Muestreo aleatorio estratificado en profundidad.

Muestreo sobre sector perfil.

Se determinó área perfil “P1” (fig. 57) del cual se tomaron cinco muestras estratificadas en profundidad, de arriba (escoria) hacia abajo (suelo), considerando los diferentes cambios de facies, donde el objetivo de este muestreo era establecer la evolución del sistema que incluyeran sector lixiviado y suelo por debajo de este en dos niveles consecutivos.

Figura 57

Muestreo sobre sector perfil P1



Nota. (A) Vista de perfil y diferentes facies del sistema; (B) Detalle vista de perfil; (C), Visual de área de oxidación y lixiviación por debajo en contacto con escorias alteradas; (D) Vista de detalle de área de oxidación de Cu.

Posteriormente las muestras se redujeron mediante trituración y molienda; se cuartearon y embolsaron muestras de 300 gr aprox. debidamente identificadas para su despacho a laboratorios; el material restante queda de soporte como muestras testigos.

Infraestructura e instrumentación.

La infraestructura que se utilizó se divide en dos etapas de acuerdo al tratamiento de muestra, la primera correspondiente a uso de laboratorios para trituración y molienda y una segunda parte con uso de laboratorios para la evaluación del análisis geoquímico.

Para el trabajo de laboratorio se utilizaron las instalaciones del Universidad Nacional de La Rioja (UNLaR), dentro del Departamento Académico de Ciencias y Tecnologías aplicadas a la producción al ambiente y al urbanismo, en el laboratorio de preparación de muestras (tabla 9 y Fig. 58).

A continuación, se realiza detalle del equipamiento usado en el laboratorio:

Tabla 9

Planilla de detalle de equipamiento usado en los laboratorios de La UNLAR (Ing. Minas y Civil).

Equipo	Características
Trituradora de Mandíbulas	Marca ROCKLABS. Tipo: 80YD BOYDCRUSHER. Modelo: R3. Serie: 1088. Boca de Alimentación 3" x 12", producción de 1 – 10 Kg/min, max. Tamaño de alimentación 50 mm, producto de salida 2 mm aproximadamente igual 10#. Motor de 7,5 HP. / 380 v / 50 Hz. Marca: TECO ELEC. Código: AEEBUN Serie: D132M
Trituradora de Cono	Marca Gy-Roll Marcy, Svedala Industria Pyro Sistem. Serie: 4100-001-23. Con abertura de tolva 10" Dimensiones c/tolva: 30" x 20" x 29". Capacidad de reducción desde alimentación ½" a 10# ASTM en una sola pasada. Placa de revestimiento de acero al manganeso. Motor: 2HP/ 60 HZ /1740 rpm Marca: LEESON. Modelo: C145T17DB2E.
Pulverizador de Anillos	Marca ROCKLABS. Tipo: STANDARD RING MILL. Con dispositivo para aseguramiento del recipiente, gabinete con aislamiento acústica, incluye 2 cabezales de acero al carbono con una capacidad de 250 ml. Modelo: R/C.
Tamizadora RO-TAP (RX-29)	Movimiento operativo en dos dimensiones, un movimiento horizontal circular y un movimiento vertical de golpe, con capacidad para seis tamices de 8" de diámetro, completa el sistema con tapa y base ciega para recepción de material. Timer digital hasta 99 minute. Motor: ¼ HP/ 50 HZ /220v.
Bandejas	Marca Fiat de secado tipo H de 18" x 12 ½" x 2 3/8" D
Balanza digital	Modelo BX-25, pantalla digital de 0,6" de alto, precisión 25 lbs con un error de 0,1

	%, con tara a cero, plataforma de 20" x27", de acero inoxidable, opera a 220 V/50 Hz.
Cuarteador de Rifles Jones	Modelo 87, de 16 toboganes de 1", de acero inoxidable con estructura de soporte, tres bandejas de 10" x 20", con cepillo y cuchara plana.

Figura 58

Equipamiento y diagrama de flujo



Nota. Visual de equipamiento y diagrama de flujo de tareas realizados en laboratorios.

Las muestras fueron pesadas y sometidas a laboratorio mediante trituración primaria y secundaria, cuarteando en ambos casos dejando muestras testigos de cada uno. De los seleccionados se sometió a pulverizador de anillo, nuevamente se pesó para el control granulométrico para posterior uso del Ro-tap de 6 tamices, de malla #20 a #200, donde el pasante se separó para enviar a laboratorios.

En los primeros análisis se separaron cinco muestras de escorias para enviar al laboratorio LabGeo (Laboratorio Central de la Escuela de Geología – CICTERRA-UNC), equipado para la realización de cortes delgados, molienda y pulverización de muestras. El LabGeo cuenta además con un ICP-MS Argilent 7600 e ICP-OES y con un equipo de fusión alcalina para realizar las perlas necesarias para los análisis geoquímicos. Los análisis de DRX se realizaron en el equipo de difracción de rayos-x Philips X'PERT PRO, equipado con un goniómetro vertical de alta precisión, instalado en el departamento de Cristalografía de la Facultad de Ciencias Químicas (UNC).

Otras dos muestras de escorias, a los fines de para control de equipo (de características similares a la anteriores), se realizaron en la provincia de La Rioja para reconocer la geoquímica de elementos tipo metales, trazas y tierras raras, donde se usaron el ICP-MS marca NexION, modelo 350 en los laboratorios del Instituto Regional de Planificación, Control y Servicios Ambientales (I.Re.P.C.y S.A.); del mismo modo se prepararon y enviaron seis muestras de escorias y suelo (M-2, M-3, M-4, M-5, S001y S002), al laboratorio Société Générale de Surveillance (S.G.S.) ICP-óptico en filial Callao, Perú. Las muestras fueron analizadas para determinación geoquímica de 40 elementos, incluyendo oro; luego se determinó sus mayoritarios, minoritarios y elementos trazas, para su análisis y comportamiento en los perfiles. No se obtuvieron datos sobre óxidos de mayoritarios.

En todos los casos, se realizaron el duplicado de muestras para la geoquímica de escorias con la finalidad de verificar, certificar los datos y evaluar laboratorios.

Se utilizó además el laboratorio del Centro de Excelencia de Geotermia de los Andes (CEGA), Santiago de Chile, dependiente de la Universidad De Chile y se envió once muestras, (M-1, M-2, M-3, M-4, M-5, P3-M1', P3-M2, P3-M1, P2-M2, S001 y S002), donde se incluyó nuevamente escorias y suelos a fin de reconocer la composición mineralógica de las muestras, se procedió a su estudio realizando preparados de roca total mediante la técnica de Difracción de rayos-X (DRX).

Para el preparado de roca total, las muestras de estudio fueron recibidas ya pulverizadas y pasada por un tamiz de malla 200 de la que se obtuvo 5 gr de muestra tamaño polvo para ser montada en el portamuestra del equipo de difracción; donde se utilizó un equipo Bruker D2 PHASER equipado con un tubo de CoKa (1.78897 ), trabajando a 30kV/10mA entre los ángulos 5  y 80  2q (tamaño de paso: 0,006; tiempo de paso: 0,95s), como condiciones

analíticas.

Para la identificación de los minerales presentes en los difractograma generados se utilizó el software Diffrac.EVA V5.2 y para la cuantificación de las fases minerales se utilizó la metodología de Refinamiento de Rietvelt utilizando el software TOPAS-6, con las bases de datos Crystallography Open Database.

RESULTADOS

Descripción de Escorias

De las muestras de escorias se tomaron cuatro muestras distribuidas a nivel superficial, considerando que sean la más representativas del material expuesto; para esto se consideró algunas características propias de las escorias como es el nivel de alteración meteóricas.

Esto fenómeno generó sobre las escorias diferentes anomalías cromáticas con más o menos presencia de cobre secundario, con este criterio que se consideró alteraciones medias de las escorias para su muestreo.

Figura 59

Detalle de visual de escorias.

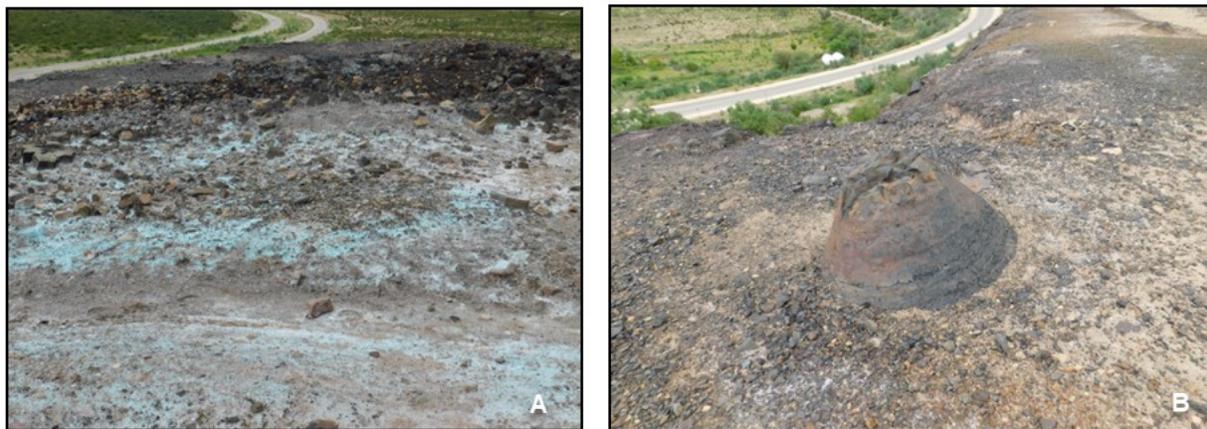


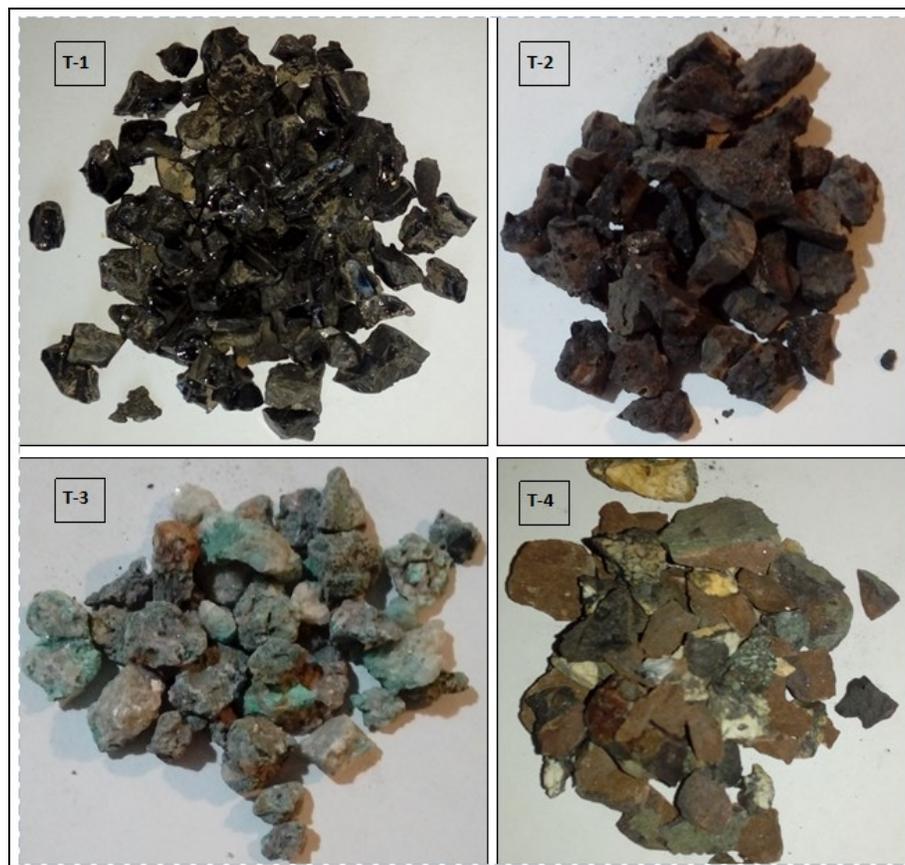
Foto A. Oxidación con sulfatos de cobre expuestos en la superficie; Foto B. Balde de descarga con escorias dispuesta azarosamente en el terreno, existiendo varios ejemplares con diferentes grados de alteración.

Macroscópicamente se observó cuatro diferencias texturales, las cuales se categorizaron como: Tipo 1 (T1), con presencias vitrificación marcada; Tipo 2 (T2), vitrificación parcial, Tipo

3 (T3), con cristalización; y Tipo 4 (T4), con porosidad y donde se evidencia una mezcla de material, de colores grises y amarronados con arcillas y principalmente yeso (fig. 60).

Figura 60

Detalle de imagen de diferentes vitrificaciones.

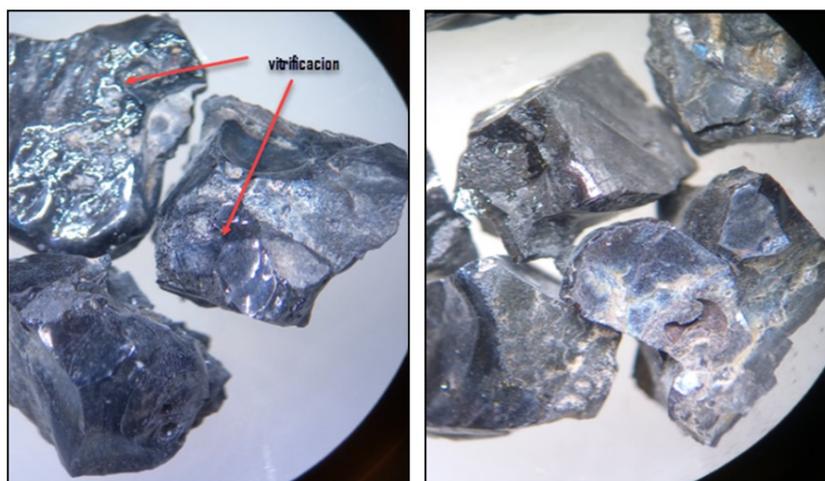


Nota: Foto T1, vitrificado; foto T2, parcialmente vitrificado; Foto T3, con cristalización; Foto T4, sin cristalización y sin vitrificación.

Las muestras vitrificadas (T1), se presenta, sin alteraciones parciales, ni componentes menores inmersas en ella siendo homogénea; es notoria la presencia de sílice que se evidencia por fractura concoide y superficie irregulares, con oquedades parciales; con alto peso específico marcado por la presencia de pátinas de óxidos de Fe, posiblemente hematitas y donde se evidencia un enfriamiento abrupto por la sílice amorfa (ver Fig. 61).

Figura 61

Detalle de vitrificación

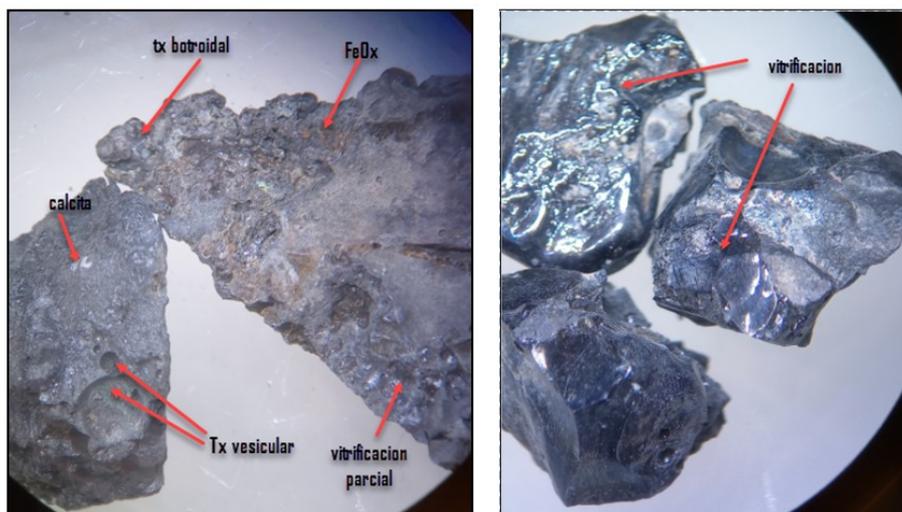


Nota. Bajo lupa x 10, donde se observan superficies homogéneas, en algunos casos con texturas remanentes (por pérdida de gases).

Por su parte, las muestras de vitrificación parcial (T2), presentan zonas vitrificadas similares a T1 y áreas sin vitrificación de textura microporosa a porosa, de color gris a negro, y donde se reconocen plagioclasas, carbonatos y sulfatos. Además, se observan aglutinaciones, formando glóbulos o texturas botroidales junto con patinas de hematita, entre otros (ver fig. 62).

Figura 62

Detalle de vitrificación parcial

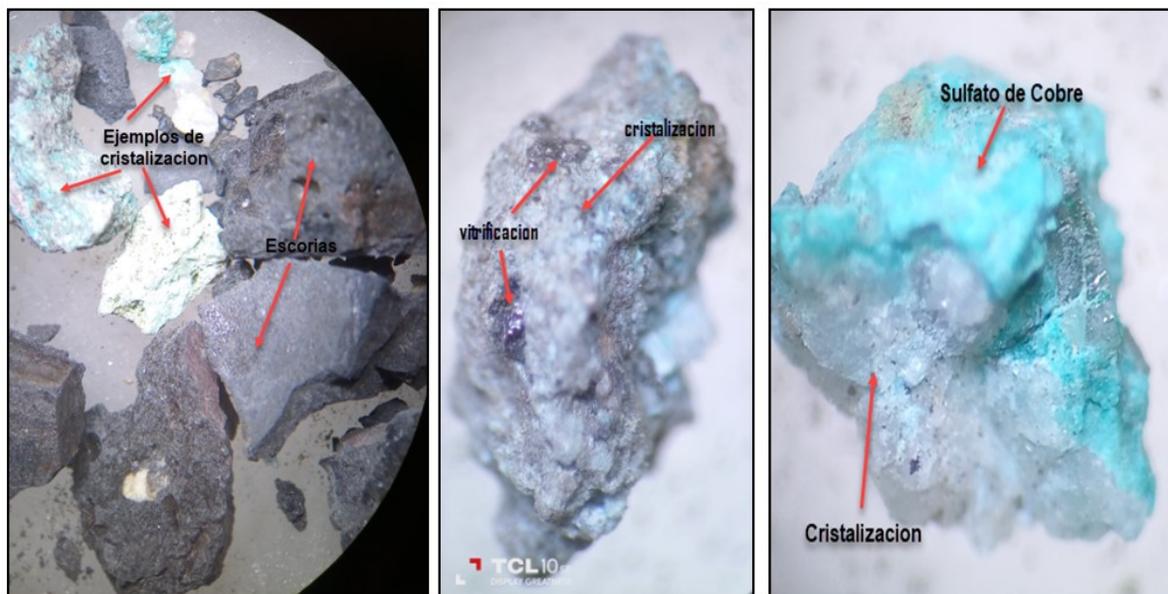


Vista en lupa x 10 y 20, donde se observan superficies heterogéneas, algunos casos con texturas remanentes (pérdida de gases).

Las muestras con cristalización (T3), básicamente está compuesto principalmente de cuarzo cristalino, hialino, acompañado de carbonatos y/o sulfatos de cobre recristalizados tapizando los cristales. Además, se observa cristalización remanente inmersa en una masa de pequeños cristales (fig. 63).

Figura 63

Detalle de cristalización

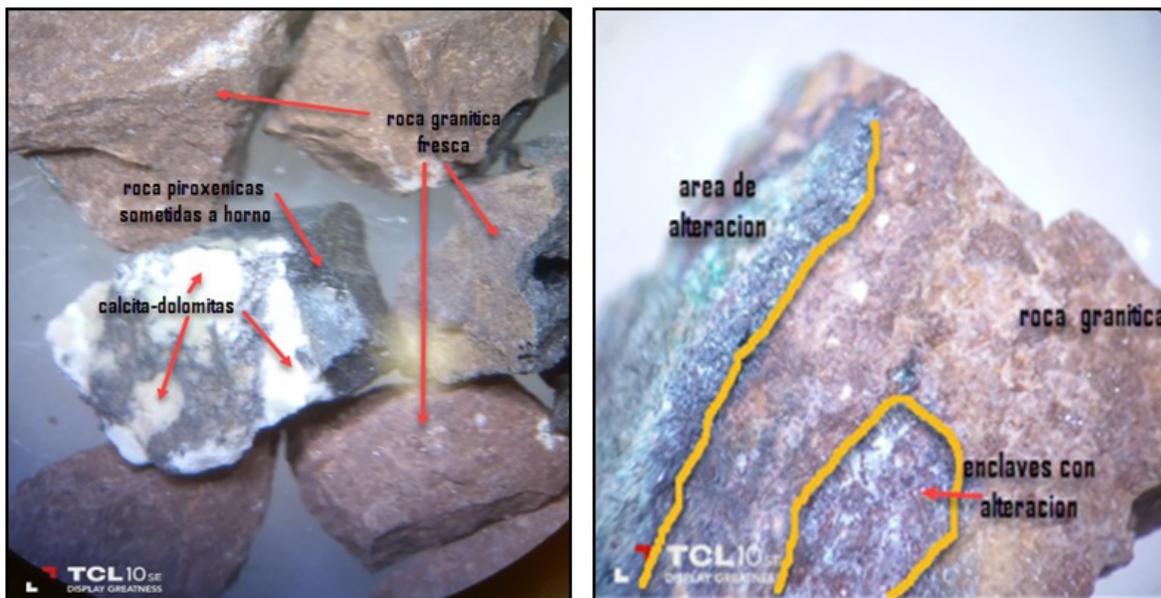


Nota. Detalle de cristalización (T3), bajo lupa x 10 y 20, donde se observan superficies heterogéneas, con cristalización de cuarzo (Qz), Sulfato de cobre asociado.

Por último, la muestra de mezcla de materiales (T4), se caracteriza por zonas sin cristalización y zonas de vitrificación secundaria. Se identifican rocas ígneas o feldespatoideas, sin alteraciones, donde parcialmente se asocia a mineralización de dolomitas y calcitas, como subproducto de su exposición a las condiciones de combustión en horno (Fig. 64).

Figura 64

Detalle de tipo T4



Fotos mostrando fenómeno de elementos sin cristalización o vitrificación, bajo lupa x 10 y 20, donde se observan rocas ígneas con superficies parcialmente heterogéneas, en algunos aspectos fresca y otros con mineralización secundaria y alteraciones laterales.

Algunas observaciones en el terreno muestran que en las escombreras están constituidas de diferentes materiales. Según la bibliografía, después del proceso de calcinación y tratamiento en la fundición, los materiales, eran volcado azarosamente dentro de la escombrera, donde se evidencian mezcla de diferentes “moldes de Baldes”. De manera similar, en las escorias se observa procesos de mezcla de materiales con diferentes alteraciones meteóricas.

Geoquímica de Escorias.

En la Tablas 10, 11 y 12 se presentan la caracterización geoquímica (ICP-MS) de los cuatro tipos de escorias relevadas.

La química de escorias presenta seis elementos en proporciones mayoritarias y veintinueve elementos en proporciones minoritarias y traza.

Tabla 10

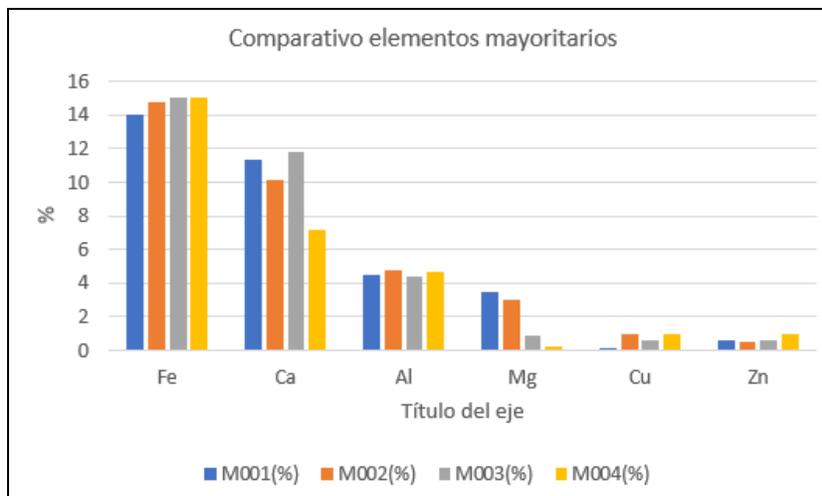
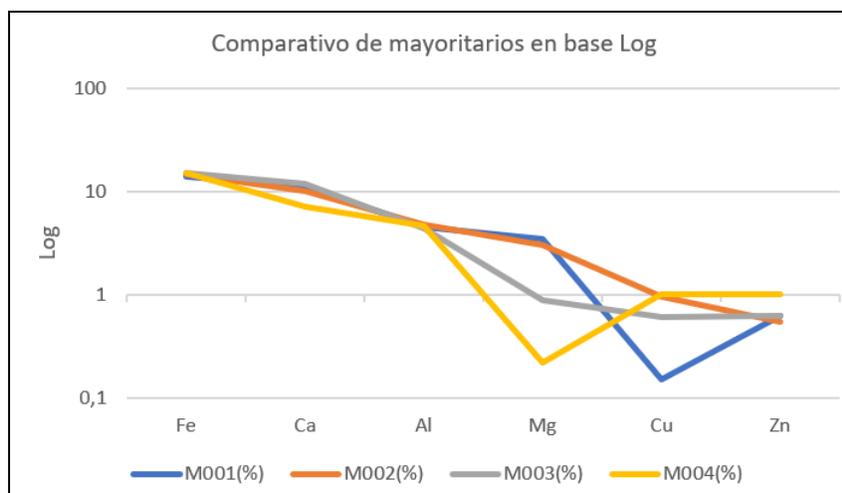
Elementos mayoritarios de escorias expresados en % en peso elemental.

Elemento	M001(%)	M002(%)	M003(%)	M004(%)
Fe	14,02	14,81	15	15
Ca	11,35	10,18	11,82	7,14
Al	4,53	4,77	4,44	4,66
Mg	3,5	3	0,88	0,22
Cu	0,15	0,96	0,6	1
Zn	0,62	0,55	0,63	1

Nota: Los porcentajes de mayoritarios estimados no completan el 100% de la muestra por la falta de determinación de silicio en las muestras geoquímicas.

La geoquímica de elementos mayoritarios de las escorias indica una composición en donde predomina el Hierro con proporciones entre 14 y 15%; el Calcio con proporciones entre 11% y 10% en muestras M001; M002 y M003, mientras que en M004 los valores son significativamente menores 7 %; el Aluminio con valores promedio de 4,5%, sin variaciones mayores en todas las muestras

Por su parte, el Mg presenta leves variaciones con valores de 3,0 -3,5 % en M001 y M002 y valores <1% en M003 y M004, mostrando una tendencia decreciente, hacia la muestra M004 con tenores del 0,22 %. Respecto a los valores de hierro se debe considerar que el límite de detección es 15%, sin embargo, estos valores son similares a análisis en otros trabajos (Fe total: 17,4%. Rendtorff. N. et al., 2020).

Figura 65*Comparativos de elementos mayoritarios en escorias***Figura 66***Comparativos de mayoritarios en escorias*

Escorias comparativo en escala Logarítmica (Log).

Las escorias denotan valores importantes en elementos tales como Cu y Zn, denota valores importantes en las escorias, con tenores del 0,96% en la muestra M002 y > 1% en la muestra M004. Lo que podría estar indicando una pobre recuperación de Cu, posiblemente en los estadios de prueba o demostrar que no existe una buena homogenización de escorias, ya que, en

algunas pruebas se recuperó valores cercanos al 96% de Cu, y donde similar situación ocurre con el cinc.

La tendencia de pérdida relativa de calcio en muestra M004, respecto a las otras muestras podría estar sujeto a la diferenciación de calcinación, y donde además cabe la posibilidad que la adición de calcio en el sistema influya en los valores. El decrecimiento de magnesio hacia la muestra M004 puede estar afectado por la variabilidad en la materia prima o por cambio de temperatura frente a la calcinación afectado la solubilidad y reactividad. Considerando que son escorias no homogéneas, la interacción entre el magnesio y otros componentes en el proceso metalúrgico podrían influir en la concentración de magnesio en las mismas.

Tabla 11

Elementos minoritarios de escorias

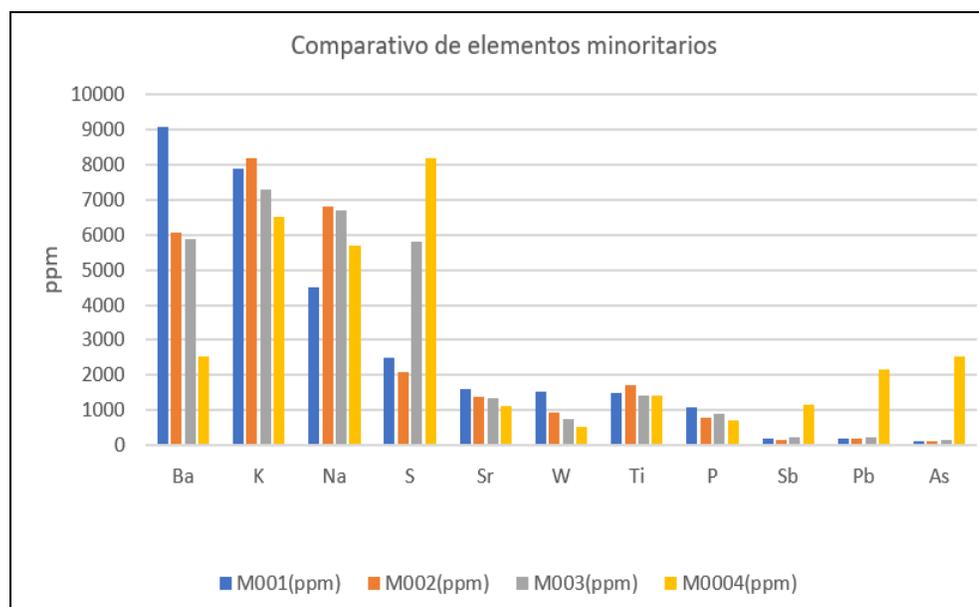
Elemento	M001(ppm)	M002(ppm)	M003(ppm)	M0004(ppm)
Ba	9083	6054	5890	2525
K	7900	8200	7300	6500
Na	4500	6800	6700	5700
S	2500	2100	5800	8200
Sr	1609	1384	1325,8	1126,3
W	1525	949	737	532
Ti	1500	1700	1400	1400
P	1100	800	900	700
Sb	205	144	237	1167
Pb	175	174	227	2149
As	110	132	148	2528

De la tabla 11, se detalla la composición química de los elementos minoritarios de las cuatro muestras de escorias.

Los valores de Na y K no tiene mayores variaciones en las muestras de escorias, donde los valores promedios de todas las muestras son de 7400 ppm para el potasio y de 5900 ppm para el Sodio. El Azufre destaca valores oscilantes desde 2500 ppm para la muestra M001 a 8200 ppm, en la M004, y coincide con el aumento en ppm de otros elementos minoritarios tales como Antimonio, Plomo y Arsénico, para estas mismas muestras. En el caso del Estroncio tiene valores promedio de 1360 ppm, sin mayores variaciones en todas las muestras.

Figura 67

Comparativo de elementos minoritarios en escorias

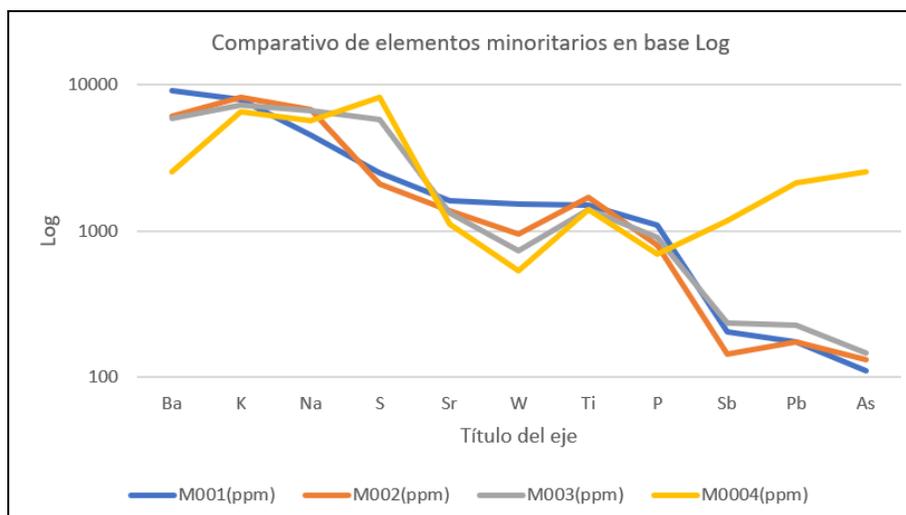


En el gráfico de barras de muestras geoquímicas de escorias, podemos observar que las muestras M001, M002 y M003; muestran un perfil geoquímico casi similar, con variaciones en los tenores de Ba, que sobresale en la muestra M001 (9083 ppm), y posee tendencia decreciente hacia la muestra M004 (2525 ppm).

