



TRABAJO FINAL DE LA CARRERA DE GEOLOGÍA DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y CIENCIAS DE  
LA SALUD,

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PATAGONIA SAN  
JUAN BOSCO.

# ANÁLISIS MINERALÓGICO Y GEOQUÍMICO DE LOS SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL ARROYO LA MATA, CHUBUT

Alumno:

Agustín Echeverría

Director:

Dr. Matías Miguel Salvarredy Aranguren

Co-Directora:

Dra. Adriana Nillni

**2023**



## ÍNDICE

➤ RESUMEN .....	4
➤ CAPÍTULO I: Introducción.....	6
I.I Objetivos: .....	6
I.II Preguntas de investigación .....	7
➤ CAPÍTULO II: Marco Geológico y Antecedentes.....	8
II.I Geología Regional.....	8
II.II Geología de las unidades aflorantes en el área de estudio .....	9
II.III Antecedentes .....	12
II.IV. Características de la cuenca hidrológica del Arroyo La Mata .....	14
II.V. Ubicación de puntos de Muestreo.....	17
➤ CAPÍTULO III Metodología de trabajo .....	21
III.I. Metodología de muestreo y acondicionamiento de muestras.....	21
III.II. Fraccionamiento granulométrico.....	23
III.III. Descripción a lupa binocular .....	25
III.IV. Secciones Delgadas .....	26
III.V. Fraccionamiento magnético.....	26
III.V. I. Fundamento Teórico .....	27
III.V. II. Procedimiento .....	28
III.VI. Difracción de rayos x .....	30
III.VI. I. Control de calidad .....	32
III.VI. II. Fundamento teórico.....	33
III.VI. III. Procedimiento .....	34
III.VII. Análisis Geoquímico .....	36
III.VII. I. Muestras analizadas con ICP-MS.....	37
III.VII. II. Muestras analizadas por ICP-OES.....	40
III.VII. III. Normalización y Factor de enriquecimiento (FE).....	46
III.VII.IV. Comparación entre los resultados obtenidos entre las dos técnicas de ICP.....	46
➤ CAPÍTULO IV: Resultados del Análisis de los sedimentos y su mineralogía .....	51
IV.I. Fraccionamiento granulométrico.....	51
IV.I. I. Fraccionamiento granulométrico de las unidades formacionales.....	51
IV.I. II. Fraccionamiento granulométrico de sedimento Holoceno y sedimentos de fondo.....	53
IV.II. Observación a Lupa .....	61
IV.III. Secciones Delgadas .....	65
IV.IV. Separación Magnética .....	72



IV.V. Resultados Difracción de Rayos X.....	75
IV.V. I. Unidades geológicas del sustrato de la cuenca hidrológica .....	75
IV.V. II. Difracción sobre sedimentos de fondo.....	77
➤ CAPÍTULO V: Resultados Geoquímicos.....	82
V.I Resultado de las mediciones realizadas por ICP-MS.....	82
V.I. I. Resultados de las muestras de la Formación Chenque.....	83
V.I. II. Resultado nivel Holoceno “Pre-industrial” .....	84
V.I. III. Resultados de sedimentos de fondo.....	85
V.I. IV. Factor de enriquecimiento (FE) de los elementos traza con respecto a la composición obtenida para la Fm. Chenque.....	87
V.II. Resultados de las mediciones realizadas por ICP-OES.....	88
V.II. I. Resultados de la muestra de Rodados Patagónicos.....	89
V.II. II. Resultados muestra de la Formación Santa Cruz.....	90
V.II. III. Resultados de la muestra compuesta para la Formación Chenque.....	91
V.II. IV. Resultados de las muestras de sedimentos de fondo .....	92
V.II. V. Comparación para los valores de EPN entre las muestras de sedimentos y de las unidades geológicas. ....	94
V.II. VI. Factor de enriquecimiento de los elementos traza con respecto a las muestras de las unidades geológicas presentes .....	98
➤ CAPÍTULO VI: Discusión.....	102
➤ CAPÍTULO VII: Conclusiones .....	114
➤ CAPÍTULO VIII: Bibliografía.....	116



## ➤ RESUMEN

La ciudad de Comodoro Rivadavia y sus alrededores se han posicionado como la principal aglomeración urbana del centro-sur de la Patagonia, su crecimiento se extiende sobre algunas cuencas hidrológicas efímeras y semipermanentes. La cuenca del Arroyo La Mata es la de mayor representación areal con 585 km<sup>2</sup> dentro de este contexto urbano, conformada mayormente por cauces, y con escasos antecedentes de estudios. Actualmente, la cuenca de drenaje no cuenta con estudios que caractericen la mineralogía y geoquímica de los sedimentos de esta área.

La cuenca hidrológica abarca distintos dominios que van desde el rural, residencial hasta el industrial y petrolero, por lo que su estudio a través de un muestreo prospectivo busca evaluar si existe influencia de dichos dominios, a través de la caracterización de sus sedimentos. Para dicha caracterización se aplicaron análisis multi-metodológicos que permitan definir mineralógica y geoquímicamente los sedimentos, su rol y estado ambiental.

Para el análisis mineralógico primeramente se separó granulométricamente y se observó la presencia mineral a través de lupa binocular y secciones delgadas. También se discriminó magnéticamente las fracciones modales a través de un separador magnético de alta densidad. Se caracterizó la mineralogía en la fracción total, como en la fracción arcillosa a través del estudio por difracción de rayos x. En tanto, el análisis geoquímico se realizó mediante el estudio químico de los sedimentos por dos técnicas: Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) realizados en dos laboratorios diferentes, analizando elementos mayores, menores y elementos trazas tanto para los sedimentos de fondo, como para las muestras de las formaciones geológicas presentes en el sustrato de la cuenca hídrica. Estos resultados obtenidos son a partir de un protocolo de digestión ácida parcial por lo que brinda una indicación sobre el potencial de las concentraciones lixiviables equivalentes a las que pueden ocurrir en una condición extrema de aguas de pH muy ácido sea en ambientes de génesis natural o equivalentes a lo que puede ocurrir en ámbitos de drenaje ácido de minas y por ende relevantes ambientalmente. Es importante aquí aclarar que usamos el término “lixiviables” en un modo *sensu lato* de extracción de compuestos solubles de un sólido por acción de un líquido o líquidos.

Los resultados del estudio de los sedimentos evidencian una escasa maduración granulométrica aguas abajo en la cuenca, la mineralogía presente en los mismos no se ve influenciada notablemente por la fracción granulométrica. La proporción magnética presenta un crecimiento hacia el tramo inferior de la cuenca, con una diferenciación porcentual explícita entre los principales arroyos que conforman la cuenca. La mineralogía de esta fracción magnética está compuesta principalmente por magnetita, pero también registra señal de sulfuros como pirrotina y pirita, distinguidos por su brillo metálico. La mineralogía en los sedimentos a través del estudio por difracción de rayos x demuestra que la fracción total está compuesta principalmente por cuarzo y feldespatos, mientras que en fracciones granulométricas de menor tamaño se observa la presencia de piroxenos, anfíboles, calcita y opacos.

Los resultados geoquímicos señalan que los elementos estudiados en los análisis químicos de las rocas del sustrato de la cuenca resultan en muchos casos fuentes suficientes de aporte a las concentraciones lixiviables de los sedimentos. Solo cuatro elementos potencialmente nocivos (EPN) presentan concentraciones más elevadas que las unidades de sustrato de referencia. Estos EPN con concentraciones significativas y enriquecimientos mínimos a moderados son: Vanadio y Cromo principalmente, y Níquel y Cobalto en menor medida, tendrían como fuente de aporte las facies mineralógicas representativas surgidas de los basaltos alcalinos cenozoicos patagónicos presentes en los Rodados Patagónicos.



Los sedimentos fluviales de fondo de la cuenca hidrológica del Arroyo La Mata no muestran perturbaciones geoquímicas significativas antrópicas, ni naturales, y el orden de las concentraciones de los elementos potencialmente nocivos para la salud y el medio ambiente resultan aceptables para los distintos usos que se le pueda brindar a estos sedimentos.



## ➤ **CAPÍTULO I: Introducción**

La ciudad de Comodoro Rivadavia y sus alrededores se han posicionado como la principal aglomeración urbana del centro-sur de la Patagonia. Este crecimiento urbano se extiende sobre algunas cuencas hidrológicas efímeras y semipermanentes. El estudio de estas cuencas se incrementó sustancialmente luego del evento de precipitaciones extremas acontecidas en dicha ciudad entre el 29 de marzo y el 08 de abril de 2017 (Paredes *et al.*, 2017, Paredes *et al.*, 2019; Paredes *et al.*, 2020; y Paredes *et al.*, 2021). Hasta el momento sólo se ha desarrollado un análisis hidroquímico en este ámbito (Fernando, 2022), pero no existen estudios que caractericen la mineralogía y la geoquímica de los sedimentos de estas cuencas hidrológicas.

La cuenca del Arroyo La Mata es la de mayor representación areal con 585 Km<sup>2</sup> dentro de este contexto urbano (Paredes *et al.*, 2017). La misma abarca diferentes dominios: zona rural, zona de actividad petrolera, zona residencial y zona industrial, por lo que su estudio permitiría evaluar si dichos usos de la cuenca influyen en la composición de sus sedimentos. La expansión urbana y cambio de uso del territorio exige generalmente la construcción de estudios de línea de base para las evaluaciones ambientales. Estos estudios se interesan en particular en el fondo geoquímico de los elementos potencialmente nocivos para la salud y el medio ambiente. Dicho fondo geoquímico es definido como la medición de la abundancia natural de un elemento en un material específico como suelos, rocas o sedimentos, dentro de un área o un conjunto de datos (Hawkes y Webb 1962; Salminen y Gregorauskiene, 2000). Una de las prácticas más extendidas para la definición de fondo geoquímico es el uso de sedimentos fluviales (Plant *et al.*, 1996), por lo que la cuenca escogida puede resultar la más representativa para conocer la mineralogía y geoquímica de los sedimentos de la región periurbana de Comodoro Rivadavia. La señal o “firma” geoquímica de las rocas sedimentarias clásticas nos proporcionan importantes fuentes de información sobre la procedencia y evolución que tuvo la roca parental (Ramkumar, 2015).

Es oportuno recordar que los sedimentos fluviales son escogidos justamente por actuar como buenos colectores naturales de la geoquímica y mineralogía de superficie aguas arriba del punto de muestreo de la cuenca de drenaje que los contiene (Fernández y Hidalgo, 2011).

La temática de este trabajo final sobre la composición mineralógica y geoquímica de los sedimentos de los cursos afluentes y principal de la cuenca, con mayor detalle en la parte media y baja del Arroyo La Mata, complementa el eje temático de la geoquímica de los sedimentos del Golfo San Jorge abordado con anterioridad por Grizinik y Hirtz (1996); Grizinik *et al.* (1996) e Iantanos *et al.* (2012).

### I.1 **Objetivos:**

Los objetivos planteados en este trabajo final para llevar a cabo la evaluación mineralógica y geoquímica de los sedimentos de la Cuenca del Arroyo La Mata son:

- Caracterizar los sedimentos de fondo del curso para obtener el grado de selección a lo largo del mismo, y la influencia de las rocas sedimentarias del sustrato de la cuenca en esta selección.
- Analizar la composición mineralógica para caracterizar las posibles fuentes de aporte mineral de las rocas de la región.



- Caracterizar geoquímicamente los sedimentos e intentar su correlación con las formaciones geológicas presentes.

## I.II Preguntas de investigación

Este trabajo final con la combinación de los abordajes técnicos acoplados, principalmente centrados en la mineralogía y geoquímica, busca responder las siguientes preguntas de investigación:

- a) ¿La firma mineralógica y geoquímica de los sedimentos de fondo de la cuenca hidrológica del Arroyo La Mata responde al reciclado de las rocas sedimentarias del sustrato de la misma?
- b) ¿Esa firma geoquímica se encuentra perturbada por procesos antrópicos?



## ➤ **CAPÍTULO II: Marco Geológico y Antecedentes**

En este capítulo presentaremos el área de estudio, los antecedentes de la geología regional y local de la cuenca hídrica, antecedentes de la cuenca hidrológica y ubicación de los materiales recolectados para la ejecución del trabajo final.

### II.I Geología Regional

La cuenca de drenaje del Arroyo La Mata se ubica en el Flanco Norte de la Cuenca del Golfo San Jorge (CGSJ). Este territorio ha sido objeto de una importante exploración geológica que densificó su información producto de la actividad hidrocarburífera desde su descubrimiento en 1907 (Hechem, 2015).

La geología de la CGSJ se encuentra asentada sobre un basamento ígneo-metamórfico de edad Paleozoica, sobre la cual se deposita para el Jurásico temprano el Complejo Volcano Sedimentario (CVS) (Haller *et al.*, 2005), conformado por unidades volcánicas y flujos piroclásticos. Para el Jurásico superior- Cretácico se registra el Grupo Las Heras (Lesta *et al.*, 1980) asociado a depósitos lacustres producto del relleno inicial de la cuenca de rift tardío. En forma suprayacente a este grupo, se depositan las formaciones correspondientes al denominado Grupo Chubut (Lesta 1968) caracterizado por sistemas lacustres y fluvio-lacustres con variable participación de ceniza volcánica, comprendido por las formaciones Pozo D-129, Castillo, Bajo Barreal, Laguna Palacios y Lago Colhue Huapi y las formaciones equivalentes en subsuelo (Cuad. II.1).

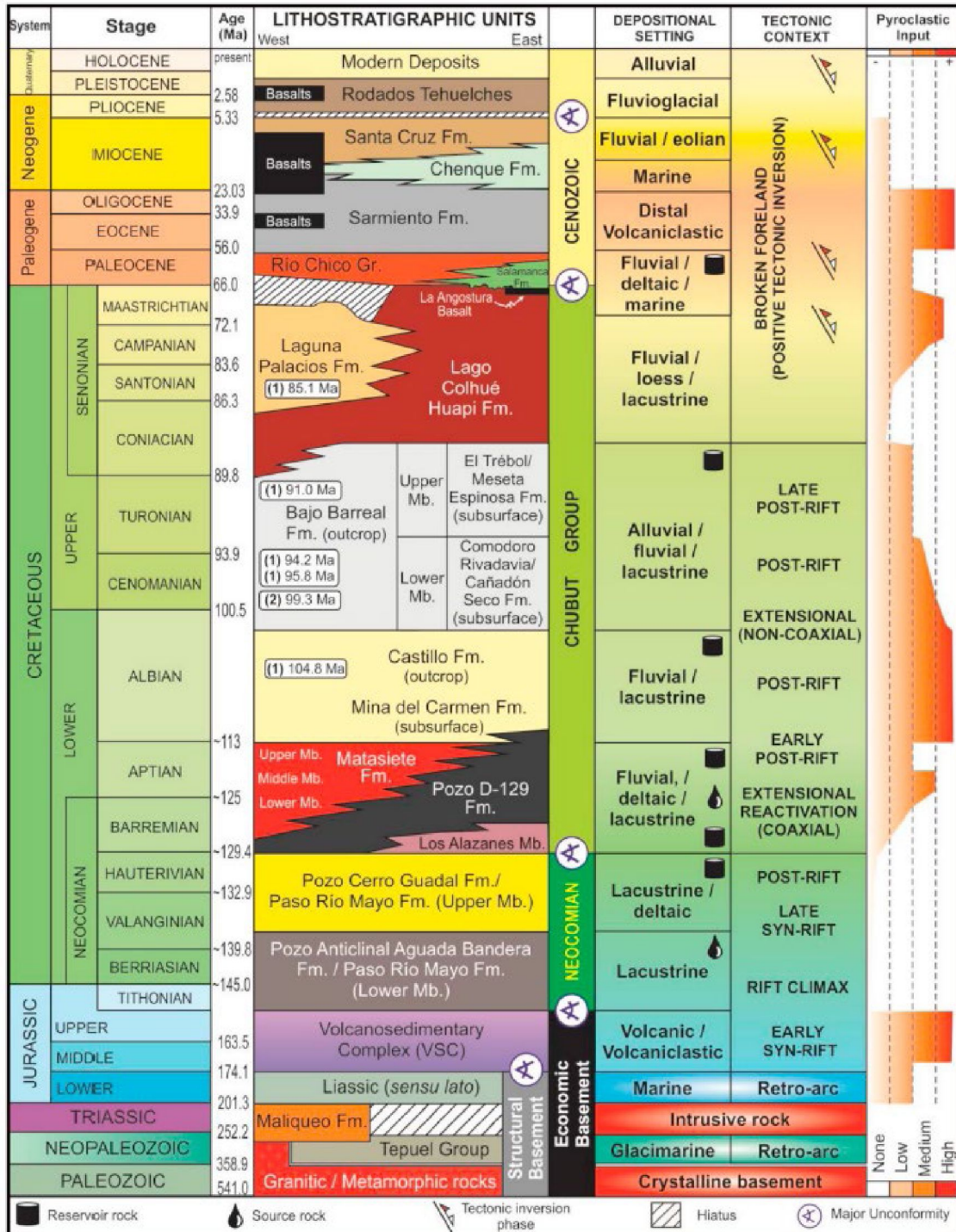
El límite entre el Mesozoico y Cenozoico en la cuenca está caracterizado por un reinicio del magmatismo con el emplazamiento del basalto “La Angostura” (Marshall *et al.*, 1981). Este primer evento magmático fue sucedido luego por pulsos magmáticos desde el Eoceno al Pleistoceno (Haller *et al.*, 2020, Cuad. II.1).

La sucesión cenozoica corresponde a depósitos de ambiente marino de la Formación Salamanca (Frenguelli, 1936), cubiertos en discordancia por el Grupo Rio Chico (Biondi, 1930) asociados a un ambiente de depositación predominantemente fluvial. Durante el Eoceno y Oligoceno se deposita la Formación Sarmiento (Ameghino 1906) correspondientes a depósitos piroclásticos.

Las sucesiones miocenas, pliocenas, pleistocenas y holocenas afloran y conforman el sustrato de la cuenca hidrológica caracterizada geoquímica y mineralógicamente en este estudio y son descriptas en detalle a continuación.



Cuadro II.1: Columna Estratigráfica de la Cuenca del Golfo San Jorge (tomado de Foix et al. 2020).



## II.II Geología de las unidades aflorantes en el área de estudio

Las unidades estratigráficas del sector de estudio se acotan al representado Cenozoico Medio y Superior con unidades del Mioceno, Plioceno, Pleistoceno y Holoceno de la cuenca del Golfo San Jorge (Nullo y Combina, 2002).



Se registra una importante sucesión de sedimentos miocenos con una distribución muy extendida en sentido N-S, con espesores máximos registrados en cercanías a la localidad de Comodoro Rivadavia de aproximadamente 700 m (Bellosi, 1995). La Formación Chenque (Bellosi, 1990) o “Patagoniano o Patagonienense” (Windhausen, 1924; Frenguelli, 1929, Camacho y Fernández, 1956) está constituida por depósitos marinos correspondientes a la transgresión Miocena con su área tipo circunscripta a la zona de Comodoro Rivadavia y Bella Vista – El Trébol al oeste, depositados en condiciones marinas abiertas a estuarinas (Barreda y Palamarczuk, 2000). Andreis *et al.* (1975) y Andreis (1977) consideraron que las sedimentitas de esta unidad representan un depósito infralitoral acumulado en una cuenca de fondo plano, poca profundidad de agua, con mareas débiles.

La unidad litológicamente está compuesta por areniscas con estructuras tractivas, en ocasiones calcáreas, intercaladas con bancos de arcilitas y limolitas macizas o laminadas con abundantes fósiles marinos (Feruglio, 1949), que corresponderían a cuatro secuencias depositacionales intraformacionales (Paredes, 2002).

Los sedimentos de la Formación Chenque presentan una abundante fauna de invertebrados fósiles (Del Río *et al.*, 2002) especialmente rica en ostras y moluscos. Hay numerosos trabajos sobre este tema entre los que se destacan los de: Buatois *et al.* (2003); Carmona *et al.* (2005), Parma (2012); Carmona *et al.* (2020). Ameghino (1906) en sus primeros trabajos y en base al criterio bioestratigráfico de moluscos y en la relación con las unidades continentales, subdivide a la Formación en una etapa Juliense más antigua y otra Leonense más reciente y una etapa más joven dentro de la formación suprayacente, denominada Superpatagoniense (Ihering, 1907). La edad de sus tres secuencias inferiores ha sido estimada por dataciones de Sr/Sr dentro del Burdigaliano-Langhiano temprano (19,7 y 15,3 M.a, Cuitiño *et al.*, 2015). Feruglio (1949), Camacho (1979) y Griffin y Parras (2012) hicieron un análisis sobre la evolución estratigráfica para esta unidad, mientras que Legarreta y Uliana (1994) discutieron sobre los criterios bioestratigráfico para datar estas unidades.

La Formación Santa Cruz (Feruglio, 1949) se compone de areniscas grises con estratificación entrecruzada, conglomerados intraformacionales con troncos y pelitas con paleosuelos de escaso desarrollo, de composición mixta epiclástica predominante y piroclástica de forma subordinada (Sciutto *et al.*, 2000). Sus espesores máximos alcanzan los 200 metros en el área de El Trébol-Pampa del Castillo (Bellosi 1995). Ambientalmente corresponde a sistemas transicionales estuarinos-fluviales en la parte inferior que gradan hacia ambientes fluviales eólicos bajo la influencia de intensos aportes piroclásticos (Furque, 1973; Tauber *et al.*, 1997; Matheos y Raigemborn, 2012). Es una de las unidades de fósiles de vertebrados más ricos del Cenozoico de América del Sur, sobre la cual se basó la edad santacruciana de los mamíferos terrestres de América del Sur (Simpson, 1940; Vizcaíno *et al.*, 2012).

Las características de la formación fueron descritas desde los trabajos de Ameghino (1889), Feruglio (1938). Sin embargo, la mayor información de esta unidad proviene de la cuenca Austral-Magallanes con dataciones en base al registro de vertebrados y dataciones radiométricas que permiten asignarlo al Burdigaliano-Langhiano (18-16 M.a, Perkins *et al.*, 2012). Posteriormente la sedimentología ha sido abordada en varias contribuciones como Legarreta *et al.* (1990), Legarreta y Uliana (1994); Bellosi y Jalfin (1996); Sciutto (2000); Olazábal *et al.* (2017); y Oporto y Paredes, 2022. Desde la perspectiva paleoecológica, en la última década se realizaron estudios para la comprensión de la biota y los ambientes con las contribuciones de Fericola *et al.* (2019), Vizcaíno *et al.* (2010) y Kay *et al.* (2012), entre otros.

La Formación Santa Cruz esta cubierta en forma discordante por los “Rodados Patagónicos” (Caldenius, 1932; Groeber, 1936; Feruglio, 1949) o “Rodados Tehuelches” (Keidel, 1917 y



Windhausen, 1931), esta sucesión glaciﬂuvial Plioceno-Pleistoceno presenta una potencia variable, desde pocos metros hasta más de 20 metros en los sectores de mayor potencia. Su composición clástica es variable, los primeros estudios llevados a cabo por Fidalgo y Riggi (1965) mencionan la presencia de: rocas volcánicas (riolitas, dacitas, andesitas, basaltos), plutónicas (granitos, gabros), sedimentarias y metamórficas. Sin embargo, señalan un predominio de rocas volcánicas básicas a mesosilíceas y rocas ácidas plutónicas (Martínez *et al.*, 2014) próximo al ámbito cordillerano ya que son derivados directamente de las rocas aflorantes de la cordillera de los Andes (Martínez y Kutschker, 2011).

Estos mantos de grava se extienden desde el eje cordillerano por toda la patagonia extraandina alcanzando la costa atlántica. Los depósitos ubicados sobre la Pampa del Castillo a más de 750 m.s.n.m., han sido posteriormente removilizados cubriendo bajos paleotopográficos y valles previos durante la etapa de exhumación post-Miocena de la cuenca del Golfo San Jorge (Simeoni, 2008).

La primera mención de los depósitos data del trabajo de Darwin (1846) donde observo capas de poco espesor, esencialmente porfíricas, que yacían sobre “*Pampean beds*” y que eran la base sobre la cual se depositaban grandes cuerpos de dunas eólicas, las cuales denominó “*Patagonian Shingle Formation*” (Martínez *et al.*, 2009). Trabajos posteriores se debatieron sobre el origen de estos depósitos y su denominación, como: Nordenskjöld (1897); Rovereto (1912); Windhausen (1931), entre otros, resumidos en el Cuad. II.2.

Cuadro II.2: Diferentes denominaciones y origen asignados a los Rodados Patagónicos (Tomado de Martínez *et al.*, 2009).

Author	Proposed denomination	Geographical distribution	Depositional environment	Age
Darwin (1846)	"Gravel Formation" or "Shingle Formation"	Throughout Patagonia	Fluvial, piedmont and marine	Not specified
Moreno (1876)	No specific new name given	Throughout Patagonia	Glacial and glaciﬂuvial	Not specified
Doering (1882)	"Piso Tehuelche"	Northern Patagonia	Glaciﬂuvial	Early Pliocene
Ameghino (1890)	"Formación Araucanense"	Throughout Patagonia	Marine	Since Early Miocene
Mercerat (1893)	"Rodados Tehuelches"	Southern Santa Cruz province	Marine	pre-Pliocene
Hatcher (1897)	"Shingle Formation"	Throughout Patagonia	Marine	Pliocene
Nordenskjöld (1897)	No specific new name given	Southern Santa Cruz province	Glaciﬂuvial	Quaternary glaciations
Ameghino (1906)	No specific new name given	Throughout Patagonia	Poligenetic	Not specified
Rovereto (1912)	No specific new name given	Northern Patagonia	Glacial	Quaternary glaciations
Kiedel (1917, 1919)	No specific new name given	Northeastern Patagonia	Fluvial, piedmont	Not specified
Bonarelli and Nájera (1922)	No specific new name given	Southern Patagonia	Marine	Not specified
Windhausen (1931)	No specific name given	Throughout Patagonia	Fluvial, piedmont and glaciﬂuvial	Quaternary
Frenguelli (1931)	"Estrato Tehuelchiano" and "Post-Tehuelchiano"	Throughout Patagonia	Marine and continental	Post-glacial
Caldenius (1932, 1940)	"Rodados Patagónicos", "Patagonian Gravels"	Throughout Patagonia	Fluvial, glaciﬂuvial y soliflucción	Pre-glacial and during Quaternary glaciations
Groeber (1936)	"Rodados Patagónicos"	Throughout Patagonia	Fluvial, piedmont	Not specified
Feruglio (1949-1950)	"Rodados Patagónicos"	Central and southern Patagonia	Glaciﬂuvial, fluvial	Since the Pliocene
Frenguelli (1957)	"Rodados Patagónicos"	Throughout Patagonia	Glaciﬂuvial, fluvial	Since the Pliocene
Fidalgo and Riggi (1965, 1970)	"Rodados Patagónicos"	Northern and central Patagonia	Fluvial, piedmont, glaciﬂuvial	Pre-glacial and during Quaternary glaciations
Mercer (1976)	"Patagonian Gravels"	Southern Patagonia	Glaciﬂuvial	Since the Miocene
González Díaz and Malagnino (1984) and Malagnino (1989)	"Rodados Patagónicos"	Northern Patagonia	Piedmont (the older ones), glaciﬂuvial (the younger ones)	Quaternary glaciations
Clapperton (1993) Lapido and Pereyra (1999)	"Rodados Patagónicos"	Throughout Patagonia	Fluvial, piedmont (northern Patagonia), glaciﬂuvial (central	Since the Miocene

Los Rodados Patagónicos se generaron durante el Cenozoico tardío, aunque hasta el momento no hay dataciones sobre estos. Sin embargo, si se cuenta con dataciones de 40K/40Ar (Fleck *et al.*, 1972) y 40Ar/39Ar (Ton-That *et al.*, 1999; Singer *et al.*, 2004) de rocas volcánicas intercaladas con facies de till de los Rodados Patagónicos con dataciones que arrojan una edad Pleistocena Temprana (3.5 M. a).



Se encuentran constituyendo distintas geomorfologías de terreno, desde llanuras de inundación inactivas, terrazas aluviales, abanicos aluviales, cubierta de pedimentos o llanuras proglaciares, debido a esto la dificultad y diversidad a la hora de definir esta unidad. Su extensión y diversidad de afloramientos hace que sea más habitual el abordaje de esta unidad desde la geomorfología, la granulometría de los mismos, la edafología, pero menos habitualmente desde la petrología y mineralogía.

Ubicados en forma suprayacente a los Rodados Patagónicos, se encuentran depósitos modernos Cuaternarios conformados por depósitos fluviales, aluviales y depósitos semi-costeros con presencia de cordones litorales y playas gravosas (Cuad. II.3).

Cuadro II.3: Estratigrafía superior de la Cuenca del Golfo San Jorge (Tomado de Sciutto et al. 2000).

CUADRO ESTRATIGRÁFICO					
Cenozoico	Cuaternario	Holoceno	7	8	8 Playa de gravas- Gravas de vulcanitas redondeadas, sin o con escasa matriz arenosa
		Pleistoceno	5	6	7 Depósitos aluviales y coluviales no diferenciados- Proporciones variables de arenas finas a gruesas,
	Neógeno		Plioceno	4	
		3		5 Cordones Litorales- Gravas finas y medianas de vulcanitas redondeadas con matriz arenosa.	
		Mioceno	3		4. Rodados Patagónicos- Gravas medianas y arenas gravosas redondeadas, de vulcanitas básicas a ácidas.
			2		3 Fm. Santa Cruz (continental)- Intercalaciones de arenisca entrecruzada, conglomerados, fangolitas tobáceas, tobas arenosas y paleosuelos.
		1		2 Basalto e intrusivos alcalinos no deslizados- Basaltos alcalinos y diabasas.	
		1		1 Fm. Chenque (marina)- Areniscas, arcillitas tobáceas, tobas arcillosas (cineritas), coquinas y conglomerados. Fosilífera.	

Estas gravas holocenas, se han alimentado del trabajo de los rodados patagónicos y otras unidades. Las mismas han sido objeto de un estudio detallado en las playas chubutenses (Bunicontro *et al.*, 2017), entre otros aspectos detallan que la composición mineralógica es semejante en muchos casos a los Rodados Patagónicos, donde entre otros minerales se identificaron cuarzos, plagioclasas, piroxenos (Orto y clinopiroxenos), anfíboles (hornblenda), y opacos.

### II.III Antecedentes

Los estudios de evaluación geoquímica en Argentina han estado mayormente asociados a prospectos mineros (Peralta, 1980) y estudios petrográficos (González Bonorino, 1972, Kay y Gordillo, 1994), utilizándose como tareas frecuentes en el desarrollo científico argentino del siglo pasado (Rapela y Depetris, 2016). La evaluación mineralógica y geoquímica de rocas de interés económico es conocido en nuestro país con numerosos estudios (p.e., Galliski, 1999; Nillmi, 2012; Brodtkorb *et al.*, 2014; Biglia *et al.*, 2020, entre otros).

Un poco menos usual y más reciente es el estudio de sedimentos y rocas sedimentarias en nuestro país (Merodio y Spalletti, 1990; Gaiero *et al.*, 2002; Umazano *et al.*, 2009; Fazio *et al.*, 2013). También se destacan los trabajos que abordan la firma geoquímica sobre los ríos patagónicos (Gaiero *et al.*, 2003 y Gaiero *et al.*, 2004). Este tipo de estudios son un aporte fundamental para establecer fondos geoquímicos.



Los fondos geoquímicos sirven como estudios de línea de base para diagnosticar y analizar la calidad ambiental de un área determinada, principalmente en lo referente a elementos potencialmente nocivos (EPN, Plant *et al.*, 1996) y en algunos casos incluyen la valoración de ciertos compuestos orgánicos contaminantes (por ejemplo: fenoles, carbonatos, órganoclorados y órganofosforados, Volkheimer *et al.*, 2000).