Cabe destacar que tres muestras de escorias (M001, M002 Y M003), están orientadas en el sector sureste y este, con diferentes alteraciones meteóricas y alteraciones de cobre. Por su parte la muestra M004, se encuentra en el sector oeste de las escorias, con aspecto masivo, no presenta una alteración meteórica desarrollada, tiene de alto peso específico, y donde se observa cobre secundario asociado. De esta muestra además se destaca altos valores de As, con valores de 2528 ppm; Pb con valores de 2149 ppm; Sb con tenor de 1167 ppm.

Figura 68

Escorias en elementos minoritarios



Nota. Escorias comparativo en escala logarítmica (Log).

Figura 69

Comparativo de muestras para Arsénico.

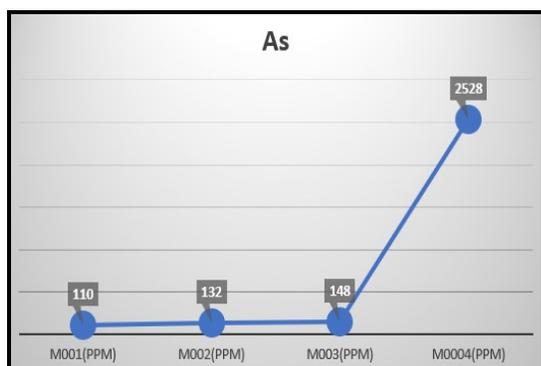


Figura 70

Comparativo de muestras para Antimonio.

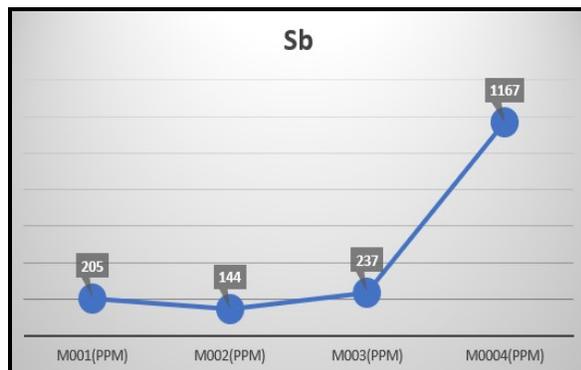


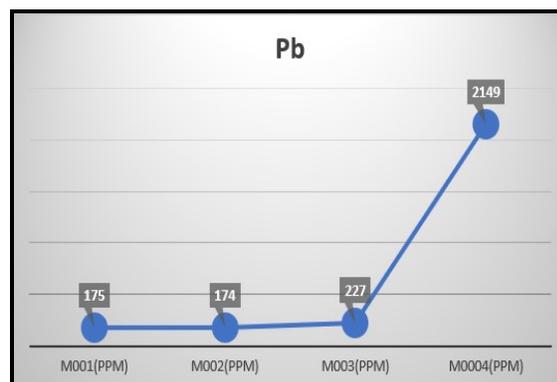
Figura 71

Comparativo de muestras para Azufre



Figura 72

Comparativo de muestras para Plomo



La geoquímica de escorias, para sus elementos minoritarios, muestra una tendencia general de una mayor acumulación de elementos metálicos susceptibles ambientalmente (muestra M004), los cuales potencialmente contienen azufre, los cuales estarían formando sulfuros o son elementos primarios que no estén afectados por la calcinación. La presencia además que los elementos como Pb, Sb y As estén en altos tenores en esta muestra, respecto a las muestras vecinas, es que la muestra M004 se ubica de un área de calcinación o cerca de esta, cercana a paredes laterales, a diferencia de las otras que distan a más distancia del área de horno.

Un caso inverso ocurre con la presencia de B y W. Estos elementos tienen una tendencia decreciente hacia la muestra M004 (9083 ppm a 25225 ppm para el Ba), donde los valores de Bario y el Wolframio en la muestra M001, están vinculados a la mena, y producto de la calcinación deficiente que queda en las escorias en altos tenores, luego un tratamiento de calcinación más eficiente, terminaría transformando al producto.

Tabla 12

Elementos Trazas de escorias

Elemento	M001(ppm)	M002(ppm)	M003(ppm)	M0004(ppm)
Mn	334	329	312	217
Zr	81,5	127	89,4	77,4
Sn	66	43	73	285
Cr	58	101	74	34
Mo	27	33	39	25
Co	20	36	48	42
Ga	18	13	15	12
Y	16,3	14,8	15,6	17,4
Li	16	14	17	13
La	14	16,3	13,5	14,1
Ni	10	34	22	23
Sc	8,3	7,7	6,7	6,2
Ag	6,9	29,5	13,6	97,7
Nb	5	1	1	18
Bi	5	6	6	112
Tl	2	2	2	2
Be	0,6	0,7	0,7	0,5
Au	---	---	---	5,632

La tabla 12, muestra los diferentes elementos trazas de escorias, donde dominan 18 elementos, con muy poca variación interna entre las diferentes muestras, como ser el Tl, Be, La, Li, Y, Ga Co, Mo.

Figura 73

Gráfico comparativo para trazas de escorias

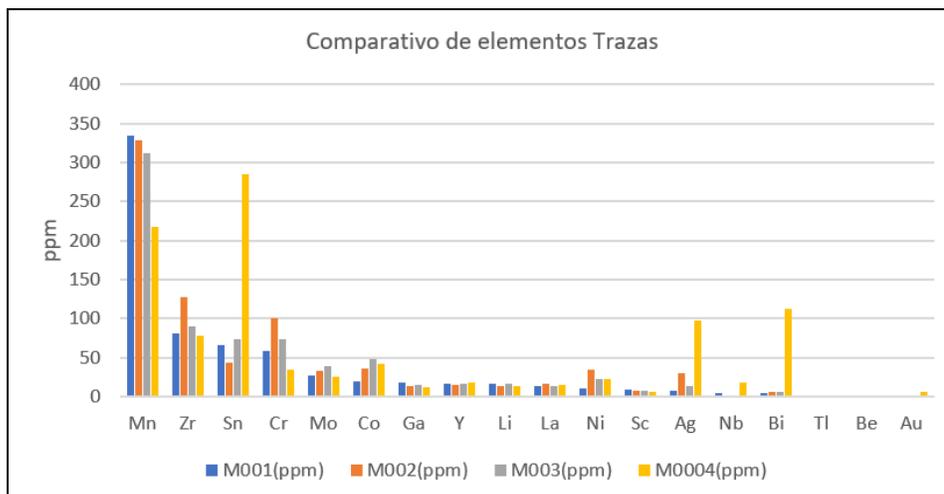
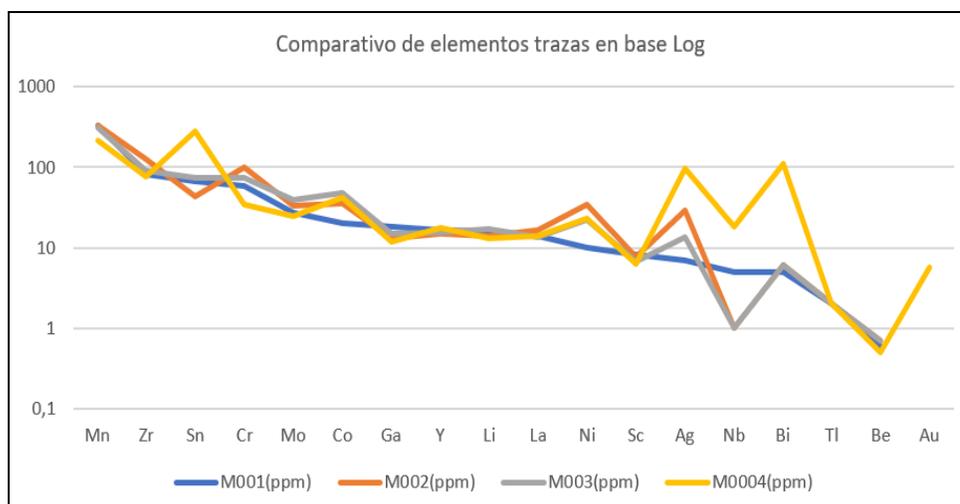


Figura 74

Gráfico comparativo para trazas de escorias



Nota. Escorias comparativo en escala Log

Dentro de los elementos trazas se destaca la muestra M004, con valores mayores a muestras similares de escorias, de igual forma que con los elementos minoritarios.

En esta muestra se destacan los elevados valores de estos cuatro elementos: Sn (285 ppm); Bi (112 ppm); ambos vinculados fuertemente con Plomo.

Ag con tenores de 97,7 ppm, presente en todas las escorias, y por último Au, con valores de 5,6 ppm presente solo en la muestra M004.

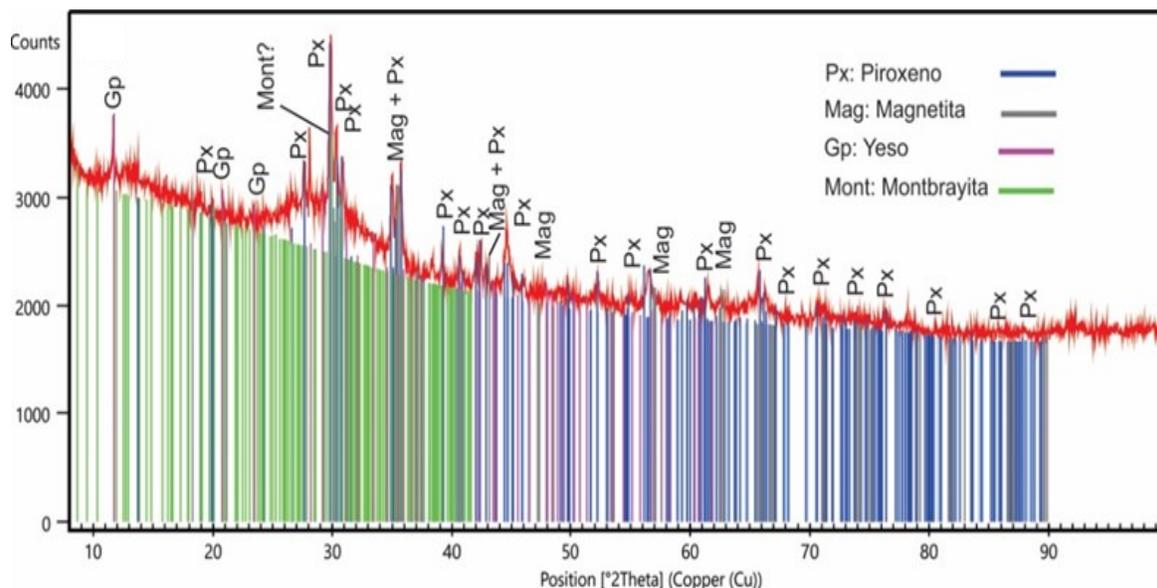
Es factible que la pobre recuperación de oro durante la el proceso de metalurgia, este vinculada al proceso de fundición y recuperación, ya que principalmente era obtener beneficios con recuperación de Cu, además los cambios de tecnología metalúrgica que se fueron incorporando (sobre dimensionados en la última etapa), no permitió posiblemente un adecuado tratamiento, o eventualmente en este sector de escorias y pared asociado sea solo una anomalía geoquímica puntual que no refleja todo el volumen de escoria.

los valores no son altos en términos generales, sin embargo, se destacan estos valores por su máximo pick en la muestra M004 respecto al resto de escorias de acuerdo a lo comentado precedentemente.

Difracción muestras de escorias.

Figura 75

DRX de muestra de escoria M004

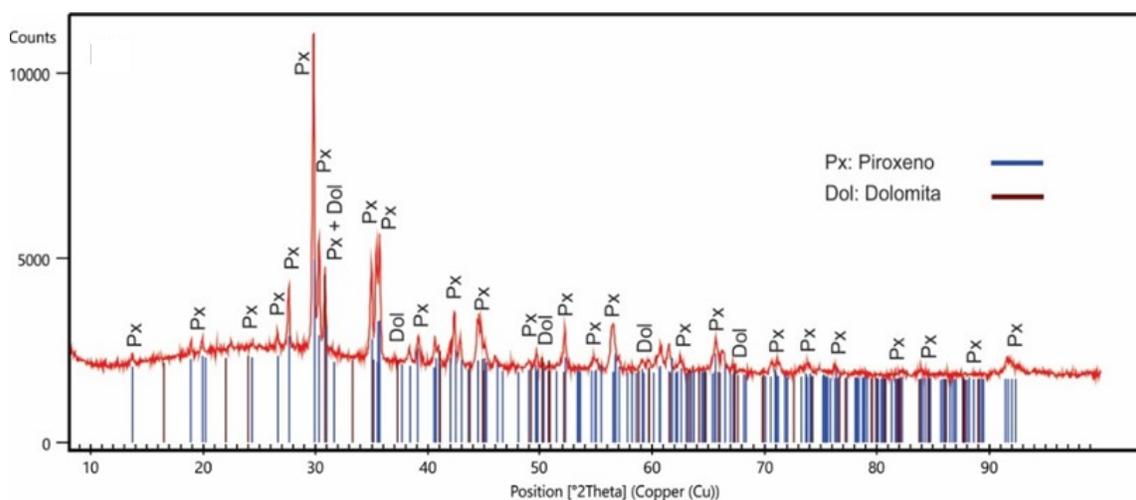


La muestra M004, está dominada por una textura de vitrificación presenta piroxenos junto a magnetita, como minerales mayoritarios. Lateralmente y coincidiendo con la muestra de mano se observa yeso como mineral de ganga, mientras que como mineral de mena, se identifica

montbrayita $(\text{Au,Ag,Sb,Bi,Pb})_{23}(\text{Te,Sb,Bi,Pb})_{38}$), estos minerales son consistentes con la química obtenida para estas muestras en los minoritarios y trazas.

Figura 76

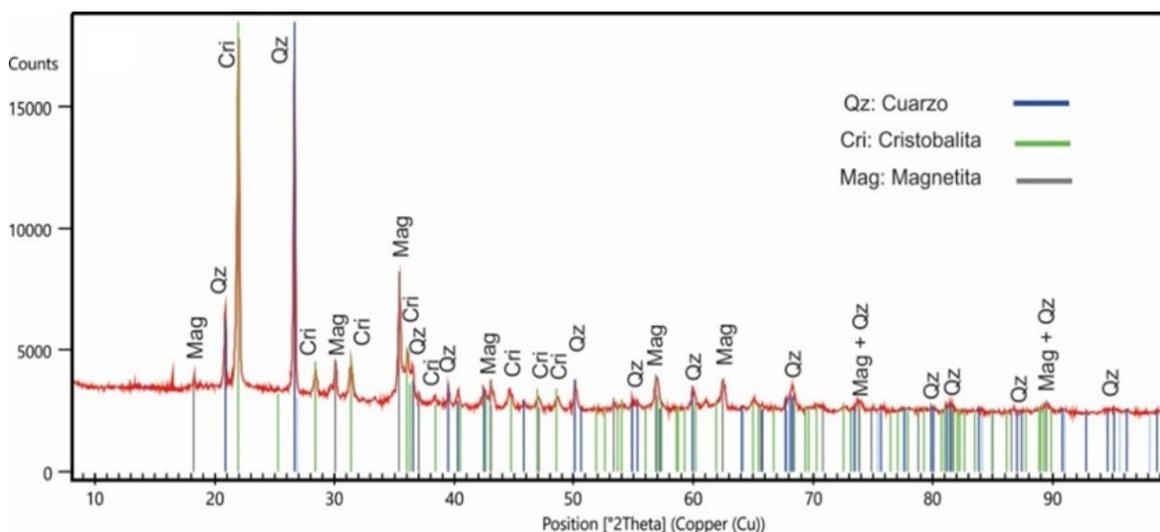
DRX de la muestra M002



La muestra M002, presenta una textura pseudo-vitrificada, consiste en piroxenos como mineral dominante y de ganga, junto con la presencia de dolomitas, producto de la regeneración de estos elementos en la calcinación.

Figura 77

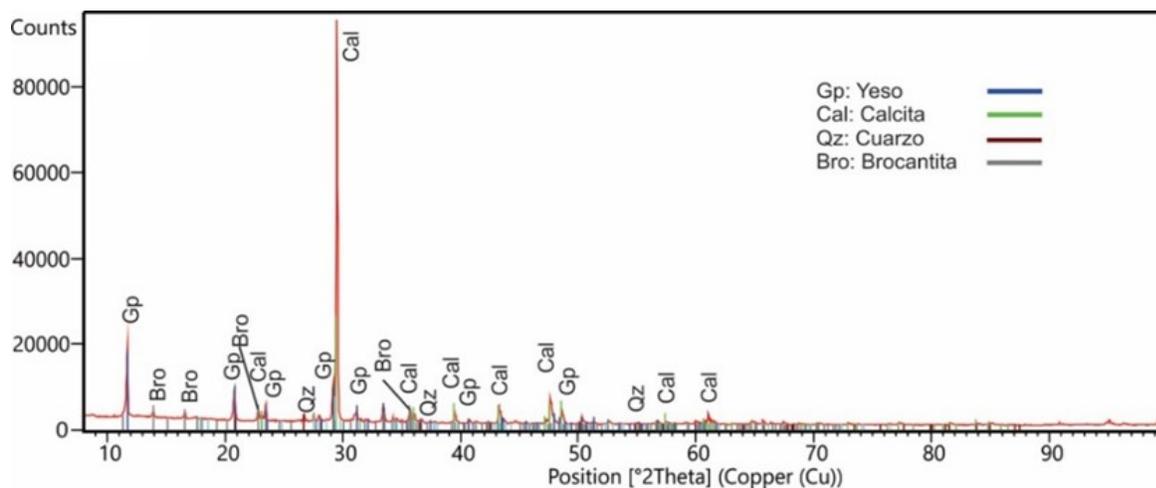
DRX de la muestra M003.



proporción mayoritario acompañado en menor proporción de magnetita.

Figura 78

DRX de la muestra M001



Un comportamiento similar a la muestra M003 tiene la muestra M001 con presencia de cuarzo acompañado de calcita y yeso; además, se identificó brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$).

Las escorias en términos generales denotan macroscópicamente comportamiento disimiles, afectadas principalmente por procesos meteóricos de degradación, lo cual se traduce en diferentes alteraciones producidas por meteorización química. En este marco se definieron comportamiento de vitrificación y cristalización diferencial, con estadios intermedios.

Podemos sintetizar luego que las escorias tienen geoquímicamente un comportamiento similar en tres de cuatro muestras, con la presencia de mayoritarios de Al, Ca y Fe y en menor medida Mg, con una constante de hierro en todas las muestras y un aumento significativo de azufre (como sulfuro) para la muestra M004.

Las muestras de escorias tienen un comportamiento de facies, donde en función de la exposición meteórica, hoy tienen en consecuencia diferentes alteraciones y mineralización asociada.

La no homogenización de las diferentes escorias en el proceso de calcinación y su disposición final como escombrera, genera datos relativos y cambios mineralógicos que inciden el producto de evaluación.

En general las muestras vitrificadas (T1) y parcialmente vitrificadas (T2), están caracterizadas por la presencia de piroxenos, coincidiendo con los análisis de para las escorias en general.

Las muestras cristalizadas (T3), está dominada por cuarzo, cristobalita y magnetita asociadas y las muestra sin vitrificación y cristalización (T4), dominada por piroxeno y yeso. La presencia de yeso, brocantita y dolomita en las muestras evidencian la presencia de sulfatos y carbonatos, mostrando una calcinación expuesta a oxidaciones de sulfuros y luego por adición de Ca al sistema genera este tipo de mineralización; similar situación ocurre con la adición de sílice y su textura vitrificada.

La presencia de metales preciosos, Au, Ag y Cu en estas escorias denota una pobre concentración y falta de recuperación de estos elementos, posiblemente por el método (Reverbero), ya que, si consideramos que la intención era recuperar cobre, las escorias en todos los casos presentan valores de Cu y uno de ellos cercano al 1% y otro por encima de 1% de este metal (superando incluso el método de detección).

La presencia de Au y Ag en la muestra M004, además de anomalías de Cu, Pb, Sb y As; denota un comportamiento dual, con características de escorias y menas, ya que muestra diferencias con las escorias laterales (M001, M002 y M003), donde la muestra M004 está asociado a paredes laterales de conducción del horno y donde esta obtuvo un mayor enriquecimiento de metales.

Por último, la presencia y tenores de metales en la muestra M004, con valores de As=2528 ppm, Pb=2149, Sb=1167 ppm, Zn <10000 ppm, Cu < 10000 ppm; hacen que se evalúe el comportamiento de estas escorias ante la oxidación y su evolución en suelos lixiviados o facies más profundas, a los fines de determinar su geodisponibilidad, pudiendo ser esta fuente de contaminación en niveles más profundos.

Perfil estratigráfico de escorias (P1).

Se observa en el sector superficial del terreno (sobre escorias), que existe una evolución meteórica de las escorias y una consecuente evolución geoquímica en profundidad; para esto se definió un sector lateral, área oeste de la escombrera, a los fines de evaluar este comportamiento geoquímico vertical y considerar la existencia de niveles de lixiviación de metales (ver fig. 78).

En el sector superior del perfil de escoria, se toma muestra con características “frescas”, que denota una baja alteración, por debajo de esta se observa la presencia de un área de oxidación, dado por escorrentía de agua meteórica (época estival), que atraviesa en forma inclinada el perfil, en sentido oeste-este, mostrando el límite de escorias en contacto con suelo.

Esta área presenta una potencia de 30 a 40 cm y un largo de plano de lixiviación de por lo menos 10 m antes de cubrirse por debajo de las escorias, observándose al este su continuidad, pero, recubierta por detritos.

Figura 79

Detalle de vista de perfil P1



Nota. M1: escorias superficial y M2, escorias expuestas con oxidación. Por debajo área de oxidación, posteriormente suelos con lixiviación y enriquecimiento.

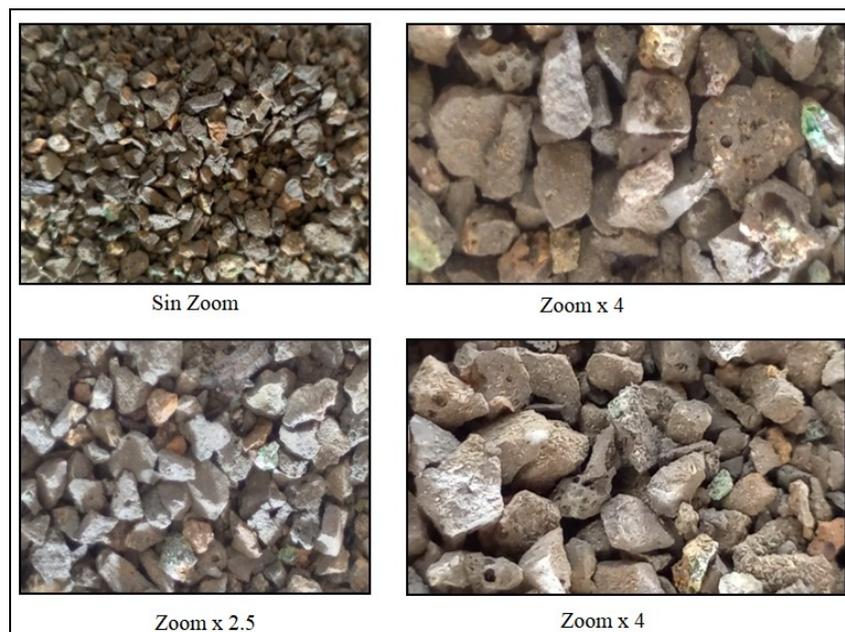
Un punto a destacar, es que se puede evidenciar en el corte escorias ubicada por debajo de la muestra superficial, teniendo un fuerte signo de oxidación, caracterizando una evolución en su alteración y por ende en su mineralogía; por debajo de esta, se encuentra el área oxidada y luego infrayacentemente, se observa un suelo en el cual se pudo definir dos facies, tanto por la alteración visible y su granulometría asociada.

De este perfil reconocido como “P1”, donde representa las diferentes facies del perfil, se tomaron cinco (5) muestra desde el sector alto o superficial de escorias, con la muestra P1-M1, hacia abajo P1-M2, dado por escorias afectado por meteorización y alterándose visualmente, subyace la muestra P1-M3 que es el área de oxidación de las escorias, luego las muestras P1-M4 y P1-M5 zona, más bajo del perfil, corresponden a los suelos, permitiendo potencialmente evaluar la evolución y lixiviación de la escoria (fig. 97).

Las muestras P1-M1 y P2-M2 corresponden con escorias, en el primer caso expuesta en la superficie y la segunda representa un nivel más bajo topográficamente donde se observa alteración por oxidación FeOx, con carbonatos de cobre (ver fig. 80).

Figura 80

Vista de escoria de la muestra P1-M2

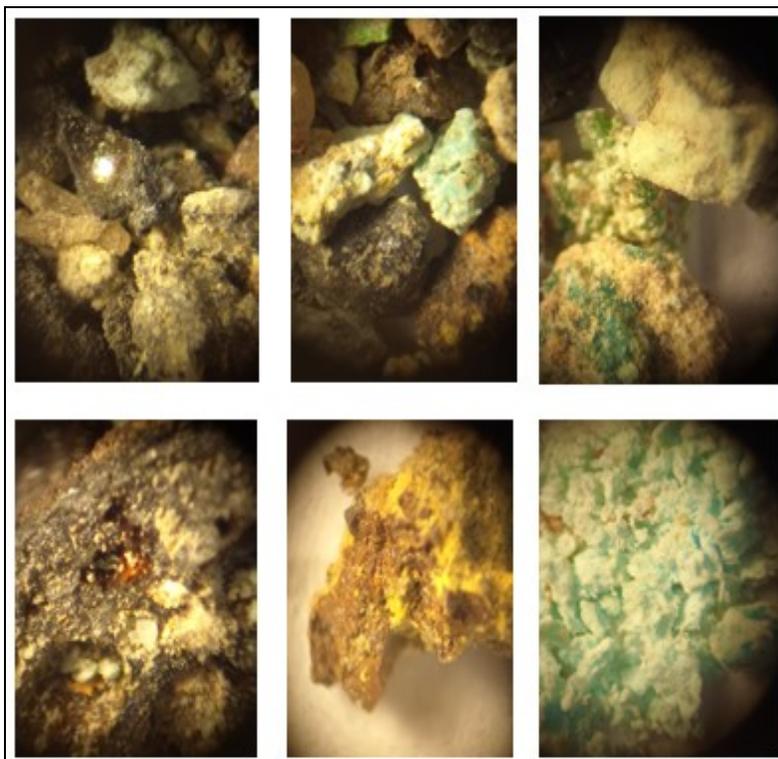


Nota. fotos en diferentes aumentos, con signo de oxidación (FeOx) y cobre asociado.

El nivel P1-M3 es el nivel de oxidación, área más alterada que hace de “banco guía” con presencia de sulfatos de cobre y costras eflorescentes; corresponde con anomalías de Cu y Zn, principalmente, existiendo sulfatos de Cu y donde además coexisten Fe y S como elementos mayoritarios, la acidez del medio es importante en la lixiviación de minerales con pH de 2,9 (ver fig. 81).

Figura 81

Nivel de oxidación muestra P1-M3



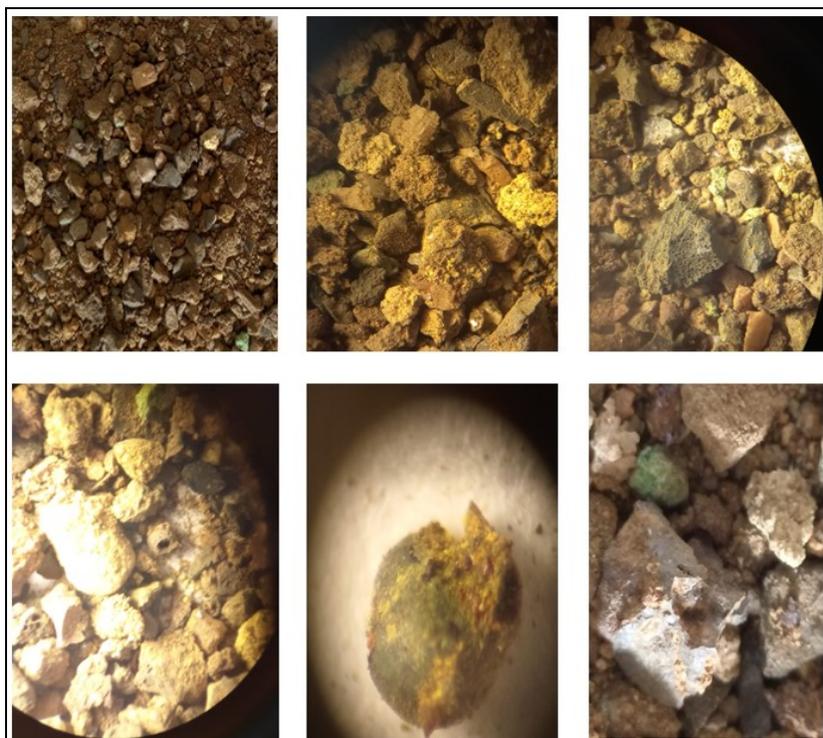
Nota. Signo de oxidación (FeOx) en resto de escorias y sulfatos de cobre asociado con eflorescencia.

Este mismo nivel en tiempo de lluvias estivales lixivia material a los suelos inferiores, posteriormente el nivel infrayacente corresponde a nivel de suelo formado por la lixiviación de los materiales superiores donde denota, sulfatos de cobre asociados en una matriz de arenas finas a medias muestra P1-M4.

Figura 82*Muestra de suelo P1-M4*

Muestras con signo de oxidación (FeOx) y sulfatos de cobre. Se observa una homogenización de la alteración, siendo pervasiva a toda la muestra.

Por último, el nivel más bajo muestreado responde a la muestra P1-M5, donde se observa un nivel sedimentario de granulometría más finas, como ser arenas, limo y arcillas, con características de material limonítico ($\text{FeOx}\cdot\text{H}_2\text{O}$), donde la presencia de oxidados de cobre no es visible macroscópicamente, pero a nivel de lupa se observa esta mineralización como alteración.

Figura 83*Muestra de suelo P1-M5*

Nota. Oxidaciones (FeOx) y nódulos de los mismos, sulfatos de cobre en menor proporción visualmente.

Geoquímica de perfil P1.**Tabla 13***Geoquímica de mayoritarios del perfil estratigráfico P1.*

Elemento	P1-M1(%)	P1-M2(%)	P1-M3(%)	P1-M4(%)	P1-M5(%)
Fe	15	15	14,29	3,4	15
Ca	12,66	9,44	1,35	2,9	1,96
Al	4,11	3	2,41	6,1	2,9
S	1,28	4,44	6,66	3	4,48
K	0,62	0,61	0,65	1,63	0,86
Cu	0,57	1	1	1	1
Mg	0,5	1,28	0,46	1,06	0,38

El grafico 84 muestra el comportamiento comparativo de las muestras del perfil P1, donde la tendencia general es la presencia de Hierro, Calcio, Aluminio y Azufre.

Figura 84

Gráfico comparativo de elementos mayoritarios (P1).

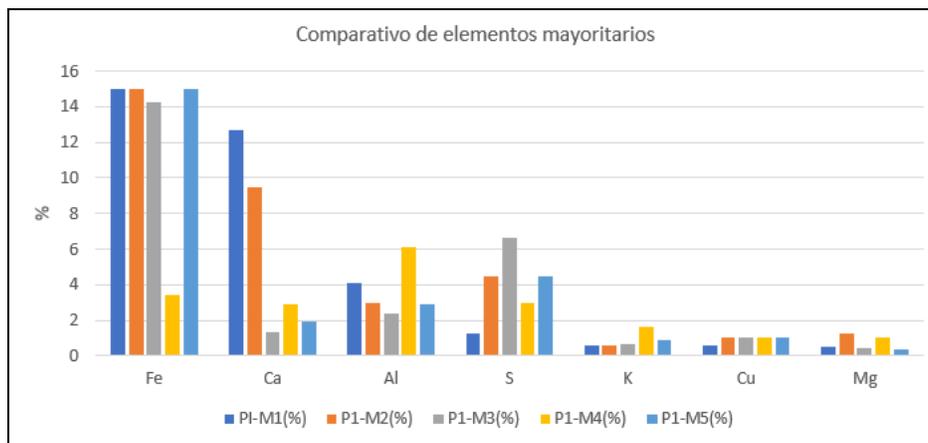
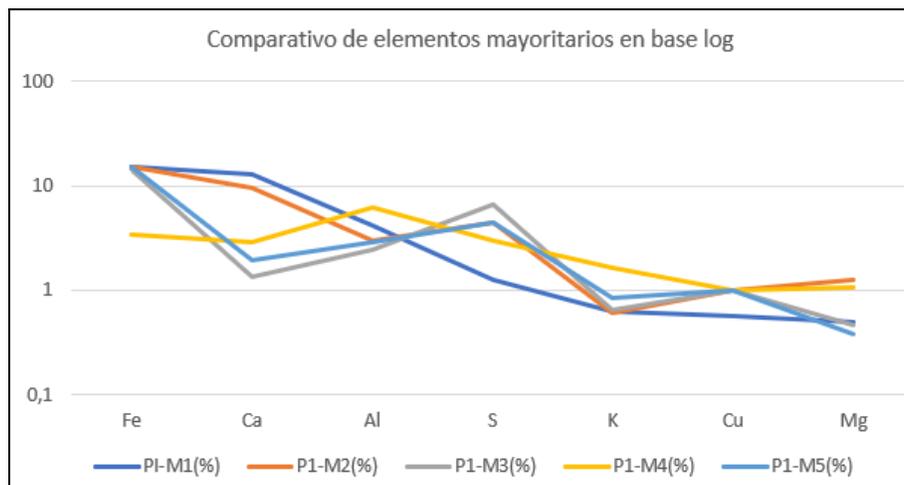


Figura 85

Gráfico comparativo de mayoritarios para P1, base log.