En décadas pasadas los atlas geoquímicos se confeccionaron principalmente con fines mineros. Ejemplos son los de Alemania, Austria y Australia (Volkheimer *et al.*, 2000). Desde comienzos de la década del 90 ha aumentado notablemente la actividad de mapeo geoquímico con fines ambientales (Volkheimer *et al.*, 2000, Fernández e Hidalgo, 2011). El mapeo geoquímico inorgánico y orgánico permite llegar a un diagnóstico, identificar los problemas, comprender los procesos dinámicos que los han generado y elaborar propuestas válidas para solucionarlos. Se tomará como fondo geoquímico de referencia a las concentraciones que reflejen la más baja contaminación posible por procesos antrópicos y descarte anomalías naturales.

Los fondos geoquímicos por si solos no brindan una idea de la biodisponibilidad de los elementos potencialmente nocivos (EPN) para el medioambiente y la salud humana. Para conocer esa potencial disponibilidad debe acudir a extracciones de los elementos lixiviable sea a través de una digestión parcial (USEPA, 1997; MacDonald *et al.*, 2003; Santos-Araujo y Alleoni, 2013; Kumar *et al.*, 2016) o de una extracción secuencial (Filgueiras *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2004; Salvarredy Aranguren *et al.*, 2008; Matabane *et al.*, 2021, entre otros). En este trabajo escogimos conocer la potencial biodisponibilidad de los elementos estudiados a través de una digestión parcial ácida.

En la región de estudio se toma como hipótesis de trabajo que el fondo geoquímico del área y la potencial disponibilidad de los EPN va estar condicionado por la geoquímica de las rocas de la Formación Chenque (Bellosi, 1990), Formación Santa Cruz (Hatcher, 1897) y depósitos cuaternarios, y que este va estar reflejado en los sedimentos fluviales de la cuenca hidrológica a estudiar (Galovic *et al.*, 2012). La influencia de dichas rocas sobre el fondo geoquímico de la cuenca podrá actuar selectivamente sobre la señal de algunos elementos dado el proceso de meteorización en los minerales formadores de la roca que juega un rol clave en la señal geoquímica de los sedimentos como lo han demostrado diversos casos de estudio (Salvarredy Aranguren *et al.*, 2008, Fernández e Hidalgo, 2011). Por otra parte, no se descarta que puedan existir en la parte inferior de la cuenca, señales de carácter antrópico, como es el caso para el cromo, dado los antecedentes de una situación ambiental acontecida en los años '90, estudiada y remediada (Grizinik y Hirtz, 1996; Grizinik *et al.*, 1996).

El estudio de estas cuencas se incrementó sustancialmente por el fenómeno de las precipitaciones extremas acontecidas en dicha ciudad entre el 29 de marzo y el 08 de abril de 2017 (Paredes *et al.*, 2017). Hasta el momento no se ha desarrollado ningún estudio que caracterice la mineralogía y la geoquímica de los sedimentos de estas cuencas hidrológicas.

Un trabajo reciente de Fernando (2022, inédito), evalúa los cambios en las condiciones geoquímicas de las aguas del Arroyo La Mata y su variación temporal mediante espectroscopía UV-visible y de absorción atómica de llama. Las aguas determinadas de tipo salobre y iónicamente cloruradas y/o sulfatadas sódicas, no serían aptas para consumo humano al tener concentraciones mayores de metales pesados (EPN) a los establecidos para los niveles guía del Código Alimentario Argentino (CAA) y en la Ley Nacional N° 24051/91, Decreto 831/93, anexo II tabla 4.



La temática escogida para este trabajo final aborda la mineralogía y geoquímica de los sedimentos de la cuenca del Arroyo La Mata, complementando el eje temático de la geoquímica de los sedimentos del Golfo San Jorge.

## II.IV. Características de la cuenca hidrológica del Arroyo La Mata

La región de estudio se encuentra en una zona árida, seca, fría, sujeta a fuertes vientos provenientes del oeste, y con un contraste de temperaturas estacional significativo con una temperatura media anual de 12.9°C durante el periodo 1963-2017.

La cuenca hidrológica del Arroyo La Mata se encuentra en la zona de sombra de lluvias de los Andes Patagónicos, con lo cual las precipitaciones son escasas siendo la precipitación media anual de 244.8 mm con gran parte de las precipitaciones cayendo en otoño-invierno (abril a julio), con valores entre 559 mm (año 2017) y 134 mm (año 2015). La media mensual es de 20 mm, con máximos de precipitación promedio durante el mes de mayo (34.5 mm/mes; Paredes *et al.*, 2019). En este contexto, la consecuencia más impactante en el clima sobre el ambiente es la desertificación y los procesos dominantes son la erosión eólica generalizada, hídrica por escorrentía sobre faldeos y cañadones, aluvionamiento en lluvias intensas y salinización en bajos con drenaje restringido. En los fondos de los cañadones es común el desarrollo de campos de dunas, estabilizadas por vegetación o móviles con velocidades de avance de hasta 70 metros por año (Montes *et al.*, 2015).

La localidad de Comodoro Rivadavia se encuentra comprendida por siete cuencas hídricas principales: Cuenca del Arroyo La Mata, Arroyo Belgrano, Arroyo Restinga Ali, Arroyo de la Quinta, Cuenca Km. 3, Cuenca de Cañadón Biggs y la Cuenca de Caleta Córdova, con su sector urbanizado ubicado en la zona inferior localizada en áreas planas adyacentes a los arroyos, o en áreas de fuertes pendientes (Hirtz y Grizinik, 2000).

La cuenca del Arroyo La Mata se ubica al suroeste de dicha ciudad, colindante a la ruta provincial N° 26 y es la cuenca de mayor área (585 km<sup>2</sup>). Es una cuenca elongada en sentido Este-Oeste, caracterizada por pequeños cauces efímeros a excepción del arroyo troncal principal denominado de forma homónima a la cuenca en la zona inferior. Los arroyos Del Tordillo, El Trébol y Las Vertientes conforman los tramos principales de la cuenca por donde se transporta los sedimentos durante lluvias esporádicas o eventos de alta descarga.

La zona de cabecera comienza en el sector conocido como Pampa del Castillo, un área involucrada en el desarrollo de hidrocarburos, con miles de locaciones e instalaciones petroleras. El sector se dispone en sentido suroeste-noreste a un nivel de cota entre 700 y 750 m.s.n.m y descarga/desagua sobre el mar argentino. Presenta cañadones estrechos que se amplían a medida que descienden de la planicie hacia el mar, alcanzando dimensiones de 1 a 3 km de ancho en proximidad a la franja costera (Hirtz *et al.*, 2000). Estos cañadones son estrechos y largos, orientados en sentido oeste-noroeste a este-sureste en coincidencia con la dirección de fallas extensionales vinculadas al desarrollo de la CGSJ (Sciutto *et al.*, 2008).

A las aguas superficiales provenientes de los cañadones de los arroyos principales, se le suma el escurrimiento local que fluye de las zonas altas. El flujo subterráneo proviene de la descarga del Acuífero Multiunitario Patagoniano Superior (Castrillo *et al.*, 1984; Hernández y Hernández, 2013), de características regionales, con recarga en la Pampa del Castillo y sentido desde el Oeste hacia el Este-sureste. Este se produce a través de niveles areno limosos de espesores variables, baja transmisividad y elevado tiempo de tránsito en el medio poroso. Las aguas circulantes, corresponden a aguas vadosas muertas incorporadas al subsuelo en la última desglaciación, datadas entre 12300 y 12800 años (Grizinik *et al.*, 1996), las cuales tienen un carácter explotable



para aquellas ubicadas por encima de la cota de 300 m.s.n.m, aumentando la salinidad a medida que nos acercamos a la zona de descarga como consecuencia de la incorporación de sales en los niveles inferiores de los sedimentos marinos de la Fm. Chenque por donde circula con valores que oscilan de 2.000 mg/l hasta 120.000 mg/l.

Hasta el momento no se cuentan con datos de caudal ni mediciones pluviométricas sobre esta cuenca ya que no presenta ningún monitoreo hidrológico. Los parámetros morfométricos de la misma son tomados del trabajo de Paredes *et al.* (2017) en el cual se realiza el análisis de dichos parámetros sobre las cuencas principales involucradas y su comportamiento en el temporal histórico ocurrido en la ciudad de Comodoro Rivadavia en el año 2017.

El porcentaje de suelo desnudo en la cuenca es del 12% lo cual es importante en el comportamiento de la escorrentía superficial y la disminución de la infiltración durante las épocas de precipitaciones (Paredes *et al.*, *op. cit.*). La pendiente es relativamente elevada, alrededor del 1,3 %. En cuanto al factor de forma (relación entre el área de la cuenca y el cuadrado de la longitud del curso principal) y el índice de circularidad (relación entre el área de la cuenca y el área de un círculo de igual perímetro) los cuales son menores para cuencas elongadas, la cuenca presenta valores de 0,19 y 0,31 respectivamente (Paredes *et al.*, 2017). Con respecto al tiempo de concentración ( $T_c$ ), este representa el lapso de tiempo que le lleva a una gota ir desde la zona de cabecera hasta algún punto de la red de drenaje, en este caso es el de mayor valor dentro de todas las cuencas con 467 min. Estos valores son coincidentes con la forma elongada y semi circular de la cuenca del Arroyo La Mata.

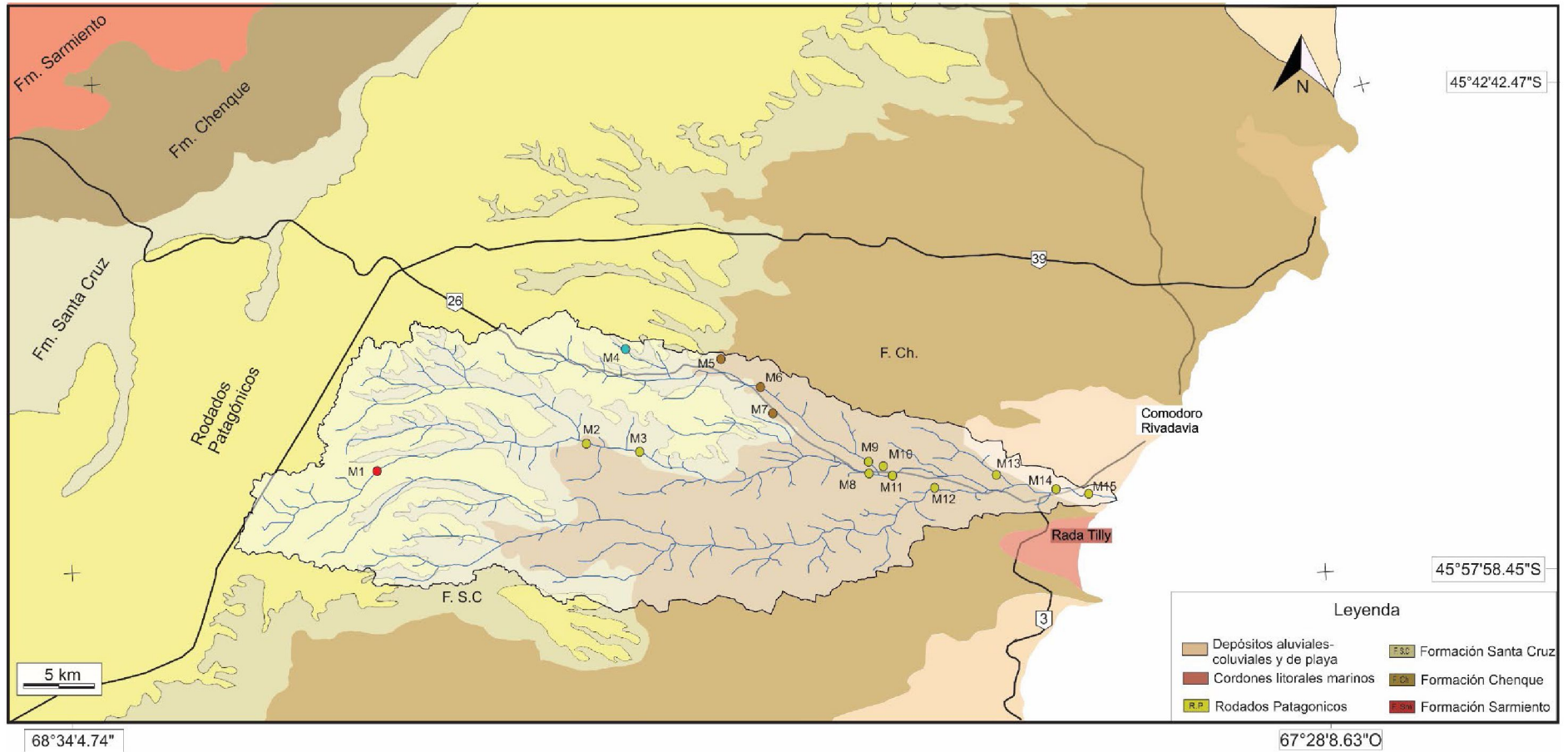


Figura II.1. Geología del área de estudio y ubicación de la cuenca de drenaje. NB: F. Ch= Formación Chenque; F.S.C= Formación Santa Cruz; M= muestra; ●= ubicación de las muestras.



## II. V. Ubicación de puntos de Muestreo

Para el desarrollo de los objetivos de este trabajo se recolectaron 15 muestras con su respectiva geolocalización. Un número significativo corresponde a los sedimentos del Arroyo La Mata, en tanto las restantes buscan caracterizar a las rocas del sustrato de la cuenca hidrológica de modo representativo con el fin de evaluar su influencia sobre la composición sedimentaria.

La cuenca hidrológica no contaba con antecedentes de muestreo de sedimentos de fondo por lo que se eligió una densidad de muestreo de carácter prospectivo.

Dada la forma de la cuenca hidrológica y de la conformación de sus cauces principales, se procedió a realizar un muestro a juicio, basándose en el criterio de muestreo que busca de modo prospectivo contemplar las distintas confluencias que recibe el cauce principal con especial densificación hacia la zona del tramo medio-inferior de la cuenca. Además, en la cuenca alta se muestreó el cauce principal del Arroyo del Tordillo para caracterizar la zona de cabecera de la cuenca hidrológica (Fig. II.2).

La densidad de muestreo es claramente mayor en el tramo medio-inferior e inferior de la cuenca teniendo en cuenta los distintos dominios que se observan a grandes rasgos en la cuenca, con un predominio de la actividad petrolera en la zona de cabecera; un uso agrícola y actividad de canteras de áridos en el sector medio; y un dominio industrial y urbano (asentamiento del barrio Los Arenales y Zinno) en el sector inferior de la cuenca.

El muestreo prospectivo involucró distintos tipos de muestras (Cuad. II.4): de rocas y unidades del sustrato de la cuenca, de sedimentos de fondo de los cauces, de sales de cauces secos y sedimentos de terrazas fluviales. Se recolectaron 3 muestras de la Formación Chenque (Fig. II.3) que es aquella que presenta mayor representación a lo largo de la cuenca hídrica. Se muestrearon tanto las areniscas como las facies limo-arcillosas. Asimismo, también se tomó una muestra de la Formación Santa Cruz (Fig. II.4) y una muestra de los Rodados Patagónicos o Tehuelches (Fig. II.5) en la zona de cabecera de la cuenca. Las muestras de los sedimentos de fondo de cauces son nueve y requirieron un acondicionamiento para su estudio. Además, en los dos cursos principales El Trébol y Del Tordillo se hallaron sedimentos de fondo con una importante cantidad de precipitados salinos que fueron muestreados sobre el mismo sector donde se tomaron las muestras de sedimentos. La muestra restante corresponde a un sedimento aterrazado de un depósito de borde, con cierto nivel de soterramiento por lo cual se lo consideró como “Pre-industrial” (Fig. II.6).

La recolección de muestras se realizó a través de dos campañas de muestreo, la primera incluyó los sedimentos en el tramo colector y la Formación Chenque, y la segunda etapa se muestreó lo que conforma el tramo medio y superior de la cuenca.

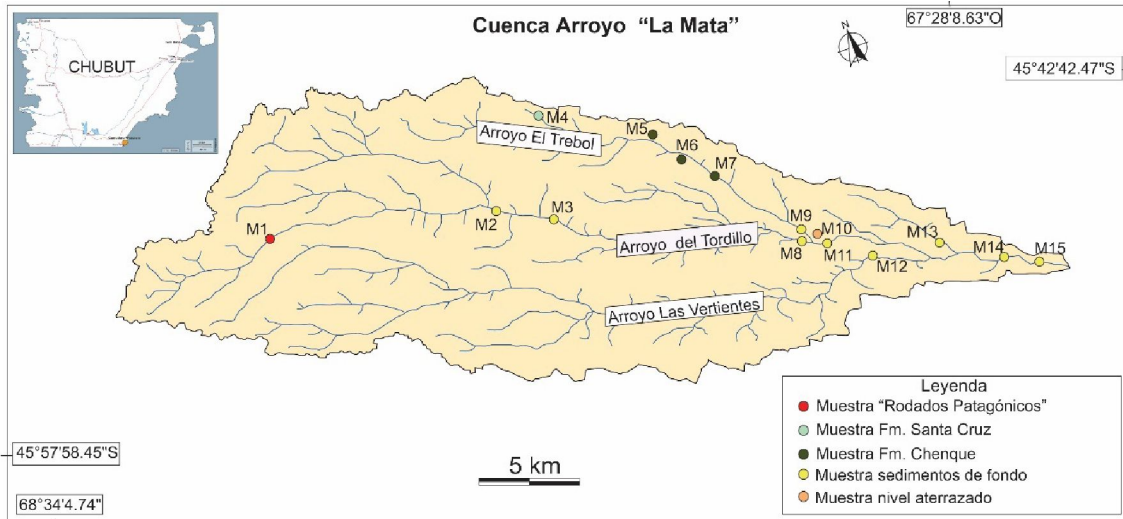


Figura II.2. Cuenca del Arroyo La Mata con la posición de las distintas muestras tomadas. M= muestra.

Cuadro II.4: Detalle de ubicación de las muestras colectadas. Las muestras son sedimentos de fondo ubicados sobre los cauces actuales, a excepción de las muestras S1, S2 y muestra 10.

Muestra N°	Características	GPS	Descripción
1	Rodados Patagónicos	Lat: 45°53'46.12"S Long:68°4'55.09"O	Depósito principalmente de gravas y arenas correspondientes a terrazas fluvio-glaciales
2	Arroyo Del Tordillo	Lat: 45°52'54.95"S Long:67°54'21.84"O	Limos y arcillas sobre sector seco del arroyo.
3	Arroyo Del Tordillo	Lat: 45°53'1.59"S Long:67°53'10.75"O	Sedimentos de fondo de canal sobre el tramo medio-superior del arroyo Del Tordillo
4	Fm. Santa Cruz	Lat: 45°49'32.24"S Long:67°53'51.74"O	Areniscas de la Fm. Santa Cruz sobre el tramo medio de la cuenca
5	Fm. Chenque	Lat: 45°50'26.75"S Long:67°48'43.42"O	Intercalación de areniscas y material pelítico de la Fm. Chenque
6	Fm. Chenque	Lat: 45°50'46.44"S Long: 67°48'4.65"O	Limos y arcillas de la Fm. Chenque
7	Fm. Chenque	Lat: 45°51'33.35"S Long:67°46'44.06"O	Areniscas de la Fm. Chenque
8	Arroyo Del Tordillo	Lat: 45°53'48.11"S Long:67°42'43.24"O	Sedimentos de fondo de canal sobre el tramo medio-inferior del arroyo Del Tordillo
S1	Arroyo Del Tordillo	Lat: 45°53'48.11"S Long:67°42'43.24"O	Costra salina ubicada sobre el Arroyo Del Tordillo
9	Arroyo El Trébol	Lat: 45°53'41.51"S Long:67°42'42.45"O	Sedimentos de fondo de canal sobre el tramo



Muestra N°	Características	GPS	Descripción
			medio-inferior del arroyo El Trébol
S2	Arroyo El Trébol	Lat: 45°53'41.51"S Long:67°42'42.45"O	Costra salina ubicada sobre el Arroyo El Trébol
10	Sed. Holoceno	Lat: 45°53'48.95"S Long:67°42'37.56"O	Nivel aterrazado con cierto grado de soterramiento
11	Confluencia	Lat: 45°53'51.51"S Long:67°42'34.52"O	Depósitos sobre la confluencia de los arroyos El Trébol y Del Tordillo
12	Arroyo Las Vertientes	Lat: 45°54'15.78"S Long:67°39'56.63"O	Depósitos sobre el arroyo Las Vertientes, en cercanía a una cantera de áridos
13	Arroyo S/N	Lat: 45°54'7.51"S Long:67°36'45.72"O	Arroyo lindante al barrio Arenales
14	Arroyo La Mata	Lat: 45°54'15.50"S Long:67°34'23.42"O	Tramo colector al costado de la ruta nacional N°3
15	Arroyo La Mata	Lat: 45°54'28.75"S Long:67°33'11.05"O	Tramo inferior de la cuenca, sobre el camino Juan Domingo Perón

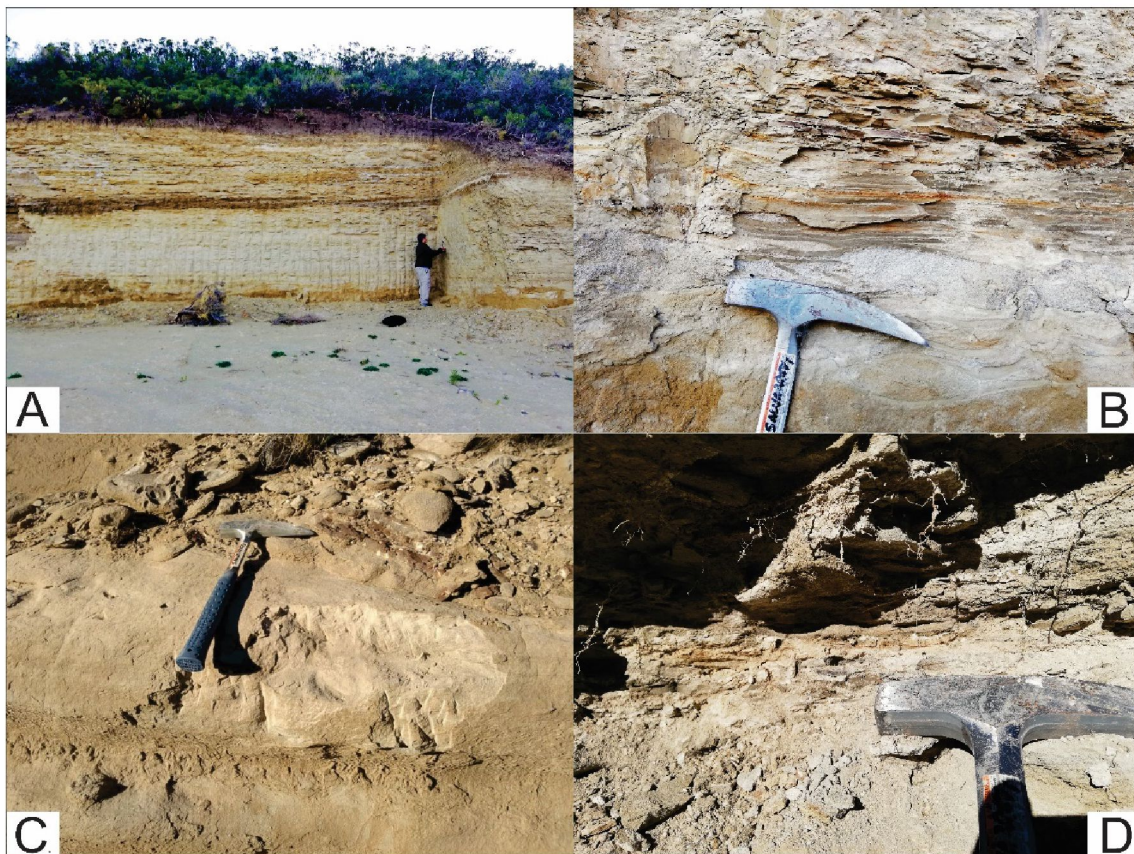
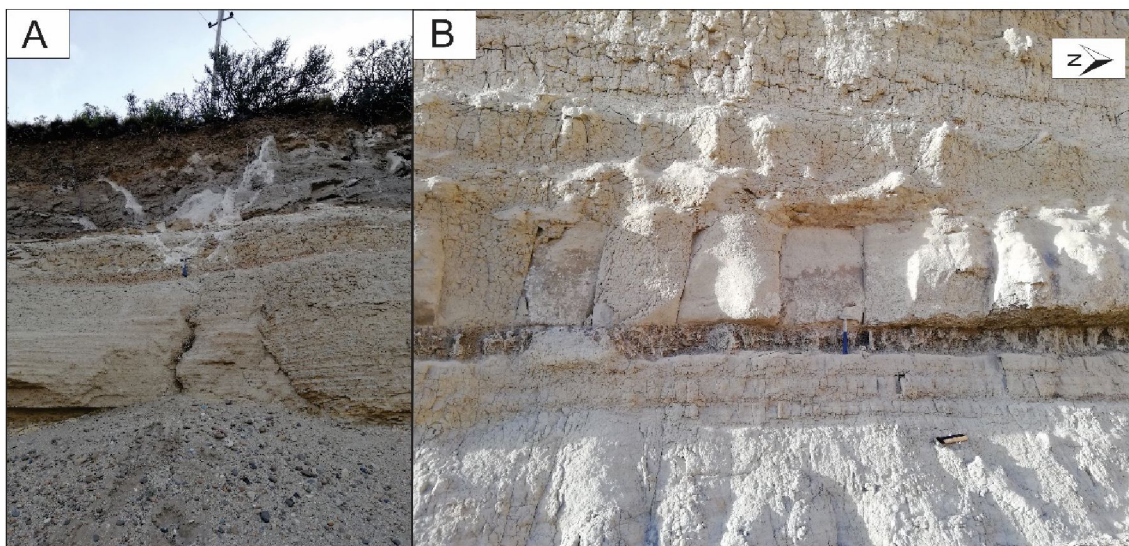


Figura 11.3. Afloramientos de Fm. Chenque en la cuenca hídrica. A) Intercalación de litofacies arenosas y fangolitas. B) y C) fracción fina (Fangolitas). D) Detalle de facies arenosas.



*Figura II.4. Afloramiento de la Fm. Santa Cruz en la cuenca.*



*Figura II.5. Nivel de Rodados Patagónicos sobre el sector superior de la cuenca de drenaje.*



## ➤ *CAPÍTULO III Metodología de trabajo*

En esta sección del trabajo final detallaremos cómo las muestras se acondicionaron y qué métodos usamos para caracterizarlas sedimentológicamente, mineralógica y geoquímicamente. El flujo consistió en un fraccionamiento granulométrico, para la caracterización mineralógica se efectuó la observación a la lupa binocular, discriminación magnética y se analizó por difracción de rayos x. Para la caracterización geoquímica se hicieron análisis en laboratorios.

### III.I. Metodología de muestreo y acondicionamiento de muestras

El muestreo se realizó a través de la recolección con una pala plástica para evitar contaminación cruzada (Mudroch y Bourbonniere, 1994; Mudroch y Azcue, 1995; Föstner, 2002; Simpson y Batley, 2016).

Se utilizaron bolsas de polipropileno “Ziploc” para recolectar las muestras de sedimentos y bolsas de lona para recolectar las muestras de las formaciones. De cada muestra recolectada se tomaron las coordenadas de latitud y longitud con GPS Garmin, se hizo una breve descripción de la zona (caracterización del lugar), fecha y hora de la toma de muestra (Fig. III.1).

No se requiere la preservación química de muestras sólidas ni se utiliza algún tipo de reactivo para su conservación. La mejor alternativa entre la extracción de la muestra y el análisis es mantener la muestra a temperaturas bajas.

No hay un volumen de muestras mínimo dispuesto en la técnica empleada, aunque debe ser una cantidad suficiente para poder cubrir los distintos procedimientos y el resguardo de contramuestras almacenadas en caso de requerimientos futuros, las cuales deben estar secas y correctamente identificadas. Las cantidades de muestras utilizadas para el procesamiento de las mismas fue: de 500 gr para tamizado, 250 gr para separación magnética, 10 gr para la observación a lupa, 5 gr para las secciones delgadas, 5 gr para difracción de rayos x, y 10 gr para los análisis geoquímicos. Para cada una de estas submuestras se realizó cuarteo hasta alcanzar la muestra representativa para el procedimiento aplicado.

En el Laboratorio de Geoquímica, perteneciente al Departamento de Geología de la UNPSJB, se colocaron en bandejas pírex para evitar contaminación y se secaron en estufa a una temperatura de 65 °C (Fig. III.2), la elección de esta temperatura fue escogida para evitar evaporación de metales volátiles (Forstner, 2002, Fig. III.3).

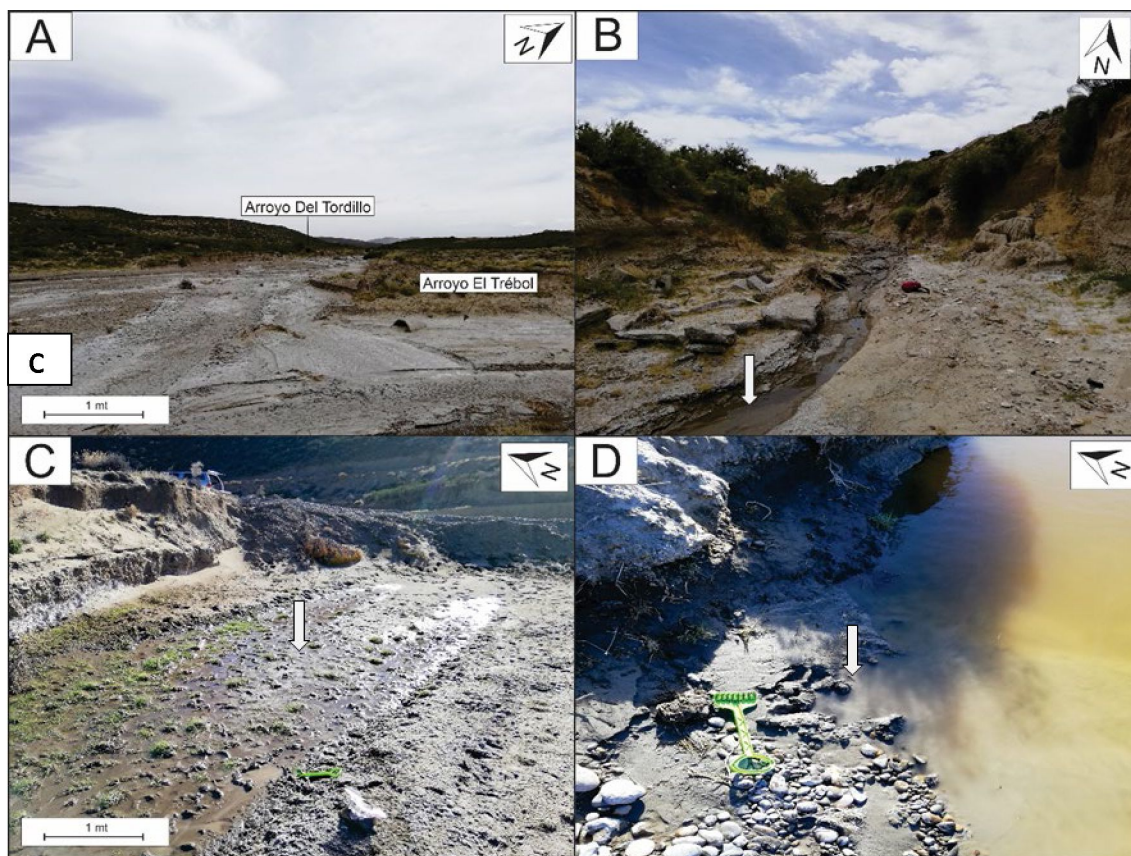


Figura III.1. Zonas de muestreo de sedimentos A) Confluencia entre los arroyos Del Tordillo y El Trébol en el tramo medio de la cuenca. B) Arroyo El Trébol, C) Arroyo Vertientes, D) Arroyo Del Tordillo en el tramo superior de la cuenca.