El grafico permite evidenciar los bajos de niveles de Mg en la facie P1-M5, inversamente proporcional a la presencia de sulfatos, en sector de oxidación P1-M3 y de Fe en el nivel de escoria P1-M1.

Dentro del análisis de la geoquímica de los elementos mayoritarios y en función de sus gráficos, comparativos podemos determinar un comportamiento geoquímico similar de las muestras P1-M1 y P1-M2 (ambas son escorias), con anomalías predominante de Al, Ca y Fe, además debe considerarse el aumento de tenores de S en la muestra P1-M2, donde los valores de las muestras tienen una relación de azufre: $S(P1-M2) / S(P1-M1) = 3,46$, para luego seguir su acumulación en el nivel P1-M3 con valores de 6,66%.

Se observa que el aumento de azufre de la muestra P1-M2, es en desmedro de pérdida de Ca en aproximado 3%; es factible que el calcio dominante en la muestra P1-M1, con valores de 12,66% estén asociado a la adición de Ca, como cal en el proceso de calcinación, y posteriormente la escoria al estar sometidas a la meteorización tengan pérdida de este elemento mediante proceso físicos-químicos, activación de las escorias (Puerta F, 1993), solubilizando posteriormente, permitiendo migrar a niveles más bajo. Otra opción es que las facies de escorias, sean de dos escombreras de diferentes coladas y la consecuente diferenciación geoquímica.

La muestra P1-M3 responde al ingreso de agua al sistema generando una facie de oxidación en este nivel, afectado directamente a la base de la escoria. Esta muestra denota la pérdida y migración de elementos mayoritarios como el Al y Ca, siendo muy significativa en los valores de calcio, disminuyendo de 9,44% en la muestra P1-M2 al 1,35% en la muestra P1-M3. Este marco es inversamente proporcional al aumento de Fe y S lo cual alienta la formación de sulfatos de cobre y hierro en este nivel.

La muestra P1-M4, denota un aumento de sus mayoritarios, como ser: Al, Ca, K, Mg, posiblemente un aumento de la alcalinidad del medio, donde el aumento de Al y K, puede estar asociado a las condiciones de lixiviación o lavado ocurrido en facies superiores y este sector tiene un comportamiento insoluble por cambio de pH o retención por empaquetamiento granulométrico, permitiendo una mayor estabilidad. Como contraste se observa una relación inversa, disminuyendo los porcentajes de Fe y S en este nivel, debiéndose posiblemente a la competencia del intercambio iónico con los otros elementos.

Es importante mencionar que esta facie es primer nivel de suelo por debajo de la zona de oxidación teniendo un comportamiento dual, con retención de ciertos elementos mayoritarios y migración (lixiviación) de otros, a niveles más bajo (P1-M5), por ej. Fe y S.

La muestra P1-M5, denota una tendencia de mayoritarios donde se refleja la disminución de elementos como Al, Ca, K, Mg y es inversa al Fe y el S, donde estos elementos toman

protagonismo con el aumento de sus valores, donde posiblemente el cambio de pH en el medio, el cambio de granulometrías (limo-arcilloso), permitió la solubilización de la mayoría de los mayoritarios, pero fijó la mayoría de los minoritarios, comportándose como una zona de enriquecimiento secundario.

Para considerar un mejor análisis de la evolución de los elementos constituyentes de las muestras, a medida que se profundiza en el perfil, se realizaron gráficos individuales de comportamiento.

Figura 86

Tenores en ppm de aluminio.

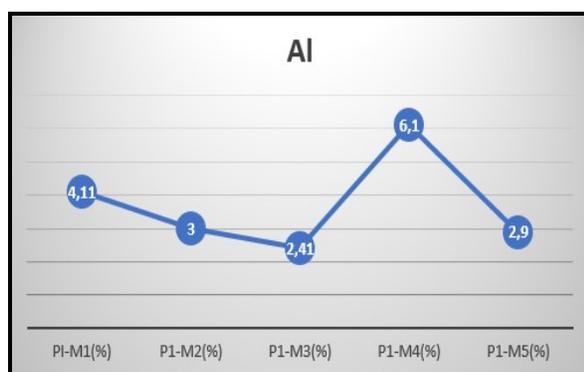


Figura 87

Tenores en ppm de potasio.

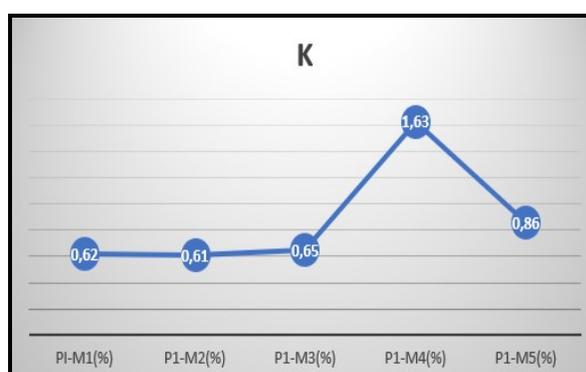
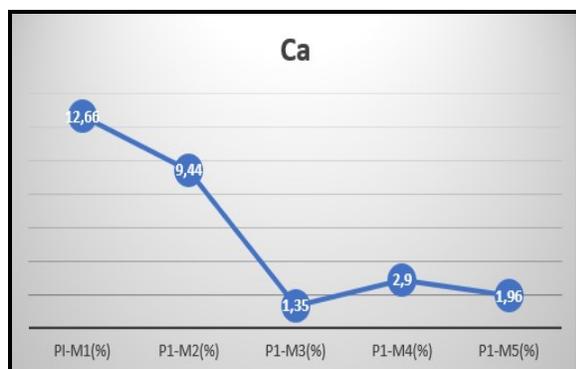
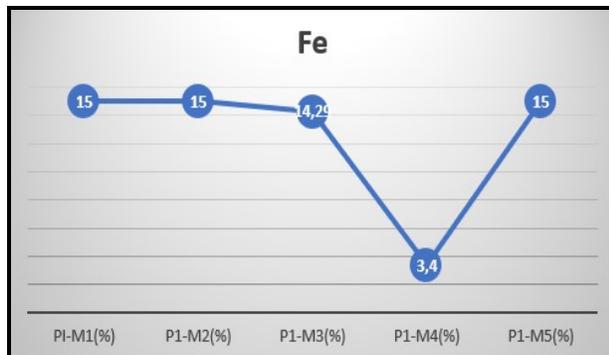
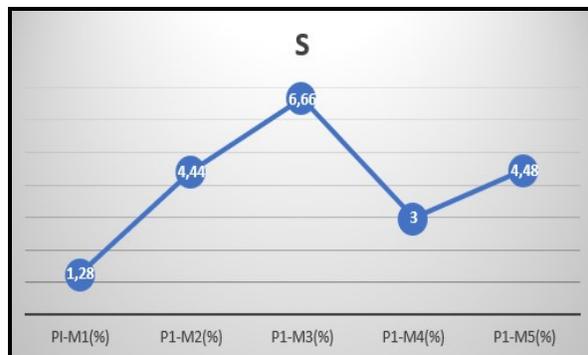


Figura 88

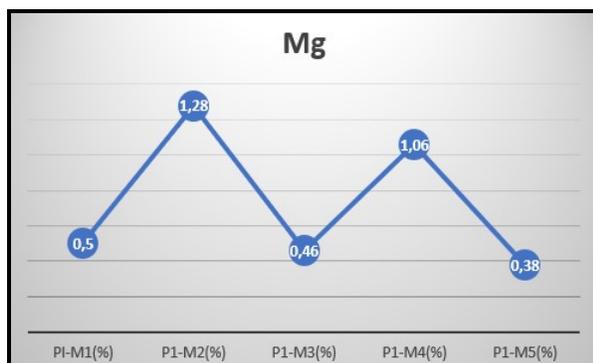
Tenores en ppm de calcio.



Las Figuras 89 y 90, visualizan la tendencia del Fe y S respectivamente, en ellos se observa que hace la facie de la muestra P1-M4, manifiestan una disminución de este elemento, es notorio este comportamiento donde comparativamente tiene una relación inversa respecto a los elementos como Al y K, por ejemplo (fig.86 y fig. 87).

Figura 89*Tenores en ppm de hierro***Figura 90***Tenores en ppm de azufre*

Otra particularidad que se observa es la tendencia evolutiva del Mg, el cual denota “saltos” en todo el perfil, con aumentos de este en el pasaje de P1-M1 a P1-M2, luego disminución de este elemento en la etapa P1-M3 de lixiviación, aumento relativo nivel de suelo con muestra P1-M4 y su posterior disminución en su último nivel de muestra P1-M5 (gráfico 91).

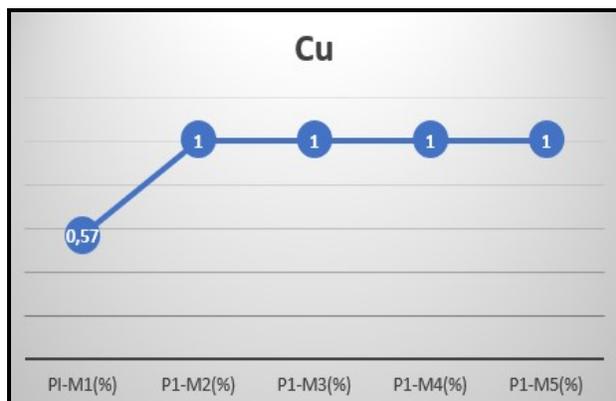
Figura 91*Tenores en ppm de Magnesio*

Esta evolución puede estar dada por ser de diferentes coladas de fundición la escoria P1-M1 respecto a la P1-M2, o donde la meteorización e hidrolisis han actuado sobre las escorias expuesta, favoreciendo la migración y acumulación de especies magnesianas en la muestra P1-M2. Luego en la zona de oxidación se genera elementos posiblemente solubles donde baja sus

valores, migrando a nivel más bajo generándose un nuevo repunte de acumulación en el área de lixiviación (P1-M4).

Figura 92

Tenores en ppm de Cobre



Los valores de cobre pasan de tenores de 0,57 % en muestra P1-M1 a 1% o más en las siguientes muestras; donde el comportamiento aparente sería constante, sin embargo, es importante destacar que el límite de detección era del 1%, luego no es improbable que los valores del cobre aumenten hacia una mayor profundización, tal cual lo hace el Fe y el S.

Luego en función de las gráficas expuesta se destacan tres (3) niveles de comportamiento de elementos mayoritarios |en función del perfil estratigráfico y su profundidad (se descarta en este nivel el Cu).

Nivel A. Disminución de elementos como Al, Ca y K, hacia los niveles de lixiviación, con peak anómalos, en la facie P1-M4, que es el primer suelo receptor por debajo del nivel de oxidación.

Nivel B. Aumento gradual o niveles constante de Fe y S, hacia el nivel de oxidación P1-M3, con un descenso rápido hacia el nivel suelo receptor P1-M4 (lixiviación), para luego aumentar en el nivel más bajo P1-M5.

Nivel C. Aumento y descenso del Mg, con doble acumulación.

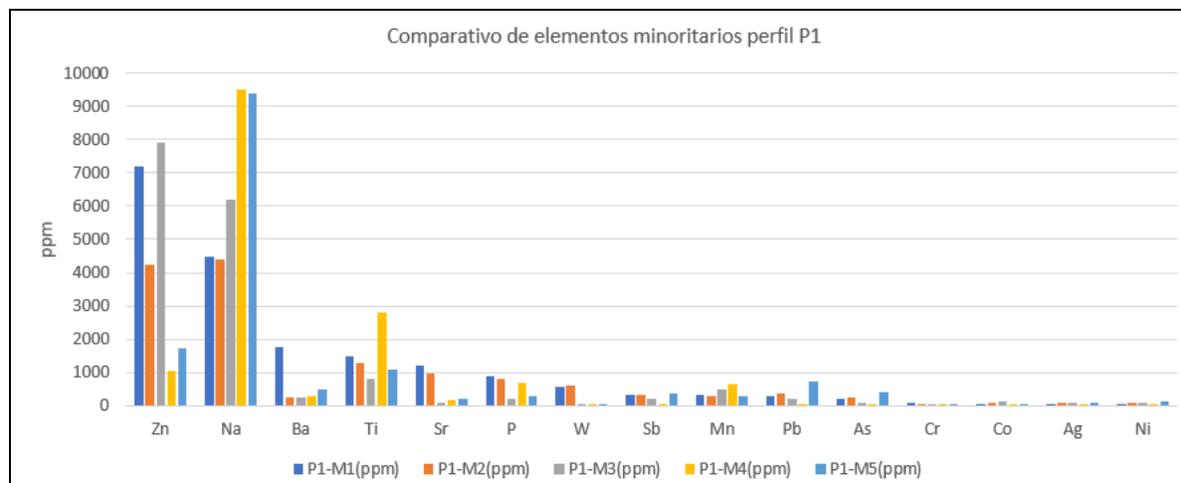
Tabla 14

Geoquímica de elementos minoritarios de P1.

Elemento	P1-M1(ppm)	P1-M2(ppm)	P1-M3(ppm)	P1-M4(ppm)	P1-M5(ppm)
Zn	7194,2	4230,3	7908,8	1037,2	1741,5
Na	4500	4400	6200	9500	9400
Ba	1765	245	273	308	499
Ti	1500	1300	800	2800	1100
Sr	1200,8	968,2	104,2	171	194,4
P	900	800	200	700	300
W	588	605	20	10	47
Sb	351	328	233	18	377
Mn	315	287	484	638	277
Pb	297	370	224	65	723
As	226	256	80	40	410
Cr	103	51	61	39	53
Co	38	80	134	49	48
Ag	18,6	100	100	39,9	100
Ni	13	103	75	41	122

Figura 93

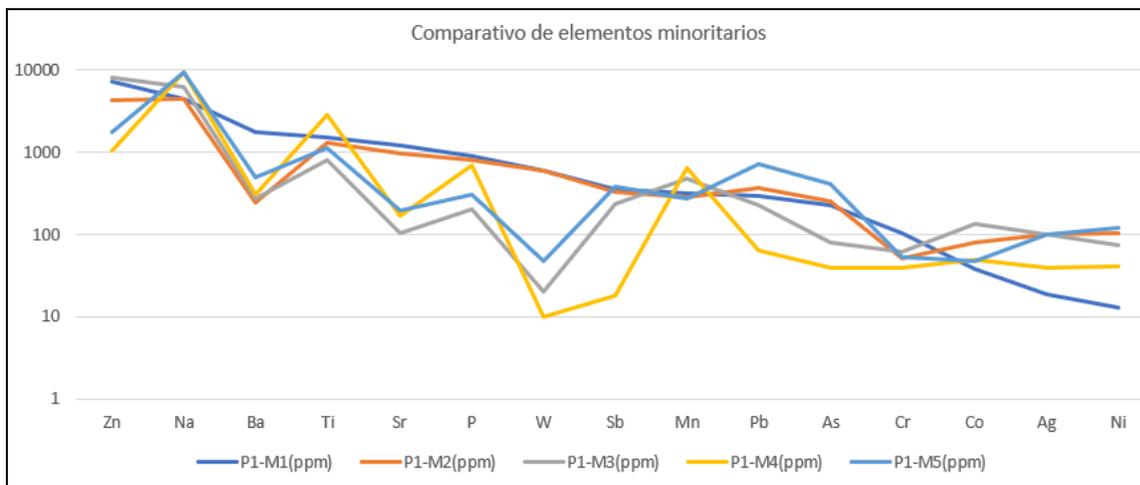
Gráfico comparativo de elementos minoritarios en muestras de perfil



De la figura se destacan diferentes valores comparativos de las muestras propios del perfil estratigráfico. Como puntos sobresalientes se destaca la presencia casi constante de Zn, un repunte en la zona de oxidación P1-M3, existiendo luego una tendencia de disminución en las muestras de suelo en el área de lixiviación P1-M4.

Figura 94

Geoquímica de minoritarios en muestras de perfil con base Log.



La muestra de escoria P1-M1 del perfil P1, geoquímicamente denota anomalías de Zn, Na, Ba, Pb, Sn, Sr y W principalmente, siendo coincidente con las muestras de escorias laterales. La muestra P1-M2, presenta texturas irregulares y de color rojizo que indican rasgos de meteorización. Está caracterizada geoquímicamente por la presencia de Zn; cuyo valor puede ser propia de la escoria y no por el proceso oxidativo, recordando que los diferentes niveles de escorias puesto en el área, no mantenían una homogenización, así como sus “matas” (Kuzmín y Samojotski, 1986).

La muestra P1-M3 muestra peak máximo de Co en esta facie posiblemente asociado a elementos oxidados con valores de 134 ppm, y valores máximos de Zn, con tenores de 7908 ppm.

Los suelos representados por muestras P1-M4 está dominado por peak de Ti con valores de 2800 ppm y la acumulación máxima de Mn con valores de 638 ppm; luego el suelo infrayacente denominado P1-M5 muestran valores máximos de Na, Sn, Pb y As, este último con valores de 410 ppm.

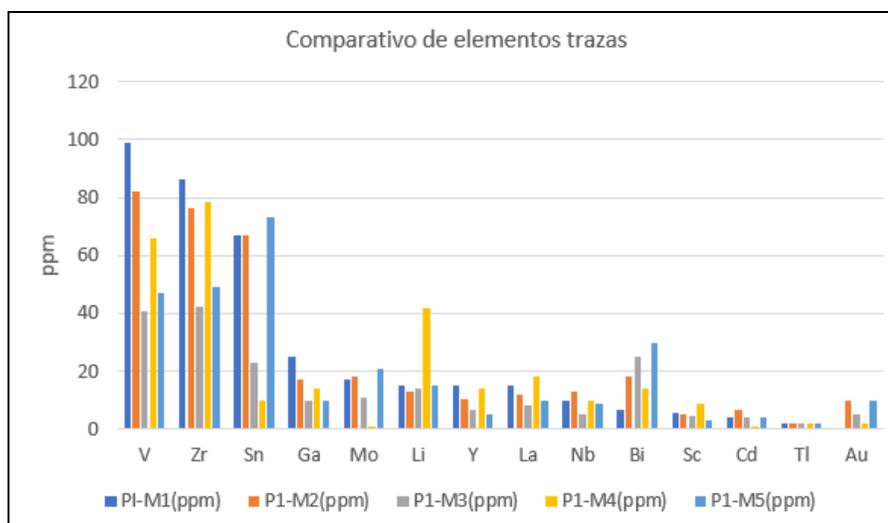
Tabla 15

Geoquímica de elementos trazas del perfil estratigráfico P1.

Elemento	P1-M1(ppm)	P1-M2(ppm)	P1-M3(ppm)	P1-M4(ppm)	P1-M5(ppm)
V	99	82	41	66	47
Zr	86,5	76,4	42,4	78,3	49,1
Sn	67	67	23	10	73
Ga	25	17	10	14	10
Mo	17	18	11	1	21
Li	15	13	14	42	15
Y	15	10,4	6,9	14,1	5,3
La	14,9	11,8	8,5	18,1	10,1
Nb	10	13	5	10	9
Bi	7	18	25	14	30
Sc	5,5	5,1	4,6	8,9	3,2
Cd	4	7	4	1	4
Tl	2	2	2	2	2
Au		10	5,32	2,178	10

Figura 95

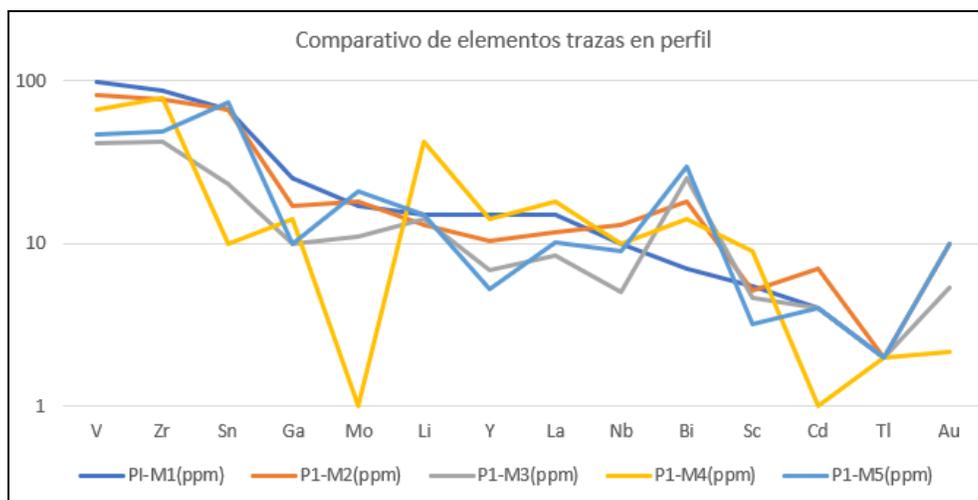
Gráfico comparativo de elementos trazas en muestras de perfil P1.



Como análisis de datos se menciona el decrecimiento de valores de V y Sn desde el nivel escorias P1-M1 hasta el nivel de oxidación P1-M3, para luego tener un repunte de acumulación en el nivel de suelo P1-M4. Este tipo de comportamiento es similar en Ga, La, Sc y otros. Se destaca en grafico la acumulación de Li en nivel P1-M4, similar a la anteriores, pero con un aumento del 300%.

Figura 96

Gráfico comparativo de elementos trazas en muestras de perfil P1(log).



Nota. Valores representados en base logarítmica (Log).

Dentro del análisis comparativo en base log, es evidente el descenso de Mo y Cd en la muestra P1-M4. Como contrapartida la muestra P1-M5 destaca por peak de Sn, Mo, Bi y Au, este último con valores de 10 ppm en suelo. La muestra P1-M2 destaca el peak de Cd, posiblemente como ganga de escoria.

Para un mayor detalle del análisis de evolución se consideró el comportamiento individual de cada elemento dentro perfil estratigráfico y evaluar los diferentes “niveles” marcando las características de ese elemento en esas condiciones y definen posteriormente la tendencia general del perfil; de este análisis de elementos minoritarios y trazas se observan cuatro comportamientos diferenciales geoquímicamente (*denominados tendencias*), mostrando la evolución vertical del perfil (P1).

Grupo **A**, conformado por: Pb, As, Sb, Sn, Ni, Cr, W, Mo, Au y Ag.

Grupo **B**, conformado por: Ba y Sr.

Grupo **C**, definido por los elementos: Zn, Bi y Co.

Grupo **D**, conformado por los elementos: Li, Zr, Sc, V, Y, La, Be y Mn.

Tendencia del grupo A.

Figura 97

Tenores en ppm de plomo

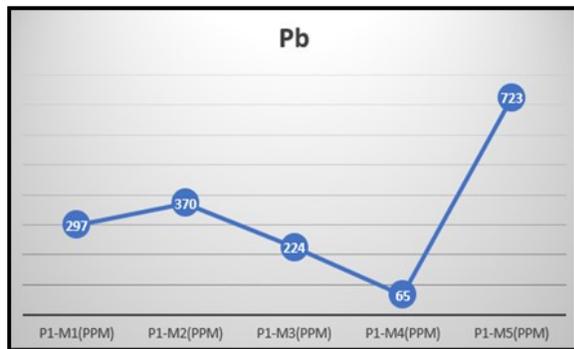


Figura 98

Tenores en ppm de arsénico

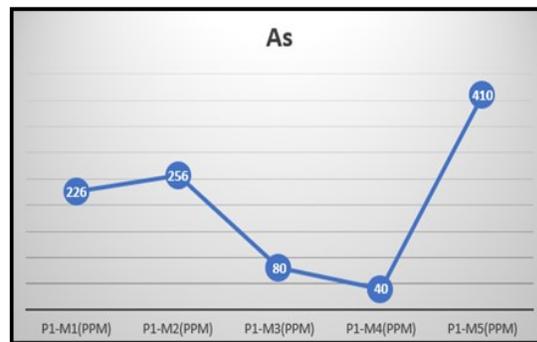


Figura 99

Tenores en ppm de Antimonio.

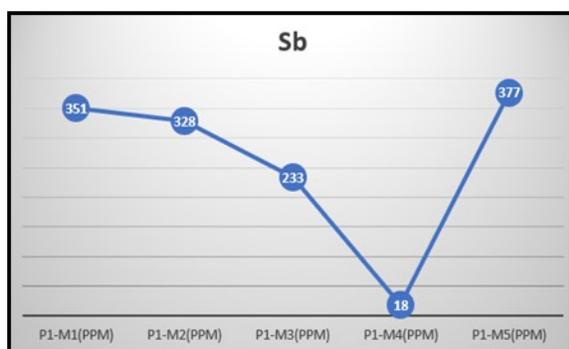


Figura 100

Tenores en ppm de Estaño.

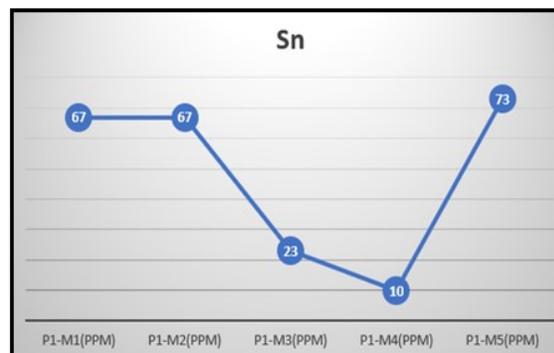


Figura 101

Tenores en ppm de Níquel.

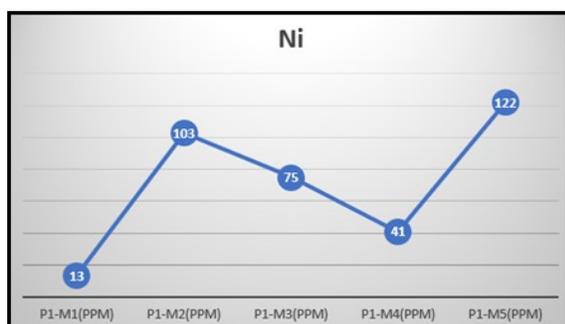


Figura 102

Tenores en ppm de Cromo.

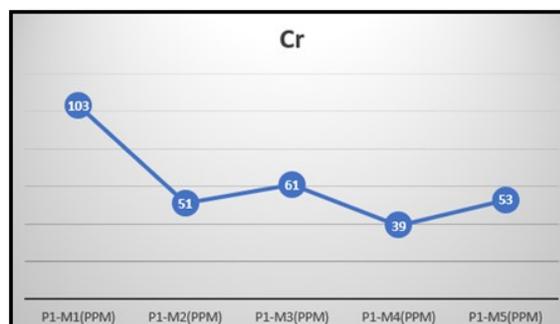
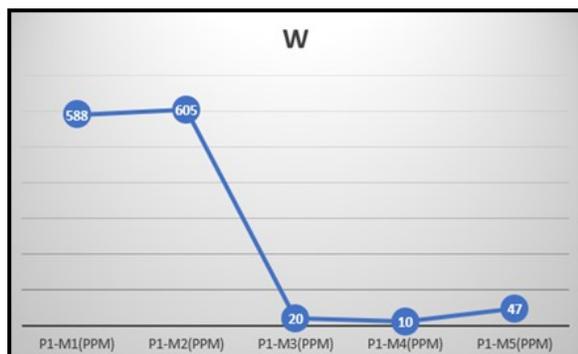
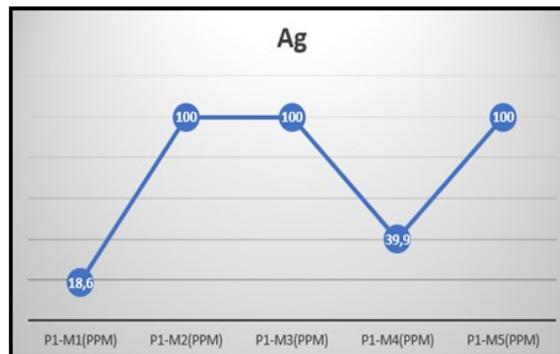
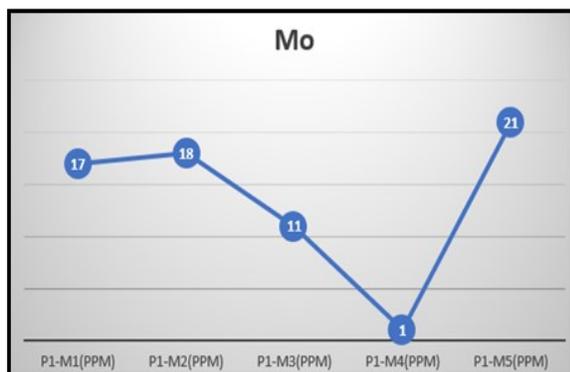
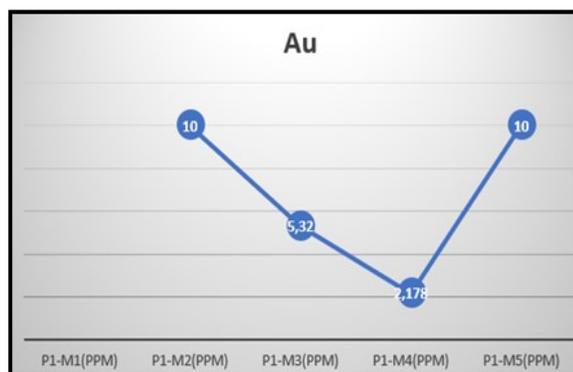


Figura 103*Tenores en ppm de wolframio.***Figura 104***Tenores en ppm de plata.***Figura 105***Tenores en ppm de molibdeno.***Figura 106***Tenores en ppm de oro.*

Este primer grupo, denominado **A**, manifiesta una tendencia de disminución desde P1-M1 hacia el sector de facie de la muestra P1-M4. En términos generales podemos atribuirlos a cambio de la condición de oxidación (pH; O₂; disponibilidad de H₂O) a medida que se profundiza en el perfil, donde evidencia una lixiviación de elementos que migran de su condición original y son arrastrados a facies más profunda, tal es así, que es llamativa la presencia y acumulación de los elementos lixiviados en la facie de muestra P1-M5, donde los tenores de los diferentes elementos tienen un aumento de sus valores. Los elementos de las facies posteriores tienen una tendencia de aumento relativo pero constante hacia el Sector P1-M5 a diferencia de este grupo.

Los elementos del grupo **B**, conformado por el Ba y Sn, denotan y evidencian una lixiviación rápida en las primeras facies, ver tendencia de P1-M1 a P1-M2 en la Fig. 107, para el caso del Bario y tendencia P1-M1 a P1-M3, Figura 108 para elemento estroncio.

Tendencia del Grupo B

Figura 107

Tenores en ppm de bario.

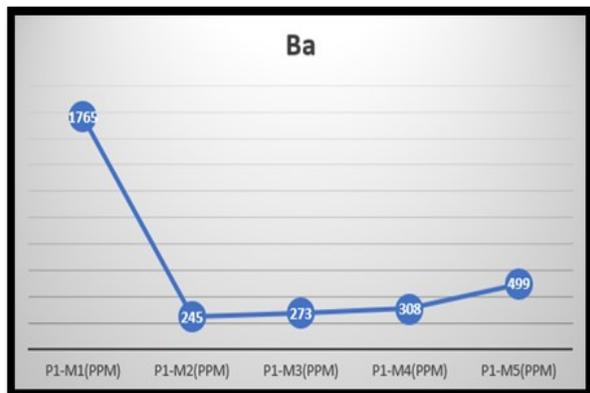
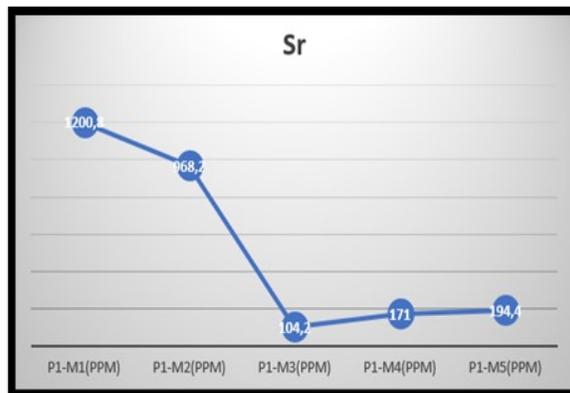


Figura 108

Tenores en ppm de estroncio.