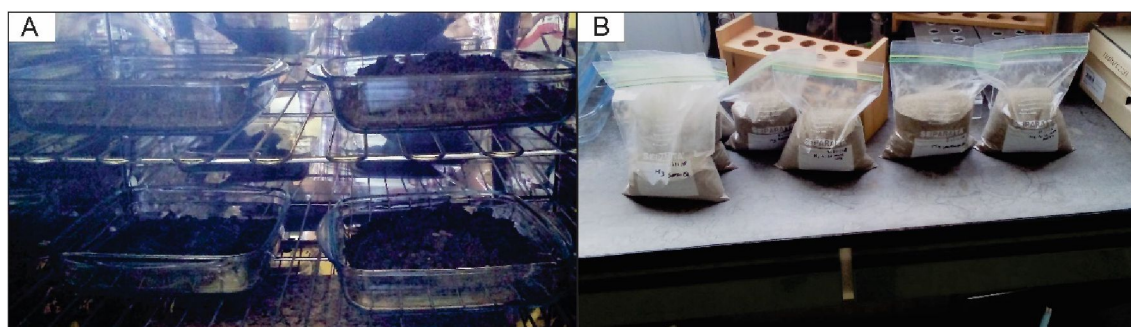


Figura III.2. A. Secado de las muestras de sedimentos en estufa B. Muestras fraccionadas conservadas en bolsas ziploc.



*Figura III.3. Acondicionamiento de las muestras, estufa de secado a 65°C.*

### III.II. Fraccionamiento granulométrico

La composición química de los sedimentos fluviales se ve fuertemente influenciada por el tamaño de grano (Johnson, 1993). El estudio granulométrico, permite el reconocimiento de los diferentes procesos geológicos y ayuda a interpretar de manera apropiada los resultados geoquímicos obtenidos en el área de estudio.

El fraccionamiento se realizó a partir del tamizado mecánico de las muestras con el equipo “Rotap” del Departamento de Geología (Fig. III.4). Se utilizaron tamices de malla N°10, 18, 35, 60, 120 y 200 (Cuad. III.1) para separar las distintas fracciones granulométricas (Fig. III.5). Cada muestra se tamizó durante 15 minutos y luego se colocó cada una de las fracciones retenidas en bolsas de polipropileno debidamente etiquetadas. Con el fin de evitar contaminación cruzada entre distintas muestras se procedió a lavar y secar los tamices después de su uso y para extraer cualquier fracción atrapada entre las rejillas se utilizó un cepillo limpiador (Fig. III.5 C).



*Figura III.4. Equipo ro-tap utilizado para la separación magnética.*

*Cuadro III.1: Unidad de conversiones empleadas*

<b>US Malla</b>	<b>Pulgadas</b>	<b>Micrones</b>	<b>Milímetros</b>
<b>10</b>	0,078	2000	2,00
<b>18</b>	0,039	1000	1,00
<b>35</b>	0,019	500	0,50
<b>60</b>	0,009	250	0,25
<b>120</b>	0,004	125	0,125
<b>200</b>	0,002	74	0,074



Figura III.5. Fraccionamiento sobre las distintas muestras A) M8 tamiz #18 B) M13 tamiz #35 C) M14 tamiz #60 D) M9 tamiz #120.

La fracción pasante al tamiz 200, correspondiente granulométricamente a arcilla y limo, también se recolectó para posterior análisis por difracción de rayos x.

A partir de la información obtenida de la separación granulométrica se proceden a realizar gráficos de barras e histogramas con los porcentajes retenidos en cada tamiz para la mejor visualización de los datos obtenidos.

### III.III. Descripción a lupa binocular

A través de la utilización de la lupa binocular perteneciente al Departamento de Geología (Fig. III.6) se discriminó en cada muestra la mineralogía presente, tanto en las fracciones más gruesas (tamices #10, #18) como fracciones de menor tamaño (tamices #60, #120). Se analizó la madurez textural y composicional de las muestras, grado de redondeamiento de los granos utilizando comparadores visuales (Beal y Shepard, 1956; Pettijohn, 1957) y su composición mineralógica (Pettijohn, 1949; Teruggi *et al.*, 1971).



Figura III.6. Lupa binocular utilizada para la descripción mineralógica a nivel macro.

### III.IV. Secciones Delgadas

Con el fin de obtener una caracterización mineralógica de las areniscas de la cuenca del Arroyo La Mata, y en concordancia con los resultados obtenidos a partir de la difracción de rayos x, se realizaron estudios petrográficos a grano suelto bajo microscopio óptico de polarización.

El análisis se realizó sobre 5 muestras obtenidas de los arroyos principales de la cuenca hídrica, concretamente sobre la fracción correspondida al tamiz #60 (arena media). Se distinguieron sus componentes mineralógicos principales y se los reconoció en base a sus propiedades ópticas.

Se utilizó un microscopio “Zeuss”. Las secciones delgadas tienen un espesor de 30 micras, los sedimentos fueron pulidos hasta el espesor deseado, impregnados con resina epoxy y cubiertos con un porta objetos. Para la obtención de la microfotografía se utilizó una cámara *Cannon Powershot G12*.

### III.V. Fraccionamiento magnético

Para discriminar la fracción magnética se utilizó el separador magnético de alta intensidad *Magnet-Lift MLH (13) 111-5* (Fig. III.7.A) perteneciente al Departamento de Geología. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos sobre la separación granulométrica donde los sedimentos de fondo y las formaciones geológicas presentes tienen modas sobre la fracción de arena media a fina (tamiz #60 y #120 respectivamente), se realizó la separación sobre la fracción retenida para dichos tamaños granulométricos.



Se decide realizar 2 submuestras a partir de lo retenido en cada muestra y al observar en lupa y en secciones delgadas gran proporción de minerales opacos y líticos con inclusiones de los mismos.

Con el objeto de discriminar más eficientemente los minerales diamagnéticos de aquellos ferro y paramagnéticos, y de separar los minerales opacos de los líticos con inclusiones, en cada submuestra se aplicaron modificaciones en los parámetros del equipo (ver Cuad. III.2). Para la submuestra 1 se utilizaron parámetros propios del manual del equipo basado en las susceptibilidades magnéticas minerales, mientras que para la submuestra 2 se utilizaron como guía trabajos previos como Anaya (2004) y Bermúdez y Anaya (2007).



Figura III.7. Equipo de separación magnética Magnet-Lift MLH.

### III.V. I. Fundamento Teórico

El equipo separa en base a las susceptibilidades magnéticas: minerales paramagnéticos (alineados paralelamente al campo magnético aplicado) y ferromagnéticos (minerales con momentos magnéticos permanentes) de aquellos diamagnéticos (magnetizados débilmente en el sentido opuesto al campo magnético aplicado) a través de la utilización de un imán rotativo, el cual arrastra los granos que presentan susceptibilidad magnética presentando una deflexión en su trayectoria (Anaya, 2004, Fig. III.8.B). En este momento según sea la susceptibilidad magnética de cada grano, se genera un movimiento distintivo producto de la relación entre este, el imán y la fuerza dominante entre las que participan la Fuerza gravitacional ( $F_g$ ), centrífuga ( $F_c$ ) y magnética ( $F_m$ , Fig. III.9.C):

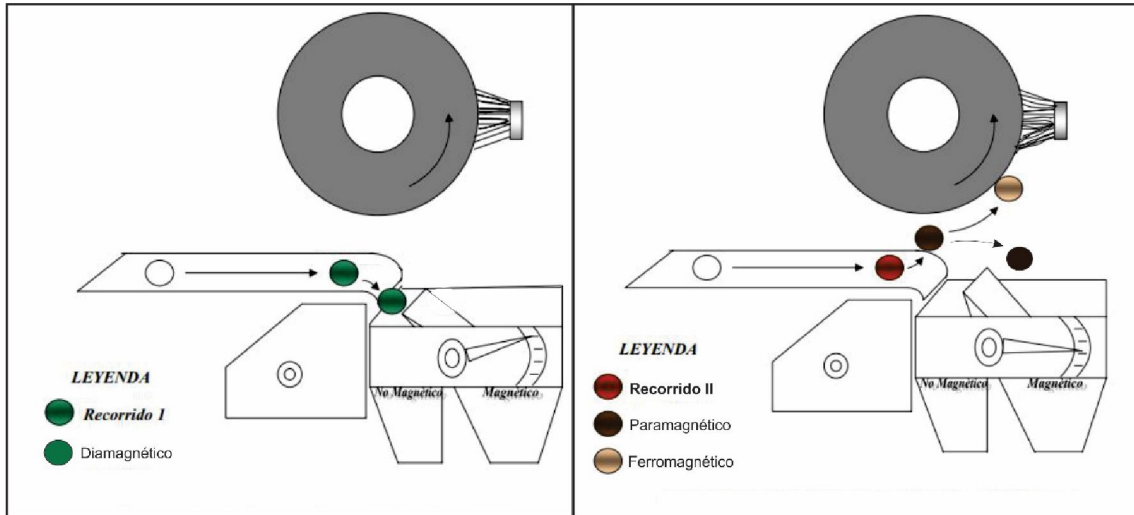


Figura III.8. Comportamiento de los granos minerales según su susceptibilidad magnética (Modificado de Anaya 2004).

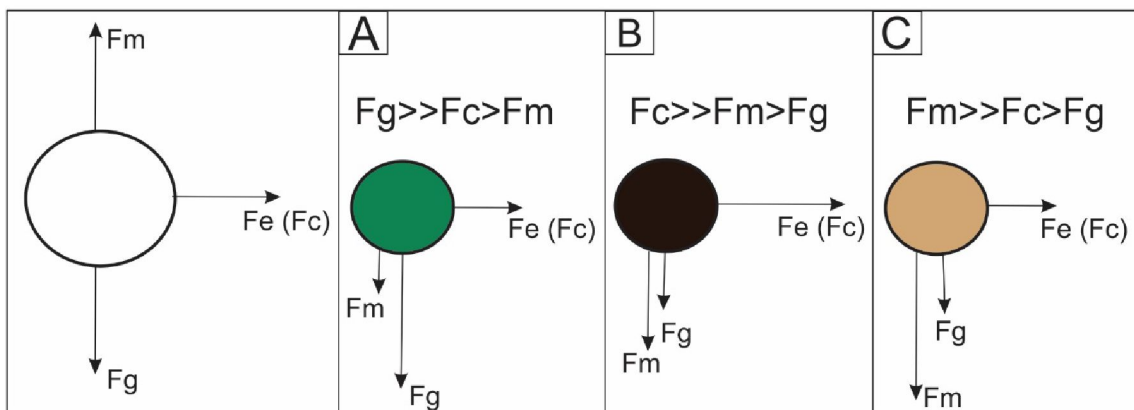


Figura III.9. Fuerzas involucradas en cada uno de los casos para A) Minerales Diamagnéticos B) Minerales Paramagnéticos C) Minerales Ferromagnéticos.  $F_g$  = Fuerza gravitatoria;  $F_c$  = Fuerza centrífuga;  $F_m$  = Fuerza magnética.

### III.V. II. Procedimiento

Para realizar el fraccionamiento magnético se arroja la muestra desde la parte superior de la tolva, esta cae hacia la zaranda o carril vibratorio la cual separa los granos generando una pérdida de cohesión entre los mismos y los traslada hacia el sector donde se sitúa el imán magnético giratorio. Una vez que el material llega a este punto se divide según sea su propiedad magnética. El equipo consta de varias partes y perillas detalladas en la Fig. III.10.

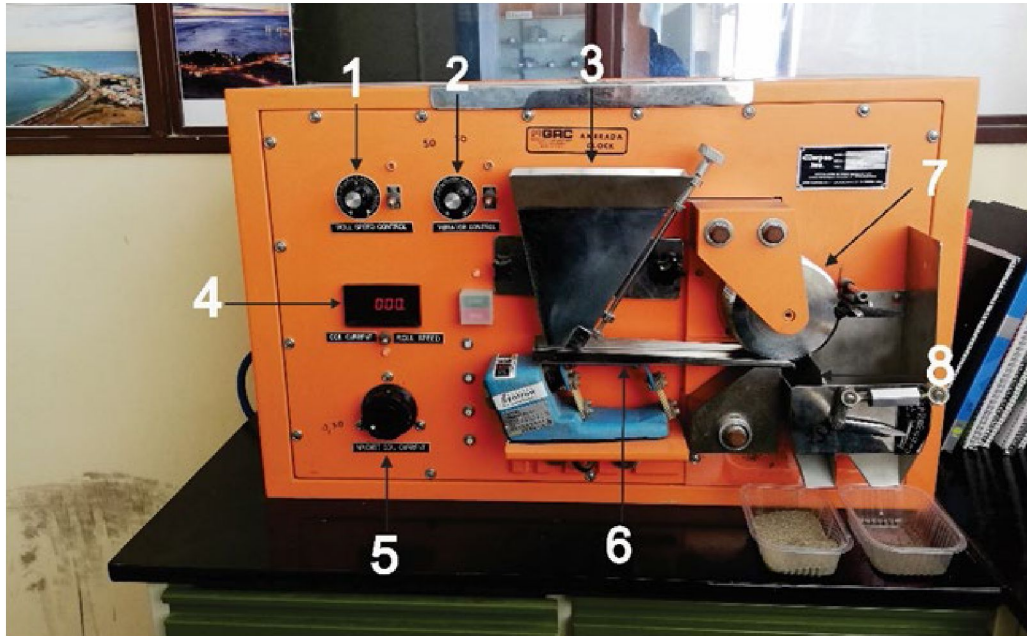


Figura III.10. Equipo de separación magnética: Partes del equipo Magnet-Lift MLH: 1) Control de velocidad del rodillo; 2) Control de intensidad de la zaranda; 3) Tolva; 4) Lectura de intensidad y velocidad del rodillo; 5) Intensidad de la corriente creada por el rodillo (Amperes); 6) Zaranda vibratoria; 7) Rodillo; 8) Splitter.

- 1) Control de velocidad del rodillo magnético, de 20 a 40 rpm
- 2) Control de intensidad de la zaranda vibratoria, de 0 a 100
- 3) Tolva: Pieza de acero donde se coloca la muestra a separar.
- 4) Lector
- 5) Control de intensidad del campo magnético, de 0 a 1,5 A
- 6) Zaranda o Carril vibratorio: Es el encargado de transportar el material desde la tolva hasta el rodillo magnético. Posee un control donde se gradúan las vibraciones.
- 7) Rodillo magnético: Es un rodillo rotativo que consta de un conjunto de disco magnéticos y no magnéticos. Tiene un control independiente para controlar la intensidad del campo magnético producido y la velocidad del rodillo.
- 8) Separador (*splitter*): Es un dispositivo mecánico que separa los minerales con distinta susceptibilidad magnética. La posición del *splitter* se controla gradualmente mediante un tornillo y va de 0 a 50°.

Cada muestra del tamiz #60 y #120 se segmenta en dos (2) submuestras de igual peso y se pasó por el equipo modificando algunos de sus parámetros como la intensidad del campo magnético y el ángulo de *splitter* (Cuad. III.2) con el fin de poder optimizar el resultado obtenido del fraccionamiento magnético.

Cuadro III.2. Parámetros utilizados para cada submuestra.

Submuestras	Intensidad del campo magnético (A)	Velocidad de la bobina (rpm)	Intensidad de la zaranda vibratoria	Ángulo del <i>splitter</i>
Submuestra 1	0,30	25	40	15°
Submuestra 2	0,70	25	40	30°



Cada submuestra fue pesada con balanza digital (perteneciente al departamento de Ciencias Biológicas) y se obtuvieron los valores en peso tanto de los minerales paramagnéticos como de los diamagnéticos para cada submuestra (Fig. III.11). Antes de su uso, y entre cada pasada de muestras, se limpia el equipo con imanes de neodimio, pincel y aire comprimido.

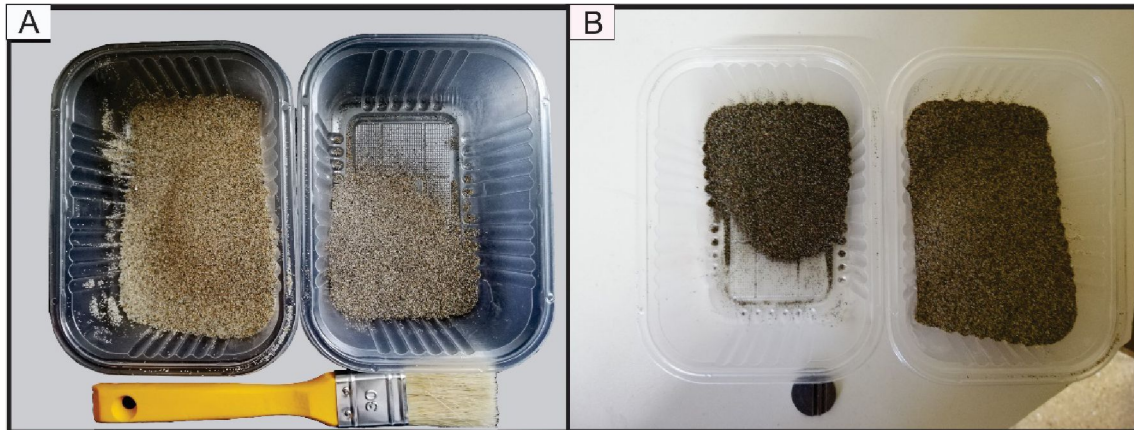


Figura III.11. Discriminación magnética entre las dos submuestras de la muestra N°4. A) submuestra 1 B) submuestra 2.

### III.VI. Difracción de rayos x

Se analizó por difracción de rayos x la mineralogía presente en las diferentes fracciones granulométricas, tanto la mineralogía total como la predominante en las modas detríticas, residuales y sales. En total se examinaron 45 muestras:

- 14 muestras corresponden a muestras compuestas totales
- 10 muestras pertenecen al tamiz #60 (arena media-fina) separando la fracción magnética de aquella diamagnética de cada muestra respectivamente
- 6 muestras de la fracción del tamiz #120 (arena fina)
- 3 muestras de la fracción del tamiz #200 (arena muy fina)
- 6 muestras de la fracción fina correspondientes al pasante del tamiz #200 (limo-arcilla)
- 4 muestras de la fracción residual retenida en los filtros de membrana producto de la digestión ácida para el análisis químico de la empresa Épsilon.
- 2 muestras de sal obtenidas de los arroyos Del Tordillo y El Trébol

Las muestras se analizaron en 2 sitios diferentes, en el Laboratorio de difracción de rayos X y fluorescencia “Lic. Arturo Canero” (LFDRXAC) correspondiente al Departamento de Geología en la UNPSJB, y en el Centro de Investigaciones Geológicas (CIG) perteneciente a la UNLP-CONICET. El objetivo de esta acción era validar la calidad de los resultados realizados localmente.

El equipo utilizado en el primero es un PHILIPS PW 1710/00 (Fig. III.12), el tubo de rayos es de Cu y las condiciones de trabajo son 40 kV y 30 mA de potencia. Para el análisis e interpretación de los datos se utiliza el programa “Xpowder X”. En tanto, el análisis e interpretación en el CIG se utiliza un equipo de difracción PANalytical, modelo X’Pert PRO (Fig. III.13) con lámpara de Cu que opera a 40 kV y 40 mA respectivamente.



Figura III.12. Equipo de difracción y fluorescencia de rayos x del laboratorio "Lic. Arturo Canero".



Figura III.13. Equipo X-pert PRO utilizado en el CIG.



Los resultados a partir del equipo Philips PW1700 dan un difractograma a la cual se le asignaron manualmente los valores de  $d$  (espaciamiento) para los picos de mayores intensidades con el software *Xpoder*, arrojando como resultando para muestras totales numerosos valores de “ $d$ ” (Fig. III.14).

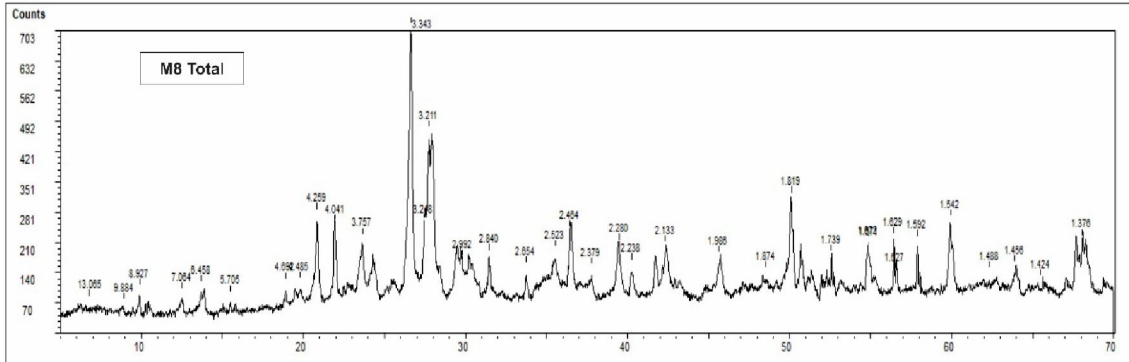


Figura III.14. Difractograma para la muestra total “M8”.

La interpretación de los mismos se hace a través del software “*QualX*” (Altomare *et al.*, 2015, Fig. III.15) y se asigna manualmente la mineralogía asociada utilizando como referencia la base de datos mundial de cristalografía “*Power diffraction file*” del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

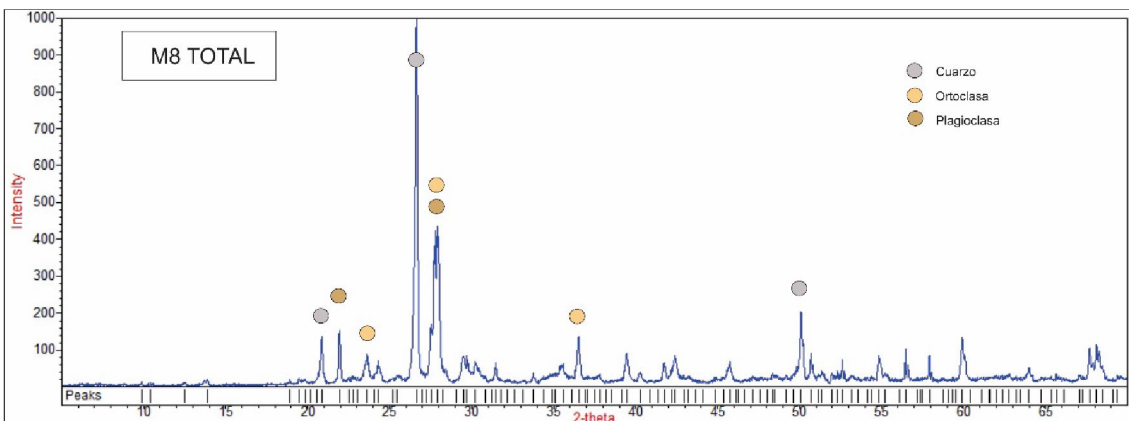


Figura III.15. Interpretación de la mineralogía para muestra total M8.

### III.VI. I. Control de calidad

A modo de control de calidad de los resultados, se compararon los resultados de los difractogramas obtenidos en el CIG con los obtenidos en el LFDRXAC (Fig. III.16).

Como resultado de ello se vió que la intensidad de los picos presenta alguna variación y que existen diferencias en las formas de estos debido al tamaño del paso y tiempo de escaneo de los ángulos (*step size and scanning time*). En cuanto a la intensidad de estos picos, se puede reconocer alguna diferencia en esta a causa de la variación de potencial del equipo usado, siendo de 40 y 30 mA para CIG y el LFDRXAC respectivamente. En menor grado podría influir si el laboratorio del CIG hubiera realizado alguna trituration suplementaria del material utilizado.

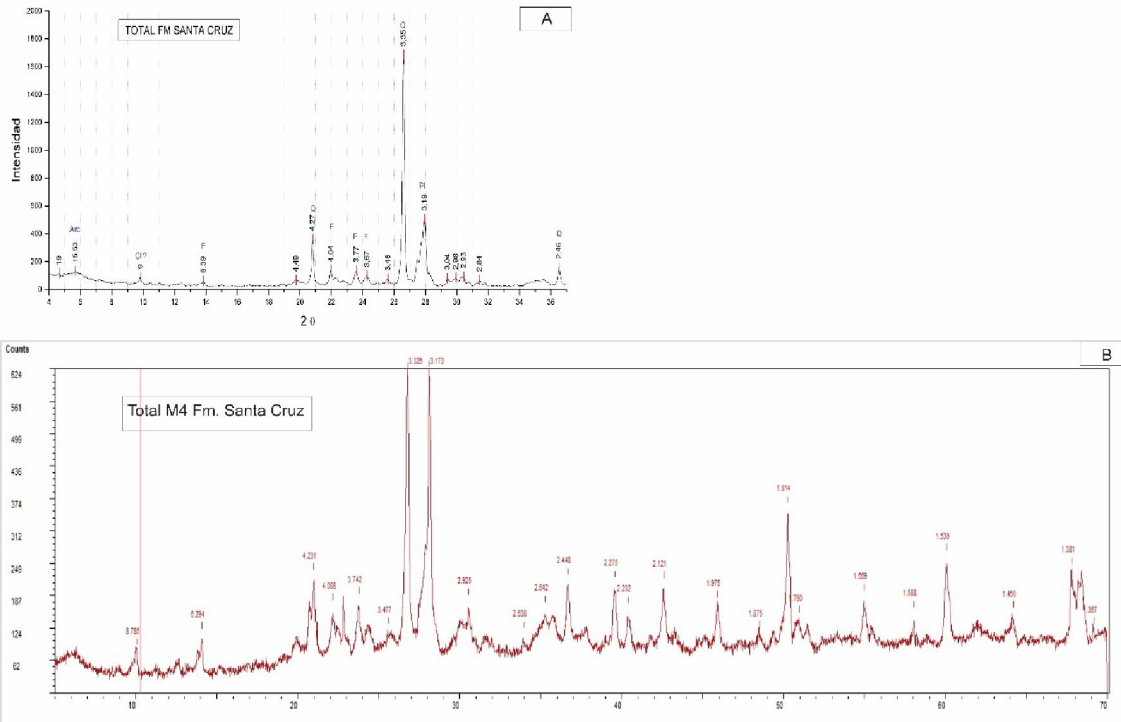


Figura III.16. Comparación de los difractogramas de diferentes laboratorios utilizando distintos ángulos y velocidad de escaneo para la muestra N° 4 (Fm. Santa Cruz). A) CIG con ángulos de escaneo de 4 a 30° y 0,04 %/s 0 B) Lab. de Drx UNPSJB con ángulos de escaneo de 5 a 70° y 0,02 %/s.

### III.VI. II. Fundamento teórico

La difracción de rayos x es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos x, de una determinada longitud de onda (que va habitualmente entre 10 y 0,01 nm) con una sustancia cristalina. Esta se basa en la dispersión coherente del haz de rayos x por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (Moore y Reynolds, 1997).

A través de este método se permite identificar los minerales por su estructura cristalina basándose en la ley de Bragg (Fig. III.17). Esto es posible gracias a que los minerales son cristalinos y la distribución regular en el espacio de sus componentes se describe por medio de las redes cristalinas, que manifiestan la repetición periódica de la celda del mineral. Los conjuntos de átomos se disponen en un patrón repetido y regular en estas estructuras cristalinas. El elemento recurrente más pequeño del cristal se conoce como celda unitaria, mientras que el tamaño y la forma de la celda unitaria pueden explicarse por el ángulo entre ejes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) y la longitud de tres ejes (a, b, c) en un sistema tridimensional.

El método empleado del polvo cristalino permite obtener una lista de espaciados interatómicos e intensidades (datos de difracción). La muestra mineral se prepara reduciéndola a polvo fino, y se extiende sobre un portamuestras. El resultado de la pulverización es la obtención de un número elevado de pequeños cristales, los cuales pueden difractar los rayos x.

El equipo está formado por una fuente de rayos x, un portamuestras montado sobre un goniómetro giratorio y un detector. El portamuestras, situado en posición, gira según la trayectoria de un haz colimado de rayos x, mientras que un detector montado en un brazo capta las señales difractadas de los mismos (Fig. III.18).

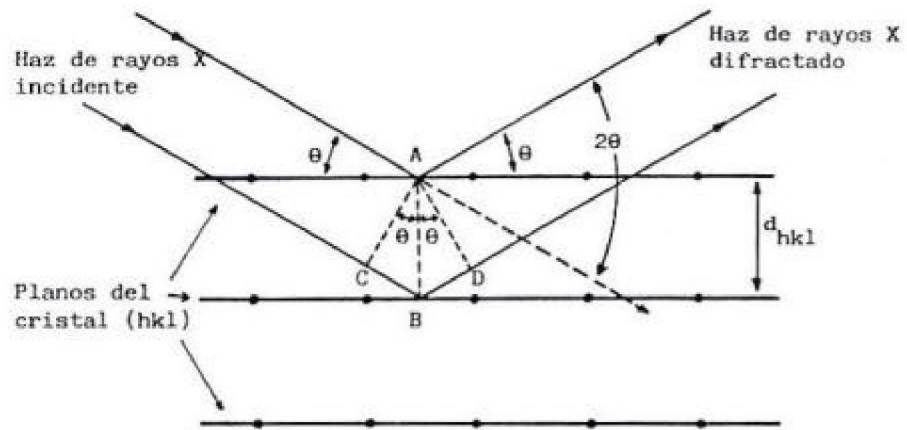


Figura III.17. Ley de Bragg.

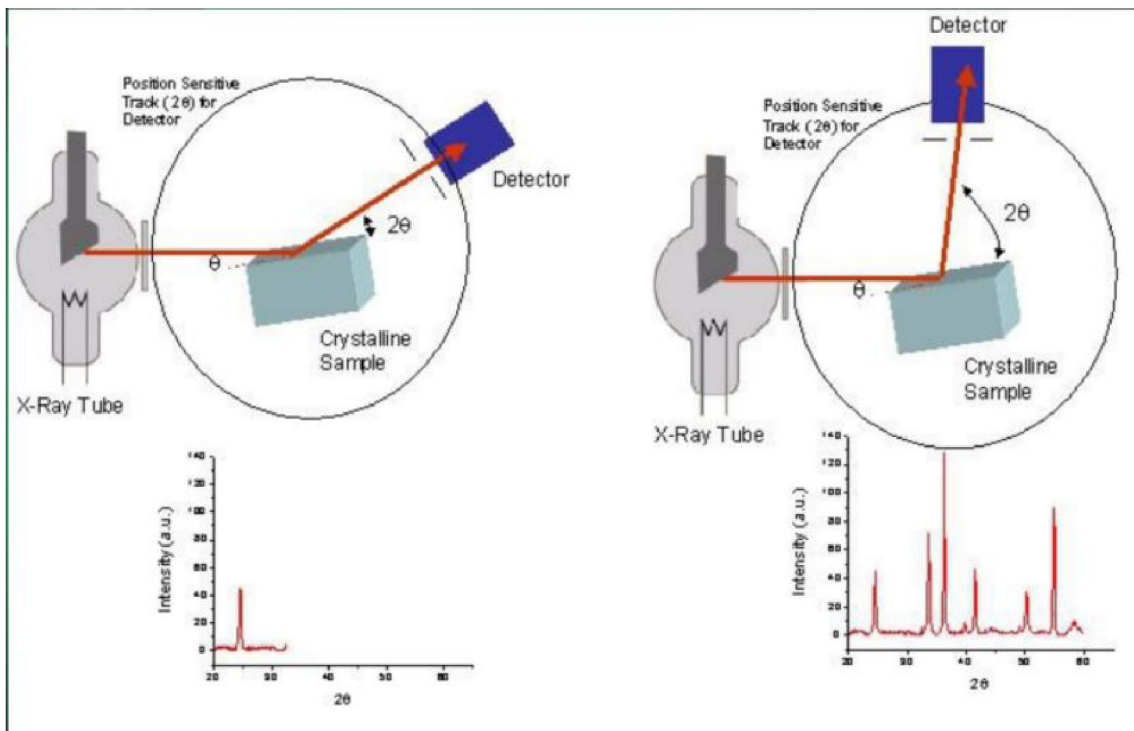


Figura III.18. Incidencia de los rayos x sobre la estructura cristalina del mineral y detección con el goniómetro.

### III.VI. III. Procedimiento

Se realizaron análisis de difracción de rayos x de la roca total y de la fracción arcillosa para caracterizar la composición mineralógica del material, así como para identificar los minerales de arcilla y su abundancia relativa.