Si bien se puede considerar que la tendencia geoquímica por lixiviación es marcada, las facies de mayor profundidad favorecen a la acumulación de estos elementos. Sin embargo, valores de Ba y Sr deben ser erráticos, ya que están presentes como elementos accesorios en la mena original generando una “contaminación por anomalías” en las escombreras de escorias.

Tendencia del grupo C

Figura 109

Tenores en ppm de zinc

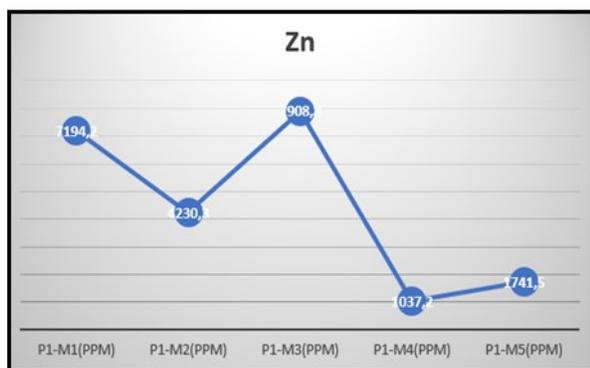


Figura 110

Tenores en ppm de bismuto

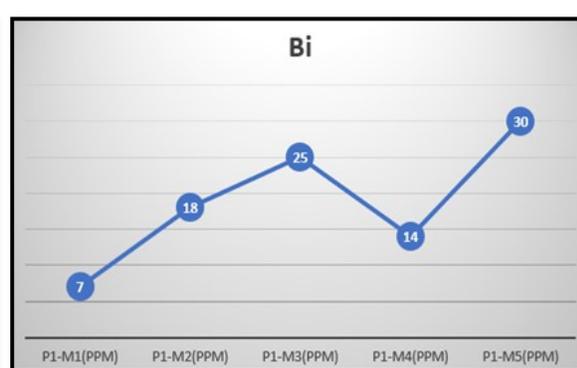
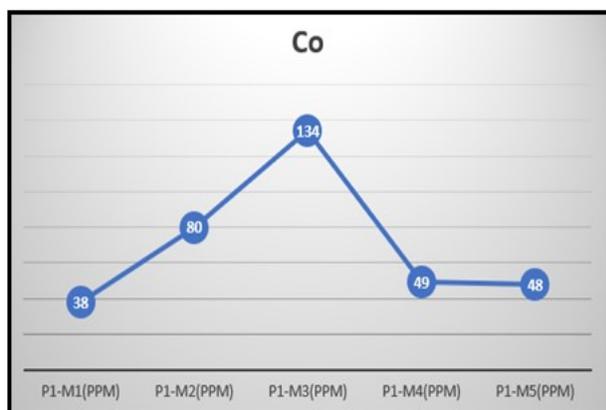


Figura 111*Tenores en ppm de cobalto*

Los elementos como el Zn, Bi y Co del grupo C; tienen una lixiviación rápida en los primeros niveles, con acumulación marcada y desarrollada en el nivel P1-M3, donde se identificaron costras y presencia de sulfatos, donde los elementos tienden a fijarse rápidamente. Posteriormente, el nivel más bajo, como el P1-M4, denota una disminución de sus valores para luego volver a acumularse en el nivel P1-M5, demarcando una doble migración.

Para el caso de niveles del grupo D, se observa anomalías geoquímicas en su evolución, que se hace notoria en el nivel de muestra P1-M4, donde se evidencia una relación inversa respecto al nivel del grupo A.

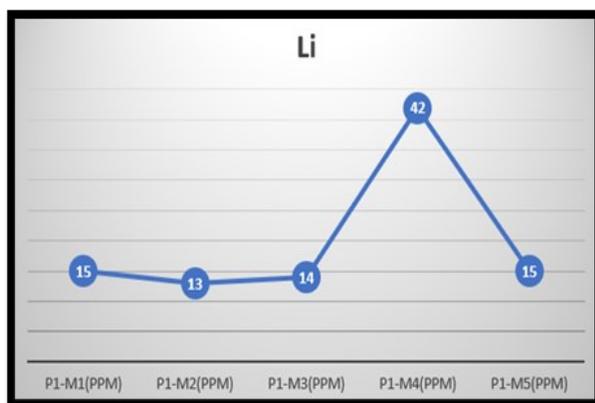
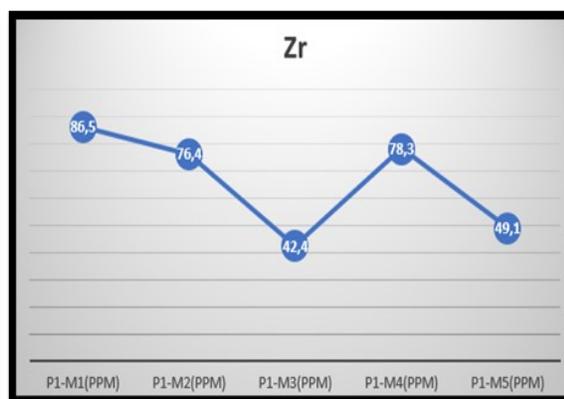
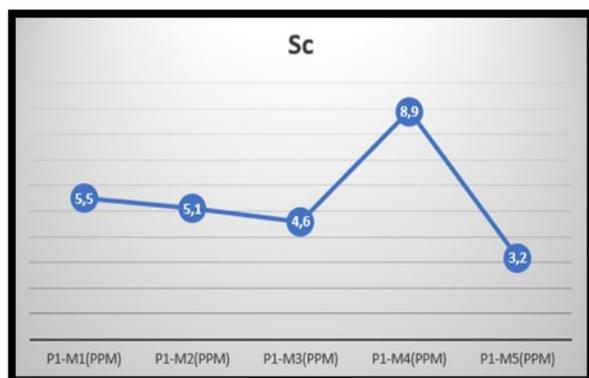
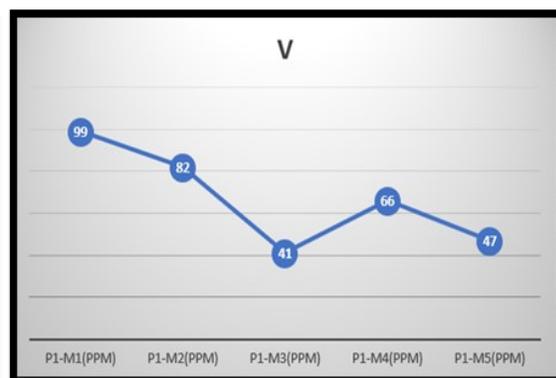
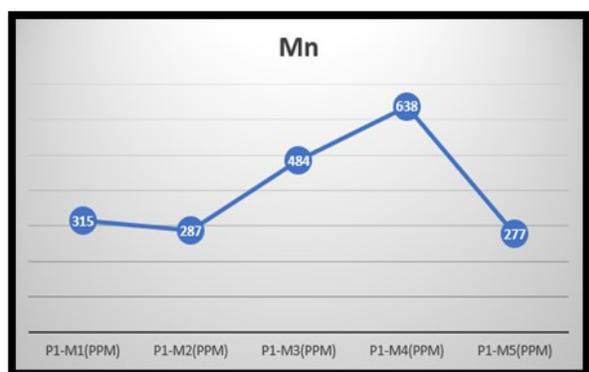
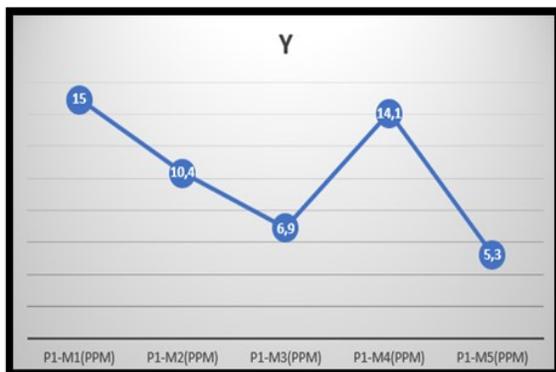
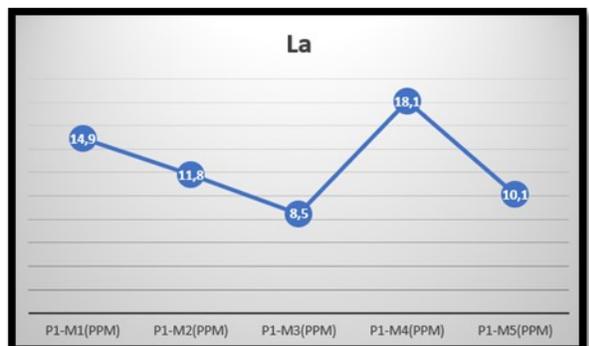
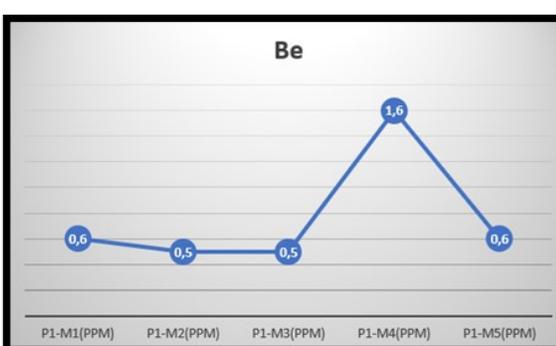
Tendencia del grupo D**Figura 112***Tenores en ppm de litio***Figura 113***Tenores en ppm de zirconio*

Figura 114*Tenores en ppm de escandio.***Figura 115***Tenores en ppm de vanadio.***Figura 116***Tenores en ppm de manganeso.***Figura 117***Tenores en ppm de yodo.***Figura 118***Tenores en ppm de lantano.***Figura 119***Tenores en ppm de berilo.*

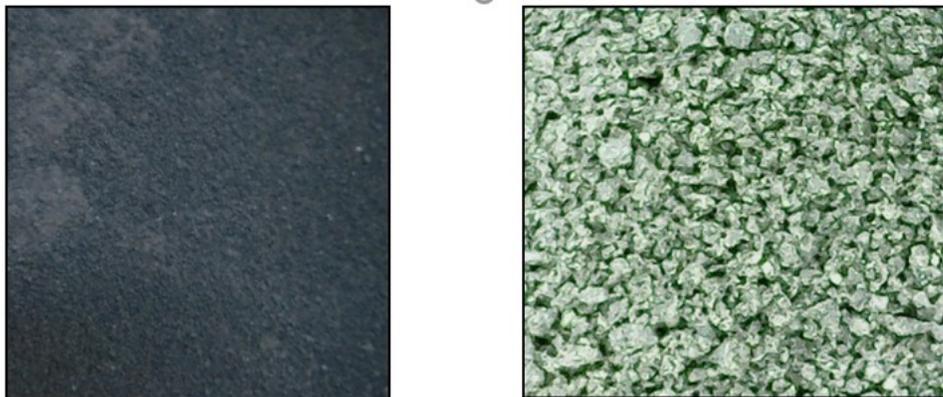
Los elementos químicos como el Li , Zr , Sc , V , Y , La y Be se acumulan en el primer nivel de suelo (P1-M4), por debajo de la facie de oxidación de escorias, donde los factores posibles pueden ser retención en el suelo, ya que, si bien estos elementos pueden ser solubles en agua en ciertas condiciones, la capacidad de retención del suelo puede variar pudiendo interactuar con otros componentes presentes en el suelo, como minerales arcillosos y materia orgánica, donde luego estas interacciones pueden llevar a la adsorción de los elementos en la matriz del suelo, lo que reduce su movilidad y contribuye a su acumulación en esta facie de suelo. Otra posibilidad es que mantengan la asociación con los silicatos primarios manteniendo sus valores originales. Esta última opción podría ser más acertada, considerando que recién en el nivel superior entran minerales alterándose al sistema, eso supone una liberación geoquímica y el ser el primer perfil de suelo por debajo de la oxidación de escorias, permitiría tener aun minerales primarios con poca alteración y poco disgregados.

Análisis de Difracción de Rayos X (DRX)

Del análisis DRX de la muestra P1-M1 y con las muestras laterales de escorias se observa que existe un predominio de piroxeno ((Ca,Mg,Fe,Mn,Na,Li)(Al, Mg, Fe, Mn,Cr,Sc,Ti)(Si, Al)₂O₆), el cual a parece con minerales como diópsido (CaMgSi₂O₆) y hedenbergita (CaFeSi₂O₆). El aporte de Ca en la adición en los hornos, no solo ha ayudado a la formación de estos minerales, sino que además ha favorecido la formación de yeso (CaSO₄·1/2H₂O).

Figura 120

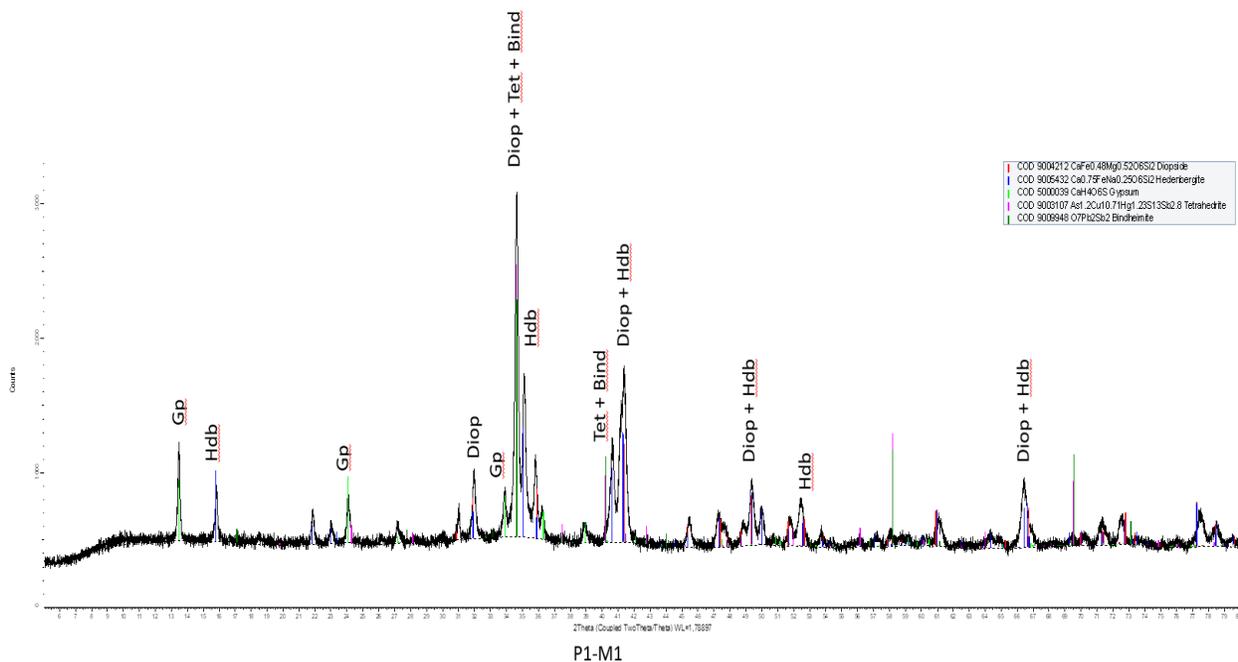
Vista de muestra P1-M1



Nota. Foto Izq. Molido malla pasante 100, Fotos Der. Con zoom x 200.

Figura 121

Análisis DRX de la muestra P1-M1



Nota. Corresponde al nivel superior del perfil estratigráfico.

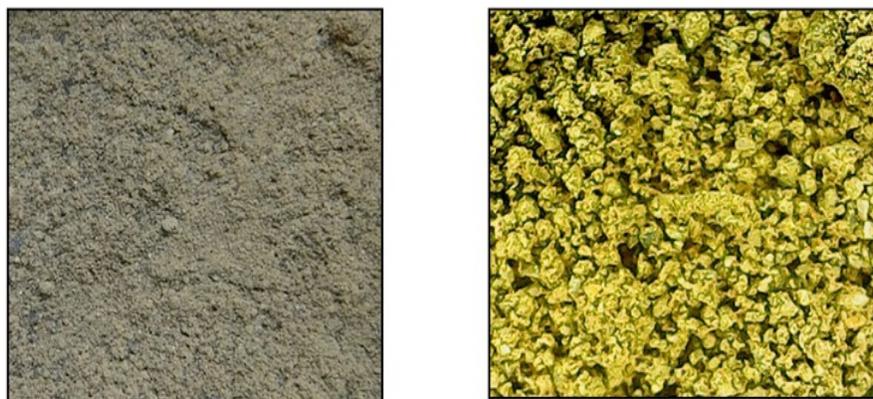
La presencia de sulfuros está dominada por tetraedrita $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ y posiblemente bindheimite $(\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 (\text{O}, \text{OH}))$, que es un producto de oxidación frecuente de los sulfosales de plomo y antimonio. La bindheimite está asociado como elemento secundario que se encuentra en las zonas oxidadas de los depósitos de plomo que contienen antimonio.

En la muestra P1-M2 se observa en sus mayoritarios los piroxenos, especialmente diópsidos $(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)$ – hedenbergita $(\text{CaFeSi}_2\text{O}_6)$; la presencia de augita $((\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6)$ en este nivel (P1-M2), puede haber sido favorecido por el aumento de los tenores de magnesio en 2,5 veces respecto al nivel P1-M1; coincidiendo con datos de Rendtorff et al., 2019, respecto a la presencia de Augita. (Ver Fig 123).

consideramos además la presencia de sulfuros de plomo en la mena y la adición de calcio en los hornos, con tenores de cinc con más de 4000 ppm en muestra, sería posible considerar su presencia.

Figura 124

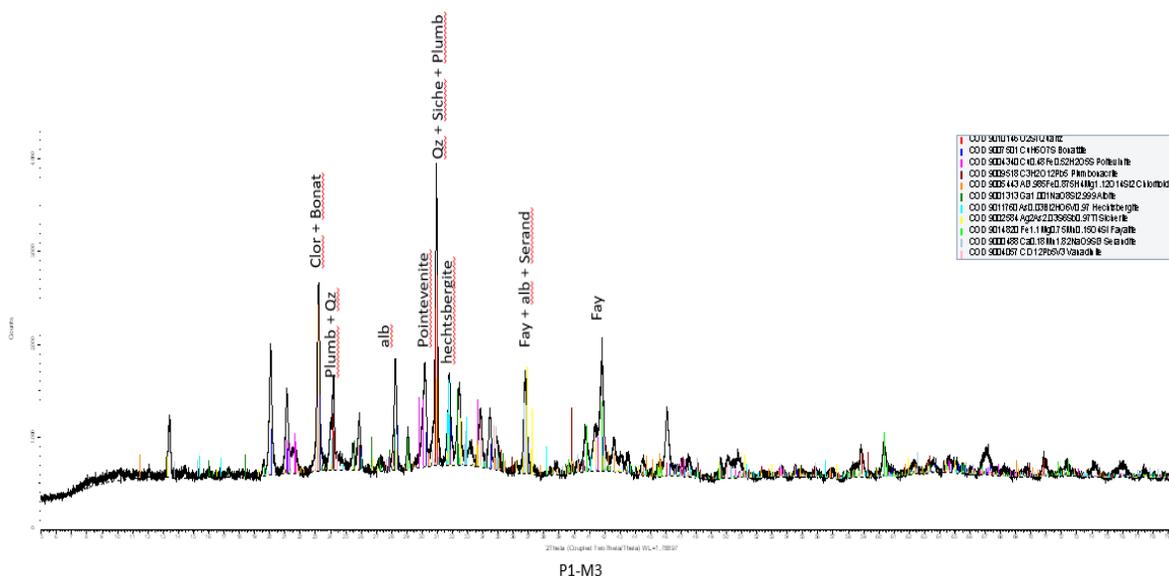
Vista de muestra P1-M3



Nota. Foto Izquierda Molido malla pasante 100. Foto Derecha con zoom x 200

Figura 125

Análisis DRX de la muestra P1-M3



Nota. Responde a la facie media (oxidación + lixiviación) del perfil estratigráfico.

La facie dada por la muestra P1-M3 presenta en su DRX, cuarzo (SiO_2), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), fayalita (Fe^{2+}) $_2\text{SiO}_4$, cloritoide ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Al}_3\text{O}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$),

serandita $\text{Na}(\text{Mn}^{+2})_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$; como sulfatos podemos considerar la bonattita $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y poitevinite $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cu})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; elementos como carbonatos, plumbonacrita $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$. posiblemente elementos que contengan Tl y Ag, (teleruros presente en escorias), como la sicerite $\text{TlAg}_2\text{As}_{2.25}\text{Sb}_{0.8}\text{S}_6$, en este caso formando sulfuros asociados, aun sin solubilizar; así mismo se interpreta hechtsbergite $\text{Bi}_2(\text{VO}_4)\text{O}(\text{OH})$, como vanadatos coincidiendo con el máximo peak de bismuto en esta fase.

Figura 126

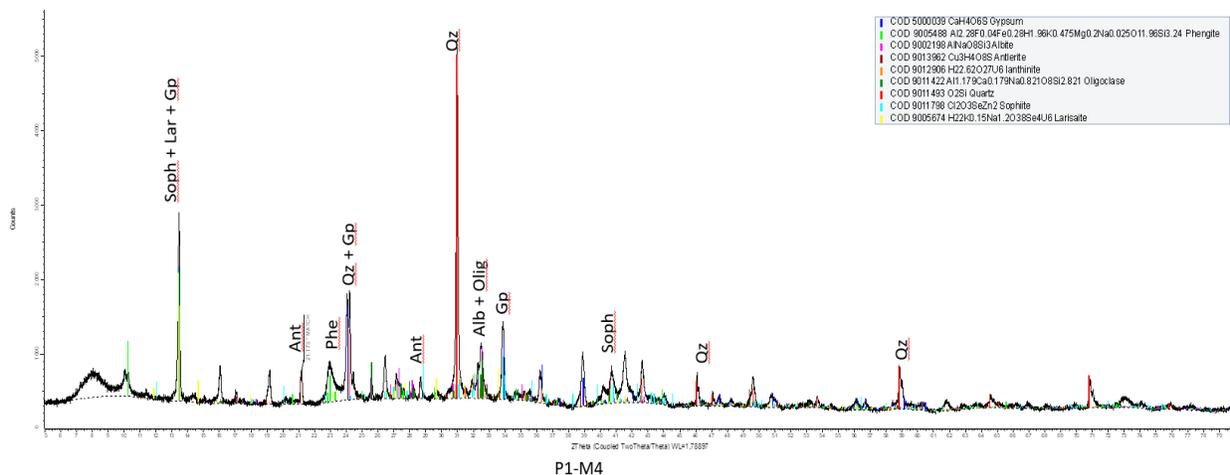
Vista de muestra P1-M4



Nota. Foto izquierda molido malla pasante 100. Foto derecha con zoom x 200

Figura 127

Detalle de vista de análisis DXF de la muestra P1-M4

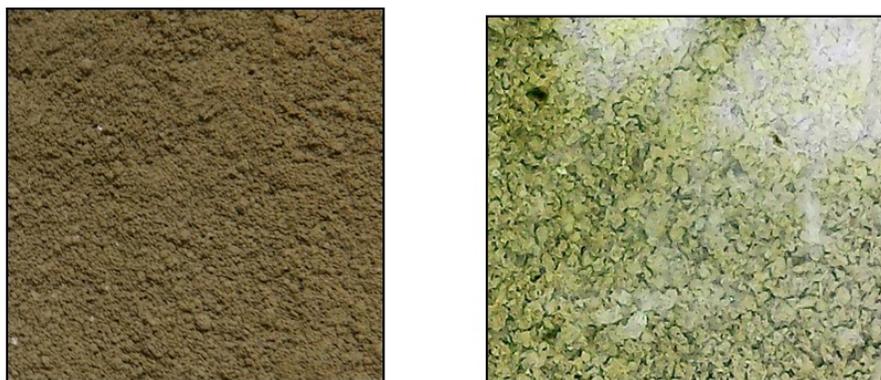


Nota. Responde al horizonte de suelo por debajo de la línea de oxidación y lixiviación.

En el diagrama de DRX de la muestra P1-M4 se identifican cuarzo (SiO_2), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Oligoclasas ($(\text{Na,Ca})[\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8]$), mica blanca (Fengita $\text{K}(\text{AlMg})_2(\text{OH})_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}$), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), antlerita $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, no se descarta la presencia de selenitas de uranio y de cinc.

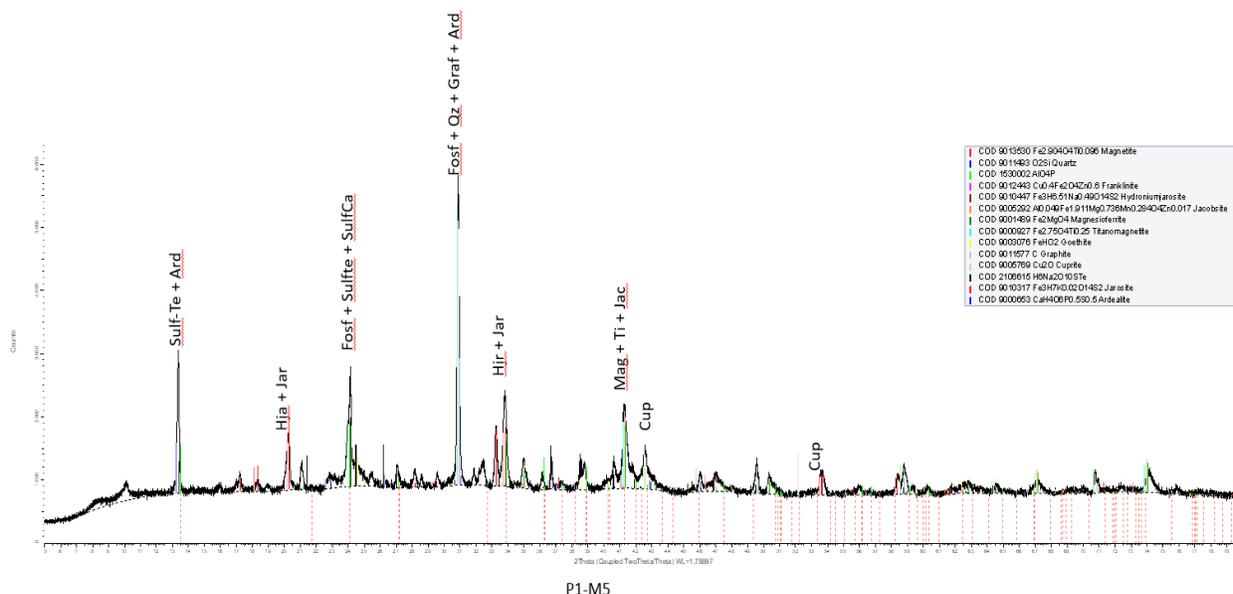
Figura 128

Vista de muestra P1-M5



Nota. Foto izquierda molido en malla pasante 100. Foto derecha, el mismo material con zoom x 200

El DRX de la muestra P1-M5 denota los diferentes minerales presentes en el nivel de suelo más bajo muestreado en el perfil (fig. 129).

Figura 129*Análisis DRX de la muestra P1-M5*

Nota. Responde al horizonte más bajo del perfil estratigráfico.

Se destaca presencia de cuarzo (SiO_2), fosfatos como AlPO_4 , sulfatos como: Jarosita $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ e Hidrojarosita este último rico en Na^+ reemplazando al K^+ y Sulfatos de Teleruros $\text{H}_6\text{Na}_2\text{TeSO}_{10}$.

Dentro de los óxidos presentes están los asociados a Fe y Mg, como ser: magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), titanomagnetita ($\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+},\text{Ti})_2\text{O}_4$), goethita ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$), magnesioferrita ($\text{Mg}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$); otros del tipo espinela, Jacobsita ($\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) (posible); asociados a Cobre: Cuprita (Cu_2O) y otros que incorporan Zn, tal como: Franklinita ($(\text{Fe},\text{Mn},\text{Zn})^{2+}(\text{Fe},\text{Mn})^{3+}_2\text{O}_4$). El grafito (C), igual está presente.

Las características generales del perfil de escorias (P1), está definido por su geoquímica y la oxidación relativa que puedan sufrir estos suelos. Los cambios mineralógicos y sus variables condiciones físico-química del suelo, está sujeta a las condiciones de óxido reducción (Eh), de la misma manera el pH, así como otros agentes, como bacterias (ayudan a la cinética de las reacciones), pueden ser algunos de los factores que suman incidencias en la evolución geoquímica del suelo.

El perfil P1, está dominado por cinco (5) niveles, incluyendo escorias en su parte superior y suelo con alteración en su parte más baja. Los niveles superiores pueden estar en estado de

vitrificación o cristalización (P1-M1), o un nivel de escorias (P1-M2) sometidos a oxidación (FeOx), y presencia de carbonatos de cobre secundario.

El sector medio del perfil (P1), está dominado por las alteraciones sobre las escorias, con entrada de agua estival al sistema, favoreciendo la meteorización química sobre los minerales presentes. Este nivel P1-M3, favorece la presencia de nuevos minerales beneficiando la geodisponibilidad, creación de costra eflorescentes en este nivel, dado por sulfatos y carbonatos asociados, siendo un nivel de oxidación. En este nivel P1-M3, además se ven favorecidos la concentración de elementos mayoritarios como Fe y S.

Los elementos mayoritarios como el Al, Ca, K, Mg, P y K se relacionan con los minoritarios como Li, Zr, Sc, V, Mn, Y, La y Be; muestran una disminución en sus valores para la facie P1-M3; que corresponde con la máxima oxidación y exposición. Como contrapartida se evidencia una acumulación de estos últimos elementos en nivel (P1-M4) con pick máximos, que es el primer suelo receptor por debajo del nivel de oxidación.

De acuerdo a las gráficas y tabla de elementos minoritarios, se observa un descenso en los valores de metales base, metaloides, así como metales preciosos, en el nivel P1-M4, descenso de elementos mayoritarios como el Fe y S, luego el nivel P1-M4, tiene un comportamiento de lixiviación diferencial.

El Fe y el S, tienen afinidad con elementos minoritarios tales como: Pb, As, Sb, Sn, Ni, Cr, W, Mo, Au y Ag, donde se observa una disminución de sus valores para el nivel P1-M4, y un aumento de los valores de acumulación máxima de estos elementos generados en la muestra P1-M5, agregándose a esta última tendencia, la presencia de Na y elementos minoritarios como Zn, Bi, Ba y Sr.

Presencia de jarositas, hidrojarsitas, goethitas, hematitas y yeso, son especies presentes en los niveles de suelo y su formación está vinculada al drenaje ácido.

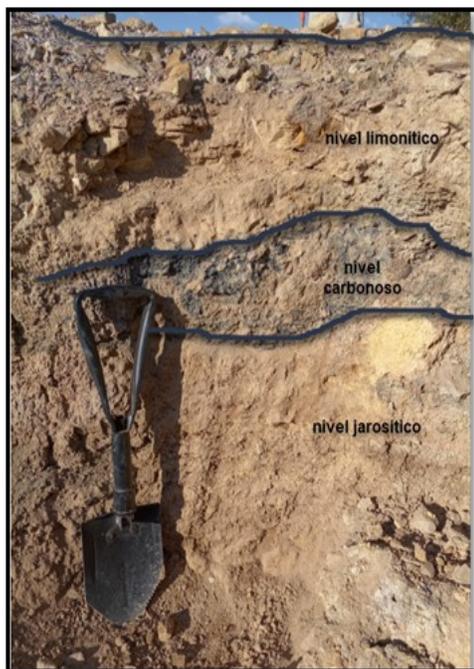
El nivel P1-M5 muestra una mineralización y remineralización secundaria en un medio ácido, donde las condiciones oxido-reducción, dominan este marco en función de las aguas circundantes (siendo esta última escasa). Se genera en el sector del nivel P1-M5 un área de enriquecimiento supergénico, donde las condiciones son ácidas, con ingreso de agua al sistema, la cual favorece la migración de elementos a niveles más bajo o subterránea, generado mineralización que este geodisponibles y su consecuente dispersión.

Cuando las sales eflorescentes se disuelven (nivel P1-M3), no sólo liberan los metales, sino que también disminuyen el pH del agua debido al proceso de oxidación e hidrólisis de hierro (Nordstrom, 1982 y Nordstrom y Alpers, 1999). Esto podría ocurrir durante el período húmedo con la disolución de las sales eflorescentes determinadas.

La presencia de jarosita en distintos niveles de suelo indica la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} , aumentando significativamente la acidez (pH 1.5 – 3) en el fluido de poro y la oxidación de sulfuros primarios; los minerales secundarios presentes son indicadores de grados avanzados en los procesos de oxidación y generación de drenaje ácido de minas, tal como lo señala (Dold y Fontboté, 2002).

Suelo Piritosos laterales

A unos 100 m, en el sector oeste de las escorias y horno, se observan suelos de aspecto piritosos y/o limonítico, sin tratamiento químico, posiblemente físico ya que se encuentran aparentemente clasificadas y/o seleccionadas, no calcinadas, la cuales denotan un suelo con alteraciones ferrosas, presencia de piritas aisladas y donde la alteración del suelo Óxidos ferrosos, es predominante.