Las muestras se desagregan y pulverizan en un mortero de ágata siguiendo los métodos clásicos. Para el análisis de roca total, una vez pulverizada la muestra hasta que el tamaño sea menor a 20um (Fig.III.19) y se la coloca en un portamuestras de acrílico. Una vez obtenido el tamaño requerido, se coloca en el equipo y se pasa a distintos ángulos 2-theta:



- 1) En el equipo de difracción del LFDRXAC se analiza para muestra total de 5 a  $70^\circ$  2-theta ( $\Theta$ ) con una velocidad de escaneo de  $0,02 \Theta/s$ .
- 2) En el laboratorio CIG se procedieron a analizar las muestras de 2 a  $32^\circ$   $2\Theta$  con una velocidad de escaneo de  $0,04 \Theta/s$ .

Los minerales de arcilla se obtienen a partir del pipeteo de la fracción menor a 2 micrones en una suspensión con agua destilada siguiendo la ley de Stokes. Se preparan tres muestras sobre portaobjetos de vidrio:

- A) Natural, muestra secada al aire en el laboratorio a temperatura ambiente.
- B) Glicolada, muestra expuesta a los vapores de una solución de etilenglicol por lo menos durante 24 hs (Fig. III.20).
- C) Calcinada, la muestra se lleva a  $550^\circ\text{C}$  en una mufla durante al menos 2 hs (Fig. III.21).

Se escanean ángulos desde 2 a  $30^\circ$   $2\Theta$  y velocidad de  $0,02 \Theta/s$  en el LFDRXAC y en el caso del laboratorio del CIG, se escanean a diferentes ángulos según el tipo de muestra: muestra natural de 2 a  $32^\circ$ , glicoladas de 2 a  $27^\circ$  y calcinadas de 3 a  $15^\circ$   $2\Theta$ , con la misma velocidad de escaneo en todos los casos,  $0,04 \Theta/s$ .

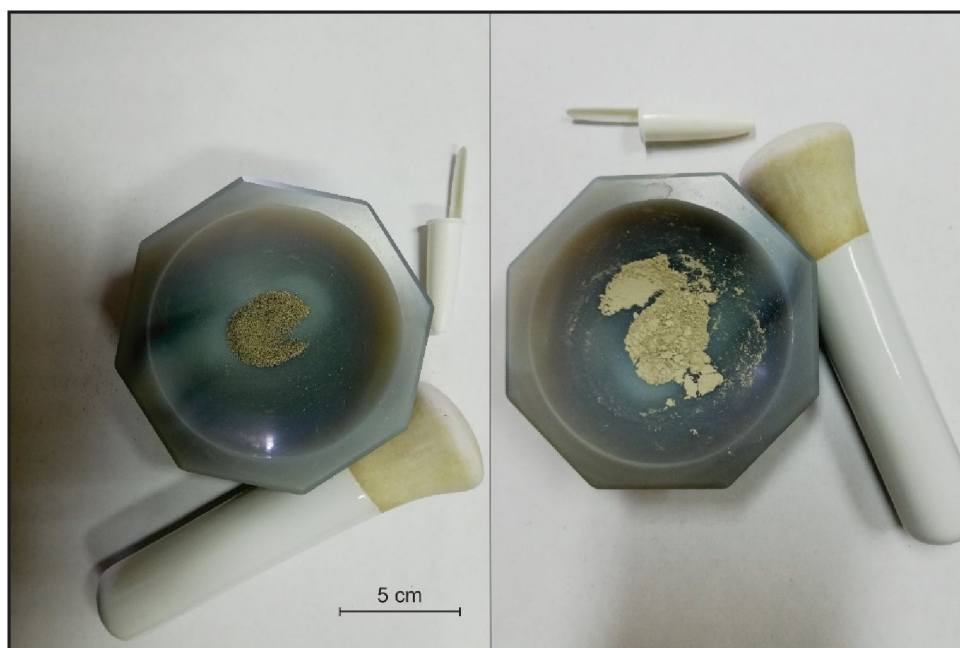


Figura III.19. Molienda de muestra sobre mortero (M14).



*Figura III.20. Desecador de vidrio con etilenglicol en el fondo y sobre un frasco de Petri los portaobjetos con muestra.*



*Figura III.21. Mufla para calcinar la muestra a 550°C. Laboratorio UNSPJB.*

### III.VII. Análisis Geoquímico

Para el análisis geoquímico se consultó distintos laboratorios y se procedieron a enviar a analizar químicamente 20 muestras en total entre sedimentos y rocas de las unidades geológicas del sustrato de la cuenca hídrica.

Primeramente, se enviaron 10 muestras a analizar al laboratorio de la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), ubicado en el partido de San Martín, Buenos Aires. Este laboratorio dispone de un ICP-MS donde fueron analizadas las muestras enviadas.



Entre tanto, este trabajo final no escapó a la coyuntura sanitaria que asoló al mundo y al país, por lo que las restantes muestras, en razón de las limitaciones excepcionales que operaron durante aquel período, fueron analizadas localmente en el Laboratorio Épsilon S. R. L., sito en la ciudad de Comodoro Rivadavia (Chubut). Un total de 10 muestras adicionales se analizaron en dicho laboratorio por la metodología de ICP-OES.

En ambos análisis, sea por ICP-MS como ICP-OES, las muestras enviadas para analizar fueron muestras compuestas, conformadas a partir de arenas medias hasta arcillas, respetando los valores porcentuales que se obtuvieron a través del tamizado granulométrico, con el fin de respetar las características de los sedimentos estudiados. Una vez obtenida la muestra compuesta, se cuarteó hasta obtener el peso requerido. Se envió un total de 10 gramos para cada muestra compuesta analizada. A los fines prácticos todos los resultados y las muestras de patrones son presentadas en unidades de ppm y en algunos casos los mayores en % para facilitar el diseño de los cuadros de resultados.

Los resultados obtenidos son a partir de un protocolo de digestión ácida parcial (USEPA, 1997 y 2007) por lo que brinda una indicación sobre el potencial de las concentraciones lixiviables equivalentes a las que pueden ocurrir en una condición extrema de aguas de pH muy ácido sea en ambientes de génesis natural o equivalentes a lo que puede ocurrir en ámbitos de drenaje ácido de minas y por ende relevantes ambientalmente. Es importante aquí aclarar que usamos el término “lixiviables” en un modo sensu lato de extracción de compuestos solubles de un sólido por acción de un líquido o líquidos. Sin embargo, al usar este término no estamos refiriendo a procedimientos químicos de extracción secuencial (Tessier, et al. 1979) o a un procedimiento de extracción definido tales como CMR (Quevauviller, 2002) o EPA1310b (USEPA, 2004) que tienen por objeto obtener un subconjunto de sustancias extraíbles se lixivian como resultado de una formulación precisa de reactivos por contacto directo en condiciones específicas de temperatura, duración de acción y filtrado en una o varias etapas secuenciales .

### III.VII. I. Muestras analizadas con ICP-MS

Se enviaron a analizar 10 muestras a la UNSAM, de las cuales 6 corresponden a muestras de sedimentos de fondo, 3 fueron de la unidad formacional predominante en la cuenca hidrológica correspondiente a la Formación Chenque, y la muestra restante correspondiente a un nivel aterrizado de una antigua planicie de inundación considerado como Pre-Industrial.

Para el envío de las muestras se fraccionó una alícuota de 10 gramos en un envase de plástico y fueron enviadas a analizar al laboratorio. En este, se determinó la abundancia de algunos mayores y trazas mediante ICP-MS (Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente) resultante del protocolo de digestión ácida parcial aplicado. Para la digestión ácida por microondas se utilizó el equipo Discover SP-D 10/35 marca CEM (Fig. III.22), según la norma EPA 3051A.



Figura III.22. Discover SP-D 10/35.



Figura III.23. Equipo de ICP-MS Agilent (Tomado del SPectraLab)

Para el análisis se utilizó un equipo marca Agilent, Modelo 7500cx (Fig. III.23) con el dispositivo accesorio para concentraciones altas de matriz (*High Introduction Matrix*, HMI) que elimina la conformación de aerosoles en la muestra al ingresar al ICP, permitiendo trabajar con concentraciones de solutos totales disueltos más altas, siguiendo el método Estándar 3125. Este



método está diseñado para determinar los metales traza y metaloides especialmente en aguas superficiales mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, pero también puede utilizarse para analizar aguas residuales, suelos, sedimentos y lodos (*American Public Health Association, APHA, 2012*).

Con este método el servicio ofrecido por el laboratorio ejecutante nos brindó el resultado analítico de 13 elementos químicos en total: Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd y Pb (Cuad. III.3). Se realizó una curva de calibración entre 0,1 y 300 µg/L para todos los elementos. El Límite de Concentración (LC) es de 0,10 µg/g.

Cuadro III.3: Analitos determinados por la UNSAM

Analito	Tratamiento	Método o Norma utilizada
Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd y Pb	Digestión Ácida Parcial	EPA 3051A
	Análisis por ICP-MS	Estándar Method 3125

### III.VII.1.1 Principios del método de ICP-MS

La espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una técnica de análisis inorgánico elemental e isotópico altamente sensible, capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos químicos presentes en la tabla periódica en un rango dinámico lineal de varios ordenes de magnitud (en este caso se analiza hasta 9 órdenes de magnitud). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas). La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra (Longerich *et al.*, 1990, Jenner *et al.*, 1990).

### II.VII.1.2 Procedimiento en laboratorio:

Se toma una alícuota de la muestra de sedimento para hacer el cálculo de humedad y otra alícuota para la digestión parcial según la norma EPA 3051A (USEPA, 2007). Dicha digestión consiste en agregar a la muestra un volumen de ácido nítrico y proceder a la digestión en microondas a alta temperatura y presión. Una vez obtenido el digerido, se filtra con un filtro cuantitativo y es llevado a volumen en matraz aforado. Se realiza posterior filtración con membrana de 0,22 µm y una dilución adecuada para luego medirla por ICP-MS.

El método EPA 3051A mediante digestión por microondas, no es un método de digestión total, sino parcial, debido a que no se utiliza ácido fluorhídrico en el mismo, ya que el manejo de este reactivo es más complejo, y es criterio operativo en los laboratorios consultados no usarlo, ya que produce una reducción de la vida útil de los equipos utilizados.

Este método se basa en la digestión por ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>) y eventualmente ácido clorhídrico (HCl), por lo cual no se logra la mineralización total de la muestra. Por ende, los resultados



analíticos reflejan concentraciones del lixiviado efectuado, y no la composición total de analito de la muestra.

Este método de digestión usa la mezcla de los mencionados ácidos conformando la denominada *aqua regia* en una proporción 3:1. Esta mezcla resulta muy eficaz en la digestión de minerales de sulfuros e hidróxidos por lo que generalmente se considera que el rendimiento de dicho procedimiento es muy alto para los analitos que se encuentren en dicha matriz mineral como: Sb, As, Fe, Zn, Al y Ag a la hora de analizarlos. Por el contrario, los elementos que se encuentran en las muestras en matrices de silicatos tales como el cuarzo, silicatos, dióxido de titanio, alúmina y otros óxidos, pueden no disolverse y, en algunos casos, pueden retener los elementos del analito objetivo. Este es un factor importante a considerar a la hora de interpretar los resultados obtenidos mediante esta técnica.

### III.VII. II. Muestras analizadas por ICP-OES

Dado que el primer laboratorio tuvo un tiempo significativo para el tratamiento de las muestras y devolución de resultados, y sumado a la coyuntura sanitaria, se escogió que un segundo set de muestras fuese al laboratorio privado local Épsilon que facilitaba en tiempo de pandemia el tratamiento de las muestras y su análisis en plazos más cortos que el anterior laboratorio. Por otra parte, permitió al autor de este trabajo conocer el proceso y equipamientos usados en detalle.

Se enviaron 10 muestras para análisis químico a través del método de ICP-OES del laboratorio Épsilon. Del total de las muestras analizadas, se envió 1 muestra de cada una de las formaciones presentes en la cuenca, las cuales son la Formación Santa Cruz, Formación Chenque (está es una muestra compuesta de las tres muestras enviadas a la UNSAM) y los Rodados Patagónicos. Las siete muestras restantes corresponden a muestras de sedimentos de fondo. La digestión parcial se realizó a través de la técnica de microondas, la cual produce la disolución de la muestra con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), y adicionalmente se puede agregar ácido clorhídrico (HCl) según la norma 3051A, basándose en lo métodos 200.2 y 3050 de la EPA (descriptos en la sección precedente).

Para conocer la exactitud y precisión de las mediciones de todo el proceso analítico este laboratorio nos compartió la información de los distintos estándares multielementos o monoelementos usados para calibración (Cuad. III.4).

Los elementos evaluados con esta técnica analítica fueron 29 en total: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, K, Li, Mn, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Tl, U, V y Zn.

Cuadro III.4: Listado estándares calibración sector AA ICP A) Multielementos B) Monoelementos.

Multielementos	Concentración			Marca	Elementos
Multi-Element Calibration Standard 3	10	µg/ml	5% HNO <sub>3</sub>	Perkin Elmer	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, In, K, Li, Mn, Mg, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Tl, U, V, Zn
Multi-Element ICP IONEX Calibration Standard	10	µg/ml	10% HCl	CHEM-LAB	Sb



Monoelementos	Concentración			Marca	Elemento
Boro ICP-07W-1	1000	µg/ml	NH4OH	Accustandard	B
Cobre Certipur	1000	mg/l	HNO3	Perkin Elmer	Cu
Estroncio Certipur	1000	mg/l	HNO3	Merck	Sr
Molibdeno ICP-35W-1	1000	µg/ml	NH4OH	Accustandard	Mo
Mercurio Pure Plus	10	µg/ml	5% HNO3	Perkin Elmer	Hg

### III.VII.II.I. Fundamento Teórico

En este análisis por ICP-OES, los átomos en su estado fundamental son excitados a estados energéticos superiores. Dichos átomo o iones excitados son inestables y tienden a volver a su estado fundamental, devolviendo la energía absorbida en forma de radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda características. Las frecuencias de las radiaciones emitidas están relacionadas directamente con la configuración electrónica y con la energía que proporciona la fuente de excitación. Cada elemento analizado, por tanto, produce un conjunto de radiaciones a longitudes de onda fijas (líneas) que constituyen su espectro electromagnético característico. Este método permite analizar muchos tipos de elementos y rangos de concentraciones diferentes en una misma medición, a diferencia del ICP-MS que es más sensible y trabaja en rangos de baja concentración de elementos en una misma medición.

### III.VII.II.II. Procedimiento en laboratorio:

Para el pretratamiento de la muestra, se procede a pesar 0,4 gr aproximado de muestra en papel de filtro. Dichos filtros se colocan en tubos de cuarzo calibrados (Fig. III.24) junto a 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. Posteriormente se procede a digerirlos con tecnología de microondas según el protocolo EPA 3051, para esto se emplea el equipo digestor SCP SCIENCE “Novawave” (Fig. III.25) a una temperatura de 108°C. Una vez finalizada la digestión, se enfría y ventila hasta alcanzar la temperatura ambiente. Luego se procede a filtrar por membrana Nylon Whatman 0,45 µm/47 mm diámetro y se enraza con 50 ml de agua calidad MilliQ.



Figura III.24. Cápsulas de digestión de cuarzo utilizados para la digestión por microondas.



*Figura III.25. Digestor “Novawave” en laboratorio de Épsilon.*

Todo el material retenido en la membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  (no digerida) fue secada en estufa a 105°C, hasta peso constante. Para esto, se emplea una balanza granataria (+- 0,001 g) marca Adventure OHAUS (Fig. III.7.26). El material no digerido fue almacenado en frascos nuevos estériles, y a los cuales se los analiza posteriormente por difracción de rayos x.



*Figura III.26. Balanza granataria Adventure OHAUS.*



El material digerido (filtrado) es analizado por espectrometría de emisión óptica mediante método Axial y Radial según sean elementos minoritarios y mayoritarios respectivamente. Algunos elementos requirieron varias lecturas y distintos factores de dilución para asegurar que las lecturas obtenidas se encuentren dentro del rango de trabajo de las Curvas de Calibración (Cuad. III.5). Para esto, se realiza una curva de calibración para cada elemento a partir del estándar calibración multielementos.

El análisis por ICP se realiza con el espectrómetro de emisión Óptica Avió 500 ICP (Fig. III.27).

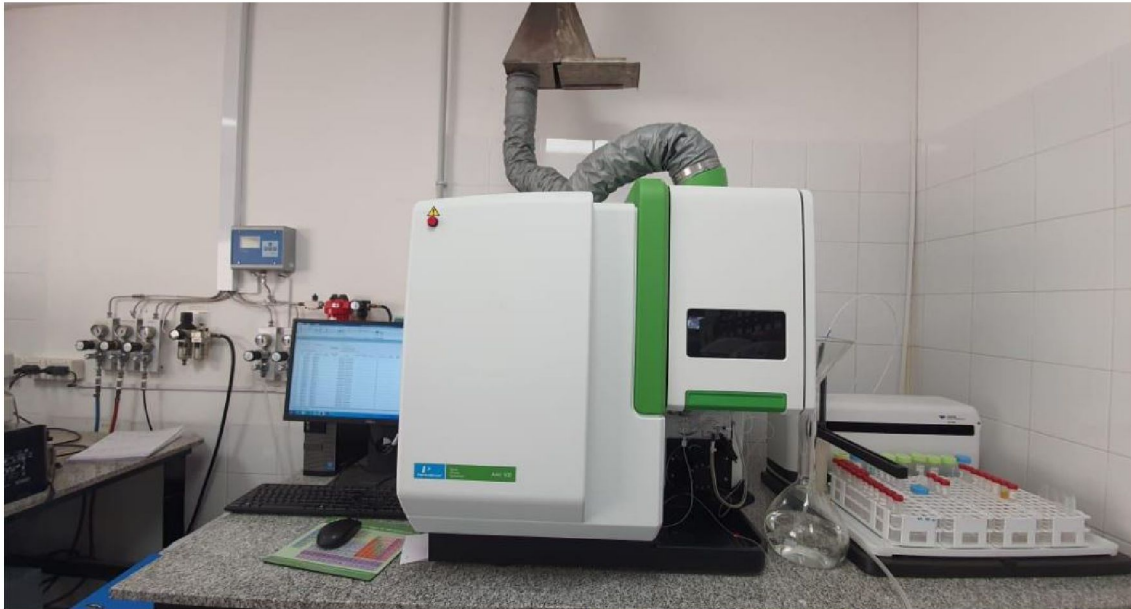


Figura III.27. Equipo Avió 500 Perkin Elmer Lectura espectrometría de emisión atómica inductivamente acoplado a plasma ICP-OES.

Cuadro III.5. Dilución de las muestras para su calibración

Sample Id	Al 396.153 (ppm)	Zn 206.200 (ppm)	Cr 267.716 (ppm)	Fe 238.208 (ppm)	Mn 257.610 (ppm)	Pb 220.353 (ppm)
13422-21Cr (M1)	Dil:1/500	Dil:1/5	Dil:1/5	Dil:1/5	Dil:1/500	Dil:1/5
13422-21Cr (M3)	Dil:1/200			Dil:1/2	Dil:1/200	
13422-21Cr (M4)	Dil:1/500			Dil:1/5	Dil:1/200	
13422-21Cr (M5)	Dil:1/500		Dil:1/5	Dil:1/5	Dil:1/500	
13422-21Cr (M8)	Dil:1/200		Dil:1/5	Dil:1/5	Dil:1/300	
13422-21Cr (M9)	Dil:1/200		Dil:1/5	Dil:1/5	Dil:1/200	
13422- 21Cr(M11)	Dil:1/200		Dil:1/5	Dil:1/5	Dil:1/200	
13422- 21Cr(M13)	Dil:1/300			Dil:1/5	Dil:1/300	
13422- 21Cr(M15)	Dil:1/200			Dil:1/3	Dil:1/200	



Al efectuar las mediciones de las muestras enviadas se intercalaron mediciones de patrones estándar que se ejecutan como corridas de muestras de control, evaluando si ha habido desvíos sobre los valores de medición según el elemento calibrado, para los siguientes niveles de concentración, 0,075; 0,400; 10 ppm (Cuad. III.6).

*Cuadro III.6: Patrones utilizados como muestra de control por parte del laboratorio.*

Sample Id	Al 396.153 (ppm)	Zn 206.200 (ppm)	Cr 267.716 (ppm)	Fe 238.208 (ppm)	Mn 257.610 (ppm)	Pb 220.353 (ppm)
M/C 0,075 ppm	X	X	0,076	X	X	0,076
M/C 0,400 ppm	0,402	0,404	X	X	0,402	X
M/C 10 ppm	X	X	X	10,57	X	x

Los resultados obtenidos de las matrices líquidas (digeridos) son expresados en ppm empleando los siguientes Límites de Cuantificación (LQ, Cuad. III.7).

*Cuadro III.7: Límites de cuantificación para cada elemento analizado.*

Elemento	Longitud onda (nm)	LQ (ppm)
Aluminio	Al 396,153	20
Arsénico	As 188,979	2,5
Antimonio	Sb 206,836	2,5
Bario	Ba 233,527	2,5
Berilo	Be 313,107	2,5
Bismuto	Bi 223,061	2,5
Boro	B 208,957	20
Cadmio	Cd 228,802	2,5
Calcio	Ca 317,933	100
Cinc	Zn 206,200	20
Cobalto	Co 228,616	2,5
Cobre	Cu 327,393	20
Cromo	Cr 267,716	2,5
Estroncio	Sr 460,733	20
Hierro	Fe 238,208	100
Litio	Li 670,784	2,5
Magnesio	Mg 285,213	100
Manganeso	Mn 257,610	2,5
Molibdeno	Mo 281,616	2,5
Níquel	Ni 231,604	2,5
Plata	Ag 328,068	2,5
Plomo	Pb 220,353	5,0
Potasio	K 766,490	100
Selenio	Se 196,026	5,0
Sodio	Na 589,592	100
Talio	Tl 190,801	2,5
Uranio	U 385,968	20
Vanadio	V 290,880	2,5



### III.VII.II.III. Digestión Ácida Parcial

Como se mencionó en el procedimiento, la preparación de las muestras tanto por ICP-MS e ICP-OES requirieron previamente una digestión de la porción de muestra analizada (0,4 g) siguiendo las normas 3051 de la EPA (USEPA, 2007, Cuad. III.8). La utilización en este caso de ácido clorhídrico y nítrico en concentraciones bajas, y, evitar la utilización de ácido fluorhídrico dio como resultado un quimismo parcial, con una digestión parcial del orden del 8 al 30% aproximadamente del total de la muestra para los sedimentos de fondo analizados por la empresa épsilon. La mayor mineralización se dio en la M1 (Rodados Patagónicos) con una puesta en solución del 46% del total de la muestra (Fig. III.28).

Cuadro III.8: Porcentaje de material digerido y retenido en los filtros de membrana.

Muestra	Peso inicial muestra (g)	Peso muestra no digerida (g)	Peso muestra digerida (g)	% Material digerido
M1 Rodados Patagónicos	0,4000	0,2159	0,1841	46,03
M3 Mallín Tordillo	0,4000	0,2666	0,1334	33,35
M4 Fm. Santa Cruz	0,3999	0,3449	0,0550	13,75
M5 Formación Chenque (M. Compuesta)	0,4000	0,3404	0,0596	14,90
M8 Tordillo	0,4000	0,3357	0,0643	16,08
M9 El Trébol	0,4000	0,3617	0,0383	9,58
M11 Confluencia	0,4000	0,3559	0,0441	11,03
M12 Vertiente	0,4000	0,3508	0,0492	12,30
M13 Curso La Mata	0,4001	0,3677	0,0324	8,10
M15 Camino Rada	0,4000	0,3642	0,0358	8,95

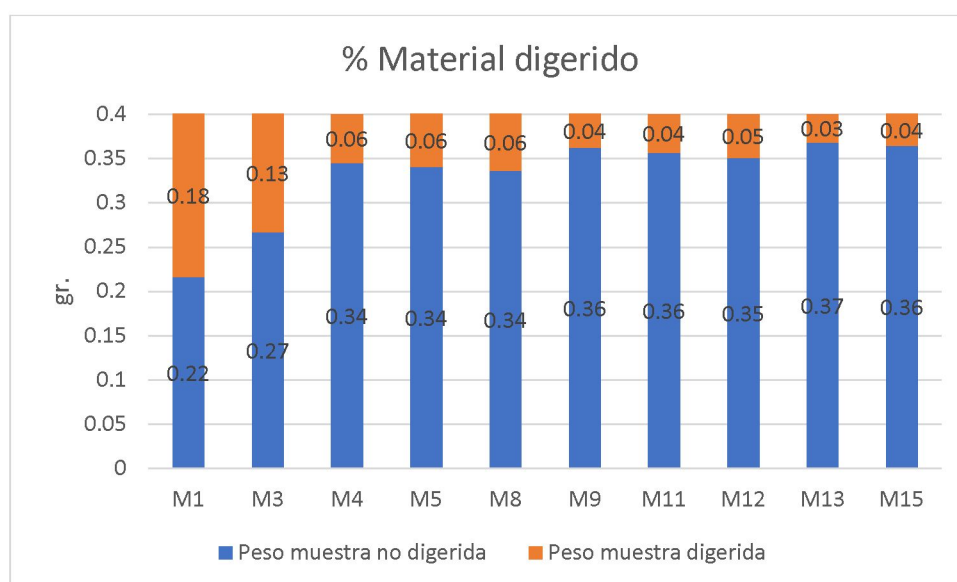


Figura III.28. Digestión (en g) ácida parcial para cada muestra analizada por ICP-OES.



Como el procedimiento de digestión ácida parcial de las muestras ha sido aplicado el mismo protocolo de digestión en los dos laboratorios empleados, podemos considerar que el porcentaje de digestión ácida en ambos casos ha sido semejante en las muestras enviadas a uno u otro laboratorio.

### III.VII. III. Normalización y Factor de enriquecimiento (FE)

En geoquímica es importante normalizar los datos, esto permite en algunos casos sustraerse del efecto matriz y granulometría que presentan los distintos sedimentos y/o rocas y poder entonces establecer una comparación entre distintos tipos de materiales (Loring, 1979; Ortiz y Roser, 2006; Salvarredy Aranguren, 2008; Uscinowicz *et al.*, 2011; Sekabira *et al.*, 2012, Martins *et al.*, 2018). La normalización, así como el factor de enriquecimiento, *in fine* una doble normalización por una muestra de referencia (Ec.III.1), se utilizaron para caracterizar los niveles de acumulación de los elementos potencialmente nocivos (EPN) en los sedimentos y su distribución.

Para el factor de enriquecimiento se utilizaron como elementos de referencia el Escandio (Sc) y Aluminio (Al) en los análisis por ICP-MS y ICP-OES respectivamente. La elección de los mismos se basa en la baja dispersión de estos debido a su inmovilidad (Schropp y Windom, 1988; Loring, 1991; Din, 1992; Shumilin *et al.*, 2002; Salvarredy Aranguren *et al.*, 2008).

$$FE = (Cm/Sc)_A / (Cm/Sc)_B$$

Ecuación III.1 del Factor de enriquecimiento de elementos.

Donde Cm es la concentración del elemento a analizar, A es referido a la muestra, B es referido a una muestra patrón o referencia o *Background* (p. e.: unidades geológicas, concentración promedio de la corteza superior, concentración de EPN promedio en suelos, etc.).

Basado en Sutherland (2000) se toma para los elementos de origen natural valores de FE cercanos a uno, con un rango aceptable en la franja entre 0,5 y 1,5. Si el valor de FE se sitúa entre 1-2 se categoriza como enriquecimiento mínimo, en tanto entre 2-5 enriquecimiento resulta un FE moderado. En resultados situados entre 5-20 el enriquecimiento es significativo, resulta muy alto cuando alcanza valores de 20-40, y ya cuando es mayor a 40 se trata de un enriquecimiento extremadamente alto.

### III.VII.IV. Comparación entre los resultados obtenidos entre las dos técnicas de ICP

Como hemos visto en los puntos antecedentes las metodologías de ICP-MS y ICP-OES difieren en sus capacidades analíticas, la primera nos ha ofrecido un número más limitado de analitos que la segunda, pero con un límite de cuantificación más bajo. Ambos para la determinación de los elementos por ICP utilizaron el procedimiento de la EPA 3051A (USEPA,2007).

La cantidad de elementos medidos por ambos laboratorios en común son once, a saber: Al, Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Zn, Cr, As, Pb y V. Por otra parte, para esta comparación se mandaron a medir a ambos laboratorios las siguientes muestras: Fm. Chenque (ver detalle más abajo) y las muestras de sedimentos de fondo: M8, M9, M11, M13 y M15 (Cuad. III.9). A través del análisis de ambos laboratorios se pueden comparar entonces las concentraciones químicas obtenidas para cada elemento en común, y la dispersión de las mediciones obtenidas por ambas técnicas.



Cuadro III.9: Resumen sobre las muestras enviadas a los dos laboratorios. Sed= Sedimento, A°= Arroyo; S/N= Sin nombre.

N° Muestra	ICP-MS	ICP-OES
1 Rod. Patagónicos	X	√
2 Sed. Planicie A° Del Tordillo	X	X
3 Sed. Fondo A° Del Tordillo	X	√
4 Fm. Santa Cruz	X	√
5 Fm. Chenque	√	√
8 sed. Fondo A° Del Tordillo	√	√
9 sed. Fondo A° El Trébol	√	√
10 Sed. Aterrazado	√	X
11 Sed. Fondo Confluencia	√	√
12 Sed. Fondo A° Las Vertientes	X	√
13 Sed. Fondo A° S/N	√	√
14 Sed. Fondo A° La Mata	√	X
15 Sed. Fondo A° La Mata	√	√

La Formación Chenque fue escogida para esta comparación analítica por ser la unidad geológica más representativa del sustrato de la cuenca y tomada como hipotético fondo geoquímico local. Para caracterizar en detalle esta unidad en un primer término se enviaron 3 muestras de distintas facies sedimentarias para su análisis por ICP-MS (Cuad. III.10). La dispersión geoquímica existe entre facies sedimentarias. Como era de esperar las facies finas presenta una mayor concentración lixiviable que las otras, pero al mismo tiempo en términos generales están en el mismo orden de concentración. Por lo que, para su análisis por ICP-OES, se decidió que dada la baja dispersión de los resultados entre facies y a fin de establecer un posible valor de fondo geoquímico lixiviable para la cuenca, la mejor opción era el envío de una muestra compuesta para su análisis, que respete las proporciones de los afloramientos estudiados. Así, la muestra de la Formación Chenque enviada a Épsilon es una muestra compuesta producto de la mezcla de las 3 muestras de las distintas facies previamente analizadas.

Para comparar los resultados de la Fm. Chenque se decidió entonces comparar el valor promedio de las tres facies analizadas por ICP-MS (Cuad. III.10 y Fig. III.29) versus el valor de la muestra compuesta de dicha unidad obtenido por ICP-OES (Cuad. III.11).

Cuadro III.10. Muestras correspondientes a la Formación Chenque y la muestra resultante promedio. Todos los valores se encuentran en el orden de ppm.

Muestra	Al	Fe	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
M5	11707	17381	679	32,9	7,04	8,6	7,7	5,6	34,6	4,88	3,4
M6	26023	39472	503	48,9	17,3	9,4	9,5	19,6	68,6	43,8	11
M7	18845	23654	830	56	16,4	9	10,4	5,9	47,8	2,19	4
M5-M6-M7 Prom.	18858	26835	670	45,9	13,5	9	9,2	10,4	50,3	16,9	6,1



Fm. Chenque (ICP-MS)

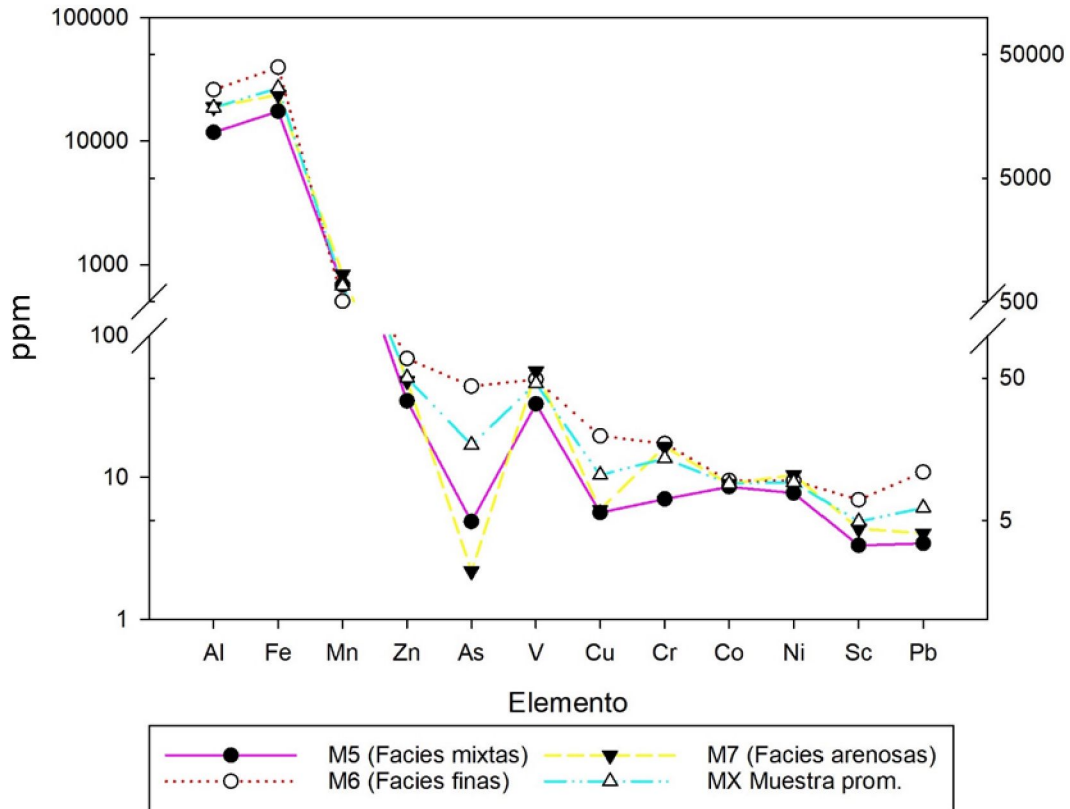


Figura III.29. Concentración (ppm) de las distintas facies sedimentarias de la Formación Chenque.

Este estudio comparativo permite observar por ambas técnicas analíticas que, para la Formación Chenque, los elementos mayores medidos fueron el Fe y Al. También son incluidos como elementos mayores el Mg y Ca en los análisis realizados en Épsilon. En cuanto a los valores medidos en ppm, la diferencia no supera el orden de concentración para ningún elemento analizado en ambos laboratorios. Los elementos potencialmente nocivos, se encuentran expresados en el orden de trazas y con diferencias no significativas en sus valores con respecto a ambos análisis.

El límite de cuantificación calibrado para los análisis por ICP-MS es de 300 ppm, siendo las concentraciones de los elementos Fe, Al y Mn mayores al último punto del rango de calibración, por lo cual, desde el punto de vista analítico, el resultado de sus concentraciones no se puede asegurar con la misma calidad que para los demás elementos. De igual manera, la linealidad del instrumental utilizado es de más de 9 órdenes de magnitud, por lo que los resultados de los mismos son igualmente válidos. Para evitar esto, los análisis efectuados por ICP-OES requirieron varias lecturas y distintos factores de dilución (ver Cuad. III.5).

Las concentraciones de Cu y As están por debajo del límite de detección del equipo para el análisis por ICP-OES (20 y 2,5 ppm respectivamente, Cuad. III. 11), por lo cual no pueden ser comparados analíticamente con las concentraciones obtenidas por ICP-MS (Fig. III.30).



Cuadro III.11. Valores de concentración de la Fm. Chenque para diferentes analitos en común según las 2 técnicas empleada en ppm.

Muestra	Al	Fe	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
M5-M6-M7 Prom.	18858	26835	670	45,9	13,5	9,0	9,2	10,4	50,3	16,9	6,1
M5 (Compuesta)	19465	22419	785	40,8	14,7	8,7	8,3	BLD	53	BLD	7,1

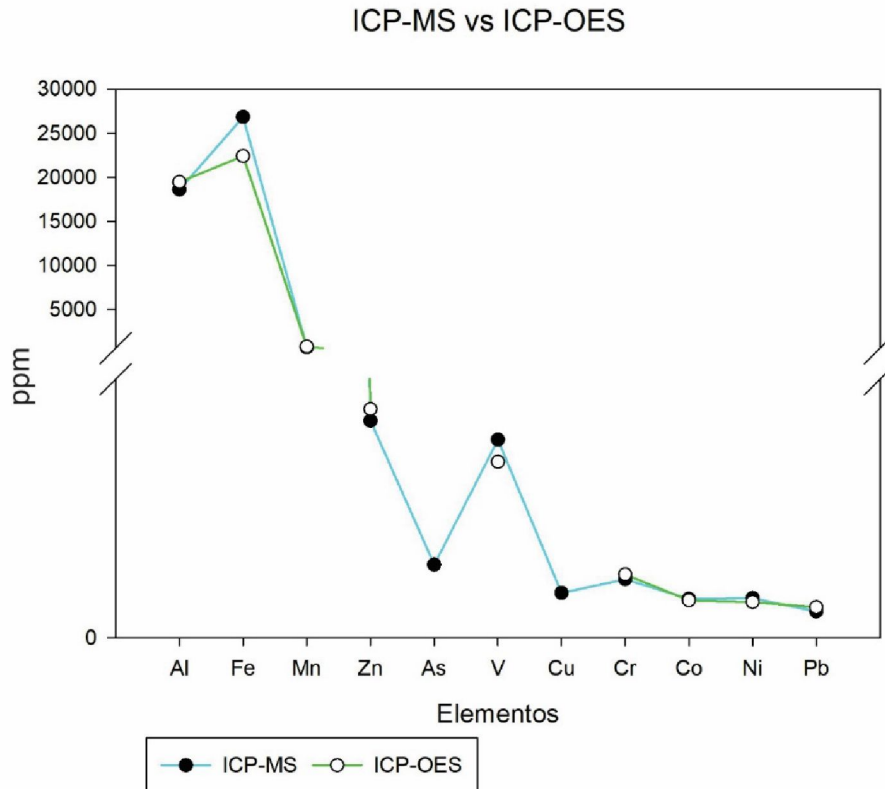


Figura III.30: Rango de dispersión de las concentraciones entre los análisis por ICP-MS y ICP-OES en ppm para la Fm. Chenque. Cu y As no fueron analizados por ICP-OES debido al límite de detección del equipo.

En cuanto a los sedimentos al igual que para la Fm. Chenque las concentraciones mayores son de Al y Fe, con valores similares en el orden de 7000 ppm y más de 15000 ppm respectivamente. En lo que respecta a los EPN, las concentraciones son bajas en ambos análisis y las diferencias entre mediciones son mínimas, incluso menores de 10 ppm. La mayor diferencia en cuanto a estas concentraciones está en la M11, con diferencia de hasta 11000 ppm para el Fe, pero los valores se encuentran en el mismo orden de magnitud. Esta diferencia mayor puede deberse a una menor homogeneidad de las submuestras enviadas a analizar no es aleatorio si no que es sistemático para cada elemento (Cuad. III.12).

Los sedimentos de fondo muestran tendencias similares a la Fm. Chenque, siendo el Al y Fe responsable de las mayores concentraciones obtenidas. Los valores entre los resultados por ambas técnicas analíticas manifiestan la mayor discrepancia observada en la Muestra 11, con diferencias que alcanzan los 11000 ppm. Dicha diferencia puede deberse a una menor homogeneización de la muestra y por consiguiente un impacto en las submuestras analizadas. Más allá de la menor replicabilidad de las concentraciones obtenidas entre las submuestras analizadas no se aprecian concentraciones que difieran en el orden de concentración obtenido para esta muestra para cada elemento analizado.



Los análisis por ICP-OES exhiben una dispersión menor en la concentración de sus valores para las distintas muestras y valores superiores a los obtenidos por el análisis con ICP-MS (Fig. III.31). En el caso de los elementos de mayor concentración los valores del ICP-OES deben considerarse como más precisos que los medidos por el ICP-MS dado el mayor límite de cuantificación de la primera técnica, en tanto los elementos trazas serán mejor evaluados cuando sus concentraciones son muy bajas por la técnica ICP-MS dado que posee un límite de detección más bajo que el ICP-OES.

Cuadro III.12. Diferencias de concentración para las muestras de sedimentos según las técnicas empleadas. BLD= Bajo el límite de detección. Todos los valores se encuentran expresados en el orden de ppm.

Muestra	Al	Fe	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
M8	8071	21990	522	85,7	16,6	7,6	7,5	7,40	44,5	3,3	56
	7358	21328	572	74,4	17,7	7,9	7,1	BLD	53	2,4	5,2
M9	7698	19830	399	66,5	13,5	7,5	7,7	5,52	45,4	3,7	2,3
	9017	23817	410	75,2	17,9	8,8	9,1	BLD	54	2,4	4,9
M11	3914	10279	227	33,2	6,1	4,0	4,2	3,04	27,0	2,0	0,9
	6336	21870	382	67,2	15,7	7,7	6,8	BLD	40	2,4	4,9
M13	8248	15332	410	41,6	9,31	6,0	5,5	3,57	30,5	3,2	2,2
	6911	14674	352	36	9,6	5,7	6,3	BLD	35	2,4	4,9
M15	6941	13899	324	39,0	8,3	5,2	5,4	5,32	32,4	3,3	2,5
	8309	16184	401	43	11,2	6,3	5	BLD	41	2,4	5,1

	ICP-MS
	ICP-OES

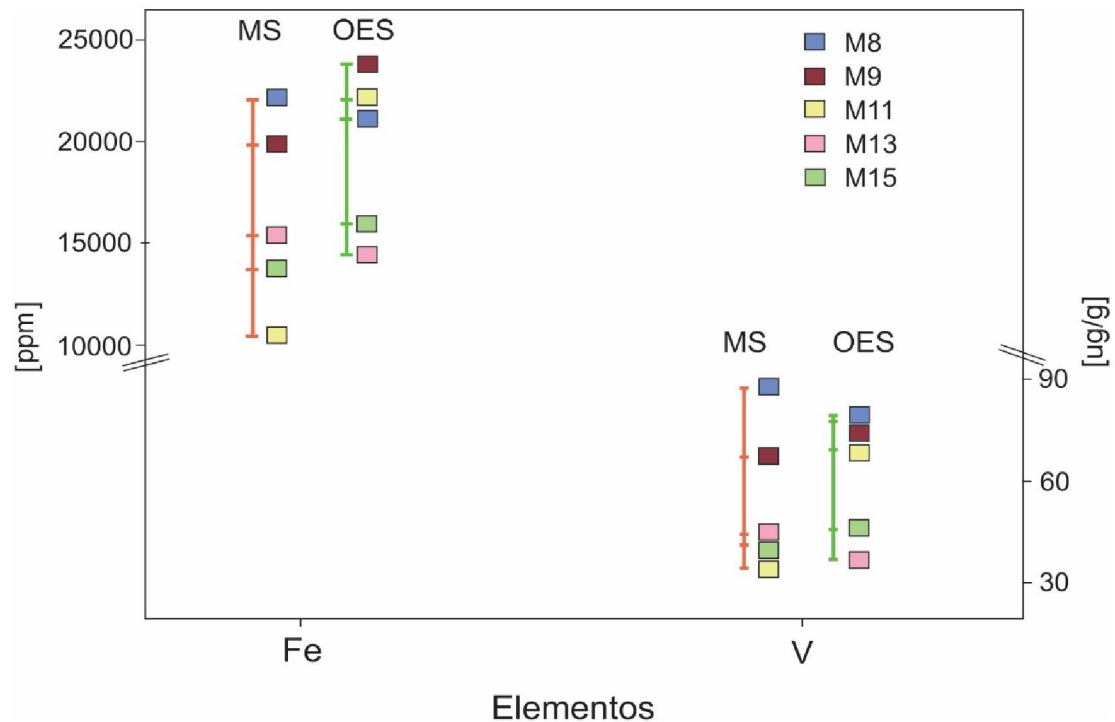


Figura III.31. Rango de diferencia de concentraciones obtenidas para un mismo elemento entre las 2 técnicas empleadas.



## ➤ **CAPÍTULO IV: Resultados del Análisis de los sedimentos y su mineralogía**

En el presente capítulo presentaremos los resultados obtenidos de las distintas metodologías realizadas: fraccionamiento granulométrico, observación a lupa binocular, discriminación mineralógica a través de secciones delgadas, separación magnética de la fracción del tamiz #60 y la difracción de rayos x.

### IV.I. Fraccionamiento granulométrico

El análisis granulométrico de los sedimentos y de las rocas sedimentarias (disgregadas mecánicamente) permitió obtener los resultados que se plasman en el Cuad. IV.1. Este cuadro presenta los resultados del fraccionamiento producto del uso de las mallas #10, #18, #35, #60, #120 y #200. Los datos obtenidos se discriminan para lo que corresponde a las formaciones presentes (M1, M4 y M5) y para los sedimentos (M3, M8, M9, M10, M11, M12, M13, M14, M15). A partir de esto se obtienen las tendencias granulométricas de cada una de las muestras.

*Cuadro IV.1: Resultados del fraccionamiento con el equipo ro-tap. NB: PI: Peso inicial; PB: Peso bolsa; M+B: Muestra más bolsa; PM: Peso de la muestra. Todos los valores se encuentran expresados en gramos (gr.).*

	M1	M2	M3	M4	M5- M6- M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15
PI	5147		1167	1960	873	491	763	686	924	1709	724	672	695
PB	3		3	3	3	2,6	1,7	3	1,9	3	1,9	1,9	1,9
T10	3015		0	0	0	0	24	0	253	0	4	24	0
T18	95		21	174	107	3	5	18	10	82	5	7	2
T35	241		32	221	43	7	9	34	16	58	9	10	4
T60	942		214	1042	154	124	260	187	302	221	152	242	171
T120	512		508	338	218	244	360	125	273	747	457	344	409
T200	251		275	121	210	93	99	95	72	487	102	51	109
Pasante	112		111	35	132	34	13	235	7	120	6	2	8
Peso M+B	5168		1161	1931	864	505	770	694	934	1715	734	681	702
PM total	5138		1146	1916	849	489	758	679	920	1700	721	667	688

#### IV.I. I. Fraccionamiento granulométrico de las unidades formacionales

Los resultados de esta metodología para el estudio granulométrico de las muestras obtenidas sobre las formaciones se presentan en los gráficos a continuación (Figs. IV. 1 a 3). La mediana para la muestra M1 tomada de los Rodados Patagónicos y de la muestra M4 obtenida de la Fm. Santa Cruz están dadas para el tamiz #60 (arena media-fina). La frecuencia modal para la muestra obtenida de la Fm. Santa Cruz coincide con la mediana, con valores que llegan hasta el 50% de la muestra total retenida el tamiz #60, siendo este el valor más alto alcanzado entre todas las



muestras para dicha fracción granulométrica. La muestra obtenida de los Rodados Patagónicos presenta gran cantidad de gravas, con valores en la moda de alrededor del 55% retenido en el tamiz #10.

A su vez, la muestra obtenida para la Fm. Chenque tiene su moda en el tamiz #120 (arena fina) con alrededor del 25% de la muestra retenida en dicho tamiz, pero con valores muy similares sobre el tamiz #200 (arena muy fina). Los valores para los tamices de mayor abertura son bajos, presentando aproximadamente un 15% de la muestra total, siendo el mayor porcentaje de pasante del tamiz #200 correspondiente a la fracción limo-arcillosa.

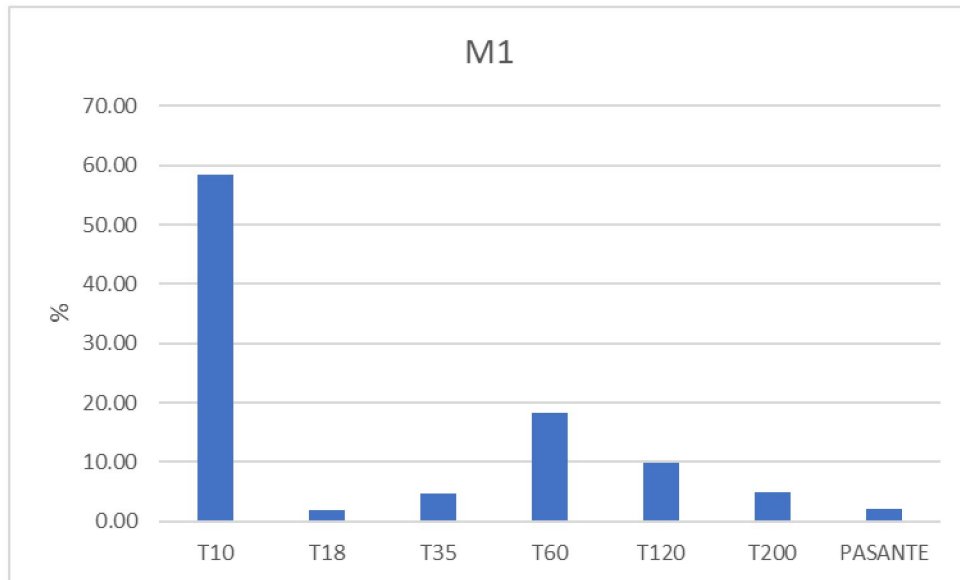


Figura IV.1. Fraccionamiento granulométrico de la muestra obtenida de los Rodados Patagónicos.

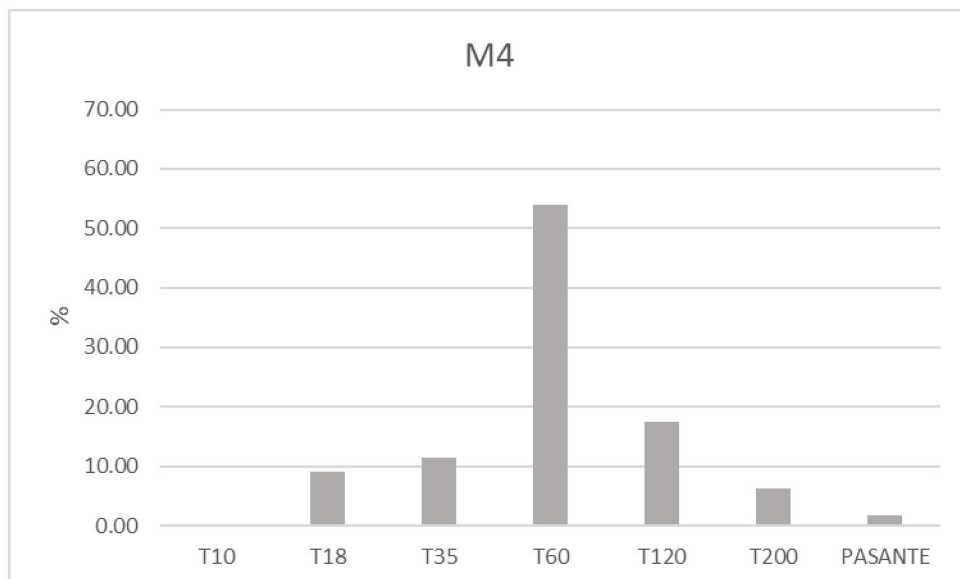


Figura IV.2. Fraccionamiento granulométrico de la muestra obtenida de la Fm. Santa Cruz.

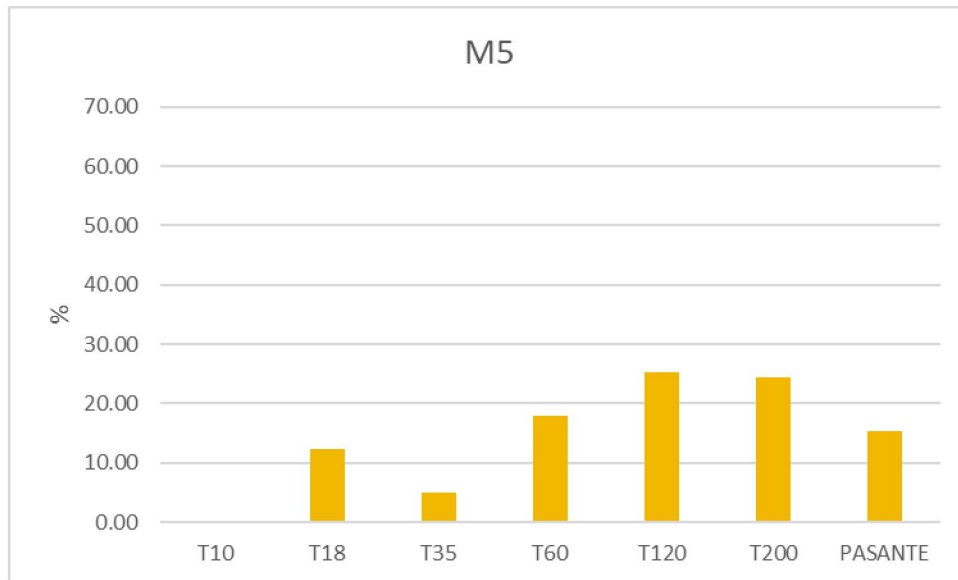


Figura IV.3. Fraccionamiento granulométrico de la muestra obtenida de la Fm. Chenque.

#### IV.I. II. Fraccionamiento granulométrico de sedimento Holoceno y sedimentos de fondo

En este apartado se presentan los resultados de los sedimentos muestreados tanto del Holoceno, como de los sedimentos de fondo muestreados de los cursos fluviales de la cuenca hídrica.

La muestra M10 se trata de un nivel muestreado en una terraza fluvial del sistema hídrico. El mismo se encontraba soterrado, y se destaca por presentar una tonalidad ligeramente más oscura que lo distinguía en la terraza. Este nivel no está consolidado, aunque presenta un proceso diagenético incipiente (Fig. IV.4). Este proceso diagenético se denotaba por la presencia de agregados arcillosos. Para tratar de establecer de modo más fidedigno la granulometría de esta muestra, se procedió a su desagregado suave de dichos agregados.

Más allá de los esfuerzos realizados en la preparación de la muestra, los resultados que se presentan a continuación deben ser tomados con cautela porque no se descarta que hayan quedado agregados arcillosos provocando que estos queden retenidos en tamices de mayor abertura causando un ligero desvío de la naturaleza granulométrica de la muestra. Hecha estas consideraciones, la separación granulométrica de esta muestra presentó sus valores máximos retenidos en el tamiz #200.

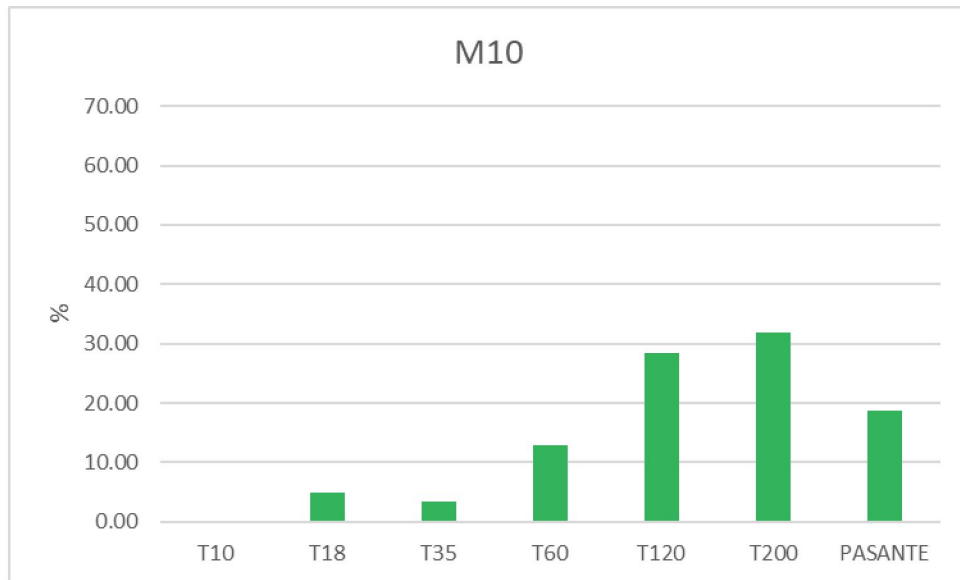


Figura IV.4. Porcentaje retenido en los tamices utilizados para el fraccionamiento granulométrico.

En los sedimentos de fondo (Figs. IV. 5 a 12) se denota una tendencia clara en la moda sobre el tamiz #120, con valores que oscilan desde un 25% (M15) a un 60% (M13) del total de la muestra. En forma subordinada se encuentran los valores obtenidos en el tamiz #60, siendo esta la moda únicamente para la muestra 11 con un valor superior al 30% del total de la muestra.

Las concentraciones de arena gruesa y gravas son bajas, con valores menores al 5%. La excepción a esta es la Muestra 11, que corresponde a una muestra recolectada en la zona de confluencia entre los arroyos El Trébol y Del Tordillo, un proceso común que ocurre en estas zonas (Frings, 2008, Paredes *et al.*, 2020). La fracción fina es escasa, con valores menores al 10% de la muestra total, y no se observa una tendencia entre las distintas muestras con respecto a la proporción de esta fracción.

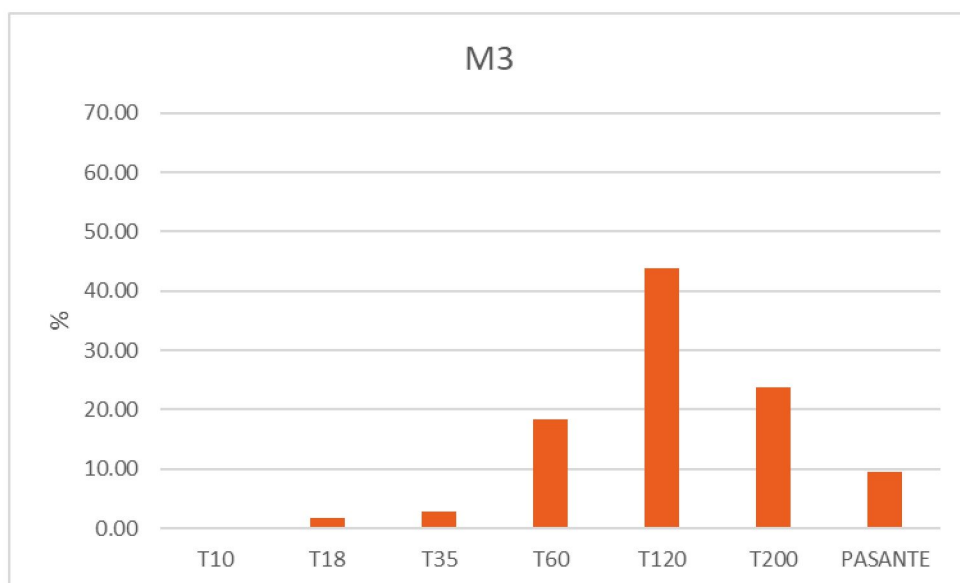


Figura IV.5. Porcentaje retenido en los tamices utilizados para el fraccionamiento granulométrico.



Las muestras sobre los arroyos principales de la cuenca hídrica, Arroyo Del Tordillo (M8) y El Trébol (M9) muestran su moda sobre el tamiz #120, con valores superiores al 40% del total de la muestra. La muestra 8 está constituida por una proporción mayor de material arcilloso-limo pasante del tamiz #200, mientras que la muestra 9 presenta mayores valores sobre la fracción gravosa retenida en el tamiz #10.

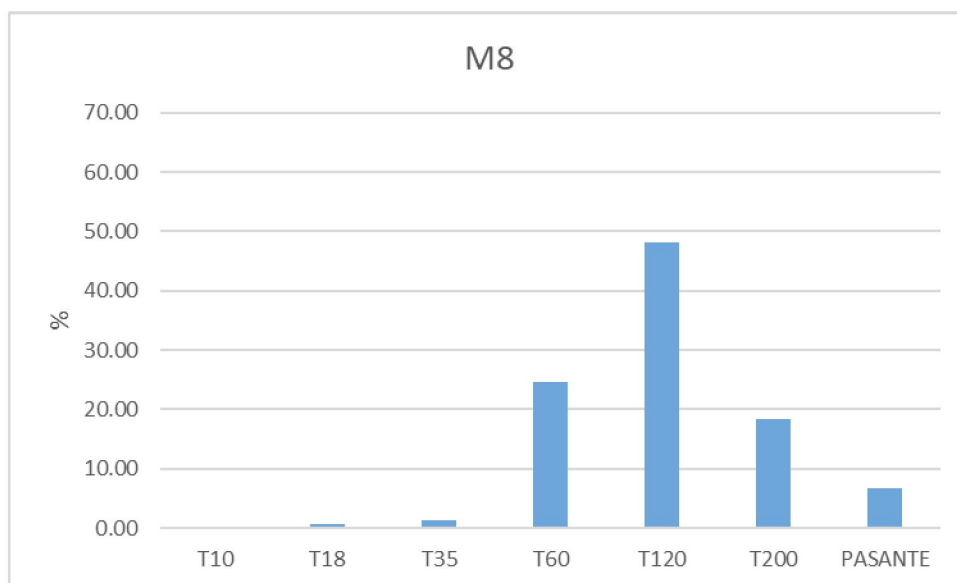


Figura IV.6. Porcentaje retenido en los tamices utilizados para el fraccionamiento granulométrico.

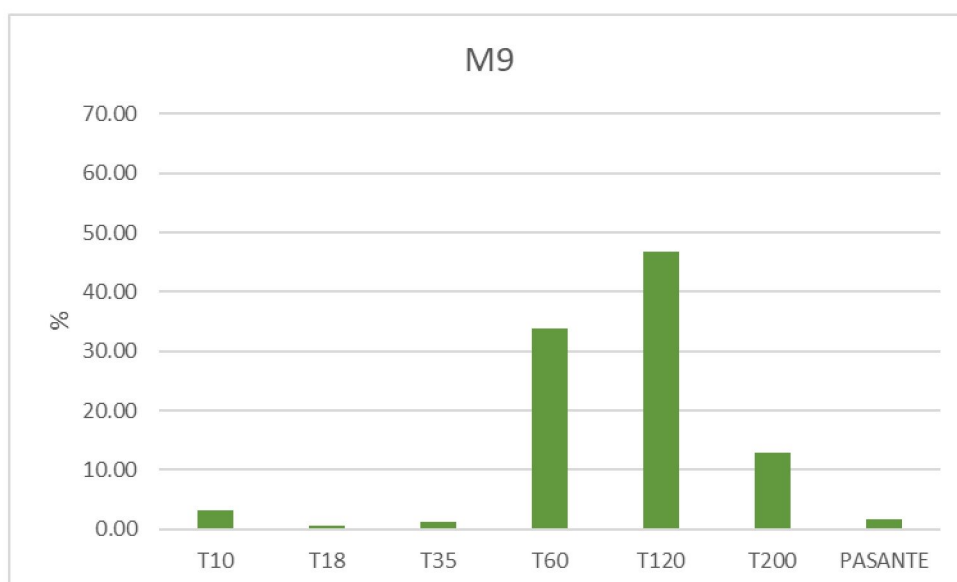


Figura IV.7 Porcentaje retenido en los tamices utilizados para el fraccionamiento granulométrico.

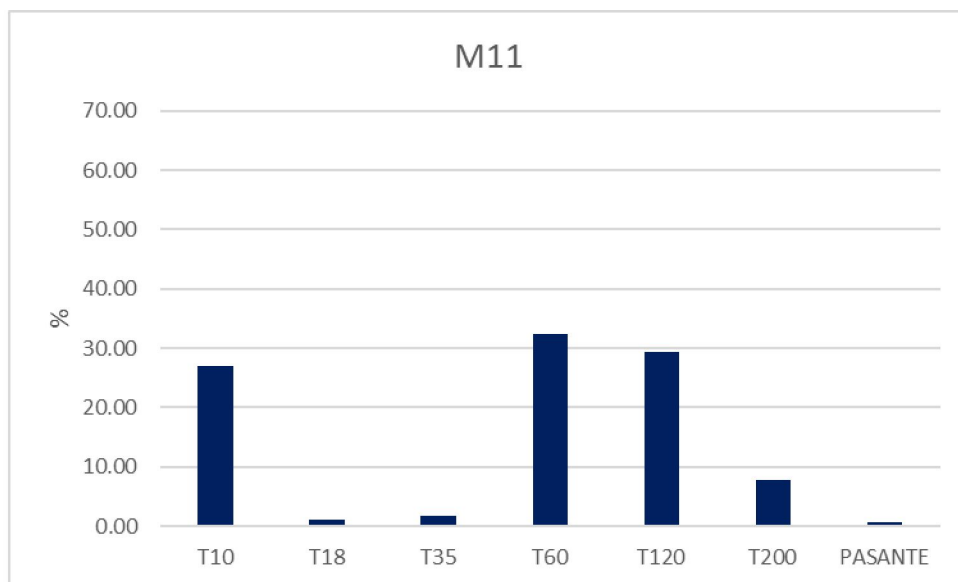


Figura IV.8. Porcentaje retenido en los tamices utilizados para el fraccionamiento granulométrico.