Figura 130*Vista perfil de suelo P3-M1' - P3-M2***Figura 131***Vista perfil de suelo P2-M1***Figura 132***Vista perfil de suelo P3-M1***Figura 133***Vista perfil de suelo P3-M1*

Visual de suelo a exposición meteórica con FeOx, material lateral a hornos, hacia el sector oeste. Muestra P3-M1.

Geoquímica de mayoritarios de suelo piritoso.

Las muestras de este nivel corresponden con suelos piritosos y aspecto limonítico que se encuentran en el sector oeste de la escoria, sobre la cual se realizaron pozos de apertura, se evaluó su homogeneidad y se muestreo las paredes laterales.

En la muestra P3-M1 'P3-M2 (de dos fases) no se realizó geoquímica, pero se incorpora parcialmente por los datos de difracción obtenidos.

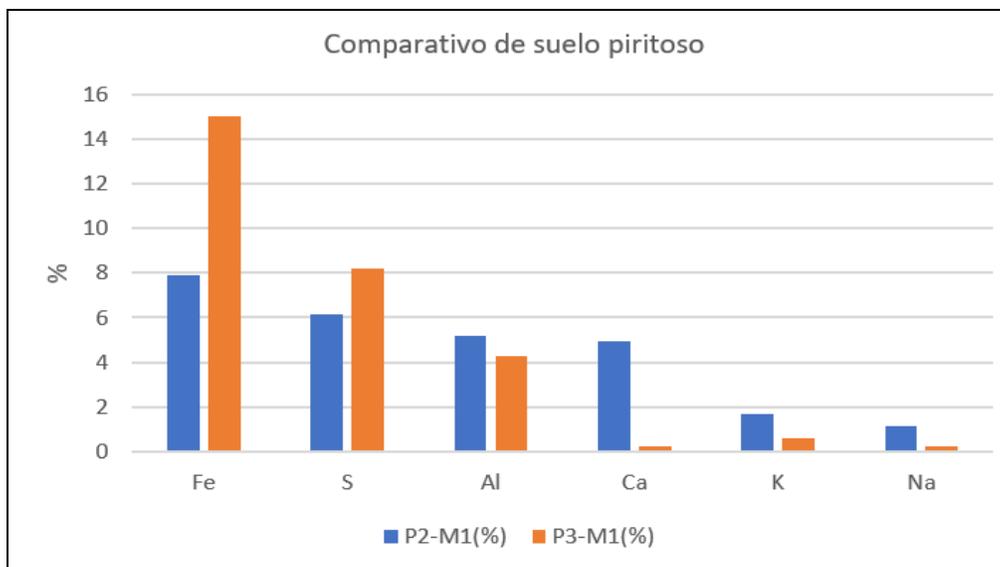
Tabla 16

Elementos Mayoritarios de Suelos Piritosos (canaletas laterales a escorias).

Elemento	P2-M1(%)	P3-M1(%)
Fe	7,89	15
S	6,16	8,19
Al	5,17	4,26
Ca	4,92	0,22
K	1,69	0,61
Na	1,11	0,25

Figura 134

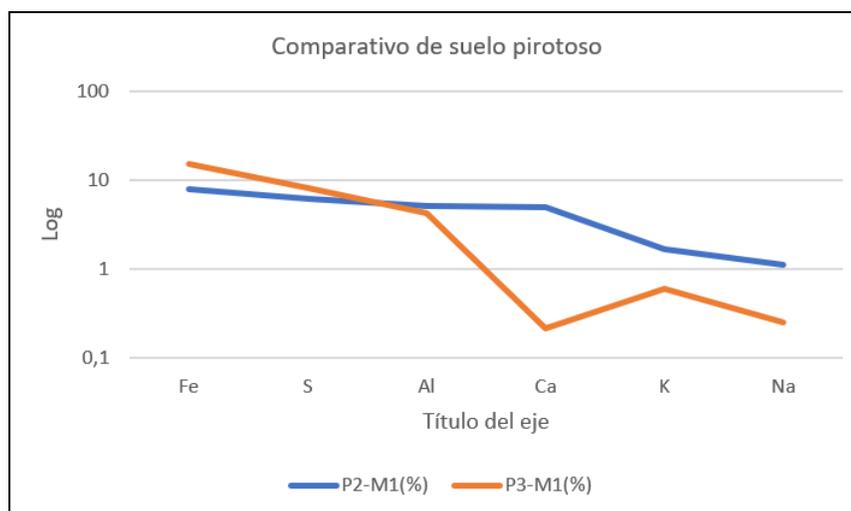
Gráfico comparativo de elementos mayoritarios.



Nota: El análisis es sobre suelos piritosos lateral al horno.

Figura 135

Gráfico comparativo de elementos mayoritarios en base log.



De la geoquímica de la tabla 16 de elementos mayoritarios y de las figuras comparativas y tendencia general de la geoquímica, destacan valores de Fe entre el 15% y del 7,9%, el S con valores entre el 6,16% y el 8,19%, un valor de aluminio bastante similar, con promedio de 4,71%. Posteriormente se observa un decrecimiento marcado de elementos como Ca, K y Na, desde la muestra P2-M1 a la muestra P3-M1.

Geoquímica de minoritarios de suelo piritoso

Tabla 17

Elementos Minoritarios de Suelos Piritosos

Elemento	P2-M1(ppm)	P3-M1(ppm)
As	2314	4505
Cu	705,2	5633,3
Ba	589	183
Mg	510	30
Mn	453	24
Zn	397,8	390,1
Sr	330,8	425,2
Pb	190	1979
Ti	170	20
Sb	105	732
Sn	25	120

Nota: muestras extraídas de las canaletas laterales a las escorias.

Figura 136

Gráfico comparativo de elementos minoritarios, suelos piritosos.

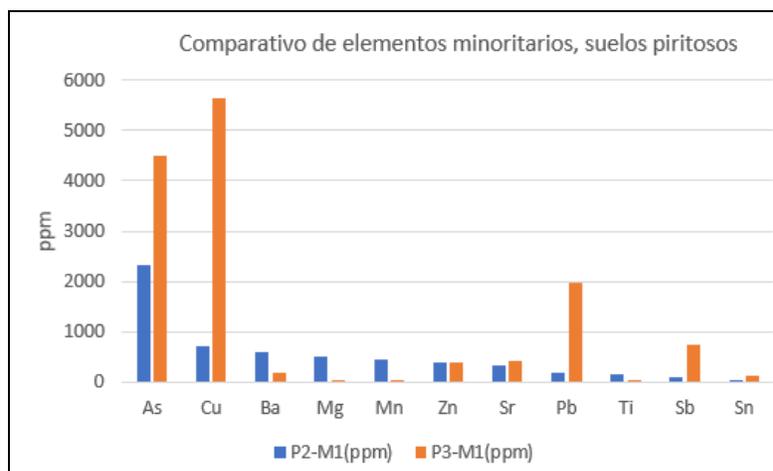
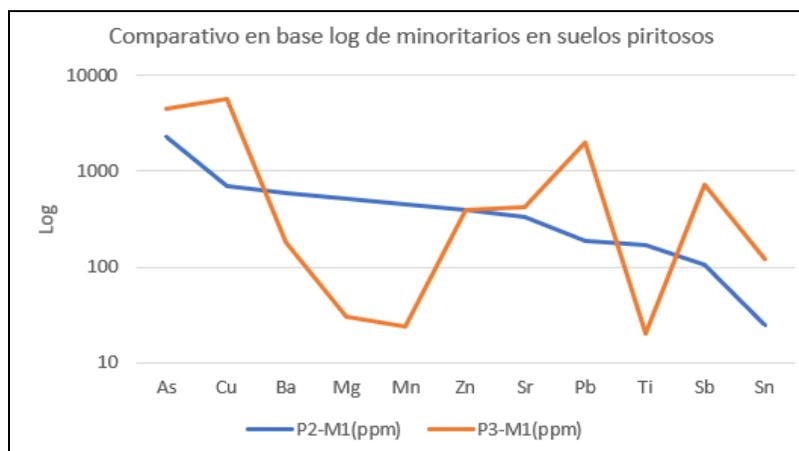
**Figura 137**

Gráfico comparativo de elementos minoritarios, en base log.



De la Tabla 17 y gráficos 136 y 137, se observa y destaca anomalías de arsénico con valores de 2314 ppm en la muestra P2-M1 y tenores de 4505 ppm para la muestra P3-M1, otro elemento a destacar es la presencia de cobre, con valores de 705,2 ppm (P2-M1) y 5633 ppm (P3-M1); similar situación se observa en plomo y cinc, con tenores de 190 y 397 ppm respectivamente para la muestra P2-M1 y de 1979 ppm y 390 ppm para la muestra P3-M1.

Geoquímica de elementos trazas de suelo piritoso

Tabla 18

Elementos Trazas de Suelos Piritosos.

Elemento	P2-M1(ppm)	P3-M1(ppm)
V	80	66
Cr	71	79
P	50	30
Zr	47,8	21,8
Co	36	11
Ni	17	15
Bi	15	84
Li	14	3
Ga	13	38
La	12,8	7,4
Mo	10	9
W	10	26
Ag	9,1	57,4
Y	8,4	0,6
Sc	7,5	2,5
Nb	7	3
Tl	2	2
Cd	1	4
Au	0,8	4,6

Figura 138

Gráfico comparativo de elementos trazas, suelos piritosos.

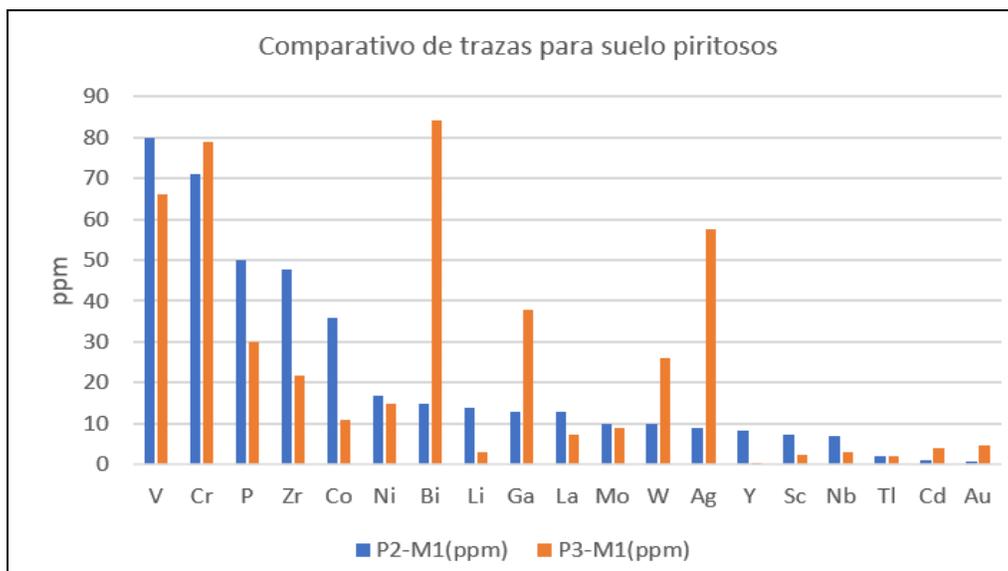
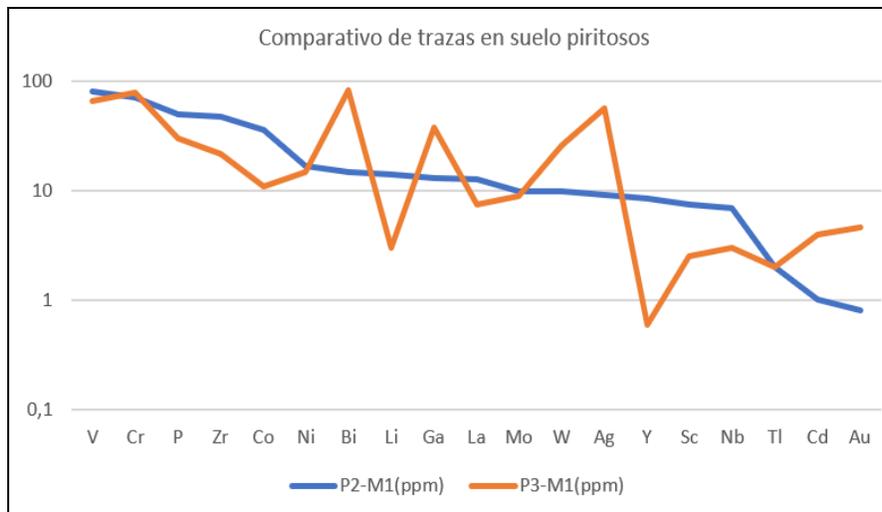


Figura 139

Gráfico, comparativo de elementos trazas de suelos piritosos, en base log



De los elementos tipo trazas de tabla 18 y gráficos 138 y 139, se observan valores similares de elementos que no te han tenido una mayor evolución, como el caso del V, Cr, Mo y Ni, pero, donde otros elementos suelen tener un comportamiento diferencial geoquímicamente. Destacándose los valores de la muestra P3-M1 sobre la P2-M1, de similares características con los elementos minoritarios.

De los elementos químicos podemos destacar de la muestra P3-M1, peak de Bismuto con valores de 84 ppm, sobre su homólogo P2-M1 con tenores de 15 ppm, aumento de galio de 18 ppm a 36 ppm y wolframio de 10 ppm a 26 ppm; si bien no parece importante los valores acumulados, muestran cambio del 200% en el caso del W, y del 600% de sus valores, en el caso del Bi; posiblemente existan minerales asociados que contengan bismuto o galio (este último contenido en la esfalerita), luego en función de las condiciones de suelo y su meteorización podrían ser los responsables de esta acumulación anómala en esta muestra.

En la muestra P2-M1 y P3-M1, se observan tenores en metales preciosos como Au de 0,866 ppm y 4,677 ppm; Ag de 9,1 ppm y 57,4 ppm respectivamente.

La muestra P3-M1 contiene valores mayores que la muestra de P2-M1, especialmente en mayoritarios de Fe y S; además este comportamiento es similar en resaltos de minoritarios y trazas como As, Pb, Sb, Cu, Ag, Au.

Los valores de Fe y S corresponden a la formación de nuevos minerales secundarios predominantemente ferrosos y sulfurosos, producto de la alteración, posiblemente óxidos y sulfatos asociados.

La muestra P3-M1 corresponde con valores asociado a suelo meteorizado, lixiviado y en proceso de acumulación en profundidad; en épocas saturadas con humedad que denota a olores sulfurosos, sujeto a oxidación, con un pH =2,9 en la prueba de reacción.

La muestra P2-M1, corresponde con un suelo menos evolucionado respecto a la muestra P3-M1, donde la meteorización y exposición es menor. En esta zona la mineralización hipogénica estaría señalando por la oxidación parcial de las rocas que poseen minerales, tales como: pirita, arsenopirita y calcopirita dentro de las escombreras que caracteriza el sector.

Los suelos donde aún no existe un marcado proceso de lixiviación, por ende, el ataque a los minerales hipogénicos no está bien desarrollado, caracterizándose por un suelo de carácter neutro con pH de 6 a 7.

Análisis de Difracción de Rayos X (DRX)

Figura 140

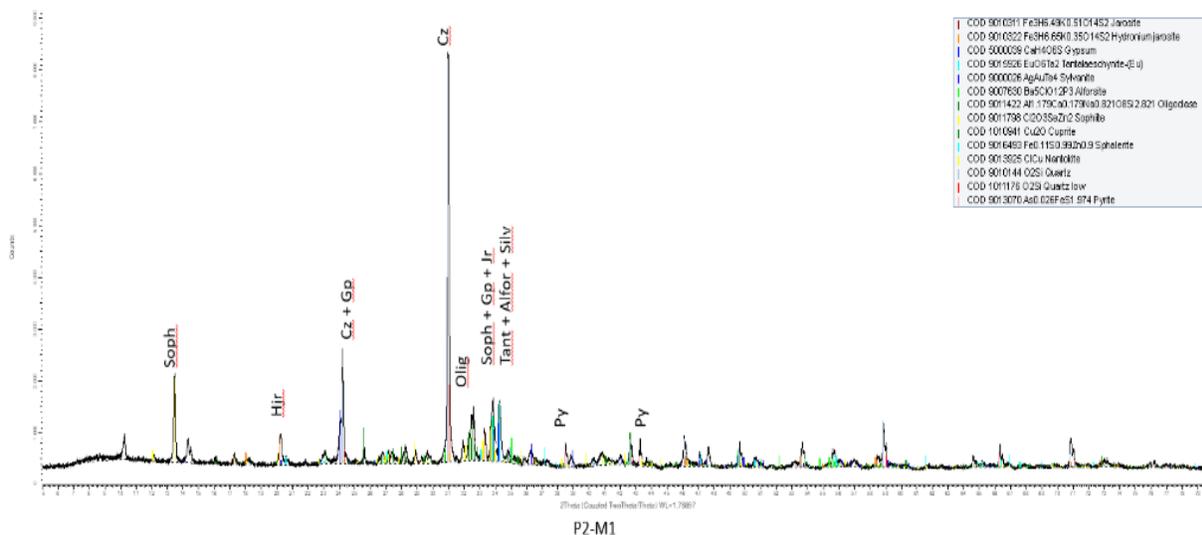
Vista de muestra P2-M1



Nota. Foto izquierda, material molido malla pasante 100. Foto derecha mismo material con zoom x 200.

Figura 141

Grafica de análisis DRX de la muestra P2-M1.



Nota. La grafica responde a suelo lateral debajo de escombreras o acopios.

El análisis DRX señala la presencia de silicatos como cuarzo (SiO_2), oligoclasa $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$, jarosita $(\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$ e hidrojarsita, y los óxidos más característicos como la cuprita (Cu_2O); $(\text{Zn}_2(\text{SeO}_3) \text{Cl}_2)$; Sulfuros como Pirita (FeS_2), Esfalerita $(\text{Zn, Fe})\text{S}$ y elementos con telurio como la Sylvanita $(\text{Ag, Au})\text{Te}$.

La presencia de sulfuros asociados en el suelo denota un estado de poca “maduración” (oxidación); la presencia de pirita y esfalerita, así como telururos de oro y plata (presente este último también en escorias), realzan este punto.

La presencia de sulfuros asociados en el suelo denota un estado de poca oxidación del mismo; la presencia de pirita y esfalerita, así como telururos de oro y plata (este último presente también en las escorias), afirman este estado de escasa evolución.

La presencia de jarositas e hidrojarsitas, cuprita entre otros minerales presentes marcan la oxidación del suelo en un medio ácido. También se puede observar un sistema dual de semioxidación donde los minerales oxidados pueden estar cubiertos por una capa de minerales no oxidados o por otros materiales que actúan como una barrera física para el contacto con el oxígeno y el agua, Rimstidt y Vaughan (2003), señalan que se pueden formar productos de oxidación más estables que actúan como una capa protectora, evitando la oxidación adicio-

nal particularmente en los hidróxidos de Fe^{+3} . Aquellos minerales que se han oxidado, generan óxidos, sulfatos y silicatos, que favorecen la disponibilidad de estos elementos.

La muestra P3-M1 corresponde a un sector de suelo, lateral de horno, expuesta directamente a las condiciones meteóricas del medio, son escombreras de material fino.

Figura 142

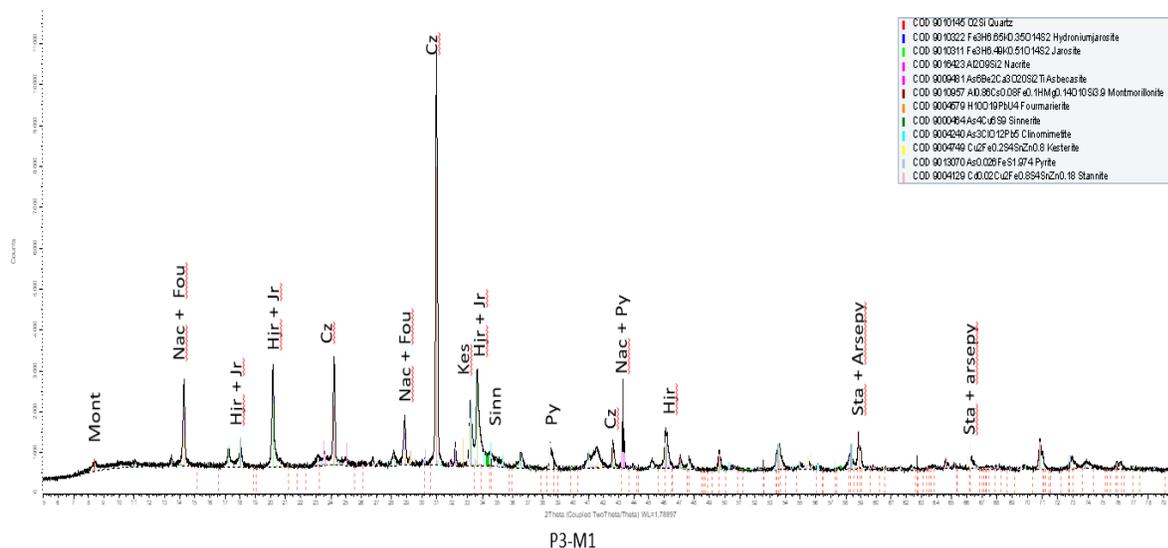
Vista de muestra P3-M1



Nota. Foto izquierda, material molido a malla pasante 100. Foto derecha mismo material con zoom x 200

Figura 143

Análisis DXF de la muestra P3-M1



Nota. La grafica corresponde a suelo lateral expuesto a meteorización.

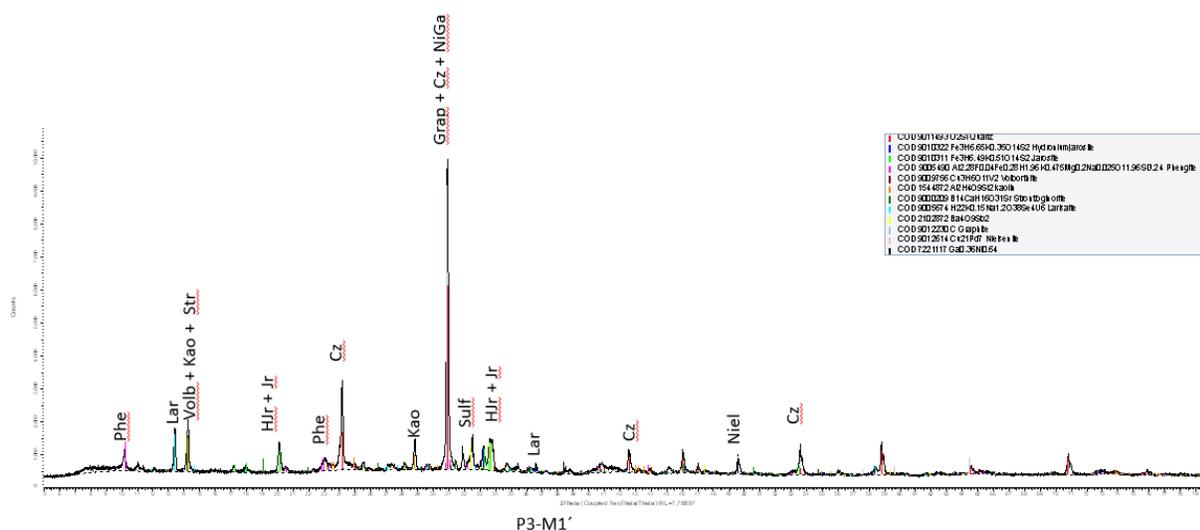
Del análisis DRX se puede observar: cuarzo (SiO_2), pirita (FeS_2), jarosita (Jr), $(\text{K}_3\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO})_6(\text{OH}))$, e hidrojarosita (Hjr); Nacrita (Nac) $(\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{OH}))$; Esméctica (Sm), $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Arsenopirita (Arsepy), (FeAsS) y Berillocita, que es un mineral de Arsénico y Bario dentro de los silicatos $(\text{Ca}_3\text{Be}_2(\text{AsO}_3)_6(\text{SiO}_4)_2)$, posiblemente minerales de Pb y As, éstos últimos son los elementos de mayor relevancia en esta muestra, además del óxido de uranio secundario Fourmarierita (Fou), $(\text{Pb}(\text{UO}_2)_4\text{O}_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$.

La muestra señala un comportamiento en las condiciones de oxidación con liberación de H^+ , con un pH 2, debido a la presencia de fluidos meteóricos al sistema. La acidez estaría vinculada a la liberación de hierro y azufre y la oxidación permite la presencia de silicatos hidratados como Esméctica.

En el análisis de DRX se puede inferir una pobre evolución del sistema donde minerales sulfurados con trazas de As, Sn, Pb, Cu, son los dominantes. En este caso particular si bien los elementos trazas y minoritarios tienen altos valores (ver tabla 17 y 18), posiblemente aún no estén geodisponibles, pero, representan un potencial riesgo ambiental, más considerando que tiene condiciones acidas y de oxidación relativa, pero donde el factor climático (aridez) retardaría a favor de una rápida descomposición (solubilización) y migración de esos metales.

Figura 144

Análisis DRX de la muestra P3-M1'.



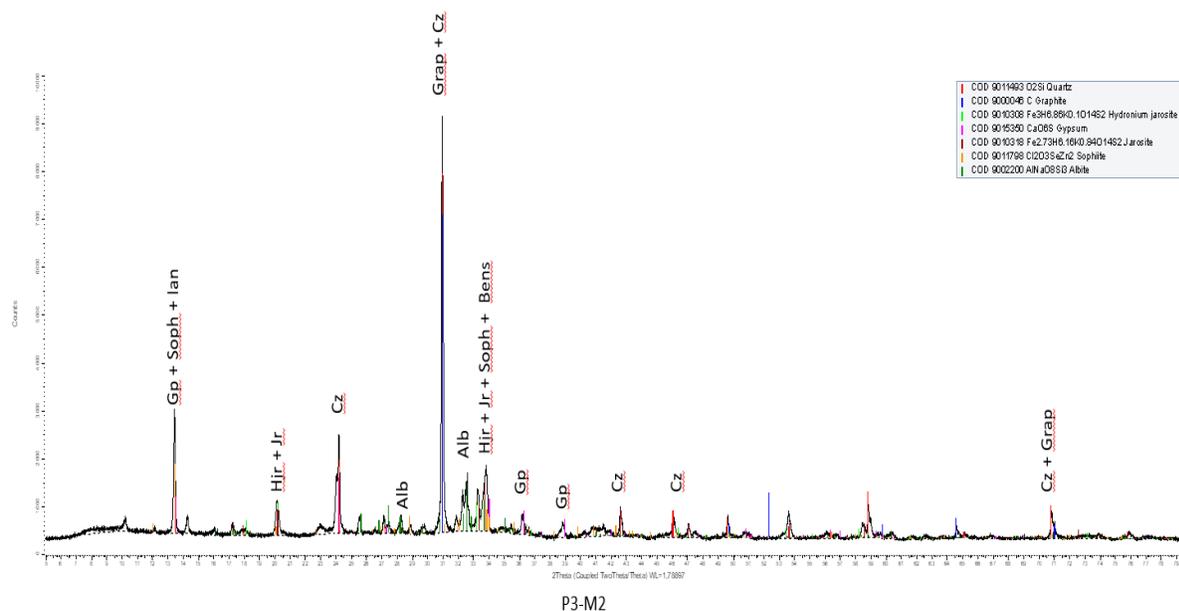
La muestra P3-M1', corresponde a la parte superior de una tercera muestra lateral de suelo, la cual se separó en dos facies, considerando una facies superior que incluye los primeros 40 cm, y una facies inferior de 60 cm, donde en sector superior de la misma, se puede observar pequeños niveles carbonosos (orgánico), azarosos, como bolsones (muestra P3-M2); (ver fig.172).

La principal mineralogía obtenida en el análisis DRX es: Cuarzo (SiO_2), Grafito (C), Jarosita ($\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) e Hidrojarosita, Phengita ($\text{K}(\text{AlMg})_2(\text{OH})_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}$), Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Estos minerales evidencian, las condiciones acidas y de oxidación en esta facies. Es probable la presencia de otros minerales de vanadatos y óxidos de uranio, ya que se observa una buena respuesta en los pick de difracción.

En otros suelos laterales, también se han observado la presencia de minerales de uranio, siendo esto una constante que muestran todos los análisis de DRX; estos minerales pueden estar asociados a menas y gangas que se expusieron en los hornos y posteriormente sufrieron lixiviación, generando mineralizaciones más complejas y secundarias.

Figura 145

Análisis DRX de la muestra P3-M2



Suelo lateral expuesto a meteorización de la facies inferior.

Del análisis de los DRX se destaca la presencia de: Cuarzo (Cz) (SiO_2); Grafito (Grap), (C); Jarosita (Jr) ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) e Hidrojarosita (Hjr); Albita(Alb), ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); Yeso (Gp), ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

La probabilidad de minerales accesorios como Sophita ($\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$) y Benstonita, $(\text{Ba,Sr})_6(\text{Ca,Mn})_6(\text{CO}_3)_{13}$ está dada por la buena respuesta en los peak de difracción, y donde posiblemente la presencia de Ba, Sr, así como Zn en suelos sujetos a oxidación y meteorización puedan existir en los suelos como accesorios.

Considerando las características del terreno, el encape de casi un metro de material limo-arcilloso, rastros en el perfil de FeOx asociado, olores sulfurosos cuando están húmedo y además la presencia de minerales como jarositas, hidrojarosita y yeso (que indican un sistema en condiciones de oxidación en medio ácidos), señalan un suelo en evolución geoquímica, donde los elementos metalíferos se podrían estar solubilizando.

Síntesis de datos de los suelos piritosos estudiados.

La muestra P3-M1 tiene tenores de ley mayores que la muestra P2-M1. Los valores obtenidos de la muestra P3-M1 corresponden a suelos meteorizados, lixiviados y con procesos de acumulación en profundidad. Estos suelos están sujetos a oxidación, y tiene un pH =2 en la prueba de reacción y en épocas húmedas, estos sedimentos sueltos exhalan olores sulfurosos.

La muestra P2-M1 corresponde con un suelo menos expuesto a la intemperie que los representados por la muestra P3-M1 donde la meteorización es menor. El proceso de oxidación de los minerales hipogénicos presentes no está bien desarrollado a toda la masa de material expuesto. En esta muestra se pueden identificar algunos metales como la pirita.

Las muestras P3-M1'-P3-M2 presentan una composición ~~correlación~~ similar en su mineralización, donde predominan la jarosita, hidrojarosita y el cuarzo, mostrando la acidez del medio. La facies superior muestra silicatos hidratados (Phengita), evidenciando el nivel de oxidación del medio. El caolín predomina en el material arcilloso presente.

Tanto las muestras P2-M1 y P3-M1, están dominadas por la presencia de minerales con metales pesados, donde se destacan anomalías de Au, Ag, As, Cu, Pb, Sb y Zn.

La liberación de elementos químicos pesados y su geodisponibilidad al medio es un factor relevante, se observó algunas diferencias en la química de minerales de los diferentes perfiles

de suelo, donde existen algunos minerales en estado primario aun y otras que se están oxidando modificando su estado.

Se observa que los suelos presentan acidez, y de acuerdo a su mineralogía presentan elementos que podrían estar geodisponibles en función de su cambio de estado de oxidación, con presencia de óxidos, sulfatos y carbonatos.

Muestras de suelo lateral a la fundición Santa Florentina.

Figura 146

Muestra S001



Nota. Suelos laterales en escorrentía, de carácter limo-arcillosas

Figura 147

Muestra S002



Suelos con granulometría limo arenosa con intercalaciones de grava (25%), ligeramente seleccionadas de probable origen fluvial.

Geoquímica de muestras de suelo.

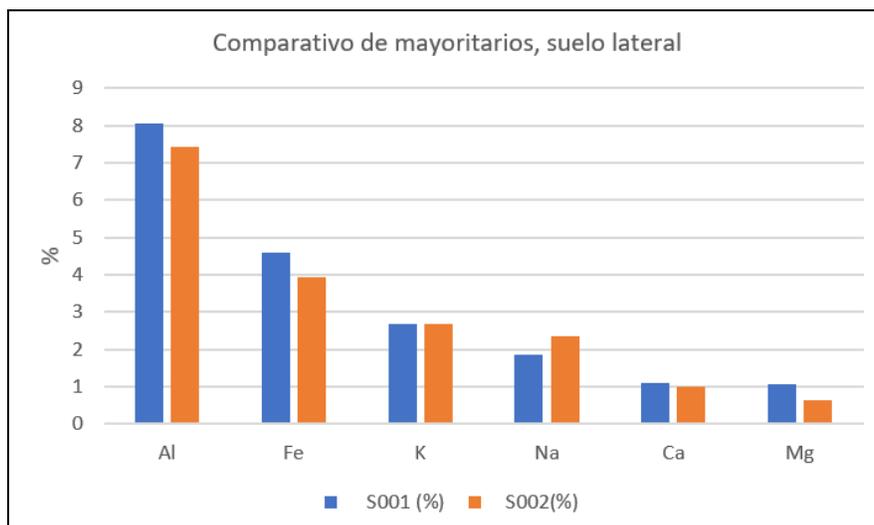
Tabla 19

Geoquímica de elementos mayoritarios (muestras S001 y S002).