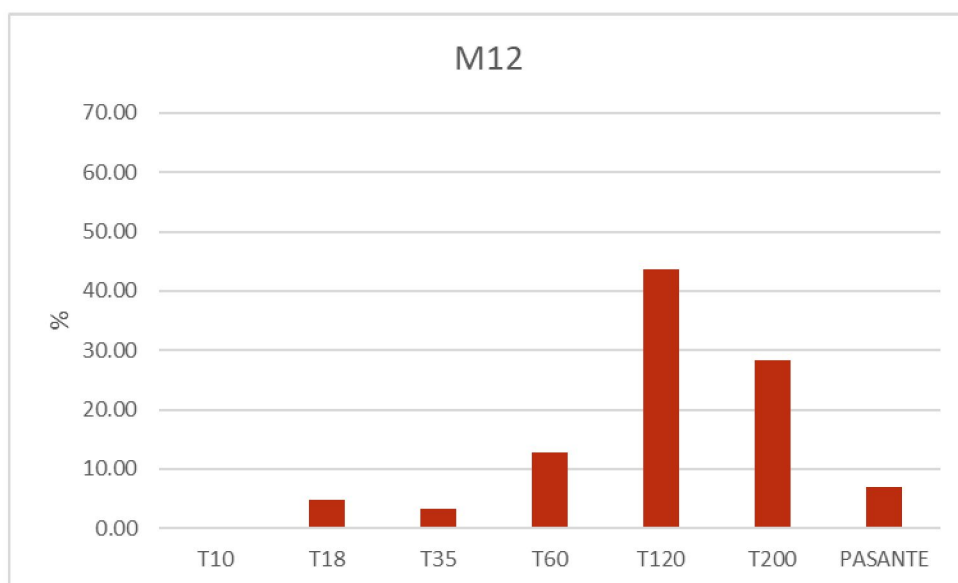


Figura IV.9. Porcentaje retenido en los tamices utilizados para el fraccionamiento granulométrico.

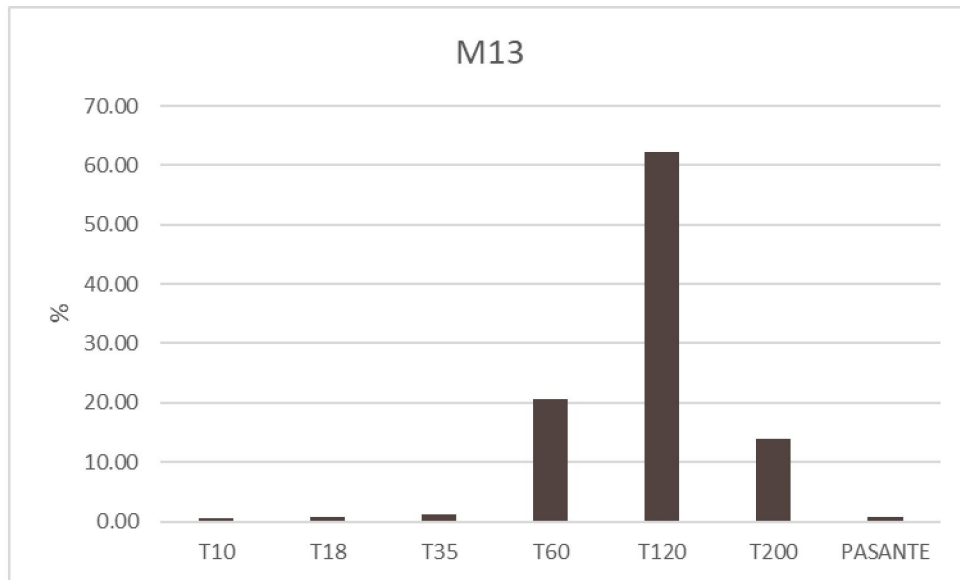


Figura IV.10. Porcentaje retenido en los tamices utilizados para el fraccionamiento granulométrico.

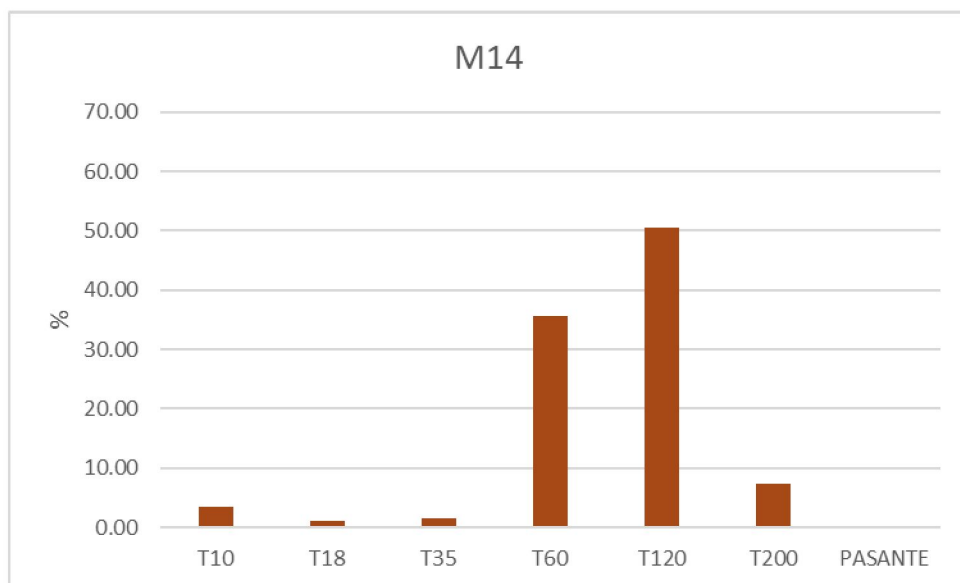


Figura IV.11. Porcentaje retenido en los tamices utilizados para el fraccionamiento granulométrico.

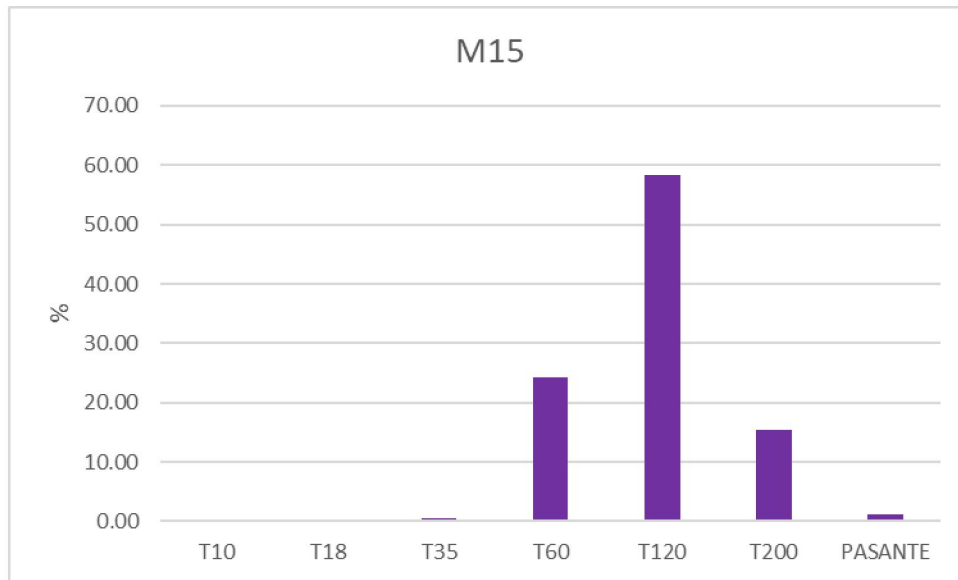


Figura IV.12. Porcentaje retenido en los tamices utilizados para el fraccionamiento granulométrico.

Con los resultados obtenidos de las muestras de las distintas unidades, podemos inferir (dado que se trata de un muestreo puntual) el carácter granulométrico de las distintas formaciones geológicas presentes en el sustrato de la cuenca hidrológica (Fig. IV.13 A), la fracción gravosa es la preponderante en la muestra obtenida en los Rodados Patagónicos (M1), siendo responsable del 50% del total de la muestra recolectada. La muestra de la Fm. Santa Cruz (M4) presenta su moda sobre el tamiz #60, mientras que la muestra de la Fm. Chenque (M5) exhibe su frecuencia modal sobre las arenas medias finas retenidas en el tamiz #120, presentando una tendencia similar a la observada en los sedimentos de fondo. En tanto, la proporción de material limo-arcilloso es del 15% para la muestra de la Fm. Chenque, difiriendo de la proporción hallada en los sedimentos (Fig. IV.13 B), con valores que oscilan alrededor del 5% del total de las muestras estudiadas.

De los tamices utilizados también se obtienen los datos sobre la fracción acumulada tanto en las formaciones geológicas como en los sedimentos de fondo y en la muestra soterrada del nivel holoceno. El diagrama de frecuencias acumuladas denota tendencias generales semejantes para las distintas muestras, con tres o cuatro quiebres principales en las curvas obtenidas (Fig. IV.14).

La muestra 15 (Arroyo La Mata, eje vial carretero Comodoro Rivadavia - Rada Tilly) es la muestra que presenta mayor cantidad de quiebres dentro de las muestras de sedimentos, con un predominio de la arena entre los tamices #60 y #120.

A su vez, la muestra 5 obtenida de la Fm. Chenque, es la de menor quiebre de pendiente, presentando una tendencia cuasi lineal a lo largo de su discriminación granulométrica. La muestra 1 recolectada de los Rodados Patagónicos presenta gran porcentaje retenido en el tamiz 10 y un quiebre relativamente suave en sus tendencias (Fig. IV.14 A).

La muestra 4 extraída de la Fm. Santa Cruz, es la que presenta el mayor quiebre de pendiente entre todas las muestras, la cual se da entre los tamices #35 y #60.

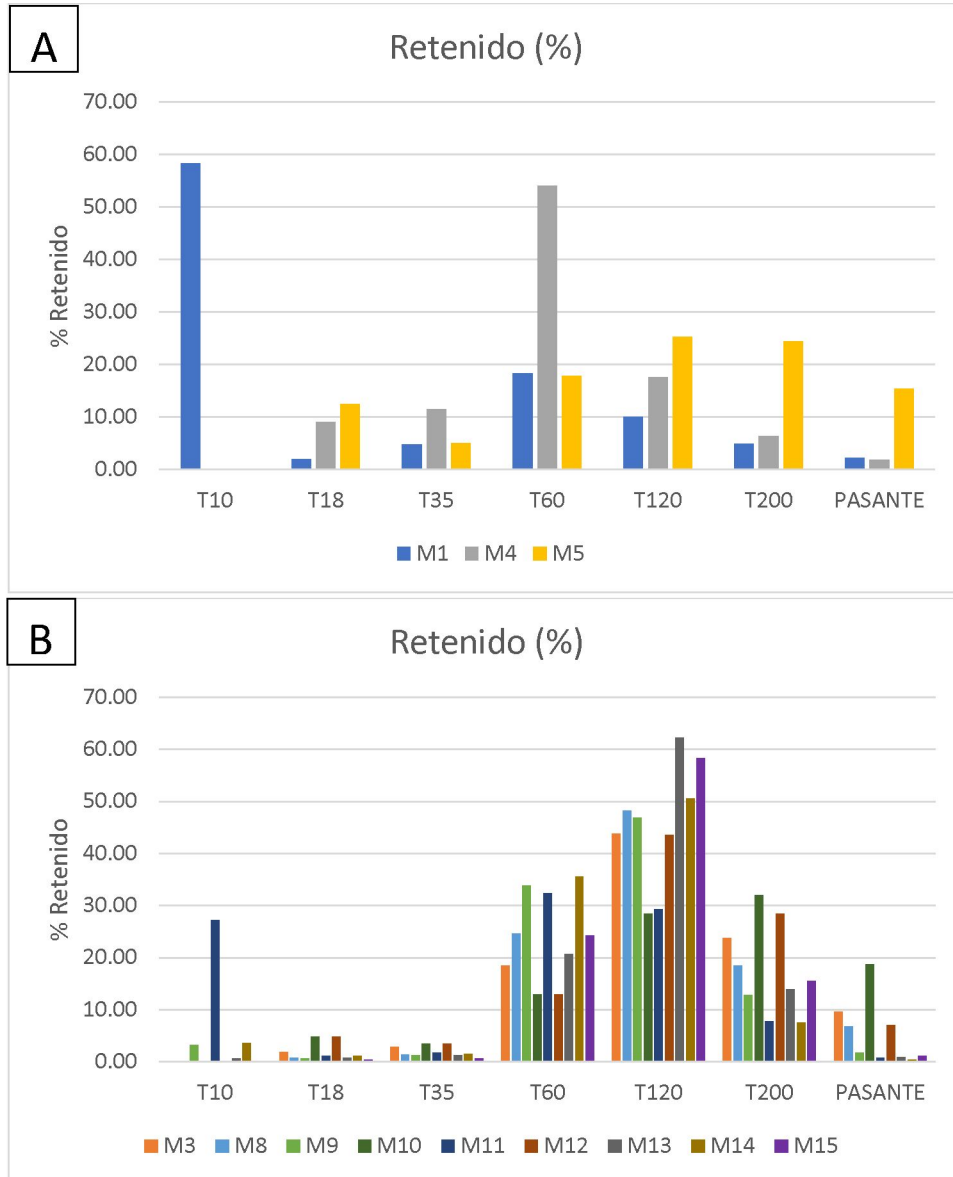


Figura IV.13. Fracción retenida en las muestras obtenidas a partir de las unidades geológicas aflorantes en la cuenca hidrológica (A) y en los sedimentos (B).

La frecuencia acumulada en los sedimentos de fondo (Fig. IV. 14 B) una selección predominante sobre las arenas de granulometría media, con la mayor pendiente dada para la fracción acumulada entre los tamices #60 y #120. La muestra 11 exhibe una diferenciación en cuanto a la fracción acumulada sobre la fracción gravosa, siendo está de más del 20% del total de la muestra. En líneas generales son arenas bien seleccionadas, con baja proporción acumulada de gravas y material limo-arcilloso.

La muestra soterrada “Pre-industrial” (muestra 10) asume una tendencia semejante a los sedimentos de fondo actuales, pero con pendientes más suavizadas producto de una mejor gradación del material sedimentario (Fig. IV.14 C).

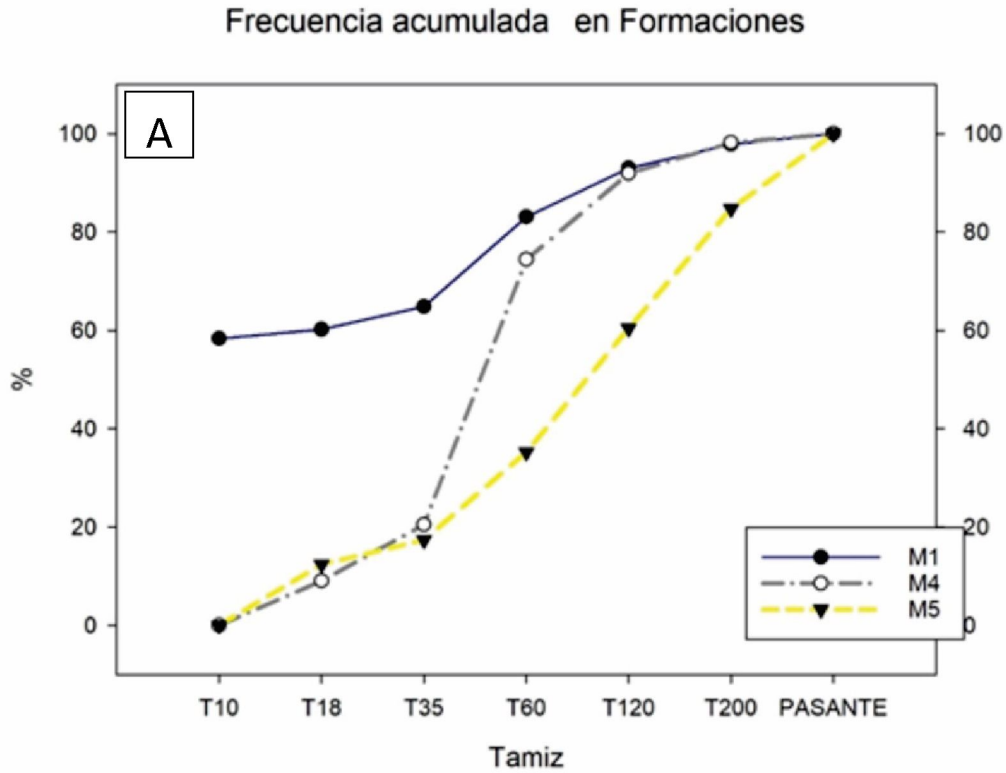


Figura IV.14 A. Porcentaje de fracción acumulada sobre los tamices para las muestras tomadas en las unidades geológicas presentes en el sustrato de la cuenca.

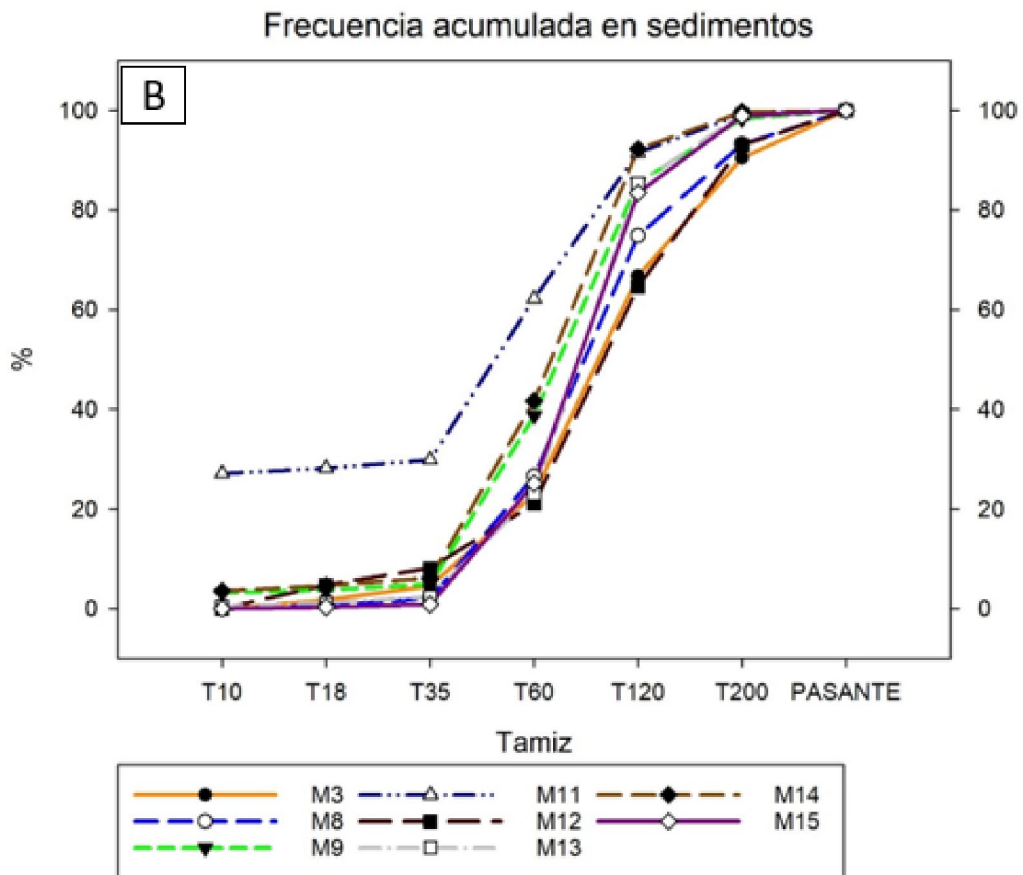


Figura IV.14 B. Porcentaje de fracción acumulada sobre los tamices. para los Sedimentos de fondo.

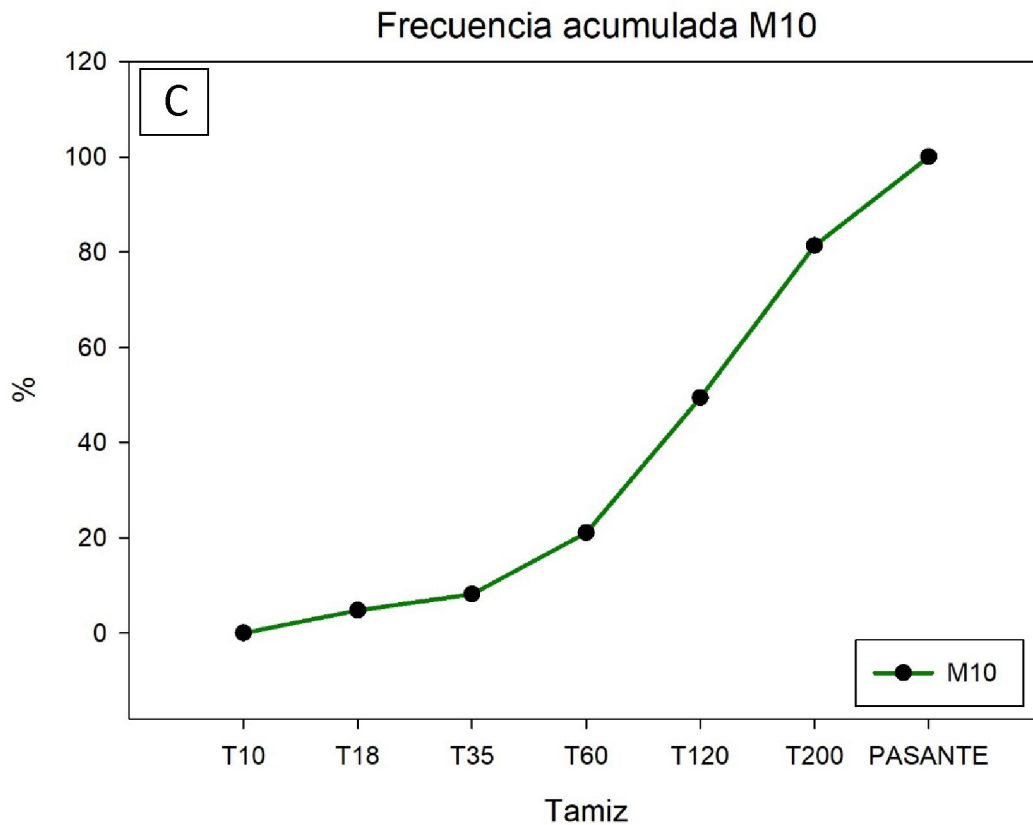


Figura IV.14 C. Porcentaje de fracción acumulada sobre los tamices para el Sedimento soterrado.

## IV.II. Observación a Lupa

Un primer examen de la composición mineralógica, así como del estado de preservación natural de los sedimentos de fondo fue mediante el uso de la lupa binocular. La utilización de este instrumento óptico permitió evaluar, al menos a grandes rasgos de manera preliminar, si los sedimentos de fondo de los cursos fluviales presentaban materiales asociados al aporte antropogénico, tales como: plásticos, metales, material de construcción o fragmentos de mampostería, salvo estos últimos en pequeñas cantidades, los sedimentos no mostraron aportes sustantivos de un área periurbana a urbana.

La exploración a la lupa binocular (Fig. IV.15) permitió establecer la presencia de cuarzos subredondeados a redondeados, feldespatos de hábito prismático (algunos con rasgos de alteración a caolinita), micas y fragmentos bioclásticos (restos de conchillas).

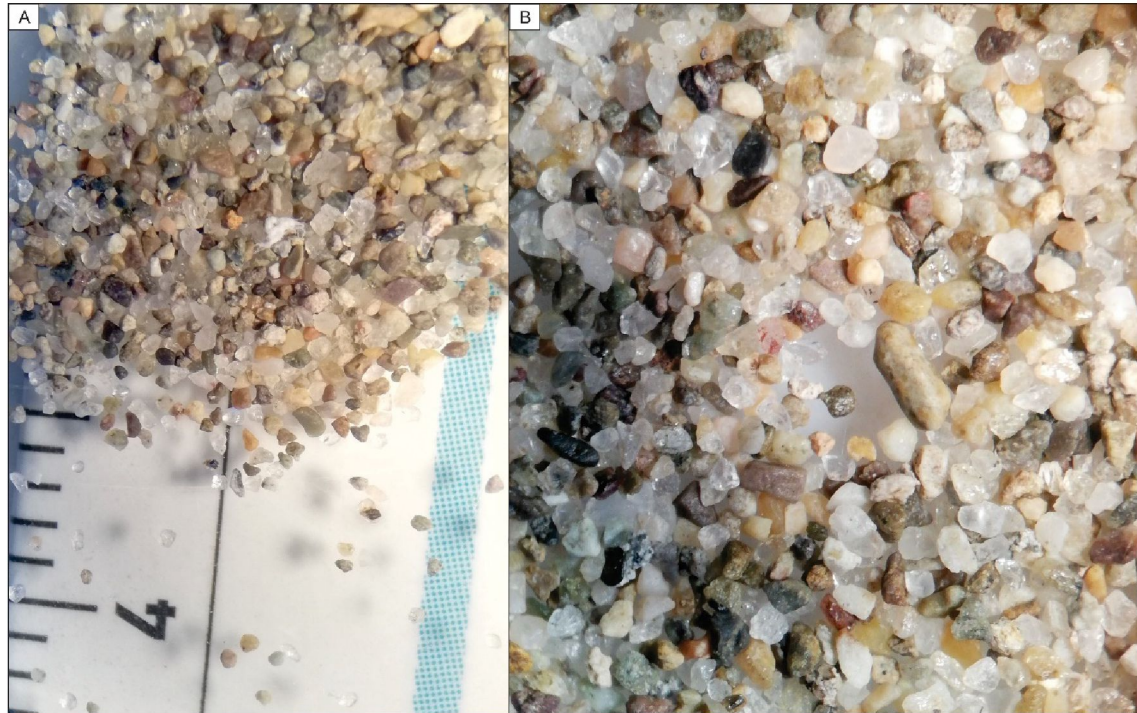


Figura IV.15. Mineralogía total sobre muestras del T60 en sedimentos A) M8T60 B) M9T60.

Se destacan igualmente la presencia de agregados arcillosos (Fig. IV.16) de aspecto terroso, y que exhiben en ocasiones una pequeña patina superficial carbonática (reactiva frente al HCl). Se identifican en mayor cantidad sobre las muestras 10 y 11. Estos agregados son fragmentos de arcillas que generan pseudotextura y que, como consecuencia de la misma, quedan retenidos en tamices de mayor abertura cuando son separados granulométricamente.

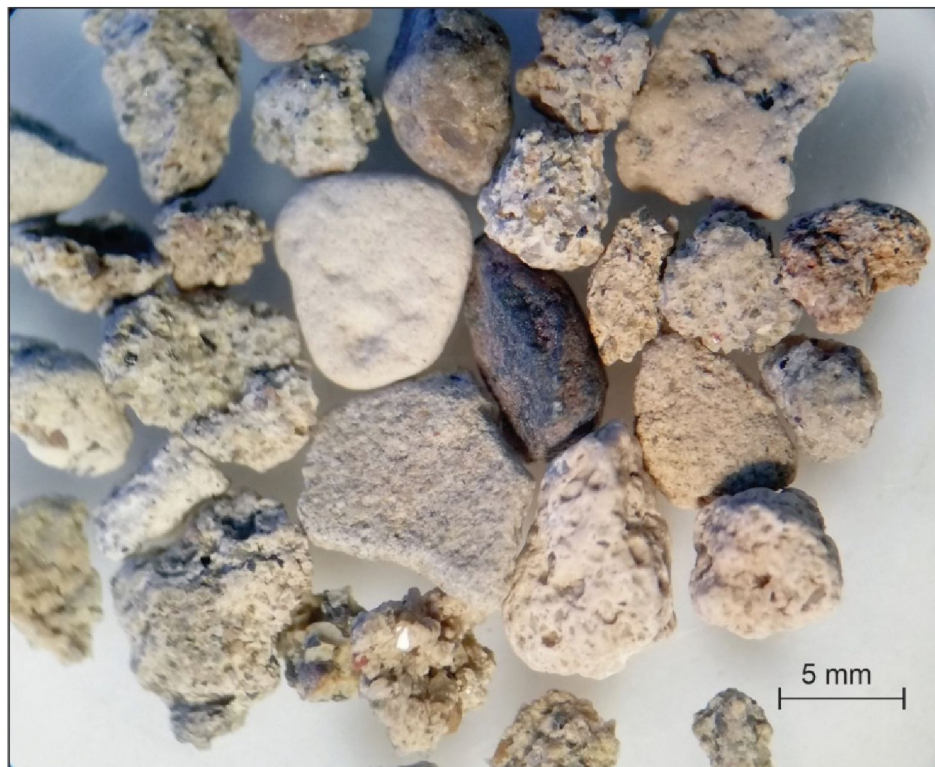


Figura IV.16. Agregados arcillosos sobre muestra 11 tamiz #35.



Se identificaron minerales opacos subredondeados (Fig. IV.17), que en ocasiones presentan brillo metálico. Este rasgo propulsó efectuar la separación magnética de estos sedimentos dada la frecuencia de estos minerales y su posible rol como portadores de elementos metálicos. Además, se identificó la presencia de líticos de diversas tonalidades, entre los que se distinguen líticos volcánicos con textura porfírica, afaníticos, con cristales de cuarzo y feldespatos y con textura afanítica.

La discriminación magnética dio como resultado muestras visiblemente diferentes a la lupa en cuanto a la composición mineralógica predominante. Para la muestra diamagnética (Fig. IV.18) se observan granos de cuarzos, feldespatos y plagioclasas, mientras que sobre las muestras magnéticas predominan los granos opacos mencionados anteriormente. En cuanto a la diferenciación entre submuestras del tamiz #60 a partir de la modificación de los parámetros del equipo, se observa que con una menor intensidad aplicada (Submuestras 1, Fig. IV.19) la discriminación de minerales opacos como granos monominerales es mayor, mientras que al aumentar la intensidad del campo magnético (submuestras 2) se distinguen la presencia de líticos volcánicos y/o sedimentarios con pequeñas inclusiones de minerales máficos.

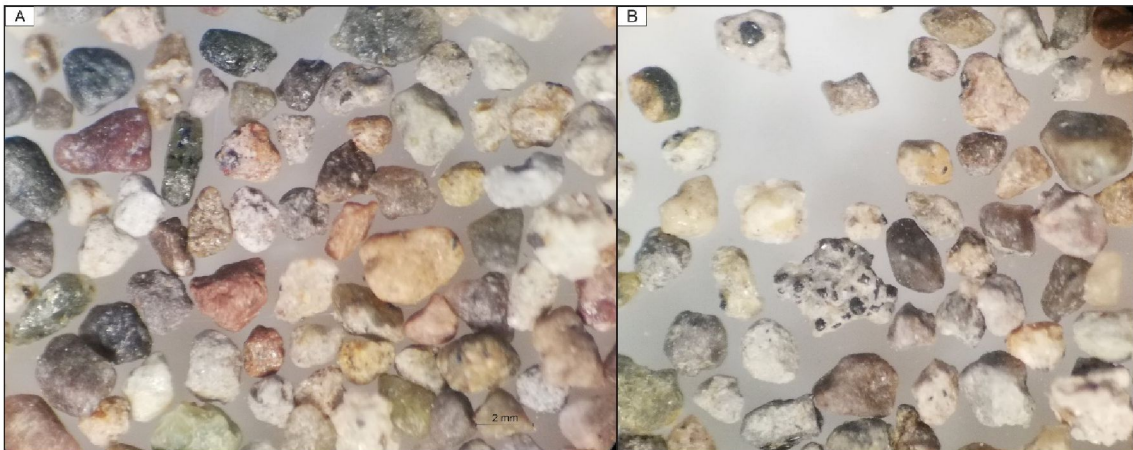


Figura IV.17. Tamiz #60 Submuestra 2 magnética. A) Muestra 3 B) Muestra 8 con presencia de líticos sedimentarios con inclusiones de minerales opacos, algunos presentan brillo metálico.