Elemento	S001 (%)	S002(%)
Al	8,07	7,42
Fe	4,58	3,92
K	2,68	2,69
Na	1,85	2,35
Ca	1,09	1,01
Mg	1,07	0,65

Figura 148

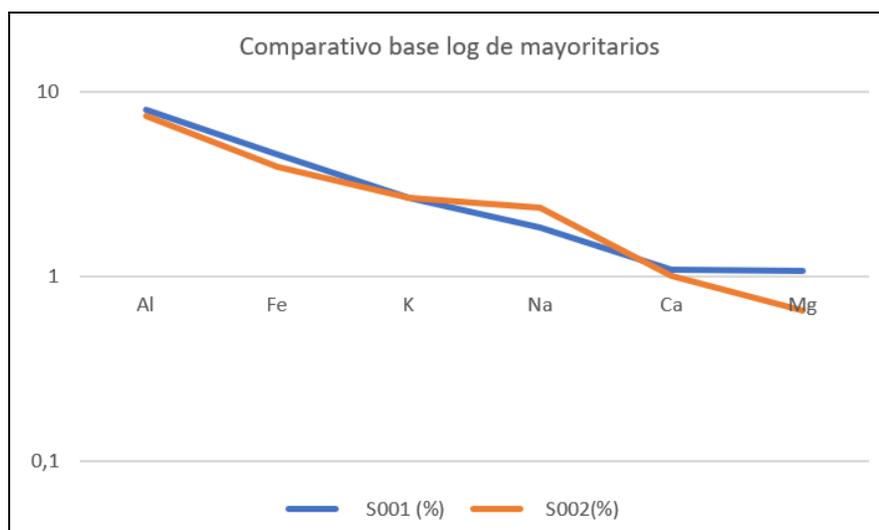
Gráfico comparativo de elementos mayoritarios (muestra S001 y S002).



Nota: S001 responde a suelo arcilloso-limonítico, S002 corresponde con suelo franco arenoso con limo.

Figura 149

Gráfico comparativo de elementos mayoritarios en base Log.



De la tabla 19 y gráficos 148 y 149 se puede observar un decrecimiento similar en los valores de mayoritarios compartiendo un patrón común de comportamiento. También se puede notar una diferencia en tenores de Al, Fe y Mg en las muestras, valores similares en K y Ca; y un pequeño aumento de valores en acumulación en la muestra S0002 de Sodio sobre la S001.

Tabla 20

Geoquímica de elementos minoritarios de la muestra S001 y S002.

Elemento	S001(ppm)	S002(ppm)
Mn	1786	1345
Zn	550,9	304,9
Ba	545	536
Ti	300	230
Cu	162,8	78,6
Sr	150,7	137,5

Figura 150

Gráfico comparativo de elementos minoritarios en suelo laterales de muestra S001 y S002.

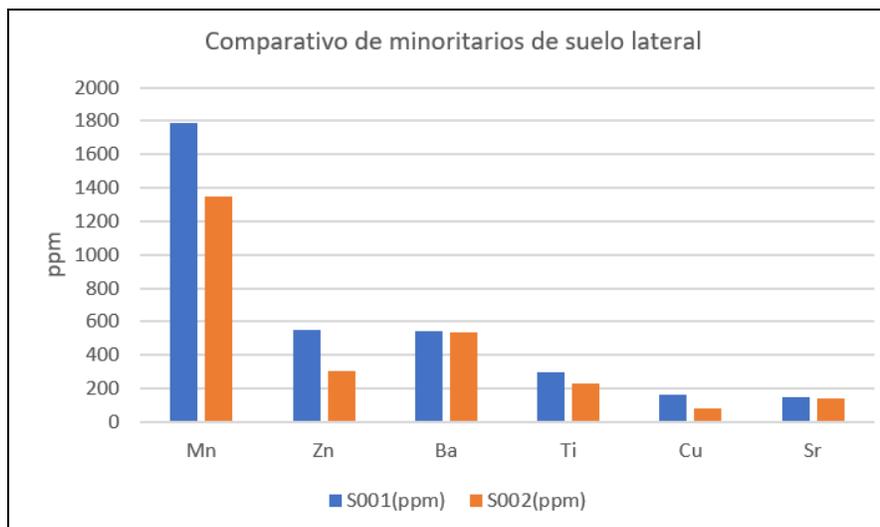
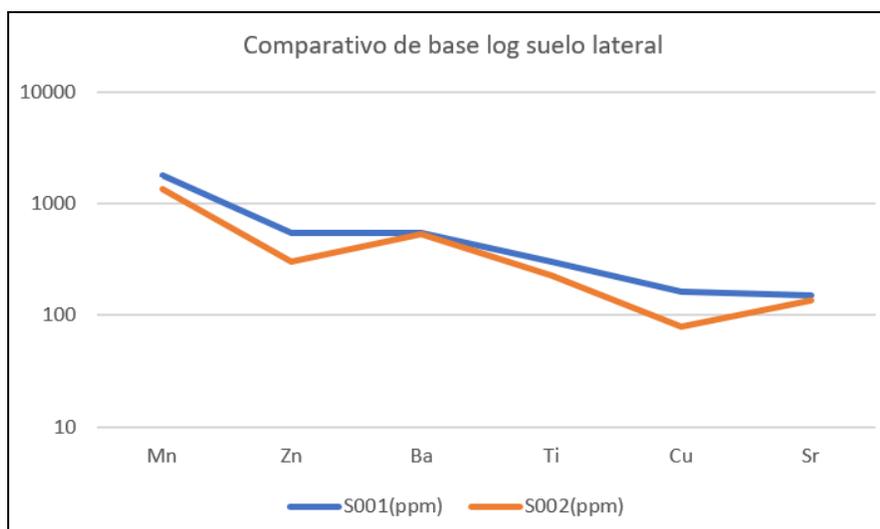
**Figura 151**

Gráfico comparativo de elementos minoritarios en base Log de muestra S001 y S002.



Los elementos minoritarios de la tabla 20 y gráficos 151 y 152 muestran un comportamiento similar en el patrón de base log., en ambas muestras, salvo excepciones.

Los valores de la muestra S001 parecen dominar en sus tenores, con valores de Mn de 1786 ppm; Zn con tenores de 550 ppm, Cu de 168 ppm y Ti de 300 ppm. En el caso de los valores de Ba (545 ppm) y Sr (536 ppm), son bastante similares en ambas muestras, denotando un perfil de comportamiento estable o de equilibrio.

Comparativamente estos valores de Ba y Sr, son similares en sus tenores a los suelos del perfil estratigráfico en los niveles P1-M4 y P1-M5, y los suelos laterales a escorias, muestra P2-M1 y P3-M1; luego se puede interpretar para estos elementos tienen una rápida solubilización; tomando como antecedentes tenores superiores en la muestra M001 de escorias con casi 9000 ppm y tenores en escorias oxidadas P1-M2 de 1700 ppm, para luego en los diferentes suelos considerados, llegar a niveles de 400-500 ppm. Si bien estos tenores pueden parecer una anomalía en los suelos, estos valores concuerdan con los valores de fondo tomados por SEGEMAR (Turel, A. et al., (2008)), en sedimentos de corriente.

Tabla 21

Geoquímica de elementos trazas en suelos (M. S001 y S002).

Elementos	S001	S002
V	90	83
S	80	30
Zr	67,7	72,2
Cr	52	49
P	50	50
Pb	43	33
As	30	17
La	29,5	32,2
Y	23,4	25
Ni	23	16
Co	19	13
Ga	17	14
Sc	14,9	11,3
Li	14	3
Mo	10	7
Sn	10	10
W	10	11
Nb	7	5
Bi	6	5
Sb	5	5
Be	2,8	2,2
Tl	2	2
Cd	1	1
Ag	0,3	0,3

Nota. Valores expresados en ppm

Figura 152

Gráfico comparativo de elementos trazas en suelo laterales de muestra S001 y S002.

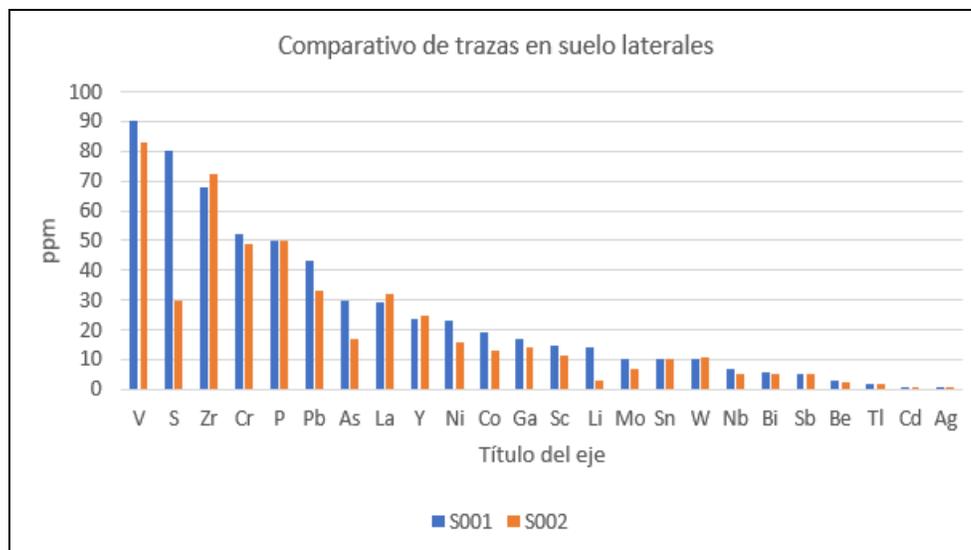
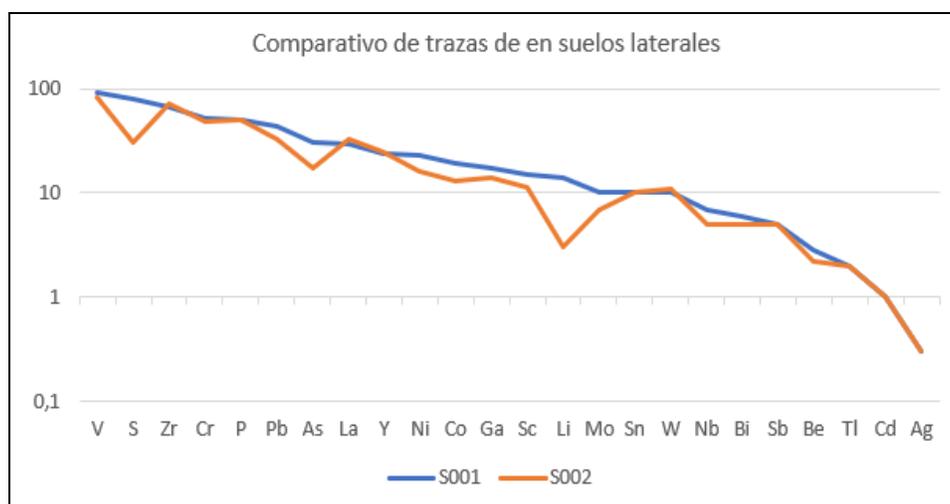
**Figura 153**

Gráfico comparativo de elementos trazas en base Log, muestras S001 y S002



En la tabla 21, correspondiente a elementos trazas se puede mencionar un leve aumento de sus tenores en la muestra S001 respecto a la muestra S002, elementos tales como: V, Cr, Pb, Ni, Co, Ga, Sc, Mo, Nb y Bi marcan esta diferencia; importante destacar valores de S, con

valores de 80 ppm en muestra S001 respecto a muestra S002 con 30 ppm; Arsénico con valores de 30 ppm en muestra S001 y 18 en muestra S002, y por otro lado, existe un comportamiento inverso en elementos como Zr, Y, La y W, para la muestra S002 sobre la muestra S001.

En la misma tabla Se puede observar que la muestra S001 respecto a la S002, tienen un comportamiento diferencial en los elementos. Esta diferenciación se puede interpretar como respuesta a la diferentes granulometría de los suelos muestreados, puede deberse a las características de los suelos principalmente, donde el suelo S001, presenta un horizonte de material fino, limo-arcilloso, y frente a la muestra S002, de características fluviales de paleo cauce, compuesta de material arenoso finos a gruesos (10% de gravas), y donde esta granulometría gruesa favorecería la migración lateral y percolación de estos elementos, en las épocas estivales, Sparks, D.L. (2003), Alloway, B.J. y Ayres, D.C. (1997).

Kabata y Pendias (2001), sostienen que la retención y acumulación de elementos químicos en suelos sobre todo arcillosos demuestra una mejor absorción de equilibrio, y mejorando la interrelación redox, optimizando mejorando el intercambio catiónico, lo que permite que no se produzca generen lixiviaciones o presencia de iones libres, además luego la menor aireación y un ambiente reductor no permitiría una buena movilidad de los elementos (Kabata y Pendias, 2001). Estos autores, también sostienen que y donde además la materia orgánica juega un papel importante en la retención de los elementos en estos suelos arcillosos. La presencia de metales pesados y/o tóxicos en estos suelos por ejemplo, como ser el As, Cu, Mn y Zn. en los niveles valorados, es una constante y generalmente se asocian con la contaminación ambiental y pueden afectar a la salud humana y el medio ambiente, cuando se encuentran en concentraciones elevadas y además estén geodisponibles. Por lo tanto, su control y regulación son importantes en la gestión de la contaminación y la protección de la salud pública; luego los datos relevados serán puestos en valor en el capítulo de discusión para un correcto análisis de la situación

DISCUSIÓN

En la localidad de Santa Florentina existe infraestructura remanente de antiguas explotaciones minera y además han quedado desechos (escorias) de esta actividad denota que el área estudiada está expuesta a Peligro Ambiental Minero (PAM).

En este marco, se propuso esta investigación donde se analizan los aspectos geoquímicos de las escorias y suelos con el fin de determinar la composición y movilidad de metales pesados y/o tóxicos presentes.

En la toma de muestras se incluyeron escorias, suelos laterales, suelos subyacentes a las escorias, y suelos alejados a escorias o foco, sin intervención humana, para determinar algunos aspectos sobre la movilidad de los metales considerando las diferentes concentraciones de metales que se presenta y la mineralogía en estos sectores.

De los análisis de escorias y sus resultados se puede definir que, se las puede dividir o separar por facies o grado de calcinación diferencial entre las muestras, ya que se observa en algunas muestras calcinación completa y otras, sólo calcinación parcial. En este primer análisis las escorias son clasificadas en escorias vitrificadas, semi vitrificadas, cristalizadas y sin vitrificación y cristalización. Esta clasificación se basa en aspecto físico y diferencia mineralógicas de las muestras. Es factible que este comportamiento se deba a diferencias en punto de fusión del horno y/o por el método utilizado, donde además debe considerarse la no adecuada homogenización de las cargas en el horno y la disposición de estas dentro del horno

Rendtorff (2019), destaca que en el proceso de calcinación es la falta de oxidación, lo que genera reacciones incompletas para formar magnetita y, además, considera que la cantidad relativa de Fe limita la formación de este mineral y la formación de augita, sin embargo, en algunas de las muestras presentan magnetita, lo cual demuestra la poca homogeneización de las escorias (Stábile et al, (2019)).

Otra cuestión que surge de esta “no homogenización” de las escorias, es el comportamiento diferencial de alteración meteórica, generando un patrón de parches erráticos con características de oxidación.

La presencia de altos valores de bario (cerca de los 9000 ppm) en las muestras de escorias es asociado a baritina y supuestamente a posterior disolución, pudieran interferir en tenores, tal como se observa en escoria de perfil estratigráfico en su análisis, visto en muestra P1-M2. Es importante destacar que los minerales reconocidos de ganga de la mina Upulungos y San Pedro, en la

Mina La Mejicana, son Calcita, Cuarzo y Baritina entre otros.

Los valores de calcio como calcitas o dolomitas; que alcanzan el 11%, sugieren la adición de caliza al sistema de calcinación, lo que genera subproductos en las escorias acorde a los tenores obtenidos; Rendtorff, (2019), señala una similar situación, con adición de sílice en el uso de los hornos de Santa Florentina.

El yeso presente en las muestras podría explicarse por la presencia de sulfatos en diferentes facies y junto con la adición de Ca, generar este producto final. Probablemente, el mineral original haya sido principalmente anhidrita, pero la exposición a los agentes exógenos por más de 100 años, favorece la presencia de yeso, aun cuando Stabile et al., (2019), señala que la humedad micro-circundante fue exigua (~0,6%).

Las escorias presentan un comportamiento geoquímicamente similar, pero, denotan dos fenómenos:

a) están sujeta a la exposición exógena con su consecuente degradación evolutiva por meteorización química, existiendo un nivel de oxidación, producto de entrada de agua estival al sistema que potencia esta relación.

b) Las escorias al contener tenores de metales están sujetas a liberarlos por estos cambios mineralógicos.

En el caso del perfil de suelo, subyacente a las escorias denota un nivel de lixiviación con migración de especies minerales a niveles más profundos, generando en estos últimos, un enriquecimiento secundario con un medio ácido y de óxido- reducción que favorece la geodisponibilidad en el medio de estos metales.

Haciendo una correlación de elementos mayoritarios y minoritarios junto con trazas en sus diferentes niveles, podemos deducir tres asociaciones posibles (Asociación 1, Asociación 2 y Asociación 3), donde el comportamiento de las facies, en función tanto de la evolución de la escoria por el aumento de la oxidación por su exposición, como de la acumulación en niveles bajos del suelo.

Los elementos mayoritarios como el Al, Ca, K, Mg, P y K; se comportan como los minoritarios y trazas, tales como: Li, Zr, Sc, V, Mn, Y, La y Be, disminuyendo su ppm a niveles mínimos para la facies P1-M3. Este comportamiento corresponde a la máxima oxidación (pH=2), y exposición a los agentes exógenos estando sujeta a la entrada de agua meteóricas al sistema con la consecuente formación de costras eflorescentes.

Los análisis evidencian una acumulación de estos elementos en la siguiente facies (P1-M4) que posee valores máximos, por lo que se deduce que estos elementos migran de facies P1-M3 (oxidación y lixiviación), a P1-M4 (facies de lixiviación), donde las condiciones son más estables;- por ejemplo el litio tiende a ser móvil en los suelos y puede lixiviar fácilmente debido a su baja afinidad por las partículas del mismo, por lo que es más probable que este elemento se desplace en el perfil del suelo por lluvias.

Tanto el Zirconio como el Escandio suelen tener una baja afinidad por ser retenidos en los suelos y pueden ser móviles en presencia de agua, pudiendo lixiviar con relativa facilidad; mientras que el Lantano, Berilio y el Itrio rara vez se encuentran en formas solubles dentro de este material suelto y tienden a adsorberse en las partículas del mismo ya que tienen una afinidad relativamente alta por los coloides de este tendiendo a ser poco móviles.

Se debe considerar que estos niveles se encuentran recubiertos por niveles superiores de escorias y suelo, bajo condiciones climáticas semiáridas – áridas, donde el agua no es factor dominante, pero, es suficiente para que migren y se depositen en el nivel P1-M4. Probablemente el aumento de la meteorización condiciona el ingreso de agua al sistema y ésta posibilitará la migración de cationes y aniones a niveles más bajos, pero las condiciones áridas del medio limitan este fenómeno.

La presencia de vanadio y manganeso en este nivel puede estar sujeta a la movilidad de los mismos, que depende de su forma química, ya que, en condiciones aeróbicas, el manganeso puede ser móvil, especialmente en forma de iones solubles como Mn^{2+} . Pikula (2021) indica que el vanadio puede ser móvil considerando los procesos redox en el suelo.

El Fe, S y Cu tienen afinidad similar con elementos minoritarios tales como: Pb, As, Sb, Sn, Ni, Cr, W, Mo, Au y Ag, donde se observa una disminución de sus tenores para la facies P1-M4, y un aumento de los mismos con acumulación máxima de estos elementos en la muestra P1-M5, donde, además se observa la acumulación de Na y elementos minoritarios como Zn, Bi, Ba y Sr.

Fischel, et al., (2019), indica que dentro de las variables de movilidad se debe considerar que los elementos con una alta solubilidad en agua tienden a una mayor migración y lixiviar más fácilmente a través del suelo. Los elementos como el Pb, As, Sb, Sn, Ni, Cr, W, Mo, Au y Ag suelen tener una mayor solubilidad en el agua en comparación con elementos como el Li, Zr,

Sc, V, Mn, Y, La y Be), esto explicaría que la lixiviación actuó sobre el nivel P1-M4 migrando estos elementos a facies más baja.

Otro de los factores a considerar es el pH del suelo, este puede influir en la movilidad de los elementos. En suelos con pH ácido, algunos elementos pueden poseer mayor movilidad, mientras que, en suelos alcalinos, pueden quedar retenidos en la fase sólida. Spark (2019), sostiene que el pH puede afectar la movilidad del Pb y As, que lixivian más fácilmente en suelos ácidos.

Las muestras poseen los siguientes valores de acidez pH=6 (muestras P1-M1), pH=5 (muestra P1-M2), pH=2,9 (muestra P1-M3), pH=4,7 (muestras P1-M4) y pH=3.7 (muestra P1-M5), lo que indica que el pH desciende con la profundidad del perfil, aumentando o mejorando en algunos casos la solubilidad de los elementos.

En el caso de tendencias geoquímicas, como su acumulación o lixiviación se debe considerar que la carga eléctrica y la valencia de los elementos también pueden influir en su movilidad. Jackson, (1964) demuestra que los elementos con múltiples estados de oxidación o alta carga iónica pueden formar complejos más estables con los componentes del suelo, lo que reduce su movilidad; Pikula (2021) señala que el tamaño y la estructura de los iones también pueden afectar su capacidad para moverse a través de los poros del suelo y que los elementos con iones más grandes o estructuras iónicas que interactúan fuertemente con el suelo son los que poseen menor capacidad de migrar

Otra tendencia observada es la presencia de Fe y S con afinidad con Zn, Bi y Co, donde se genera un peak de acumulación en el nivel P1-M3 y el Fe y el S tienden a aumentar en la facies de muestra P1-M5, lo que demuestra una migración y acumulación doble, donde existen cambios de pH (ácidos), y oxidación.

Este comportamiento acumulativo podría interpretarse como consecuencia de la competencia del Fe y del zinc por los mismos sitios de adsorción en el suelo, especialmente en suelos con pH ligeramente ácidos. Ambos elementos forman complejos con componentes del suelo, como los óxidos de hierro y con la materia orgánica, y cuando el suelo se oxida o en condiciones de alta humedad (muestra P1-M3), forma sulfatos y silicatos.

Los sulfuros son compuestos insolubles en agua y, por lo tanto, tienden a precipitar en el suelo (Middelburg et. al, 1988). Esto puede resultar en la retención de bismuto y cobalto en el suelo y reducir su disponibilidad para lixiviar hacia niveles más bajos, pero además puede ge-

nerarse compuestos oxidados de bismuto que son generalmente menos solubles y menos móviles que los compuestos de bismuto en estado reducido o sulfuroso, lo que puede limitar la disponibilidad y la movilidad del bismuto en el medio ambiente. Para el caso de los óxidos e hidróxidos de cobalto son menos solubles y menos móviles que los sulfatos y carbonatos.

El aumento de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas de la muestra P1-M5 (último nivel de suelo), tiende a reflejar un enriquecimiento supergénicos de elementos y una geoacumulación. Este proceso puede dar lugar a la formación de depósitos minerales secundarios ricos en ciertos elementos. Entre los elementos de la muestra P1-M5 podemos mencionar: Cuarzo, Sulfatos (Jarosita e Hidrojarosita), Sulfatos de Teleruros probables, teniendo en cuenta que las escorias y el hipogénico poseen teleruros de oro. Los óxidos se presentan como Magnetitas, Goethitas e Ilmenitas, en asociación con Cobre, posiblemente Cuprita como óxidos, carbonatos como Malaquita y Azuritas, sulfatos como brochantita y minerales con Cinc como la Franklinita.

Rendtorff et.al., (2019), sostiene que la presencia de grafito (C) estaría asociado con la recarbonatación de la escoria líquida durante su enfriamiento y posteriormente en estado libre, es lixiviado a niveles profundos; además, de esta mineralogía muestra concentraciones anómalas de Cu <10000 ppm (límite detección), Zn= 1742 ppm, As= 410 ppm, Ni=133 ppm, Sb= 377 y metales preciosos como Ag= 100 ppm y Au= 10 ppm.

Los suelos “piritosos”, adyacentes a escorias, así como suelos de acopios (muestra P3-M1 y P3-M2 respectivamente), se encuentran sometidos a una meteorización, donde los elementos metálicos que la componen denotan un proceso de oxidación y acidificación, favoreciendo la liberación de metales al medio.

Se observan valores de Fe y S dominantes en ambas muestras, pero, con aumento significativo en la muestra P3-M1, esto se explica mencionando que este suelo es más evolucionado y tiene una mayor exposición a los agentes meteóricos que la muestra P2-M1, por otra parte, esta última muestra se encuentra por abajo de acopios de material primarios que contienen Cuarzo, Pirita, Calcopirita, Arsenopirita y posiblemente Galena. Estos minerales y detritos menores que están en la superficie y expuestos, hacen de “efecto pantalla” para los suelos que están por debajo, oxidándose solo parcialmente.

El suelo P3-M1 al estar más evolucionado sufre una acidificación producto de la transformación mineral (Pirita), generando H_2SO_4 al medio (pH=2), lo que genera nuevos minerales

oxidados con un enriquecimiento supergenico, ricos además en sulfatos (Jarositas e Hidrojarositas). Por otro lado, elementos como Ca, Na y K, en este medio ácido, lixivian y migran a niveles más bajo a diferencia del nivel P2-M1 donde no es tan significativo este proceso.

Este proceso no solo afecta a nivel de mayoritarios sino también es visible en minoritarios

donde la muestra P3-M1 está enriquecida con elementos como As, Cu, Pb, Zn y Sb en estado de oxidación y en forma latente para su migración.

Las trazas también denotan picos de acumulación por enriquecimiento de elementos (P3-M1), tales como: Bi, Ga, W y Ag. La acidez en este suelo puede hacer que los compuestos mencionados pueden ser bastante móviles y estar disponibles geológicamente y biológicamente, dependiendo de las condiciones específicas del suelo, como el pH, la materia orgánica y las condiciones redox. Los compuestos más comunes que pueden estar vinculados son óxidos (Cuarzo), hidróxidos (Nacrita) y sulfatos (Jarosita e Hidrojarosita), que pueden ser solubles en medios ácidos y, por lo tanto, más disponibles para la absorción por organismos en el suelo.

Presencia y potencial de dispersión de elementos pesados del suelo.

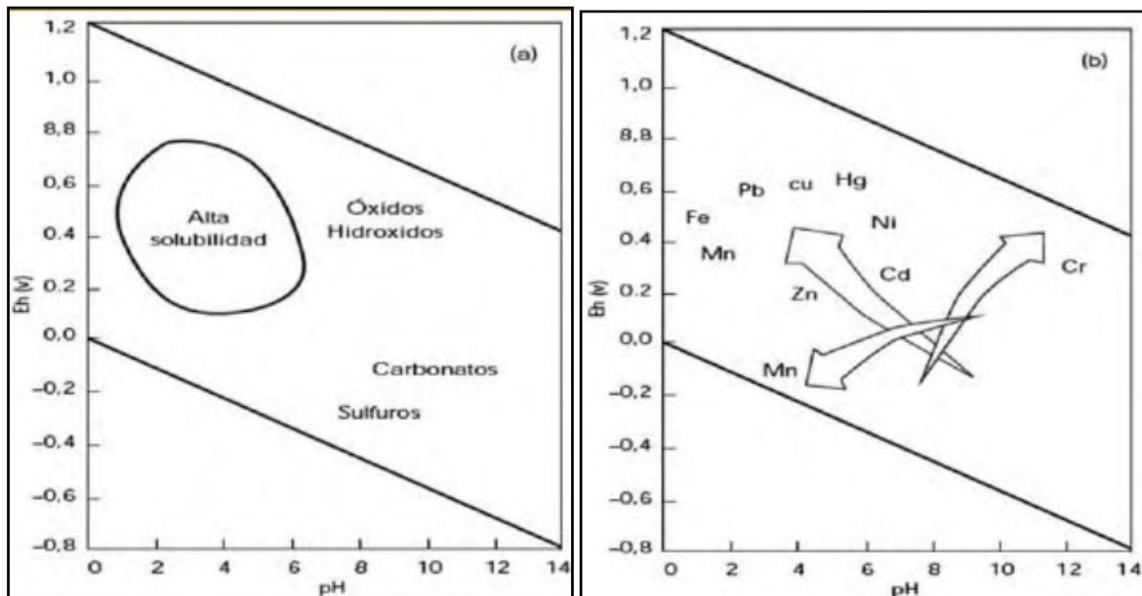
La geodisponibilidad de minerales con metales pesados en el suelo se refiere a la capacidad de estos metales para estar disponibles y ser absorbidos por las plantas y, en última instancia, ingresar a la cadena alimentaria. La geodisponibilidad puede depender de varios factores, como ser: tipo de suelo, mineralogía, contaminación antropogénica, potencial redox, condiciones de agua, microorganismos y vegetación.

Los metales y metaloides en las muestras de escorias, se encuentran en estado de inmovilidad debido a la vitrificación de las mismas, así mismo se pudo verificar que estos elementos están expuestos y sometidos a oxidación, degradando a las escorias por degradación meteórica química, lo que genera implica la liberación de iones y H^+ . Este proceso de liberación le otorga acidez al medio, provocando un efecto en cadena que multiplica la degradación a otros minerales; pudiendo generar formas geodisponibles.

La presencia de jarosita e hidrojarosita liberadas posiblemente por la oxidación de pirita (Dold, 2005 y Galan Huerto, 2008, figura 3 y 154), indicarían bajos valores de pH y Eh relativo, dependiendo de la especie.

Figura 154

Comportamiento de metales frente a solubilidad y migración.



(a) Suelos de alta solubilidad, con bajo pH, (b) Migración de elementos favorecidos por bajo pH. (Modificado de Galan Huerto. et al., 2008).

Si bien, se verificó la presencia de metales pesados, del análisis se obtuvieron valores anómalos (altos), respecto a otros, luego es importante someterlo comparativamente con normativas adecuadas que Los valores anómalos de metales pesados obtenidos en los análisis, deben ser comparados con las normativas adecuadas para verificar la peligrosidad ambiental de los mismos, para establecer de esta manera, cuáles serán las pautas para su gestión ambiental.

Por esta razón, sólo se consideraron los tenores representados por las diferentes muestras de suelos su forma más degradada).

El análisis comparativo se fundamenta en los valores base representados por la ley Nacional N°24.051 de residuos peligrosos, denominado aquí en adelante LRP y su Decreto reglamentario N°831/93, en particular la Tabla N°5., donde se establece los valores máximos permitidos de metales en suelo. El mismo análisis se basó con la normativa internacional (CEQG_s - Canadá), que representa a la concentración que por debajo de la cual no se espera que ocurran efectos biológicos adversos, como guías predominantes. También se utilizaron otros parámetros de guías en elementos que no tenían definido todos los límites de permisividad;

como ser normas NOM de México, ISQG (Australia), EPA (USA) y Normas EU (Unión Europea), ver tabla N°22

Para esta comparación, se utilizaron las muestras del Perfil 1, (P1-M4 y P1-M5) y; las muestras de suelos piritosos (P2-M1y P3-M1) y de los suelos laterales (S001 y S002).

Tabla N°22

Geoquímica de elementos Minoritarios y trazas en suelos con valores normativos.

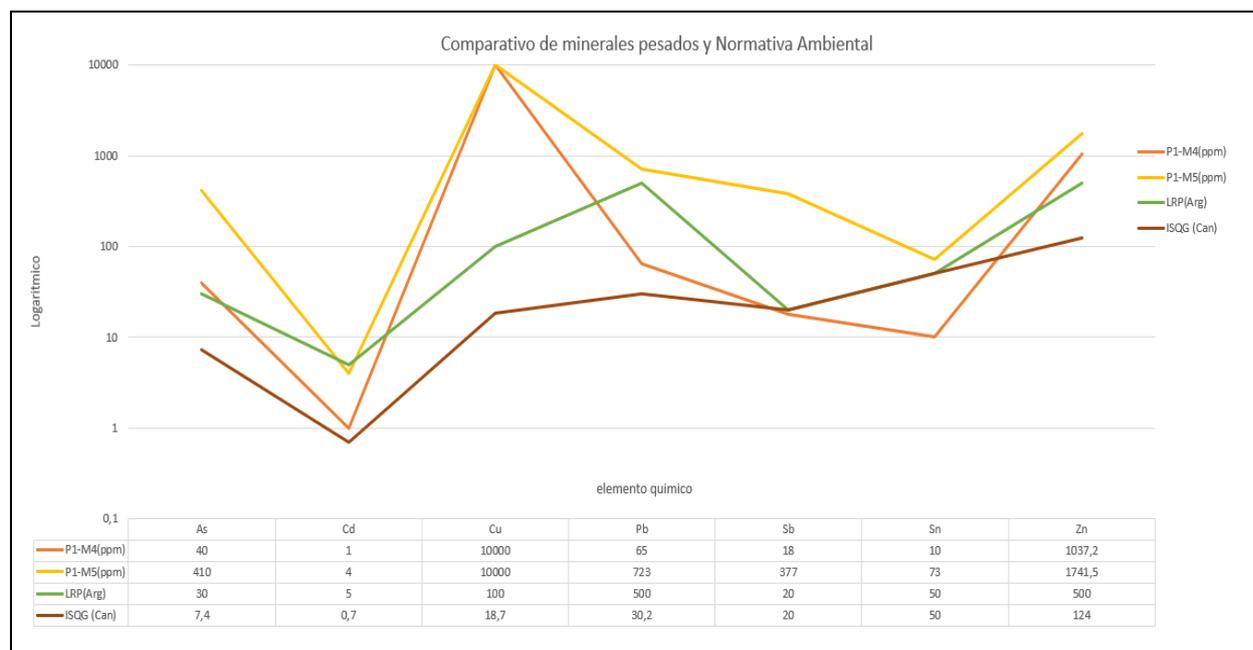
Elemento	P1-M4(ppm)	P1-M5(ppm)	P2-M1(ppm)	P3-M1(ppm)	S-001(ppm)	S-002(ppm)	LRP(Arg)	CEQG (Can)	NOM (Mex)	EPA(usa)	UE	ISQG (Aust)
Au	2,178	10	0,8	4,6								
Ag	39,9	100	9,1	57,4	0,3	0,3	20					
As	40	410	2314	4505	30	17	30	7,24	22	0,39	20	
Ba	308	499	589	183	545	536	500			800	500	
Be	1,6	0,6	1,5	0,5	2,8	2,2	4					
Bi	14	30	15	84	6	5						
Cd	1	4	1	4	1	1	5	0,7	37	37	3	10
Co	49	48	36	11	19	13	50					
Cr	39	53	71	79	52	49	250	52,3		48		370
Cu	10000	10000	705,2	5633,3	162,8	78,6	100	18,7	63	63		270
Ga	14	10	13	38	17	14						
La	18,1	10,1	12,8	7,4	29,5	32,2						
Li	42	15	14	3	14	3						
Mn	638	277	453	24	1786	1345		600		400		
Mo	1	21	10	9	10	7	10			75		
Nb	10	9	7	3	7	5						
Ni	41	122	17	15	23	16	100		1600	430	50	52
Pb	65	723	190	1979	43	33	500	30,2	400	400	100	
Sb	18	377	105	732	5	5	20	20				25
Sc	8,9	3,2	7,5	2,5	14,9	11,3						
Sn	10	73	25	120	10	10	50	50				
Sr	171	194,4	330,8	425,2	150,7	137,5					500	
Tl	2	2	2	2	2	2						
V	66	47	80	66	90	83	200			50*	100*	
Y	14,1	5,3	8,4	0,6	23,4	25						
W	10	47	10	26	10	11						
Zn	1037,2	1741,5	397,8	390,1	550,9	304,9	500	124			300	410
Zr	78,3	49,1	47,8	21,8	67,7	72,2						
		Valores limites										
		Valores por encima de la normativa argentina										

Nota: Norma LRP (Argentina), CEQGs (Canadá), NOM (México), EPA (Estados Unidos), UE (Unión Europea), ISQG (Australia).

La normativa canadiense respecto a la Argentina, es más restrictiva, con diferencias superiores a cuatro (4) órdenes, como en el caso del Arsénico, y más de quince (15) órdenes de diferencias con los tenores de Plomo.

Figura 155

Gráfico comparativo de muestras de suelo de Perfil 1



Nota. Normativa ambiental de Argentina y Canadá. Base log. Muestra P1-M4 y P1-M5.

Las muestras de suelo P1-M4 y P1-M5, de suelos lixiviados y enriquecimiento supergénico poseen anomalías superiores a la normativa argentina y canadiense para los siguientes elementos: As, Cu, Pb, Sb, Sn y Zn. El Sn en la muestra P1-M4, tiene valores inferiores a los establecidos en ambas normativas.

Se observa además que la muestra P1-M4 tiene valores de metales menores con respecto a la muestra P1-M5. En particular, los valores de P1-M4 para el As, son el 10% de los valores de P1-M5. En este análisis, también hay que considerar, que existe un enriquecimiento de metales base y aumento de elementos mayoritarios de Fe y S en la muestra P1-M5 favoreciendo la formación de especies oxidadas y formando sulfatos y carbonatos que alojan a los elementos minoritarios y trazas.

El arsénico, muestra valores de 40 ppm en la muestra P2-M1, y de 410 ppm para la muestra P3-M1, que superan ampliamente tanto la normativa argentina (As <30 ppm), como la canadiense (As <7,4 ppm).

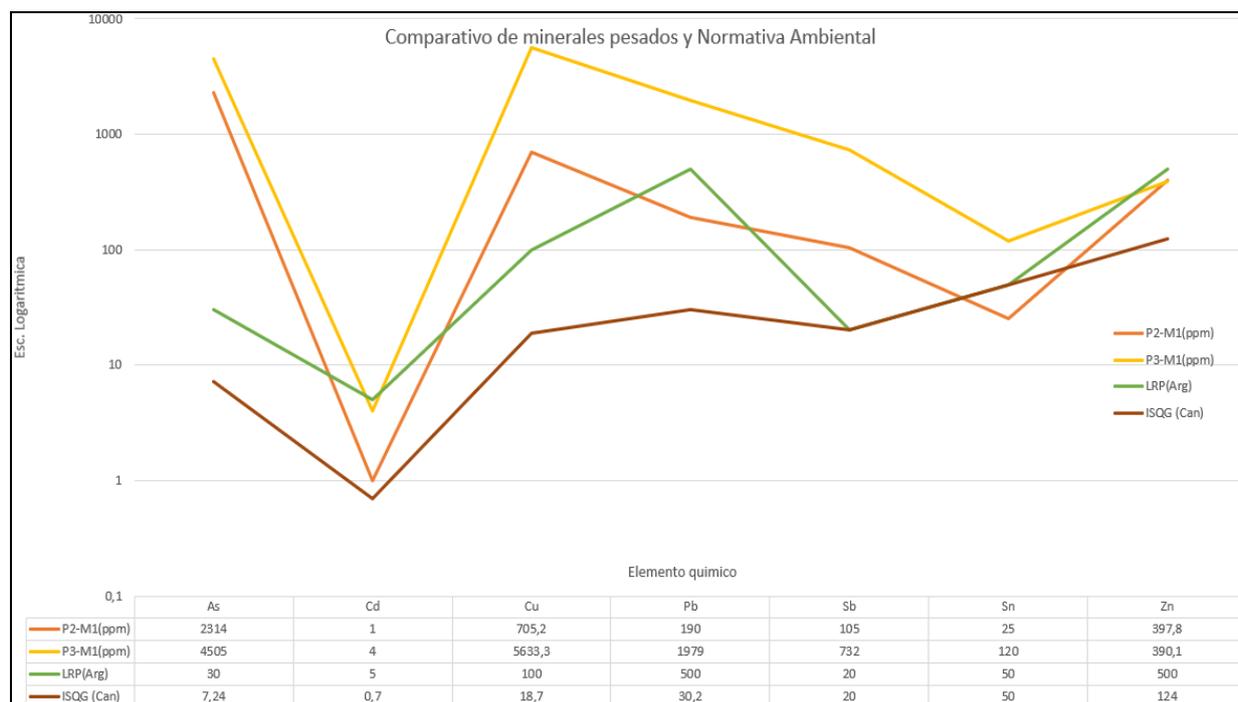
En la normativa argentina (LRP), se señala que el cobre, no debe superar los 100 ppm, mientras que en la ISQG (norma canadiense), indica que este elemento no debe superar los 18,7 ppm. Las muestras P2-M1 y P3-M1, presentan valores superiores a los 10000 ppm (límite de Detección), por lo que es de esperar que los tenores de Cu sean aún más altos que lo detectados.

La muestra P2-M1 presenta 65 ppm para el plomo, y este valor sube a 723 ppm en la muestra P3-M1, La normativa argentina, considera un máximo de 500 ppm y la canadiense de 30,2 ppm, por lo que estas muestras están por encima de la normativa argentina en el caso de la muestra P3-M1 y por encima de la norma canadiense en el caso de las dos muestras.

El Cinc (Zn), presenta valores de 1037 ppm y de 1741 ppm en las muestras P2-M1 y P3-M1 respectivamente. Las normativas argentina y canadiense señalan que, los valores no deberían superar los 500 ppm en el caso argentino y de 124 ppm, para el caso canadiense, luego ambas muestran, superan la normativa nacional e internacional (ver Fig. 156).

Figura 156

Comparativo de muestras de suelo Piritosos.



Nota. Normativa ambiental de Argentina y Canadá. Base Log. Muestras P2-M1 y P3-M1.

De los valores analizados (Fig.149), se puede considerar que las muestras presentan valores por encima de las normativas ambientales para suelos de Argentina y Canadá, donde se destacan los pick de As, Cu, Pb, Sb, Sn y Zn, para la muestra de suelo P3-M1, la cual su-

pera a las dos normativas en sus valores. Otra anomalía geoquímica en los datos observados, son los tenores de As con valores de 4505 ppm.

La LRP, marca valores no mayores de 100 ppm para el Cu y la canadiense estima en 18,7 ppm el valor máximo. Los valores de suelo para la muestra P3-M1 tiene valor de 5663 ppm y la P2-M1=705 ppm; superando ambas muestras la normativa ambiental para contaminación de suelos.

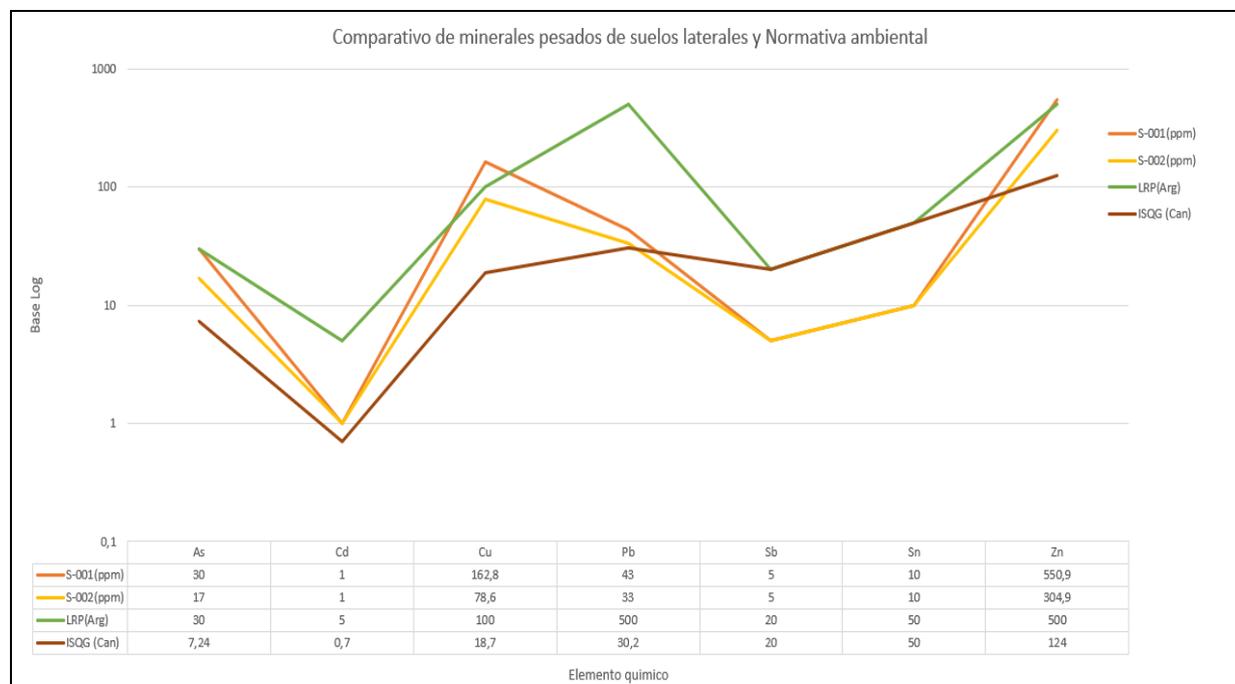
Los valores observados de Plomo en la muestra P3-M1 supera ampliamente los límites fijados tanto por la normativa argentina (tiene como nivel máximo de 500 ppm, y la supera en cuatro órdenes) y como por la normativa ISQG (valor máximo a 30,2 ppm).

Sin embargo, para este elemento los valores de suelo en el caso de muestra P2-M1 (190 ppm), el cual no supera norma argentina, pero si la canadiense,

El Antimonio (Sb) posee valores de 105 ppm y de 732 ppm para las muestras P2-M1 y P3-M1 respectivamente, las normas argentina y canadiense señalan que los valores no deberían superar los 20 ppm (ver Figura 156).

Figura 157

Gráfico comparativo de muestras de suelo laterales (S001 y S002).



Nota. Normativa Ambiental de Argentina y Canadá. Base Log. Muestras S-001 y S-002.

Para las muestras de suelos laterales (S001 y S002, fig. 150), se obtienen valores por

encima de la norma canadiense, en los siguientes elementos: As, Cd, Cu, Pb y Zn y respecto a la normativa argentina los valores obtenidos -igualan o superan a los pisos para los siguientes elementos: As=30 ppm, Cu=162 ppm y Zn=550 ppm, este último es un valor levemente superior al que define la normativa.

La presencia en los suelos estudiados de Manganeseo (Mn), con valores de 1786 ppm y de 1345 ppm (muestras S001 y S002 tabla N°22), superando en tres órdenes al resto de suelos. En la normativa argentina no está contemplado valores de manganeseo, pero, supera la normativa ambiental de Canadá (ISQG) y la de EE. UU (USEPA, environmental Protection agency), las cuales presentan límites de 600 ppm para el caso de ISQG y de 400 ppm para la EPA.

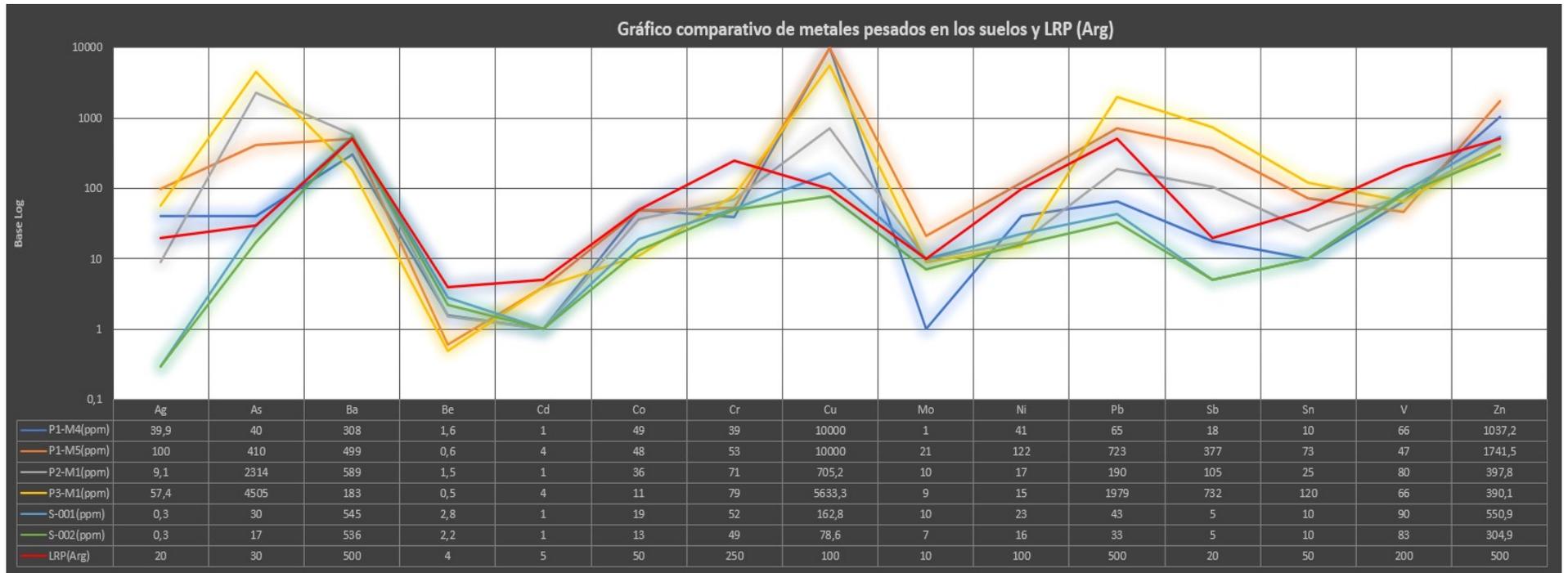
Estos valores tan altos de Mn, se podría explicar por migración de este elemento, que está sujeto al comportamiento acido- alcalino de suelos. En los niveles de suelos ácidos hace que esté más disponible para su migración y solubilidad, liberando una mayor cantidad de Manganeseo, pudiendo lixiviar más fácilmente, alcanzando capas más profundas.

En suelos con un pH más alcalino o neutro (semejantes a los relevados), el manganeseo es menos soluble y por ende menos móvil, lo que disminuye su capacidad de lixiviar, acumulándose, retenido en suelos arcillosos y limo-arenosos, posiblemente como óxidos hidratados o carbonatos fijados en plantas.

La Figura 157 representa el comportamiento de los diferentes elementos químicos (metales pesados y otros) de todos los suelos relevados y sus tenores en un gráfico Log, en función de la normativa ambiental para los LRP y Decreto ad-hoc Argentina (demarcada en línea roja).

Figura 158

Gráfico comparativo de todos los suelos en base Log.



Nota. Normativa Ambiental de Argentina.

Los valores de suelo que están por encima de la normativa argentina son: *Ag, As, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb y Zn*. La Plata es superada por las muestras P1-M4, P1-M5 y P3-M1, caracterizados por ser suelos con acides y enriquecimiento. El nivel de Arsénico es superado por todas las muestras de suelo, salvo una que está alejada a unos 400 m del foco (S002); el Bario supera la normativa en las muestras de suelo alejadas del foco (S001-S002) y la P2-M1.

El Cobre supera la normativa en todas las muestras, salvo la muestra S002; el valor de Molibdeno es superado por la muestra P1-M5 y dos valores que están al límite en las muestras P2-M1 y S001. El Níquel supera en la muestra P1-M5; El Plomo supera la norma las muestras P1-M5 y P3-M1.

Los valores de Antimonio son superados por las muestras P1-M5, P2-M1 y P3-M1; el Estaño muestra valores por encima de la normativa en las muestras P3-M1 y P1-M5; por último, el Cinc supera la norma en las muestras P1-M4, P1-M5 y S001.

METODO DE REMEDIACIÓN

Se propone respecto a la migración y a la dispersión de elementos químicos un muestreo de suelo sistemático, en malla, que cubra el área de influencia de las escorias, muestro de flora, para reconocer la geoquímica y hacer una relación de afinidad de elementos y además vincular los muestreo a la estacionalidad y red de drenaje local.

Los compuestos y especies minerales encontradas en la investigación llevada a cabo en los diferentes horizontes, así como la lixiviación generada por lluvias y las condiciones de pH, manifiestan una potencial migración y dispersión de especies minerales, además se demuestra que los niveles de metales en suelo superan la normativa y reglamentaciones ambientales en el área relevada con desechos mineros, afectando una superficie del orden de 13.000 m², equivalente a 90.000 m³ de escorias que incluye el suelo supergénico y 4.000 m³ de suelos laterales piritosos.

Por esta razón y en función de los resultados obtenidos se indica una reseña de los tratamientos de sitios contaminados que podrían utilizarse para la recuperación del lugar.

Ortiz, *et. al.*, (2017), clasifica las técnicas de recuperación de sitios contaminados según al lugar donde trata; *in situ* (realizadas en el sitio de contaminación) o *ex situ* (fuera del área de contaminación), este último tipo implica una previa excavación del suelo contaminado para su posterior tratamiento, en el mismo lugar (*on-site*), o en instalaciones especializadas, por lo que implica transporte (*off-site*).

Si se clasifican de acuerdo al método a utilizado: **Técnicas Físicas, Químicas o Biológicas** o si la clasificación es de acuerdo a su finalidad: Serán técnicas que se puede clasificar en **Contención, Confinamiento o Descontaminación**.

Todas las técnicas mencionadas poseen como el objetivo final es reducir la concentración de metales y metaloides por debajo de umbrales normativos y evitar su propagación.

Algunos de los tratamientos que se podrían, utilizar en primera instancia, son:

A) Aislamiento y contención (*In situ*), esta técnica consiste en el aislamiento del suelo contaminado adyacente mediante barreras verticales y horizontales compuestas por bentonita, acero o cemento.

B) Sustitución (*ex situ in situ*), en este caso se realiza una excavación previa del suelo contaminado, el cual se transporta para ser tratado en otro lugar o puede ser sustituido por un suelo limpio, o ser enterrado en capas más profundas con el fin de dispersar los metales y disminuir su concentración.

C) Vitricación (*ex situ o in situ*), aquí lo que se busca es la formación de un material vidrioso mediante la aplicación de altas temperaturas (1050-1850°C), mediante campos eléctricos fuertes o microondas sobre grandes cantidades de suelo contaminado. Este material puede ser reutilizable y reciclable.

D) Fracturación Neumática (*in situ*), consiste en la inyección de gas en un extremo provocando fracturas en el suelo. Esto facilita la extracción de los metales, los cuales quedan almacenados en un pozo situado en el extremo opuesto o facilita la aplicación de otros tratamientos.

E) Encapsulación (*in situ o ex situ*), se realiza la mezcla del suelo contaminado con hormigón, cal, polietileno o betún asfáltico quedando encapsulado en bloques sólidos donde los metales quedan inmovilizados. Esta es una técnica versátil, económicamente rentable y de fácil manejo.

F) Barreras Permeables (*in situ*), en este caso se usan barreras verticales y horizontales capaces de inmovilizar los metales pesados tras el paso de las aguas subterráneas. Dentro de estas barreras se usa un material de relleno que retiene física y químicamente los metales pesados por adsorción (carbón activo o arcillas) o precipitación (zeolitas).

G) Lavado (*ex situ*), consiste en la extracción, tamizado, separación por densidad y lavado del suelo con solución de agua mezclada con agentes que separan y extraen por lixiviación los metales, éstos pasan a la fase líquida con el uso de sales de cloruro, agentes que-

lantes (EDTA o el EDDS), ácidos húmicos y orgánicos o surfactantes. Posteriormente, el suelo se vuelve a lavar con agua para eliminar agentes residuales

H) Flushing (*In situ*), esta técnica moviliza metales pesados en el suelo y los recupera mediante la inyección de agua, o soluciones acuosas con agentes oxidantes, reductores, quelantes, complejantes, o surfactantes, que anegan el suelo y transportan los metales pesados hacia un pozo de extracción conectado con la superficie. Es rentable y puede ocasionar daños mínimos en los ecosistemas.

Existen otros métodos considerados más benignos ambientalmente, que son nuevas técnicas alternativas a los procesos anteriormente mencionados, (que son y han ido ganando poco a poco su aceptación pública, por ser más respetuosas con el medio ambiente y con menores costes de implantación (Álvarez Calvo, 2019).

El método de mejor aceptación es la **biotransformación de metales** (Ortiz *et al.*, 2007), a través del uso de microorganismos; los cuales, si bien, no son capaces de degradar ni destruir compuestos inorgánicos -incluidos los metales poseen la capacidad de reducir o aumentar su movilidad en el suelo, como ejemplo se pueden mencionar:

A) Biolixiviación, con esta técnica se trata de Incrementar la movilidad de metales y metaloides mediante el uso de bacterias capaces de cambiar su estado químico.

B) Bioquelación, mediante la utilización de hongos, como puede ser el *Aspergillus niger*, que es capaz de producir ácido cítrico y ácido glucónico, que actúan como agentes quelantes para el Cu.

C) Biosorción, con este método se logra la acumulación de iones metálicos como Cr, Ni, Mo, Cd, Cu, CO y Zn por adsorción, microprecipitación e intercambio iónico en la biomasa de bacterias, hongos y algas activa o inactiva.

D) Bioprecipitación, esta técnica emplea bacterias que son capaces de inmovilizar metales y metaloides por precipitación en forma de minerales o sales.

E) Biometilación, en este caso se utilizan hongos y bacterias que son capaces de movilizar ciertos metales hacia la solución del suelo mediante la inclusión de un grupo metilo (-CH₃) al As, Hg, Cd o Pb.

Entre otras técnicas menos invasivas está la **fitorremediación**, que es el uso de plantas y sus microorganismos asociados, enmiendas de suelo y técnicas agronómicas para eliminar, contener, o hacer inofensivos los contaminantes para el medio ambiente (Dybowska *et al.*, 2006; Wong, 2003); además, éstas aportan beneficios adicionales, como incrementar la fertilidad del suelo, disminuir la erosión eólica e hídrica y por consiguiente, el aspecto

visual de la zona contaminada. Como ejemplos de estas técnicas se puede mencionar:

A) Fitoacumulación, comprende la extracción y acumulación de metales y metaloides en tallos y hojas que, posteriormente son cosechadas para la extracción y reciclado de metales.

B) Fitovolatilización, en este caso la planta volatiliza los metales y metaloides por transpiración en sus hojas.

C) Fitoestabilización, aquí la planta disminuye la biodisponibilidad y movilidad de uno o varios metales/metaloides, inmovilizándolos en sus raíces por acumulación o precipitación en la rizosfera.

Dentro de las técnicas *in situ* que engloba la disminución de la movilidad y biodisponibilidad de los metales y metaloides en el suelo, es la **Inmovilización química**, mediante la aplicación de agentes complejantes, precipitantes o adsorbentes (Hasegava *et al.*, 2016). Esta técnica supone la adición de enmiendas orgánicas e inorgánicas, y es una de las estrategias de remediación de suelos más conocidas y utilizadas. El objetivo es generar cambios en el suelo asociados al pH, su capacidad de intercambio catiónico, su contenido en materia orgánica, potencial redox y en el contenido en óxidos de hierro y manganeso, permitiendo una disminución de la pérdida de metales pesados por lixiviación y mejora la fertilidad del suelo (Dybowska *et al.*, 2006).

Como ejemplos de esta técnica se menciona:

A) Enmienda Inorgánica, en este caso se produce la inmovilización de metales/metaloides por alcalinización, adsorción o procesos de intercambio iónico. Los contaminantes se incorporan en su estructura mineral o forman precipitados insolubles con el metal asociados con el incremento de pH.

B) Enmienda Orgánica, en este tratamiento se produce la adsorción de los contaminantes en la zona intercambiable e incorporación en su estructura orgánica. Proporciona materia orgánica, nutrientes, mejoras en el pH del suelo y la retención de agua, cambios estructurales en el suelo y constituyen un sustrato para el crecimiento de plantas y hábitats de microorganismos.

Consideraciones previas:

La transformación de un pasivo ambiental minero (PAM), en activo minero ambiental o social (AMAS), requiere como elemento primordial la generación de un beneficio económico, ambiental o social. Lo más adecuado es que en ese proceso de transformación es que los acto-

res involucrados determinen un acuerdo común que permitan llevar a cabo los trabajos de recuperación a implementar. Esta transformación de los PAM, es un trabajo complejo y muy costoso, que requiere de medios económicos, técnicos y por supuesto de tiempo para la concreción del objetivo.

Rodríguez, (2010) señala que, en la transformación de los PAM a AMAS, cinco actores involucrados desempeñan un papel fundamental:

- 1) La industria minera (o dueño de la propiedad),
- 2) La agencia reguladora
- 3) La industria de la consultoría
- 4) Actores académicos
- 5) La ciudadanía local

En particular es importante determinar que en las condiciones actuales de la ex-planta de fundición Santa Florentina no existe un titular o dueño de la propiedad o concesionario, la participación activa quedaría establecida por entes reguladores como las Secretarías de Ambiente (nacional, provincial y municipal), entidades de turismo y cultura, entidades académicas y la población de Santa Florentina y su zona de influencia.

Los actores involucrados manifiesten el interés de proteger el área y definir de qué manera será sustentable en el tiempo evaluando los riesgos, poniendo a consideración el coste de las tareas de remediación y la mejor opción, tras las fundamentaciones de cada tipo y costos de tratamiento se definirá el mejor método y alcance de esta solución.

Entre las opciones de readecuación más comunes se pueden señalar:

- 1) Reutilización de los residuos mineros y estériles.
- 2) Construcción de geoparques temáticos de la minería.
- 3) Recalificación del terreno minero para uso agrícola, industrial o urbano.
- 4) Reutilización o cambio de uso de las infraestructuras.

Remediación de las áreas con escorias.

Las áreas cubiertas con escorias poseen altos volúmenes de este material, además, permanentemente está expuesto a condiciones ambientales de meteorización, que generan degradación mineralógica en el área.

Esta degradación puede provocar sectores oxidados en su base, con lixiviación por debajo de las escorias, lo que implica un riesgo latente en el área debido a la generación de ácido y su potencial migración.

Considerando lo expuesto anteriormente se propone diferentes alternativas de aplicación:

- Movilización de la escoria del sitio (ex situ) para su posterior tratamiento de inmovilización, pudiendo ser mediante una nueva y efectiva vitrificación o encapsulamiento, es importante una adecuada homogenización y uso de malla en el pretratamiento, para una correcta incidencia sobre el producto; luego, el material tratado se puede reutilizar en las industrias como áridos en obras civiles (material de relleno, con adición en cementos, balastros, etc.).
- Movilización de las escorias (ex situ), para un nuevo tratamiento metalúrgico de recuperación de metales (hidrometalurgia, pirometalurgia o electrorrecuperación), principalmente cobre.
- Movilización del material (temporario), aislamiento del sustrato (uso de geomembranas), posterior reubicación en el lugar original. Canalización de desagües laterales, control y monitoreo de agua sobre geomembrana y suelo por debajo de escorias y complementariamente la contención mediante barreras verticales que eviten la removilización lateral por lluvias estivales de fluidos que puedan intervenir sobre la escoria.

Esta última opción sólo sería aplicable en el caso puntual que se considere mantener las áreas con escorias para fines turísticos y culturales.

Remediación de suelos.

En este punto se deben realizar algunas consideraciones, entendiendo que, el suelo contaminado es una fuente permanente de riesgo a la población, y que también está generando drenaje ácido hacia el subsuelo, lo adecuado sería extraerlo del lugar (ex situ) y posteriormente realizar la remediación de ese suelo, a los fines de disponerlo adecuadamente; otra consideración es el coste de este tratamiento y movilización del volumen de suelo (cerca de 4000 m³), donde las condiciones topográficas donde se encuentra es de acceso limitado, lo cual hace que su tratamiento in situ sea más complejo, aumentando los costos.

Otra posibilidad dentro de la consideración es que no se pretenda removilizar el suelo del lugar, pero en cualquiera de los dos casos, habría que hacer una remediación de estos suelos contaminados.

En función de lo planteado, se considera como solución para esta remediación:

- Extracción ácida y posterior lavado del material, luego tratando de mantener las condiciones de equilibrio sería importante la adición de enmiendas inorgánicas (por ejemplo, zeolitas) y orgánicas (por ej. biochar), proporcionando materia orgánica, nutrientes, mejoras en el pH del suelo y la retención de agua, cambios estructurales en el suelo, constituyendo un sustrato para el crecimiento de plantas y hábitats de microorganismos; esta última técnica tiene una limitante que con el tiempo, este material se descompone perdiendo efectividad; luego sería adecuado la implantación de flora sobre este suelo (fitorremediación) para mantener equilibrada las condiciones futuras del suelo.

En caso de fitorremediación o enmiendas orgánicas, se tenga el conocimiento de las condiciones físicas químicas donde se va a intervenir, para ello es importante determinar las especies minerales y los iones metálicos que condicionan al sistema, de tal manera, de emplear especies en la fitorremediación y enmiendas adecuadas para lograr un equilibrio en el sistema.

CONCLUSIONES

Del estudio llevado a cabo se concluye que:

En la zona de la ex planta de fundición Santa Florentina, de la ciudad de Chilecito aún se conserva parte de la infraestructura de la antigua explotación minera en el área (chimeneas, tuberías, paredes de sostenimiento, hornos), y también desechos industriales, como escorias y suelos adyacentes mineralizados sin procesamiento y en algunos casos stock pile con material hipogénico, afectando una superficie del orden de 13.000 m², equivalente a 90.000 m³ de escorias que incluye el suelo supergénico y 4.000 m³ de suelos laterales piritosos, convirtiendo el lugar en un Pasivo Ambiental Minero (PAM)

Las escorias manifiestan una “no homogenización” durante su tratamiento en fundición, lo cual permite clasificarlas en: escorias vitrificadas (T1), semi vitrificadas (T2), cristalizadas (T3), y sin vitrificación y cristalización (T4). Tienen geoquímicamente un comportamiento similar en tres de cuatro muestras tomadas, con la presencia de mayoritarios de Al, Ca y Fe y en menor medida Mg, con una constante de Fe en todas las muestras y un aumento significativo de S (como sulfuro), para la muestra M004.