Figura IV.18: Muestra 11 tamiz #60 Submuestra 2 fracción diamagnética

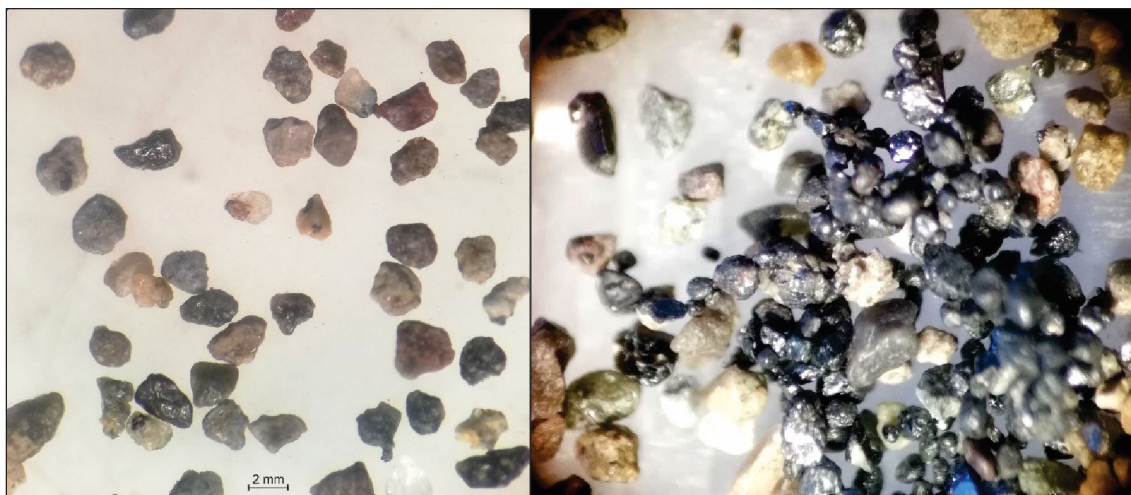


Figura IV.19: Fracción magnética muestra 3 Submuestra 1

De lo obtenido en la fracción residual producto de la digestión ácida parcial se observa un claro predominio de cuarzo y feldespatos (Fig. IV.20). De forma subordinada, aparecen algunos granos de opacos y líticos donde la digestión no fue del todo efectiva. No se identificaron restos de agregados arcillosos, ni minerales carbonáticos, ni óxidos, ni minerales con brillo metálico (presumibles sulfuros).

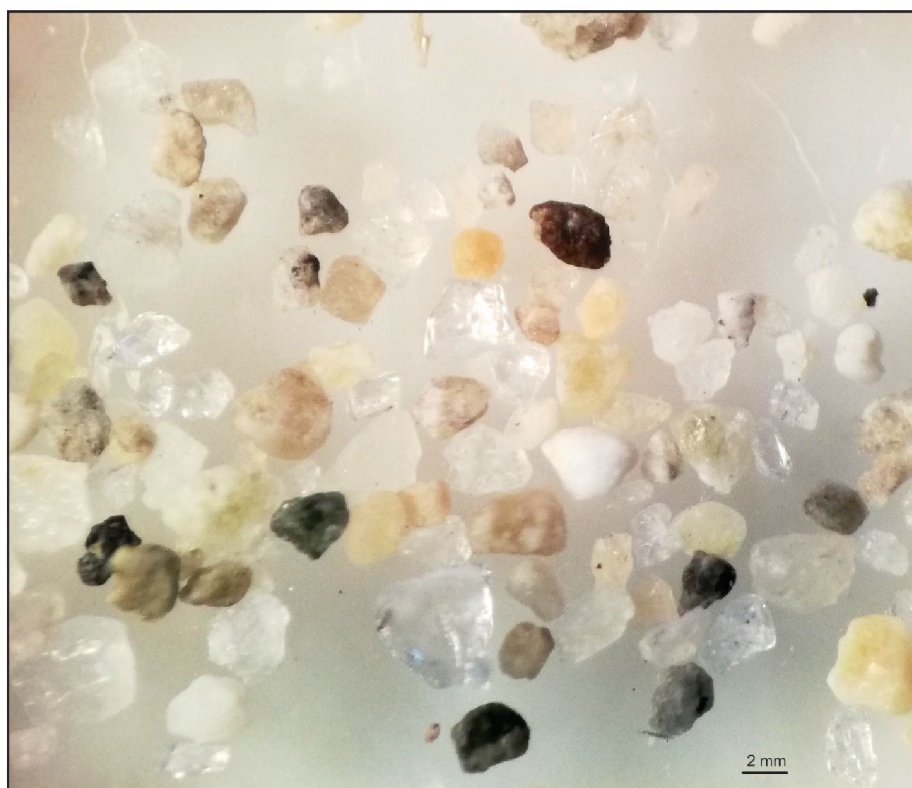


Figura IV.20: Fracción residual post digestión ácida de la muestra 8.

Las muestras salinas obtenidas en los arroyos Del Tordillo (S1) y El Trébol (S2), colindantes a las muestras obtenidas en estos arroyos (M8 y M9 respectivamente) sobre el tramo medio de la cuenca, son similares a lupa binocular, de aspecto terroso blanquecino intercalado con sedimentos de desborde (Fig. IV.21).



Figura V.21: Fracción salina de la muestra del Arroyo Del Tordillo (S1).

### IV.III. Secciones Delgadas

Las muestras analizadas de la fracción media-fina de las arenas (Tamiz #60) presentan componentes principales en común (Fig. IV.22):

Cuarzo (Qz, SiO<sub>2</sub>): En la muestra se observan granos de cuarzo, incoloro a nicoles paralelos (Np), de hábito granular, con forma subredondeada a angulosa. Se presenta en proporciones muy variables y en sus variedades de cuarzo monocristalino (Qm) y cuarzo policristalino (Qp, Fi. IV.23). El Qp presenta extinción del tipo ondulosa con bordes suturados.

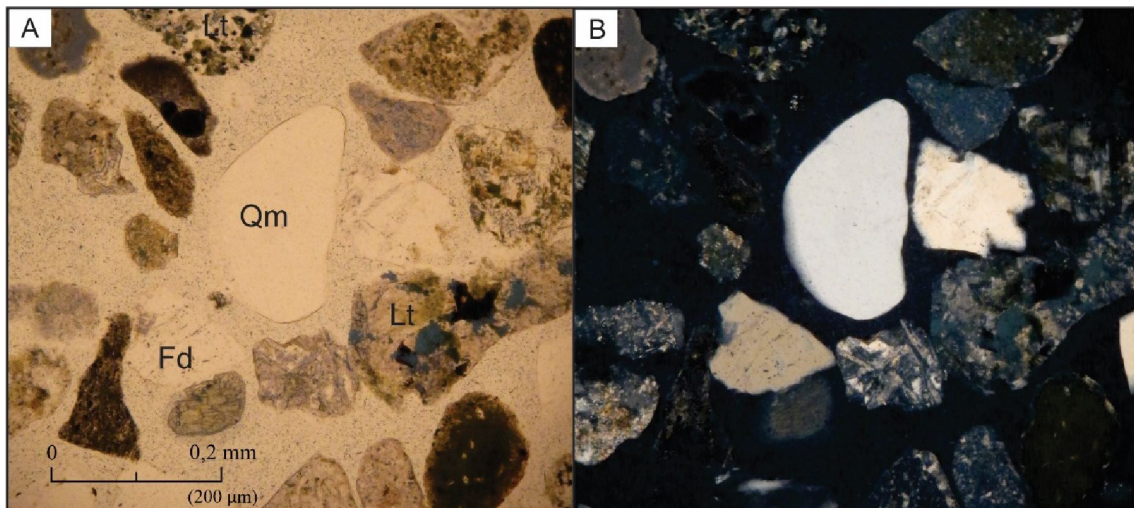


Figura IV.22: Presencia de cuarzo monocristalino (Qm) de forma subredondeada sobre muestra 15 tamiz #60. Aumento 20x. A) Np B) Nx. Fd= Feldespato potásico.



De forma ocasional se reconocen texturas del tipo grafica (Fig. IV.24) asociadas a cuarzo con parches de feldspatos.

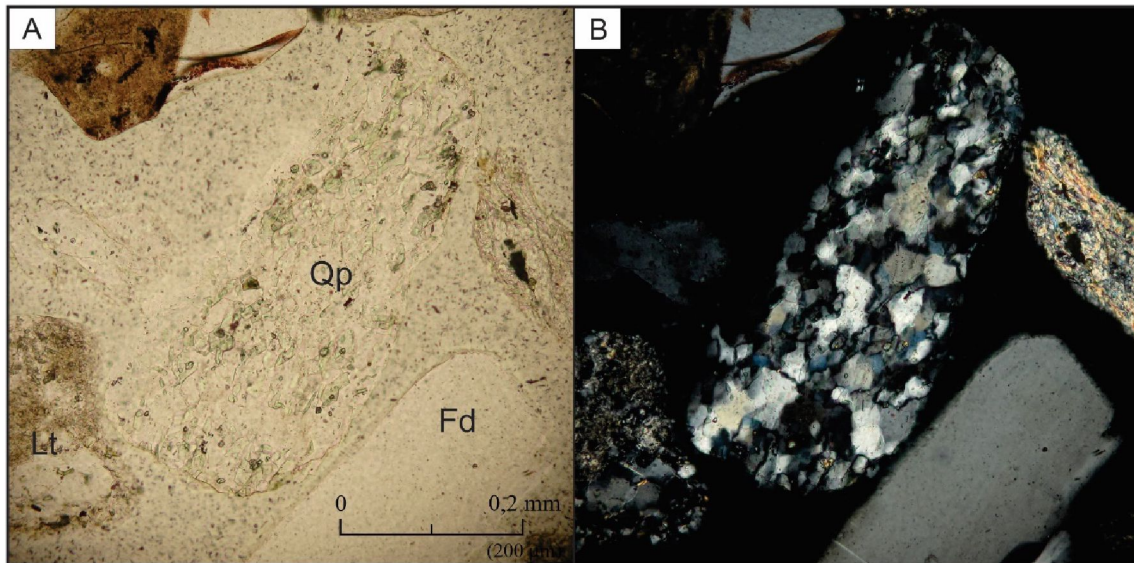


Figura IV.23: Muestra 8 tamiz #60 presencia de Cuarzo policristalino (Qp) acompañado de Feldspatos y líticos. 20X. A) Np B) Nx. Fd= Feldespato potásico.

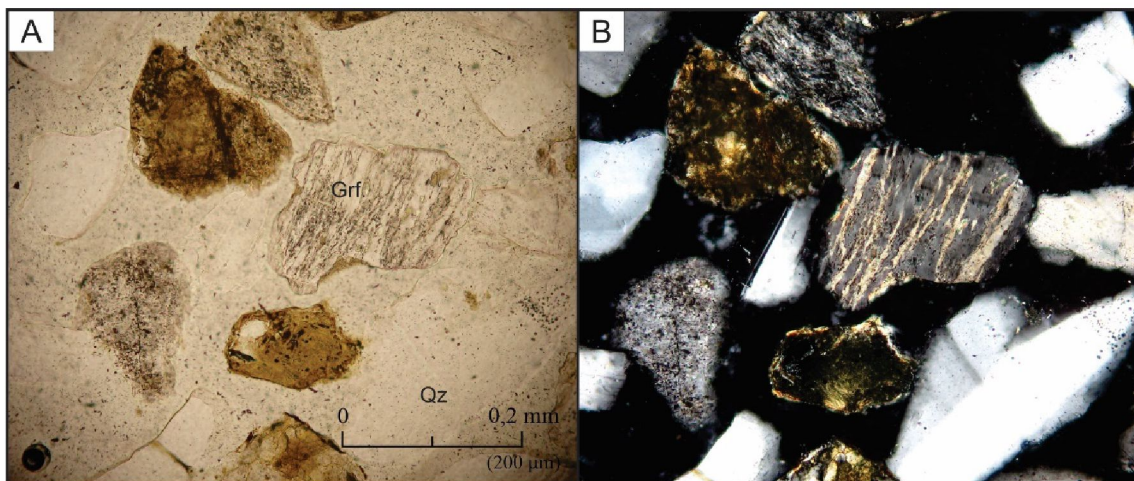


Figura IV.24: Textura grafica (Grf) conformada por "parches" de feldspatos sobre cuarzo, muestra 14 tamiz #60. Aumento 20X. A) Nx B) Np. Qz= Cuarzo

**Feldspatos (Fd):** Los feldspatos se encuentra en proporciones mayores al cuarzo, y en concentraciones superiores en el sector inferior de la cuenca. Dentro de los feldspatos se diferencian dos variedades, los potásicos y los calco-sódicos, siendo más abundantes estos últimos.

El feldespato potásico (K, Na, Ca, Ba, NH<sub>4</sub>) (Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub> se presenta con bordes redondeados o formando parte de líticos volcánicos (Fig. IV.25). De coloración incolora (a Np), exhibe abundantes rasgos de alteración del tipo sericitica y/o caolinitica. Posee en su mayoría, maclas del tipo Carlsbad.

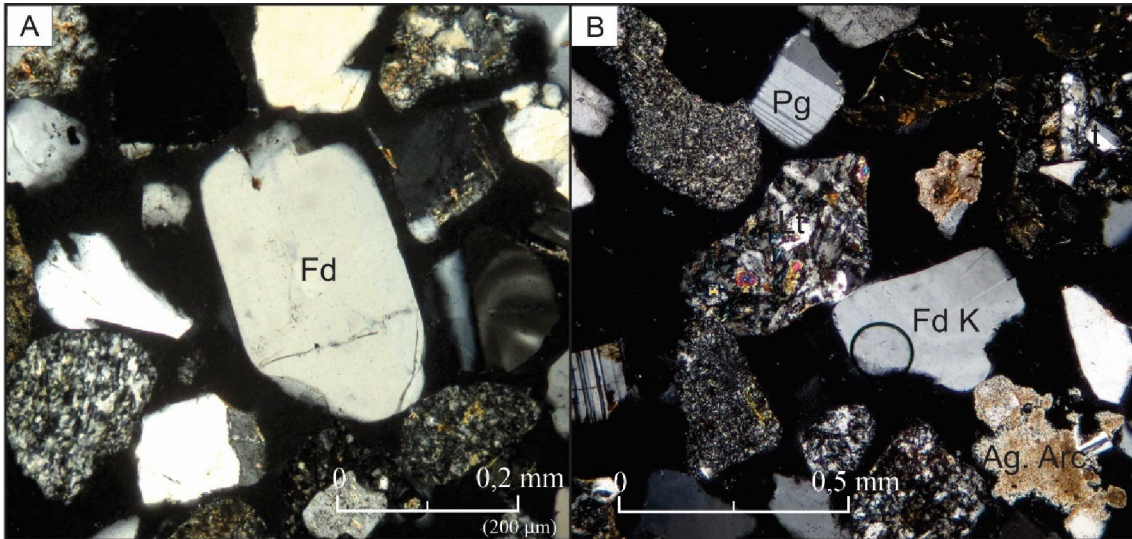


Figura IV.25: Presencia de feldspatos potásicos (Fd) sobre la muestra M15. A) Nx Aumento 20x B) Nx Aumento 10x además con presencia de plagioclasas, líticos y agregados arcillosos. Pg= Plagioclasas.

Los feldspatos calco-sódicos denominadas Plagioclasas (Pg.)  $(Na, Ca)(Si, Al)_3O_8$  Se encuentran como granos tabulares, subhedrales, con maclas del tipo polisintética (ley de albita). En ocasiones se encuentran fragmentos con zonación (Fig. IV.26).

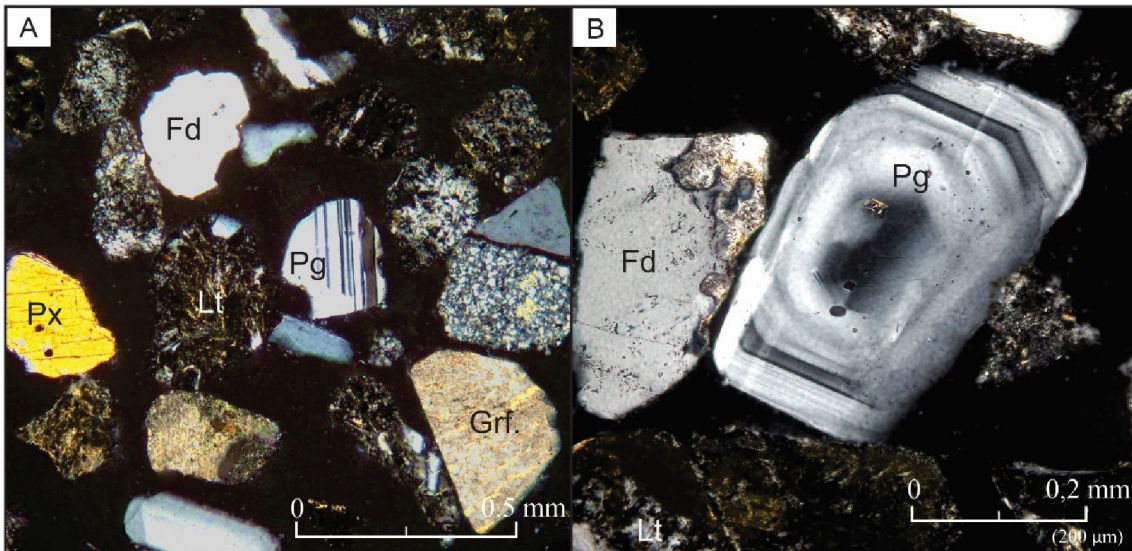


Figura IV.26: A) Plagioclasas a Nx con macla del tipo polisintética sobre la M3. Aumento 10x B) Zonación con presencia de algunas inclusiones sobre plagioclasas a Nx. Aumento 20x. Fd= Feldspato Potásico; Pg= Plagioclasas; Px= Piroxeno; Grf= Textura tipo grafica.

Piroxenos (Px,  $(Ca, Mg, Fe, Mn, Na, Li)(Al, Mg, Fe, Mn, Cr, Sc, Ti)(Si, Al)_2O_6$ ): Se encuentran piroxenos incoloros (a Np) de augita (Aug) (Fig. IV.27), de relieve alto, habito tabular, con ángulos de extinción altos (mayores A  $26^\circ$ ). También se encuentran granos de aegirina (Ae) de coloración verdosa, con pleocroísmo y de forma redondeados.

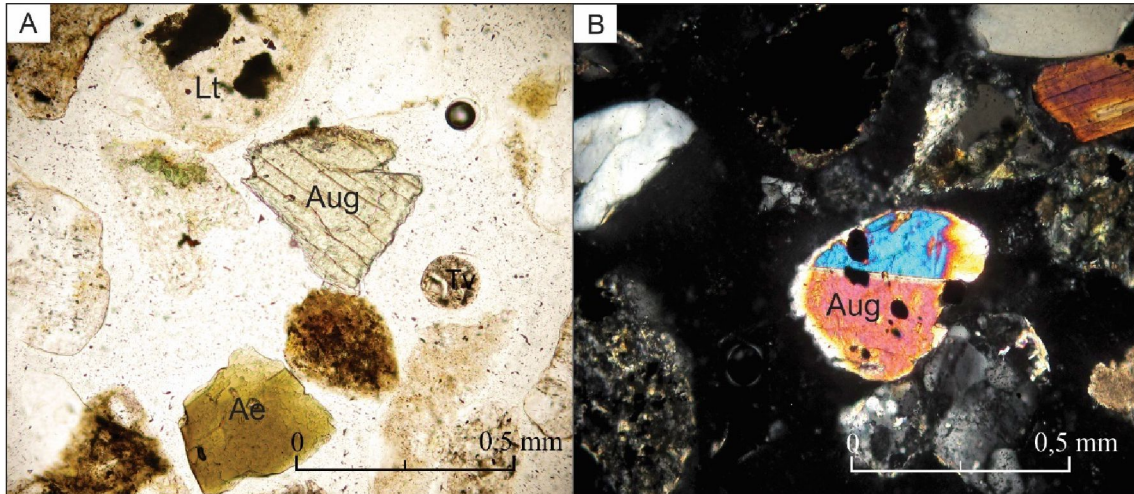


Figura IV.27: A) Piroxenos Augita (Aug) y Aegirina (Ae) en la muestra 3 a Np. 10x. B) Augita maclada y con minerales opacos vista a Nx. 10x. Lt= Lítico.

Anfiboles (Anf.  $(X_2X_5)(Si,Al,Ti)_8O_{22}$ ): De coloración verdosa, con fuerte pleocroísmo y hábito fibroso (Fig. IV.28). Se encuentra incluido mayormente a líticos volcánicos o como granos pequeños en forma subordinada. Ángulo de extinción menor a  $26^\circ$ .

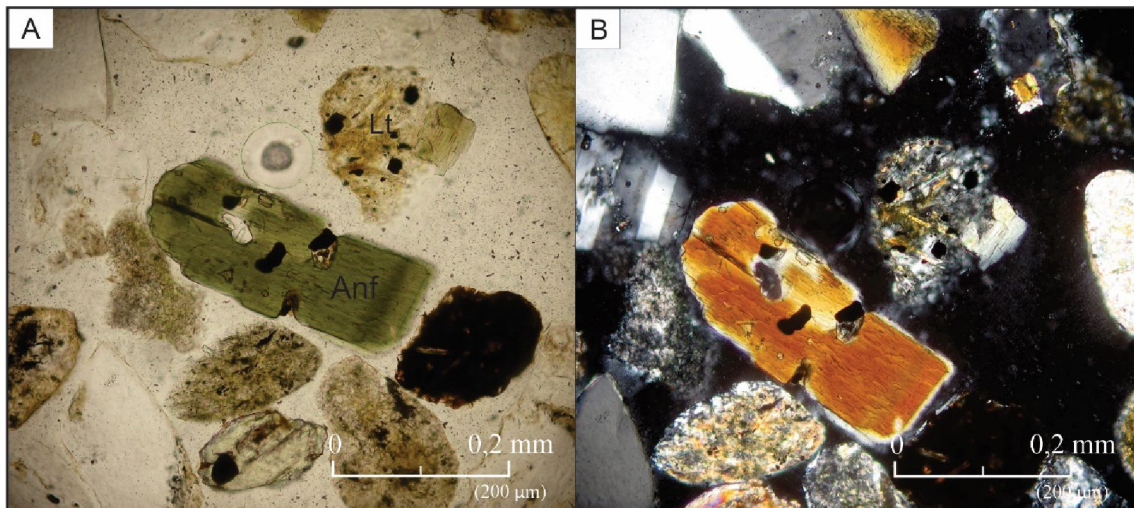


Figura IV.28: Anfiboles (Anf) mayoritariamente presentes en muestras del sector medio-superior de la cuenca. A) Np B)Nx. Aumento 20x. También se observan en la figura líticos volcánicos con opacos, algunos oxidados.

Opacos (Opq): Se presentan como granos minerales isótropos muy abundantes en algunas muestras. En ocasiones presenta hábitos cúbicos o prismáticos (Fig. IV.29 A). Comúnmente se encuentran presentes como integrantes de clastos líticos o litoclastos (Fig. IV.29 B). En este grupo de minerales no es posible determinar la especie mineralógica a través de la microscopía por luz transmitida, ya que para su estudio se necesitaría recurrir al análisis petrográfico a partir de luz reflejada.

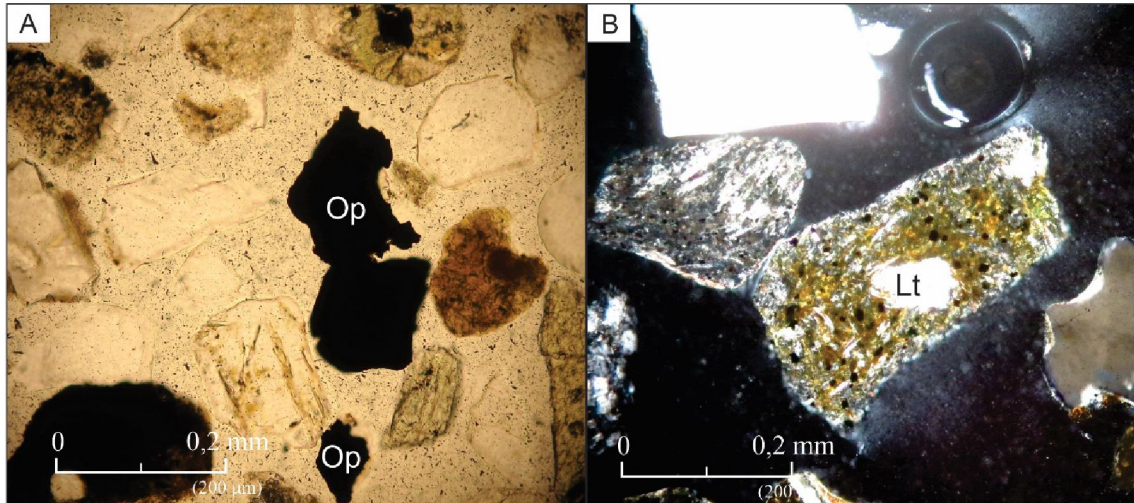


Figura IV.29. A) Grano de opaco visto a Np sobre M13. 20x B) Litoclasto volcánico a Nx con fuerte presencia de opacos. 20x. Op= Opaco; Lt= Lítico.

**Líticos (Lt):** Se encontraron litoclastos gruesos y muy gruesos subredondeados, en general fuertemente alterados. Los líticos son de composición variable, siendo predominantes aquellos del tipo volcánico.

Los líticos volcánicos (Lv, Fig. IV.30) se reconocen por englobar cristales euhedrales a subhedrales inmersos en una pasta. En general los cristales son de plagioclasa o cuarzo, aunque se reconocen fragmentos de piroxenos incluidos dentro de estos líticos. También se reconocen minerales opacos. La pasta es vítrea, isótropa. Se reconocen texturas del tipo pilotáxica y microlítica. Estos tipos de fragmentos se corresponden a lavas de composición intermedia.

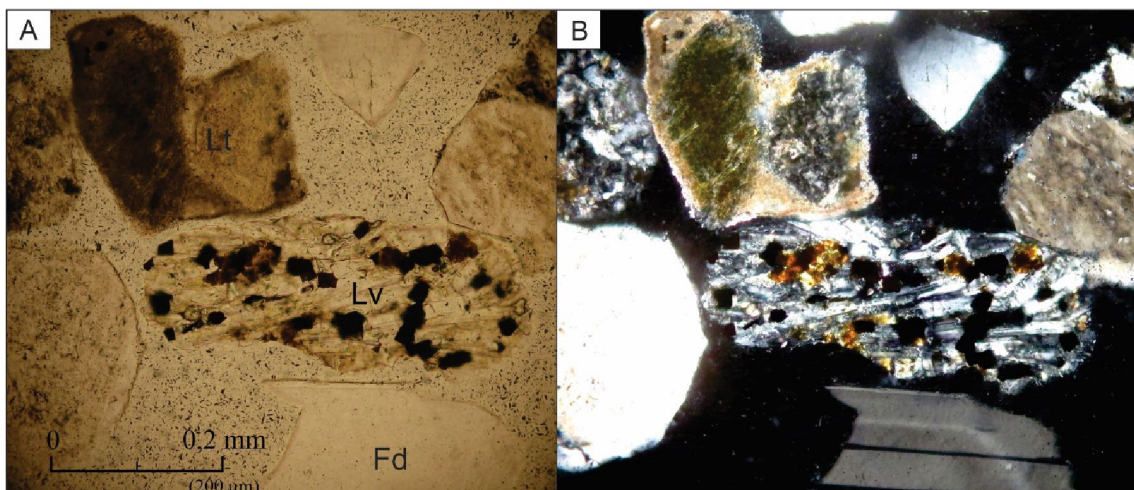


Figura IV.30. Fragmentos líticos visto a Nx, de origen volcánico conformado por plagioclasas y minerales opacos. 20x. Lt= Lítico; Lv= Lítico volcánico.

Se reconocen en menor proporción líticos felsíticos (Lt Fs) conformado por cristales de cuarzo y/o feldspatos englobados en un fragmento mayor de feldspato potásico (Fig. IV.31). Se asocian a lavas de composición ácida. Están presentes trizas vítreas (Tv) de hábito cuspidal.

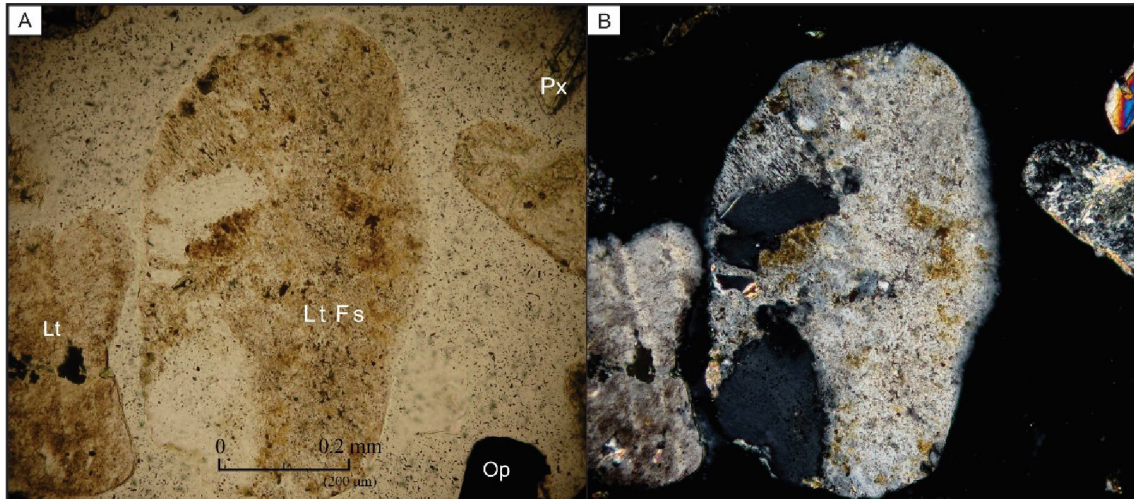


Figura IV.31. Granos líticos felsíticos (Lt fs) conformado por grandes fenocristales de feldespatos, con alteración del tipo caolinitica. A) Np B) Nx. Lt= Lítico.

Los líticos sedimentarios (Ls) están compuestos en su mayoría por clastos de areniscas englobando granos de cuarzo. También se observan clastos de pelitas de un tamaño mayor al promedio de los fragmentos formando agregados arcillosos (Agr. Arc., Fig. IV.32).

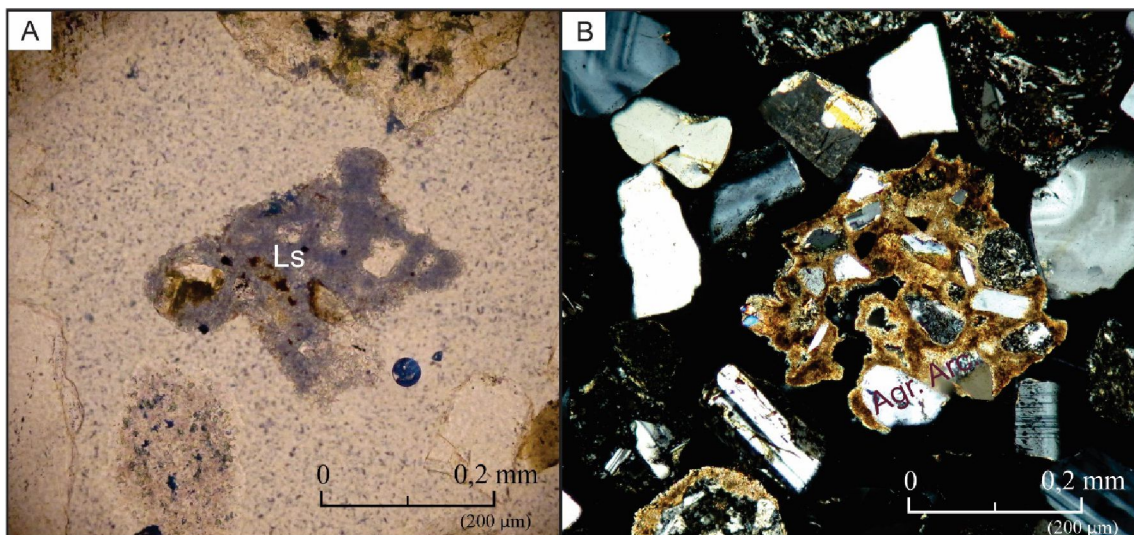


Figura IV.32. A) Fragmento de arcilla visto a Np. 20x. B) Agregado arcilloso a Nx englobando clastos de cuarzo y feldespato. 20x. Ls= Lítico Sedimentario; Agr. Arc= Agregado arcilloso.