Las muestras vitrificadas (T1) y parcialmente vitrificadas (T2), están caracterizadas por la presencia de piroxenos, en las cristalizadas (T3), predominan cuarzo, cristobalita y magnetita

asociadas y en las muestras sin vitrificación y cristalización (T4), prevalecen piroxeno y yeso. La presencia de yeso, brocantita y dolomita en las muestras pone de manifiesto la presencia de sulfatos y carbonatos, mostrando una calcinación expuesta a oxidaciones de sulfuros que por adición de Ca al sistema genera este tipo de mineralización; similar situación ocurre con la adición de sílice y su textura vitrificada.

La presencia de metales preciosos, Au, Ag y Cu en las escorias indica una pobre concentración y falta de eficiencia en la recuperación de estos elementos, posiblemente por el método utilizado (Reverbero), presentando valores de Cobre de 1% y superiores, superando incluso el método de detección. En la muestra de escoria M004, la presencia de Au y Ag además de anomalías de Cu, Pb, Sb y As; expone diferencias geoquímicas con las escorias vecinas (M001, M002 y M003), evidenciando un mayor enriquecimiento de metales por aproximación a las paredes laterales de conducción del horno.

El perfil estratigráfico P1, está dominado por cinco “niveles”, de arriba hacia abajo, incluyendo escorias en su parte superior y suelo con alteración en su parte más baja. El nivel superior está en estado de vitrificación o cristalización (P1-M1) seguido de un nivel de escorias (P1-M2), con presencia de óxidos de Fe y carbonatos de Cu secundario (malaquita).

El sector medio del perfil (P1), muestra P1-M3, se caracteriza por las alteraciones sobre las escorias, siendo el nivel de contacto con entrada de agua al sistema, favoreciendo la alteración química sobre los minerales presentes. Este nivel P1-M3, favorece la presencia de nuevos minerales, observándose costras eflorescentes proporcionado por sulfatos y carbonatos asociados, apareciendo también una concentración de elementos mayoritarios como Fe y S y valores ácidos del medio (pH=2,7) lo que permite la disponibilidad mediante la lixiviación por solubilidad a niveles inferiores.

Minerales tales como jarositas, hidrojarsita, goethitas, hematitas y yeso, son especies presentes en los niveles de suelo P1-M4 y su formación está vinculada al drenaje ácido. De igual manera el nivel P1-M5 muestra una mineralización y remineralización secundaria en un medio ácido (pH=3,7), con concentraciones de elementos minoritarios como Pb, As, Sb, Sn, Ni, Cr, W, Mo, Au y Ag y mayoritarios ricos en Fe y S.

Las condiciones redox predominantes por la presencia de aguas circundantes, generan un área de enriquecimiento supergénico que favorece la migración de elementos geodisponibles a niveles más bajos con su consecuente dispersión.

Los suelos laterales o suelos piritosos están caracterizados por tres muestras de campo definida como P2-M1, P3-M1 y una tercera muestra definida en dos horizontes, P3-M1' nivel

superior y la P3-M2 nivel inferior. La muestra P3-M1 tiene valores mayores en mayoritarios y minoritarios que la muestra P2-M1, donde se destaca que la muestra P3-M1 se corresponde con suelo meteorizado, lixiviado y en proceso de acumulación en profundidad; en épocas saturadas con humedad presenta olores sulfurosos y tiene un pH =2,3 en la prueba de reacción.

La muestra P2-M1 se corresponde con un suelo menos expuesto respecto a la muestra P3-M1 donde la meteorización y exposición es menor. El proceso de oxidación y el ataque a los minerales hipogénicos presentes no está bien desarrollado a toda su masa, identificándose algunos minerales (Pirita) en el DXF y Calcopirita y Galena en muestra de mano.

Las muestras P3-M1' y P3-M2 correspondiente a la fase superior e inferior respectivamente presentan una correlación similar en su mineralización, donde dominan minerales como la jarosita, hidrojarsita y cuarzo, evidenciando la acidez del medio. La facie superior contiene silicatos hidratados, mostrando el nivel de oxidación del medio (Phengita), así como material arcilloso evidenciado por caolín.

En las muestras de suelo P2-M1 y P3-M1, aparece la concentración de metales pesados y metales preciosos destacándose anomalías de Au, Ag, As, Cu, Pb, Sb.

Respecto a las muestras relevadas en suelos laterales, alejadas de las escorias, S001 corresponde a suelo arcilloso-limonítico y S002 a suelo franco arenoso con limos. Geoquímicamente a nivel de elementos mayoritarios existe un patrón común entre ambas muestras, sin embargo, se observan diferencias en los tenores de Al, Fe y Mg en la muestra S001, valores similares en K y Ca, con un pequeño aumento o acumulación en la muestra S002 de Na. Con respecto a los valores de elementos minoritarios, en la muestra S001 predomina, tenores de Mn de 1786 ppm; de 550 ppm Zn, 168 ppm de Cu y 300 ppm de Ti. A nivel de elementos trazas se define una leve acumulación superior en la muestra S001 respecto a la muestra S002, de elementos tales como: V, Cr, Pb, Ni, Co, Ga, Sc, Mo, Nb y Bi. Esta diferencia de acumulación se debe a las características de los suelos principalmente, donde el suelo S001, presenta un horizonte de material fino, limo-arcilloso y la muestra S002, presenta características de ambiente fluvial, compuesta de material arenoso fino a grueso, con un 10% de gravas, luego esta granulometría favorece la migración lateral y percolación en épocas estivales.

Respecto a las concentraciones geoquímicas relevadas de los diferentes metales pesados y metales preciosos en suelo, se hace un análisis comparativo fundamentado en los valores base representados por la ley Nacional N°24.051 de residuos peligrosos, denominado aquí en adelante LRP y su Decreto reglamentario N°831/93, Tabla N°5, donde se establecen los

valores máximos permitidos de metales en suelo. Otras normas consultadas son la CEQG_s (Canadá), NOM de México, ISQG (Australia), EPA (USA) y Normas EU (Unión Europea).

De las muestras de suelo P1-M4 y P1-M5, con características de suelos lixiviados y enriquecimiento supergenico presentan anomalías superiores a la normativa argentina y canadiense. Los valores superiores que se destacan son: As, Cu, Ni, Mo, Pb, Sb, Sn, Ag y Zn. Como ejemplo, el As, sobre un límite de 30 ppm está en niveles de 410 ppm; el Sb con límite de 20 ppm, está en niveles de 377 ppm, el Cu con límite de 100 ppm, está en niveles por encima de 10000 ppm, y en el caso del Zn, con límite de 500 ppm, tiene niveles de 1741 ppm.

En el caso de los suelos laterales (suelos piritosos), correspondientes a las muestras P3-M1 y P2-M1 presentan valores por encima de las normativas ambientales para suelos de Argentina y Canadá, destacándose los pick de As, Cu, Pb, Sb, Sn y Zn, para la muestra de suelo P3-M1. Un ejemplo es el As con valores de 4505 ppm, donde la normativa LRP, marca un nivel no superior a 30 ppm y en el caso de normativa canadiense no debe superar los 7,24 ppm. Para el caso del Cobre el valor no debe ser mayor de 100 ppm en la norma argentina y de 18,7 ppm en la canadiense siendo que los valores encontrados son de 5663 ppm para la muestra P3-M1 y 705 ppm la muestra P2-M1; superando ambas la normativa ambiental para contaminación de suelos. Para el caso del Pb, la normativa argentina marca un límite de 500 ppm y la normativa ISQG un valor no superior a 30,2 ppm, siendo el valor medido de 1979 ppm para la muestra P3-M1, superando ambas normativas, en particular a la normativa argentina en cuatro órdenes. El Sb aparece con valores de 105 ppm y de 732 ppm, respectivamente para P2-M1 y P3-M1 superando los valores de 20 ppm para la normativa argentina y canadiense.

En los suelos adyacentes alejados de las escorias, existen valores de As, Cd, Cu, Pb y Zn por encima de la norma canadiense; respecto a la norma argentina los valores de As con 30 ppm igualan la norma, el Cu sobrepasa el límite de 100 ppm, con valores de 162 ppm y el Zn con valores de 550 ppm, supera levemente la normativa.

La presencia en los suelos de Manganeso (Mn), con valores de 1786 ppm y de 1345 ppm superan en tres órdenes al resto de suelos, superando la normativa ambiental de Canadá (CEQG_s) y la de EE. UU (EPA, Environmental Protection Agency), los cuales presentan límites de 600 ppm para el caso de ISQG y de 400 ppm para la EPA.

Los metales base y metales preciosos encontrados en este estudio en los diferentes horizontes, así como la lixiviación generada por lluvias, las condiciones de pH del medio y las especies minerales que se solubilizan por este proceso, manifiestan una potencial migración y

dispersión de especies minerales, además se demuestra que los niveles de metales en suelo superan la normativa y reglamentaciones ambientales en el área relevada con desechos mineros.

Establecer una técnica de remediación tiene como finalidad, generar un equilibrio químico en las condiciones medioambientales y otorgarle las condiciones adecuadas para un manejo sustentable, y el entorno obtenga la valoración para su ordenamiento territorial; para ello las diferentes técnicas a utilizar, ya sean físicas, químicas o biológicas; de contención, confinamiento o descontaminación se propone el uso de técnicas múltiples de remediación, dependiendo si las condiciones de tratamiento son ex-situ o in-situ, y donde además los costos del tratamiento sean acordes a los presupuestos establecidos y el fin de la remediación sea de común acuerdo con los actores involucrados.

Un tratamiento de escorias posible es la movilización del sitio (ex situ) para su posterior tratamiento de inmovilización, pudiendo ser mediante vitrificación o encapsulamiento, es importante en este caso realizar una adecuada homogenización y uso de malla en el pretratamiento para una correcta incidencia sobre el producto, luego el material tratado se puede reutilizar en la construcción como áridos en obras civiles (material de relleno, con adición en cementos, balastros, etc.). Otra opción es la movilización de las escorias (ex situ), para un tratamiento metalúrgico de recuperación de metales (hidrometalurgia, pirometalurgia o electrorrecuperación), principalmente Cu.

En el caso puntual que se considere mantener las escorias en el área con fines turísticos y culturales, se propone: movilización del material en forma temporaria, aislamiento del sustrato mediante el uso de geomembranas y su posterior reubicación en el lugar original. Canalización de desagües laterales, control y monitoreo de agua sobre la geomembrana y suelo por debajo de las escorias. Una opción complementaria, es la contención mediante barreras verticales que eviten la removilización lateral por lluvias estivales de fluidos que puedan intervenir sobre la escoria.

Para el caso de remediación de suelos se propone un tratamiento ex-situ, con una extracción ácida y posterior lavado del material, luego tratando de mantener las condiciones de equilibrio sería importante la adición de enmiendas inorgánicas como zeolitas y orgánicas como biochar, proporcionando materia orgánica, nutrientes, mejoras en el pH del suelo y la retención de agua, cambios estructurales en el suelo, constituyendo un sustrato para el crecimiento de plantas y hábitats de microorganismos; posteriormente sería adecuado la implantación de flora sobre este suelo (fitorremediación) para mantener equilibrada las condiciones futuras del suelo.

En el caso de realizar fitorremediación o enmiendas orgánicas, deben conocerse las condiciones físicas químicas donde se va a intervenir, para determinar las especies minerales y los iones metálicos que condicionan al sistema, de tal manera, de emplear las especies adecuadas en la fitorremediación y enmiendas para lograr un equilibrio en el sistema.

Para la implementación de cualquiera de los tratamientos sugeridos u otros que pudieran aparecer en el futuro, se deberán realizar pruebas de laboratorio, ensayos específicos, así como un análisis de costos, de acuerdo al fin establecido para el sitio.

BIBLIOGRAFIA

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). (2004), *Reseña Toxicológica del Estroncio*. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
- https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts159.pdf
- Alba E, (1979). *Descripción Geológica de la Hoja 16d, Chilecito*. Escala 1:200.000. Servicio Geológico Nacional. Buenos Aires.
- Alegre A. (2009). *Los pasivos mineros ambientales en la legislación Peruana*. Sistema de información ambiental regional (SIAR), Ministerio de ambiente, Peru. <http://siar.minam.gob.pe/puno/documentos/pasivos-ambientales-mineros-legislacion-peruana>.
- Alloway, B. J., & Ayres, D. C. (1997). *Chemical principles of environmental pollution* (2nd ed.). London: Blackie Academic and Professional.
- Alpers, c.n.; Blowes, d.w.; Nordstrom, d.k.; Jambor, j.l. (1994). *Secondary minerals and acid mine-water chemistry*. In: Jambor, J.L. and Blowes, D.W. (eds.): *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste*. Mineralogical Association of Canada, Nepean.
- Alvarez Calvo, M.E, (2019), *Tratamiento de suelos contaminados por metales mediante combinación de técnicas de fitorremediación con adición de biochar*, Tesis Doctoral, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid, España.
- Angelelli, V., 1984. Yacimientos metalíferos de la república Argentina. Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires, (1): 1-391.
- Astini, R.A.,1999. *ElOrdovwww.cepal.org/es/publicaciones*. En. [Gonzw.cepal.org/es/publicaciones/6333-estudio-comparativo-la-gestion-pasivos-ambientales-Relatorio del XIV Congreso Geológico Argentino](http://Gonzw.cepal.org/es/publicaciones/6333-estudio-comparativo-la-gestion-pasivos-ambientales-Relatorio-del-XIV-Congreso-Geologico-Argentino). Tomo I: 152- 158. Salta.
- Astini, R.A. Y Dávila, F.M., (1999). *Event-layer sedimentation in a Cambrian-Ordovician mixed platform* (Volcancito Formation), Famatina System, Western Argentina. II Congreso Latinoamericano de Sedimentología. Argentina. Resúmenes: 38-39. Mar del Plata.

- Astini, R.A., Davila, F.M., (2004), *Ordovician retroarc foreland and Ocoyic thrust belt development on the western Gondwana margin as response to the Precordillera terrane accretion*. Tectonics 23: TC4008, doi:10.1029/2003TC001620.
- Australian National Environment Protection Council., (1999), Guideline on the investigation levels for soil and Groundwater. Australia.
- Barone, V. L., Gazzoli, D., Lick, I. D., Schalamuk, I. B. y Botto, I. L. (2011). *Thermal and spectroscopic feature of the Cu₃AsS₄, enargite oxidation up to 800 °C*. Implications in the arsenic evolution. Asian Journal of Research in Chemistry, 4(12), 1844-1850.
- Barrionuevo, L.A, (1978). *El Distrito Minero del Cerro Negro Nevado de Famatina* (Departamento Chilecito, La Rioja). 33 p.
- Bebbington. A. (2004), *Industrias Extractivas, Actores Sociales y Conflictos mineros*. Disponible en <http://www.extractivismo.com/documentos/capitulos/BebbingtonExtractivismoSociedadDesarrollo09.pdf>. edicion. Springer 2.
- Belmonte S., F., A. Romero D., F. Alonso S., J. Moreno B. y S. Rojo L. (2010). *Afecciones de suelos agrícolas por metales pesados en áreas limítrofes a explotaciones mineras del sureste de España*. Papeles de Geografía (51- 52):45-54.
- Blowes, David W., Ptacek, Carol J, Benner, Shawn G., McRae, Che, Bennett, Timothy A., & Puls, Robert W., (2000). *Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers*. Journal of Contaminant Hydrology, 45 (1-2), 123-137.
- Bowell, R. J. Y Bruce, I., (1995). *Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine*, Cornwall. Applied Geochemistry, Vol. 10, p. 237-250.
- Bouchard, D., (2003), Pollution, Science and et Pouvoir. L'Histoire du Désastre Ecologique à Sudbury (1883-1945). Thesis (Ph. D.). Université d'Ottawa.
- Brodtkorb, M. K. de y B. I. Schalamuk, (1999). *Yacimientos de cobre y oro de la Sierra de Famatina, La Rioja*. En: Recursos Minerales de la República Argentina (Ed. E. O. Zappettini), Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Anales 35: 1659-1663, Buenos Aires.
- Bryner, L. C., Walker, R. B. Y Palmer, R., (1967), *Some factors influencing the biological and non-biological oxidation of sulfide Minerals*.- Transact. Soc. Mining Eng., A.I.M.E., v. 238: p. 56-65.
- Candiani, J.C.; Astini, R.A.; Dávila, F.; Collo, G.; Ezpeleta, M.; Alasino, P.; Dahlquist J.; Carrizo R., (2011), *Hojas geológicas 2969-18 Famatina y 2969-24 Sañogasta, 1:100.000*. Boletín 379. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Buenos Aires.

- Canadian Environmental Quality Guidelines (CEQGs), (2024), provide science-based goals for the quality of aquatic and terrestrial ecosystems. Canadian Council of ministers of the environmental. <https://ccme.ca/en/resources/sediment>
- Dirección General De Salud Ambiental, DIGESA, (2006), *Evaluación de la calidad del aire en el distrito de la Oroya-Junin*. Dirección Ejecutiva de Ecología y Medio Ambiente Lince. Recuperado <http://www.digesa.minsa.gob.pe/DEPA/pral2/mpca-informes/Calidad%20aire%20OROYA%20I%20octubre%202006.pdf>.
- Dold, B, (2002), *Basic Concepts in Environmental Geochemistry of Sulfidic Mine-Waste Management*, Institute of Applied Economic Geology (GEA), University of Concepción Chile.
- Dold, B.; Fontboté, L, (2002). A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, V. 189 (3-4), p 135-163.
- Dybowska, A., Farago, M., Valsami-Jones, E., & Thornton, I. (2006). Remediation strategies for historical mining and smelting sites. *Science Progress*, 89 PART 2, 71–138. <https://doi.org/10.3184/003685006783238344>.
- Ernst, W.H. (1996). *Schwermetalle. Stress bei Pflanzen*. UTB für Wissenschaft. Verlag Paul Haupt, Stuttgart. pp.191-220. En: Brunold, Ch., A. Rüegsegger y R. Brändle (eds).
- Errington, J. Y Ferguson, K.D., (1987), *Acid Mine Drainage in British Columbia, Today and Tomorrow*. In. *Proceedings, Acid mine Drainage Seminar/Workshop*, March 1987, Halifax, Nova Scotia. Environment Canada/Transport Canada, Ottawa. p. 67-87.
- Environmental Protection Agency, USEPA, (2024), *Regional Screening Levels (RSLs) - User's Guide*. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide>.
- Fischel, J.S. & Sparks, D.L. (2019). *Soil chemical processes and properties impacting chromium cycling in highly contaminated sediments*. Keynote Presentation. International Conference on the Biogeochemical Cycling of Trace Elements. May 5-8, 2019. Nanjing, China.
- Florida Department Of Environmental Regulation Quality Assurance Section. (1992), *Standard Operating Procedures for Laboratory Operations and Sample Collection Activities*, 2600 Blair Stone Road, Tallahassee, FL 32399-2400 (publicación DER QA- 001/92).
- Galan Huertos E., Romero Baena A. (2008). *Contaminación de Suelos por Metales Pesados* Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Apartado 553. Universidad de Sevilla. Sevilla 41071.

- Gilbert, J.M., Park Jr, C.F., (1986), *The Geology of Ore Deposits: New York, W.H. Freeman, 985 p.*
- Gadd, G. M., & White, C. (1993). *Microbial treatment of metal pollution - a working biotechnology? Trends in Biotechnology, 11(8), 353–359.* [https://doi.org/10.1016/0167-7799\(93\)90158-6](https://doi.org/10.1016/0167-7799(93)90158-6)
- Grosse, P., Y Sardi, F., (2005), *Geología de la Provincia de La Rioja. Caracterización petrológica de la Sierra de Velasco.* Buenos Aires. Argentina.
- Gudynas E., (2009), *El nuevo extractivismo progresista.* Centro Latino Americano de Ecología Social – CLAES. Recuperado en http://www.extractivas.org/sites/default/files/publicaciones/extractivismo_progresista.pdf.
- Hasegava, H., Rahman, I. M. M., & Rahman, M. A. (2016). *Environmental Remediation Technologies for Metal- Contaminated Soils.* <https://doi.org/10.1007/978-4-431-55759-3>.
- Infante, C, 2011, *Pasivos ambientales mineros, Barriendo bajo la alfombra,* Observatorio de Conflictos Mineros de América Latina. https://www.ocmal.org/wp-content/uploads/2017/03/pasivos_22.pdf.
- Jackson, M.L., (1964), *Análisis químico de suelos;* Editorial: Omega.
- Jambor, J.L. y Blowes, D.W., (1994), *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes.* Mineralogical Association of Canada, Nepean, v. 22, 438p.
- Jambor, J.L. y Blowes, D.W., (1998), *Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine waste.* In: Cabri, L. J. and Vaughan, D.J. (eds.): Short Course Handbook on Ore and Environmental Mineralogy. Mineralogical Association of Canada, Nepean, v. 27, p. 367-401.
- Jaular, M.A., (2021), “*Evaluación y aprovechamiento del recurso hídrico del piedemonte oriental del Famatina en la subcuenca del río Durazno*” Chilecito (La Rioja). Universidad Nacional de Catamarca facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas, Universidad Nacional de La Rioja, dpto. de Ciencias y Tecnologías aplicadas a la producción, ambiente y urbanismo. Tesis doctoral, 220 pag.
- Kabata P.A, Pendias H, (2001) *Trace Elements in Soils and Plants, Third edition, CRC. Press. 397pp.*
- Kaifer, M. J., Aguilar, A., Arana, E., Balseiro, C., Torá, I., Caleyá, J. M., & Pijls, C. (2004). *Guía De Tecnologías De Recuperación De Suelos Contaminados. Comunidad de Madrid, Consejería de Medio Ambiente y Ordenación Del Territorio., 91–97.* <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

- Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N. K., Murtaza, B., Bibi, I., & Dumat, C. (2017). A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 182, 247–268. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.021>.
- Keith, L., (1991), *Practical Guide; Principles of Environmental Sampling*, American Chemical Society; *ASTM 86*.
- Knapp, R.A., (1987), *The Biogeochemistry of Acid Generation In Sulphide Tailings And Waste Rock. In Proc.: Acid Mine Drainage Seminar/Workshop*. Halifax N.S., March, 1987. Environment Canada, Transport Canada and the Panel for Energy Research and Development. p. 47-62.
- Kuzmín, B. A. y Samojotski, A. I., (1986)., *En Metalurgia, metalografía y materiales de construcción*, Capítulo 16, Cobre y sus aleaciones (pp. 191-198). Moscú: MIR.
- Lannefors N. A, Wassman S., (1926), *Sobre las minas de cobre de Famatina y el establecimiento metalergy Research and Development. p.ralogy. Mineralogical*. Ministerio de agricultura de la nación, Dirección Gral. de minas, geología, agricultura de la nación.
- Lavandiaio E., Catalano E. (Ed)., (2004), *Historia de la minería d.C.)*, Revista, Tomo I, Secretaria de Minería del Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de geología minera. <http://repositorio.segemar.gov.ar/308849217/2873>.
- Lavandaio, E., (2014), *Conozcamos más sobre Minería*. Serie Publicaciones N°168. 2da ed. Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR, Buenos Aires.
- Leguizamon, M., (1913), *Metalurgia de los minerales del Famatina*. Anales de la Sociedad Química Argentina. Vol. 1. N° 3. Págs. 171-184.
- Leguizamon Pondal, M. (1919). *Metalurgia de los minerales del Famatina*. Boletín Minero de la Sociedad Nacional de Minería, Santiago, Chile, Serie III, 240, 159-169.
- Maza S., Lecomte K., Collo G., (2011), *Atenuación natural en un sistema con drenaje ácido asociado a la mina La Mejicana, Famatina, La Rioja*. Neuquén, Congreso; XVIII Congreso Geológico Argentino.
- Maza S, Collo G, Astini R, Nieto F, 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.
- Middelburg, J, Cornelis h. Van der Weijden, Woittiez J, (1988), Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks.

Chemical Geology, 68, 253-273, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam --
Printed in The Netherlands

Ministerio del Ambiente de Peru, (2013), *Estándares de Calidad Ambiental para Suelos, muestreo de suelos, en el marco del D.S. N° 002-2013-MINAM.* <https://www.minam.gob.pe/calidadambiental/wp-content/uploads/sites/22/2013/10/D-S-N-002-2013-MINAM.pdf>.

Moore, D.M. Y Reynolds, R.C., (1997), *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press. p. 378.

Monterroso, C. Y Macías, F., (1998), *Aguas de drenaje de mina afectadas por la oxidación de sulfuros*. Variaciones estacionales de su composición oxidación de sulfuros minerals013/1.

Moreno Morales, C. y Chaparro Ávila. (2009), E. *Las leyes generales del ambiente y los códigos de minería de los países andinos*. Instrumentos de gestión ambiental y minero ambiental. Disponible en <http://www.eclac.cl/publicaciones/xml/1/35331/lcl2953e.pdf>.

Morin, A. K. Y Hutt, N. M., (1997), *Environmental geochemistry of minesite drainage*. Practical theory and case studies. MDAG Publishing, Vancouver, 333 p.

Morin, K. y Hutt, N. (2001). *Relocation of net-acid-generating waste to improve post-mining water chemistry*. Waste Management, 21 (2), 185-190.

Mulligan, C. (2001). *Remediation Technologies for Metal- Contaminated Soils and Ground-water: An Evaluation Remediation technologies for metal-contaminated soils and*, (May 2016). [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(00\)00101-0](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00101-0).

Murgida, A. M., (2013), *1er Congreso Internacional sobre Riesgos de Desastres y desarrollo territorial sostenible - CiRiDe: Libro regional sobre Riesgos isbn 978-987-661-128-2*. Editorial Científica Universitaria de la Universidad Nacional de Catamarca. Argentina.

- Nordstrom, D. K., (1977), *Hydrogeochemical and microbiological factors affecting the heavy metal chemistry of an acid mine drainage system*. Diss. Stanford University, Standford, Calif., 190 pp.
- Nordstrom, D. K. (1982). *Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals*. In: Kittrick, J.A.; Fanning, D.S., L.R. (Eds.): Acid sulfate weathering. Soil Sci. Soc. of America, p. 37-56.
- Nordstrom, D. K.; Jenne, E.A. y Ball, J.W., (1979), *Redox equilibria of iron in acid mine waters*. In: Jenne, E.A. (Ed.): Chemical modeling in aqueous systems. Am. Chem. Soc. Symposium. Washington, D.C., Series 93, p. 51-79.
- Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1, (2012), Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Oblasser A.y Chaparro A., (2008), “*Estudio comparativo de la gestión de los pasivos ambientales mineros en Bolivia, Chile, Perú y Estados Unidos*”. Disponible <https://www.cepal.org/es/publicaciones/6333-estudio-comparativo-la-gestion-pasivos-ambientales-mineros-Bolivia-Chile-Peru>.
- Ortiz, I, Sanz, J., Dorado, M. y Villar, S. (2007), *Técnicas de recuperación de suelos contaminados*. España: Elecé Industria Gráfica, Informe de vigilancia tecnológica.
- Parodi P. 2010. Gestión de los costos ambientales en la actividad minera, *Foro virtual de contabilidad ambiental y social, centro de modelos contables, ISBN 1851-8281, Buenos Aires Argentina*. https://www.economicas.uba.ar/wp-content/uploads/2017/08/T_Parodi_Costos_Ambientales_Minera.pdf.
- Panigatti M.C., y Diaz, E.O., (2017), *Apuntes Varios Seminario, Especialización y Maestría En Ingeniería Ambiental*. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional La Rioja.
- Panigatti M.C., y Balsamo N., (2018), *Apuntes Seminario Monitoreo Ambiental*. Especialización y Maestría En Ingeniería Ambiental. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional La Rioja.
- Pasivos Ambientales Mineros, (2010), *Manual Para el Inventario de Minas Abandonadas o Paralizadas*, Asociación de Servicios de Geología y minería iberoamericanas, Instituto Geológico y minero de España.
- Perez Cebada, J.D., (2004), *Tierra devastada, historia de la contaminación minera: (en las grandes cuencas de minerales no ferrosos hasta 1945)*, Madrid: Síntesis, D.L. 2014.
- Recuperado en

https://asgmi.org/wpcontent/uploads/2018/05/Manual_Inventario_PAM_Completo.pdf

- Pikuła, D., Stepień W. 2021, Effect of the Degree of Soil Contamination with Heavy Metals on Their Mobility in the Soil Profile in a Microplot Experiment. *Agronomy*, 11, 878. <https://doi.org/10.3390/agronomy11050878>.
- Rendtorff, N.M, Morosi M.E y Tavani, E.L., (2019), *Estudio arqueométrico del proceso pirometalúrgico usado entre 1903 y 1913 para la extracción de cobre en la fundición Santa Florentina*, Chilecito, La Rioja, Argentina, DOI: 10.34096/arqueologia.t26.n1.5599 ISSN 0327-5159 (impresa) / ISSN 1853-8126 (en línea) *Arqueología* 26(1) enero-abril: 39-56 (2020).
- Rimstidt J.D., Vaughan J.D., 2003., Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Volume 67, Issue 5, March 2003, Pages 873-880.
- Rodríguez Roberto, (2010), *Transformación de pasivos ambientales mineros (PAM), en activos mineros, ambientales o sociales (AMAS)*. Departamento de Investigación en Recursos Geológicos. Instituto Geológico y Minero de España. Ríos Rosa 23. 28003 Madrid. España.
- Ros, L; Fernández-Carrasquilla, J., (2013). Caracterización de escorias metalúrgicas procedentes de yacimientos arqueológicos de Navarra (Siglos II a.C.- IV d.C.), revista de metalurgia, 49 (6) noviembre-diciembre, 438-448, ISSN: 0034-8570, e ISSN: 1988-4222.
- Schiewer, S., Volesky, B. (2000)., *Biosorption processes for heavy metal removal. Environmental Microbe-Metal Interactions*, 329–362. <https://doi.org/10.1128/9781555818098.ch14>.
- Sosic, M. (1971) “*Descripción hidrogeológica del Valle de Antinaco-Los Colorados, prov. de La Rioja*”. Buenos Aires. Dirección Nacional de Geología y Minería. Boletín 123. 51 pp.
- Sparks, D.L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*. 2nd Edition, Academic Press, Oxford.

- Sparks, D.L. (2019). *Impact of a Changing Environment on Soil Chemical Processes. The Leo M. Walsh Distinguished Lectureship in Soil Science. University of Wisconsin, Madison. April 24.*
- Sparks, D.L. (2019). *Frontiers in Biogeochemical Cycling of Trace Elements in a Changing Environment. Plenary Presentation. International Conference on the Biogeochemical Cycling of Trace Elements. May 5-8, 2019. Nanjing, China.*
- Stábile, F.M., Morosi, M.E., Rendtorff N.M., Tavani, E.L, (2019), *Caracterización fisicoquímica de escorias producidas en Santa Florentina (Chilecito, La Rioja,) durante la extracción de cobre, oro y plata a partir de minerales de la Mejicana. 5º Jornadas ITE - 2019 - Facultad de Ingeniería – UNLP.*
- Standard Operating Procedure & Quality Assurance, (1996), MANUAL, (www.epa.gov/region04/sesd).Standards on Environmental Sampling, (1995), ASTM-1916. Race St Philadelphia PA 19103.
- Tabacchi, M. H., (1953). *Informe geológico-minero de las vetas Upulungos y San Pedro y consideraciones generales sobre el distrito minero La Mejicana.* Dirección General de Fabricaciones Militares, informe inédito. Buenos Aires.
- Tabutt, K. W., (1990). *Temporal constraints on the tectonic evolution of the Sierra de Famatina, northwestern Argentina, using the fission-track method to date tuffs interbedded in synorogenic clastic sedimentary strata.* Journal of Geology 98: 557-566.
- Tangahu, B. V., Sheikh Abdullah, S. R., Basri, H., Idris, M., Anuar, N., & Mukhlisin, M. (2011), *A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation.* International Journal of Chemical Engineering, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/939161>.
- Turel, A. et al., (2008), *Datos geoquímicos mutielemento y ubicación de sitios de muestreo de sedimentos de corriente del Plan La Rioja Geológico-Minero y Segemar, hoja 2969-IV, Villa Unión, La Rioja y San Juan, República Argentina.*
- Urzua C., (2016), *Pasivos Ambientales Mineros. Deuda Pendiente del Estado Chileno con el Medio Ambiente y la Ciudadanía,* Múnich, GRIN Verlag, <https://www.grin.com/document/322763>
- Wong, M. H. 2003, *Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils.* Chemosphere, 50(6), 775–780. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00232-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00232-1).

Páginas WEB consultadas.

<https://ejatlas.org/conflict/metal-huasi-contaminacion-minera-en-abra-pampa-jujuy>.

<https://www.juntadeandalucia.es/averroes/centros-tic/14002996/helvia/aula/archivos/repositorio/250/295/html/estadistica/muestreointro.htm#principio>

https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques_Tematicos/Estado_Y_Calidad_De_Los_Recursos_Naturales/Suelo/Contaminacion_pdf/Toma.pdf