En menor medida, como accesorios también se advierte la presencia de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (Cal.) con una alta birrefringencia micas del tipo biotita (Bt) de color pardo con fuerte pleocroísmo y extinción recta, y epidoto (Ep.) de hábito granular con colores de interferencia altos (Fig. IV.33).

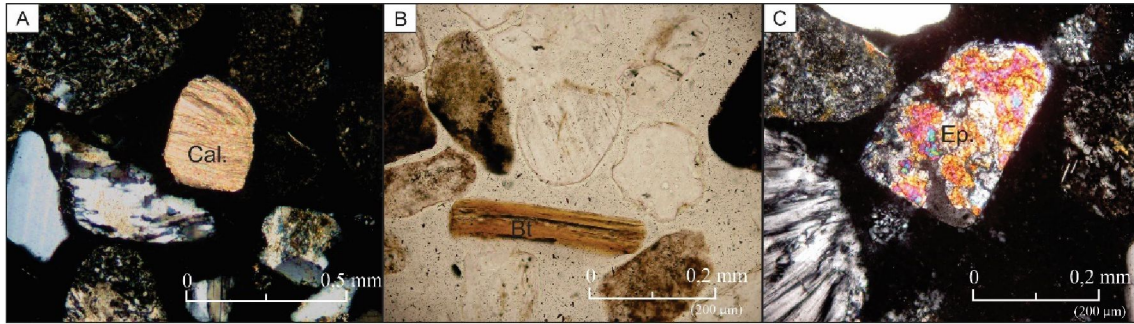


Figura IV.33. Presencia de minerales accesorios A) Calcita. (Cal) Nx. 10x B) Biotita (Bt) a Np. 20x. C) Epidota (Ep) a Nx. 20x.

Si bien la señal mineralógica obtenida en las distintas muestras es similar en cuanto a las especies mineralógicas halladas, se observa un cambio en la proporción de los mismos entre las muestras del tramo medio de la cuenca, con las muestras recolectadas en el sector inferior de la misma. No obstante, aunque no se hicieron análisis por conteo entre las muestras, se distingue como la muestra obtenida del tramo medio del arroyo Del Tordillo (M8) posee mayor proporción de piroxenos del tipo augita y aegirina, anfíboles, líticos volcánicos de composición básica a intermedia, y opacos (Fig. IV.34A y B). La muestra obtenida en el tramo colector del Arroyo La Mata sobre el camino Juan D. Perón (M15) presenta un mayor número de feldespatos, cuarzo y plagioclasas. Los líticos también están presentes en menor medida, e incluyen fragmentos de piroxenos y opacos dentro de los mismos (Figura IV.34A y B).

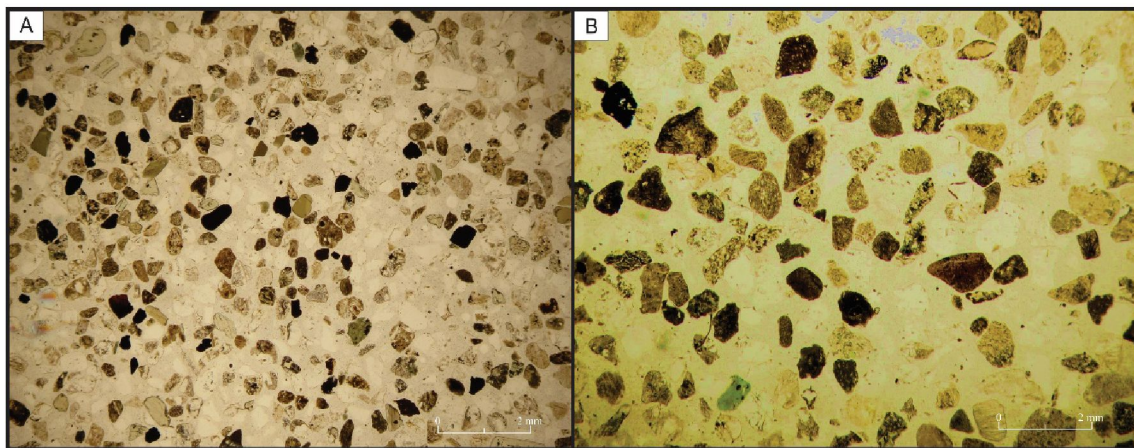


Figura IV.34A: Diferencias mineralógica a Np entre distintas muestras. A) M8 sobre arroyo Del Tordillo B) M15 sobre el camino Juan D. Perón. Aumento 2,5x.

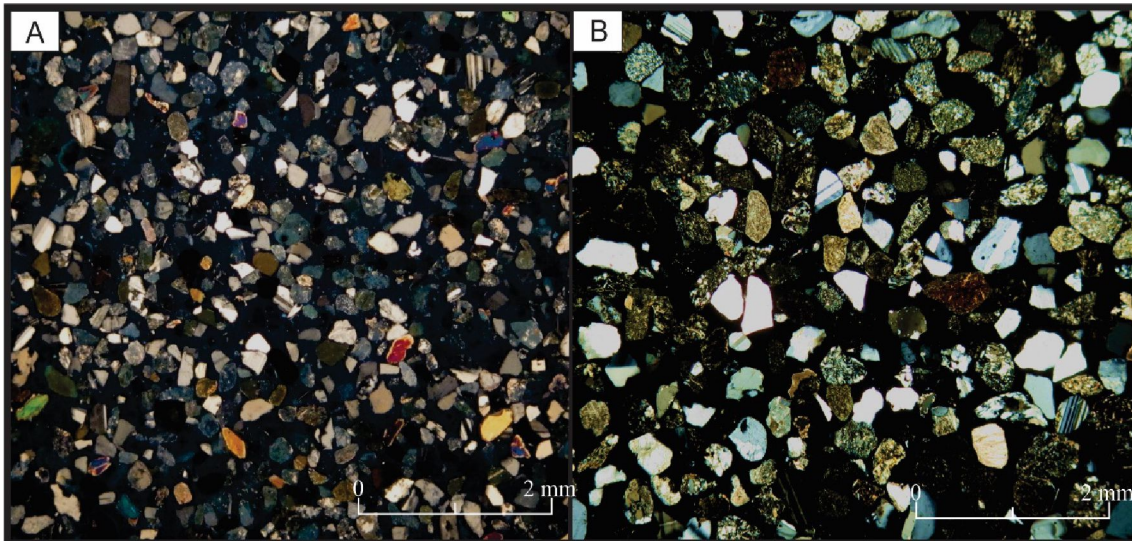


Figura IV.34B: Diferencias mineralógicas a Nx entre las distintas muestras. A) M8 sobre arroyo Del Tordillo B) M15 sobre el camino Juan D. Perón. Aumento 2,5x.

#### IV.IV. Separación Magnética

La separación magnética se efectuó usando diferentes intensidades magnéticas (Ver Cuad. III.2), con el objeto de separar aquellos minerales ferromagnéticos constituidos como granos monominerales, de líticos con componentes magnéticos que juegan un rol importante de acuerdo a lo observado en las secciones delgadas. Para esta sección se tuvieron en cuenta las representatividades de los análisis granulométricos realizados sobre los sedimentos de fondo, donde vemos que prevalecen las arenas medias y finas (tamices #60 y #120), pero sobre esta última hubo dificultades para efectuar la discriminación magnética al generar poca precisión de los valores producto de la relación entre el tamaño de grano con las fuerzas que interacciona. Por tanto, los datos que se presentan en el Cuad. IV.2. representan a la fracción magnética obtenida a partir de los sedimentos retenidos en el tamiz #60.

Los resultados de la discriminación magnética demuestran que, con el aumento de la intensidad del campo magnético, lo cual ocurre sobre la submuestra 2, se observa un incremento en la fracción magnética (ferro y paramagnética).

En primer término, presentaremos los datos obtenidos de las unidades que constituyen el sustrato de la cuenca hídrica.

Los porcentuales en la Fm. Santa Cruz (M4) y Fm. Chenque (M5) arrojan valores bajos del 9 al 10% del total de la muestra para el tamiz #60. En tanto, los Rodados Patagónicos (M1) presentan un aumento en el valor porcentual discriminado, siendo este cercano al 18%.

En cuanto a los sedimentos, la concentración en estos es dispersa con una leve tendencia al incremento de la porción magnética aguas abajo. Los resultados van de 10 a 30% para submuestras, y de 15 a 28% por muestra del tamiz #60.

La muestra holocénica “Pre-industrial” (M10) presenta valores por debajo de la media con respecto a los otros sedimentos.

Estos resultados son señalados en el mapa de la cuenca hidrológica estudiada (Fig. IV.35)



*Cuadro IV.2: Resultados de la separación magnética sobre el tamiz #60 de las muestras. Subm= Submuestra; Dia= Diamagnético; Mag= Magnético; M= Muestra.*

Muestra	Subm.	Diam (g)	Mag. (g)	Total (g)	Subm. Dia (%)	Subm. Mag. (%)	M. Mag (%)	M. Dia. (%)
Muestra 1	Subm. 1	90,8	18,16	108,96	83,33	16,67	17,45	82,55
	Subm. 2	87,48	19,52	107	81,76	18,24		
Muestra 3	Subm. 1	63,9	8,1	72	88,75	11,25	14,36	85,64
	Subm. 2	59	12,5	71,5	82,52	17,48		
Muestra 4	Subm. 1	89,6	9,2	98,8	90,69	9,31	9,97	90,03
	Subm. 2	87,3	10,4	97,7	89,36	10,64		
Muestra 5	Subm. 1	47,72	3,28	51	93,57	6,43	9,04	90,96
	Subm. 2	43,2	5,7	48,9	88,34	11,66		
Muestra 8	Subm. 1	60,8	8,6	69,4	87,61	12,39	18,91	81,09
	Subm. 2	51,1	17,5	68,6	74,49	25,51		
Muestra 9	Subm. 1	107,84	23	130,83	82,42	17,58	19,37	80,63
	Subm. 2	101,90	27,40	129,29	78,81	21,19		
Muestra 10	Subm. 1	86,60	7,10	93,70	92,42	7,58	8,69	91,31
	Subm. 2	83,58	9,10	92,68	90,18	9,82		
Muestra 11	Subm. 1	107,5	15,5	123	87,40	12,60	17,05	82,95
	Subm. 2	95,8	26,3	122,1	78,46	21,54		
Muestra 12	Subm. 1	115,3	20,8	136,1	84,72	15,28	16,29	83,71
	Subm. 2	111,4	23,3	134,7	82,70	17,30		
Muestra 13	Subm. 1	56,72	18,82	75,54	75,09	24,91	28,54	71,46
	Subm. 2	50,22	23,82	74,04	67,83	32,17		
Muestra 14	Subm. 1	97,8	24,5	122,30	79,97	20,03	21,37	78,63
	Subm. 2	92,4	27,2	119,60	77,26	22,74		
Muestra 15	Subm. 1	68,97	16,77	85,74	80,44	19,56	24,87	75,13
	Subm. 2	58,97	25,57	84,54	69,75	30,25		

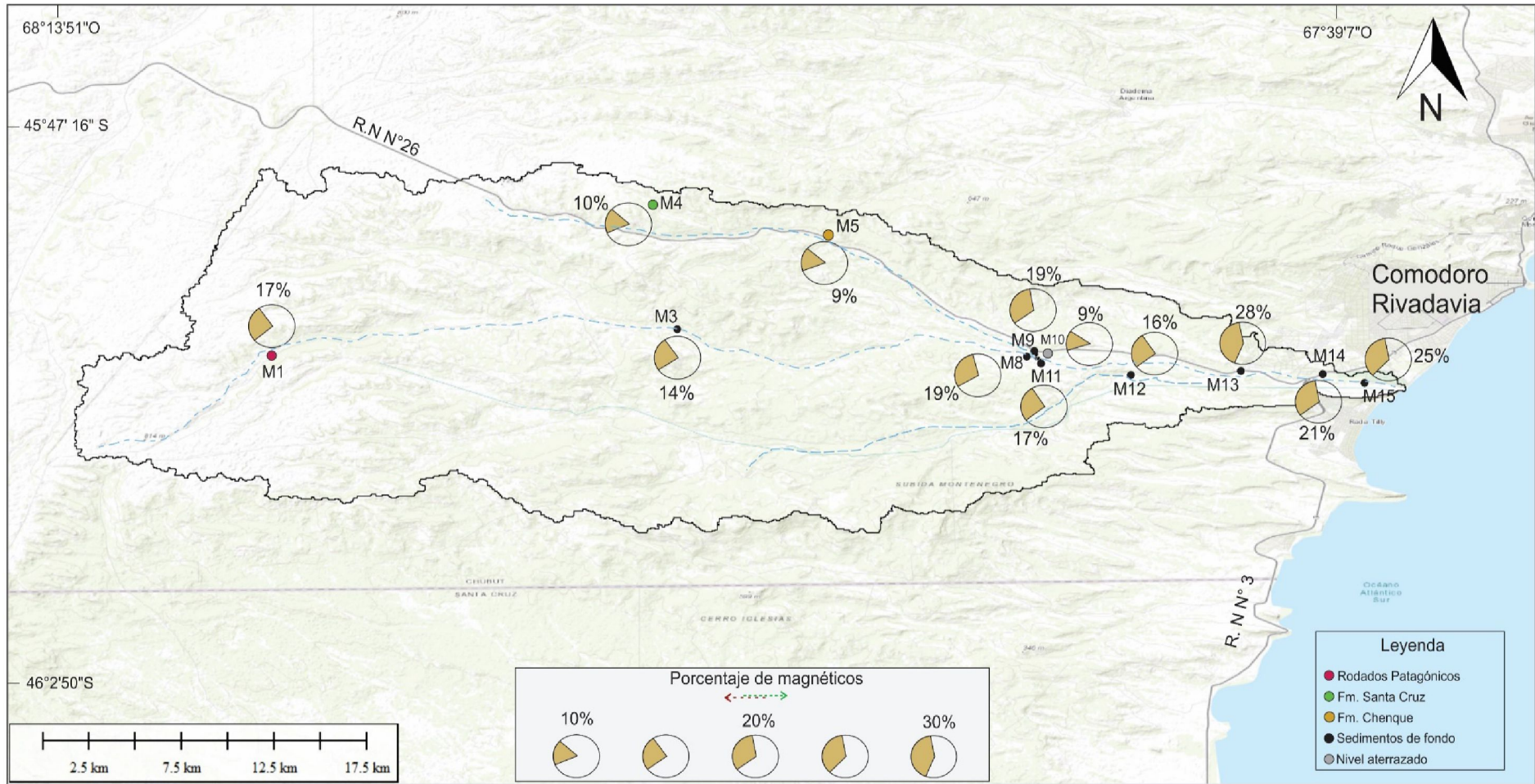


Figura IV.35: Fracción magnética obtenida para cada muestra



## IV.V. Resultados Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) ayudó a determinar la mineralogía presente en las unidades formacionales, los sedimentos de fondo y en los residuales obtenidos de los filtros de la digestión ácida parcial.

### IV.V. I. Unidades geológicas del sustrato de la cuenca hidrológica

La difracción de rayos x realizada sobre los Rodados Patagónicos (M1) en roca total (Fig. IV.36 A) da como resultados principalmente la presencia de cuarzo (picos de los espacios interplanares ( $d$ , 4,26 Å; 3,34 Å; 1,81 Å), feldespatos (4,04 Å; 3,7 Å; 3,67 Å) y plagioclasas (3,46 Å; 3,19 Å). Se observa además la presencia de calcita (3,8 Å; 3,04 Å), y piroxenos del tipo augita (2,99 Å; 1,62 Å) y aegirina (6,36 Å; 2,9 Å).

La fracción arcillosa (Fig. IV.36 B) es del grupo de las esmectitas  $((Na,Ca)(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O)$  evidenciado por el pico en  $6^\circ$  ( $d= 15 \text{ \AA}$ ) en la muestra orientada, que pasa a  $5,6^\circ$  ( $d=17 \text{ \AA}$ ) en la muestra glicolada, y alrededor de  $8,8^\circ$  ( $d= 9,8 \text{ \AA}$ ) para la muestra calcinada.

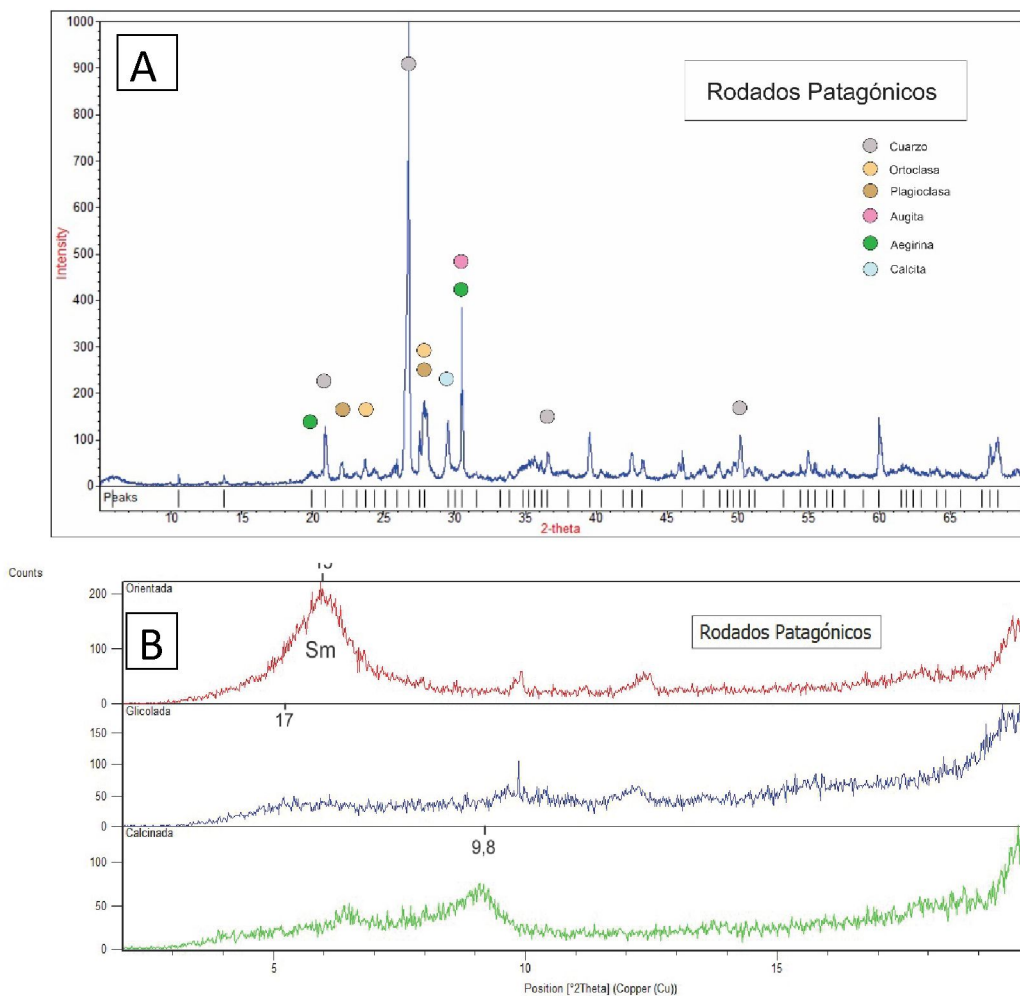


Figura IV.36: Difracción sobre los Rodados Patagónicos con sus valores “ $d$ ” de mayor intensidad. A) Muestra total B) Fracción arcillosa con los picos característicos. Sm= Esmectita.



La muestra total de la Fm. Santa Cruz (M4, Fig. IV.37 A) presenta como principales responsables de la señal mineralógica al cuarzo (4,27 Å; 3,35 Å; 2,46 Å), feldespato (3,7 Å; 3,67 Å) y plagioclasas (3,48 Å; 3,19 Å). En forma subordinada se encuentran valores “d” de alrededor de 3, probablemente piroxenos, pero con intensidades mucho menores a las observadas para los Rodados Patagónicos.

La fracción arcillosa (Fig. IV.37 B) se encuentra caracterizada por esmectitas y por la presencia de zeolitas (d= 8,9 Å en muestra orientada y glicolada) del grupo de la heulandita, posiblemente clinoptinolita ( $(Ca,K,Na)_6(Si_{30}Al_6)O_{72} \cdot 20H_2O$ ).

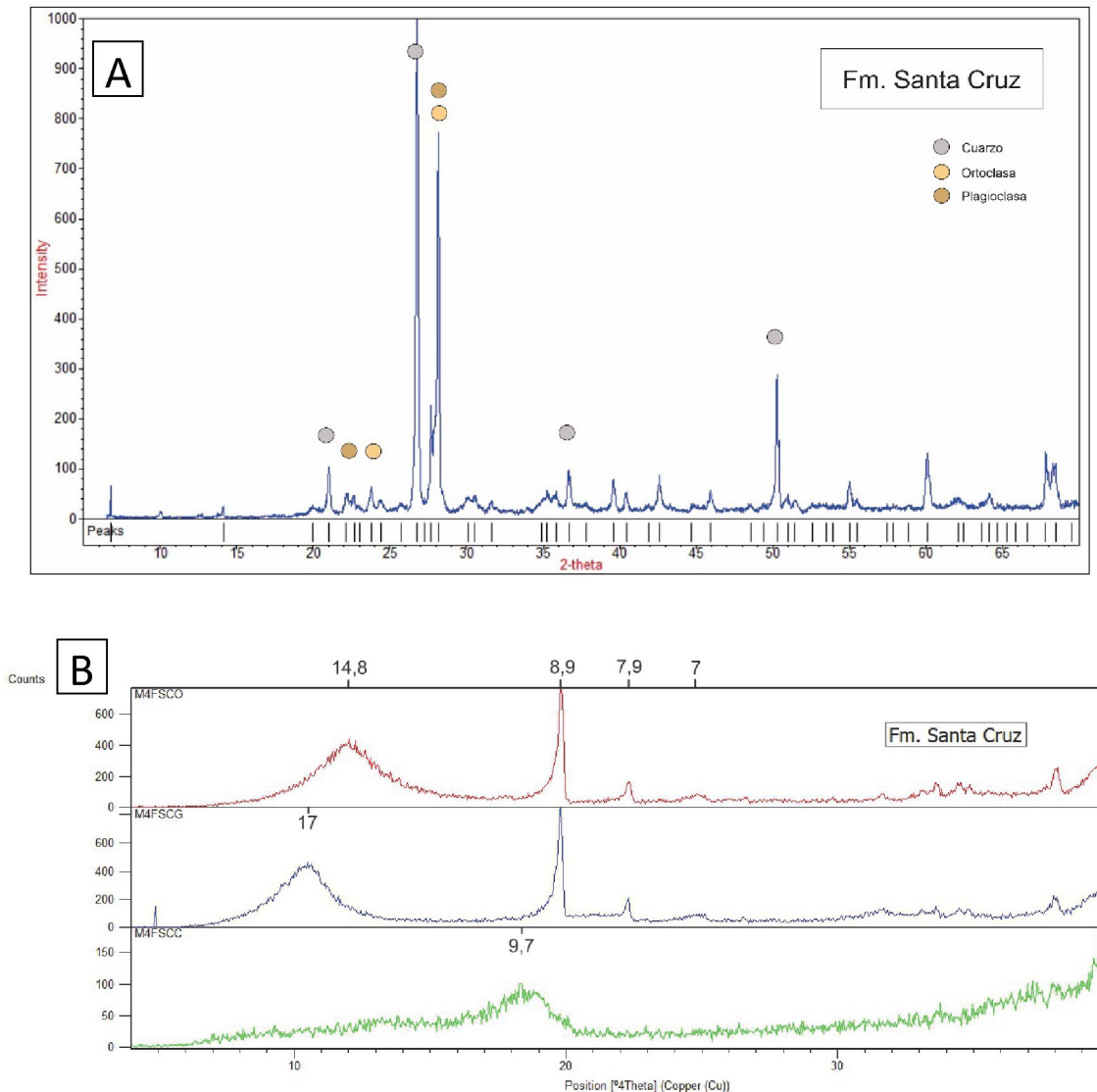


Figura IV.37. Difracción sobre la Formación Santa Cruz. A) Muestra total B) Fracción arcillosa.

El análisis realizado sobre la fracción total para la Fm. Chenque (Fig. IV.38 A) determinó igual que para las otras formaciones geológicas presentes en el sustrato de la cuenca hídrica, la presencia mayormente de cuarzo, feldespatos y plagioclasas sobre la fracción total, y observándose la presencia de heulandita en forma subordinada. A su vez, la fracción fina (Fig. IV.38 B) arrojó como resultados la presencia del grupo de las esmectitas.

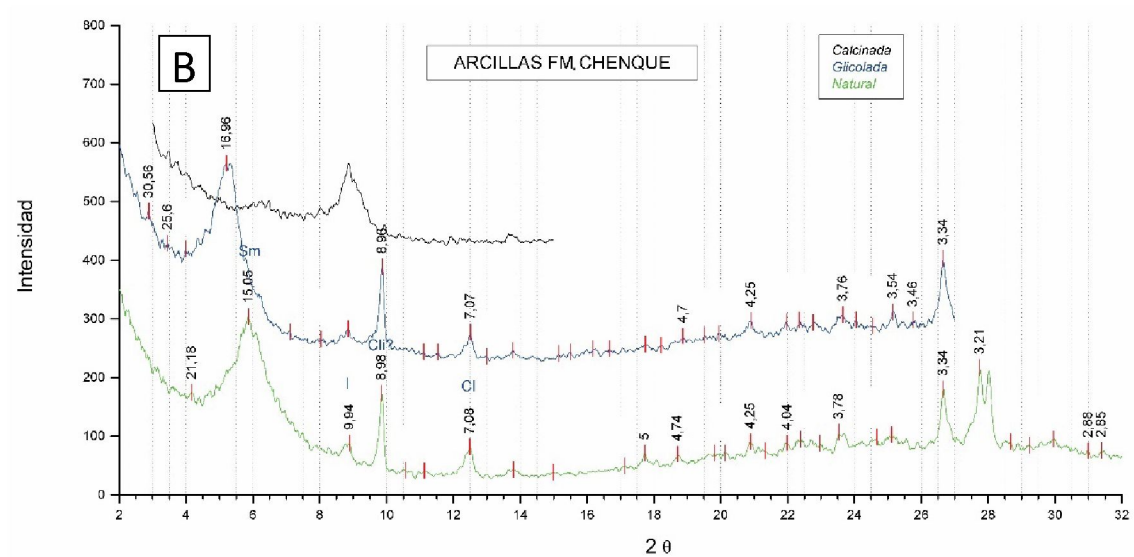
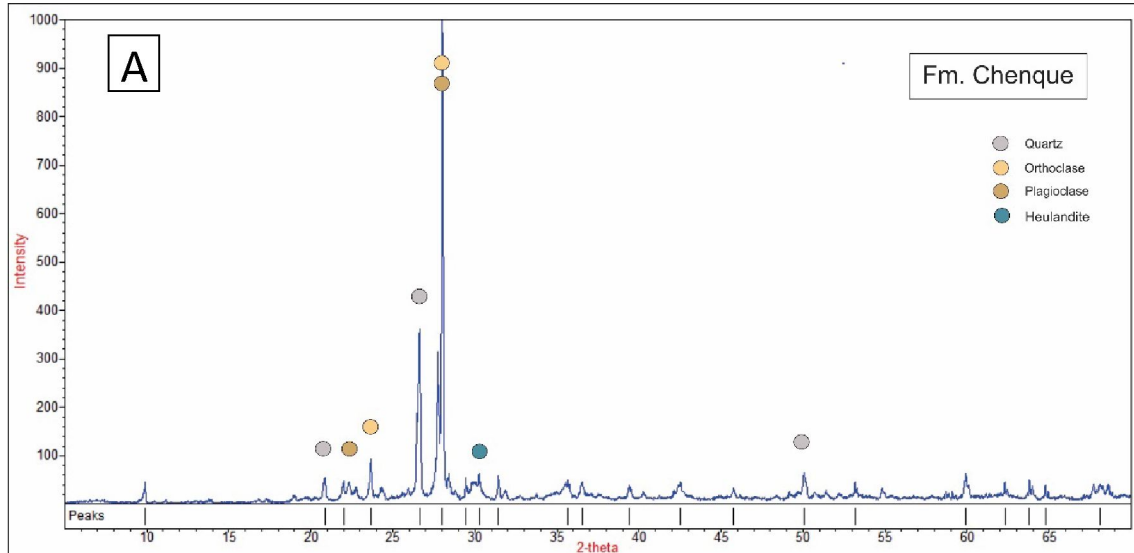


Figura IV.38. Difracción sobre la Fm. Chenque. A) Muestra total B) Fracción arcillosa.

#### IV.V. II. Difracción sobre sedimentos de fondo

El estudio de la mineralogía de los sedimentos de fondo arrojó diversos resultados en función de las fracciones analizadas.

Primeramente, abordaremos el estudio de las muestras totales (Fig. IV.39). La mineralogía predominante está dada por los minerales detríticos surgidos de los minerales formadores de las rocas sedimentarias del sustrato de la cuenca hídrica, fundamentalmente de aquellos resistentes como cuarzo y tectosilicatos (feldespatos).

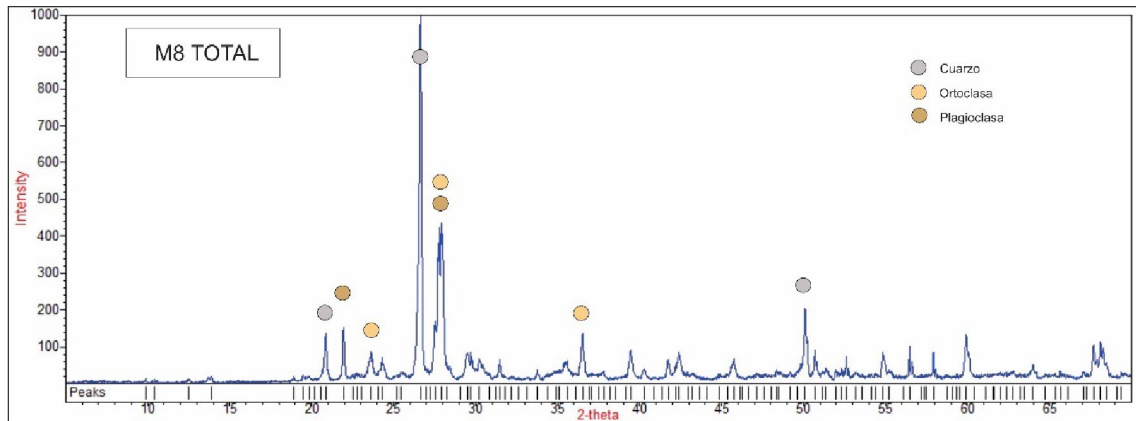


Figura IV.39. Interpretación de la mineralogía para muestra total M8.

Cuando se analiza las fracciones granulométricas que constituyen las modas detríticas de los sedimentos estudiados, generalmente representadas por los pasantes de los tamices (#60 y #120), el difractograma permite discernir una composición mineralógica más variada (Fig. IV.40). La menor participación de los minerales resistentes prevalentes de estas arenas en dichas fracciones granulométricas, genera un realce en el conteo de los picos “d” característicos de aquellos minerales que se encuentran en menor proporción de forma subordinada en las muestras totales, tales como piroxenos, anfíboles y sulfuros. En algunas muestras se reconocen minerales accesorios como calcita, zeolitas y epidota.

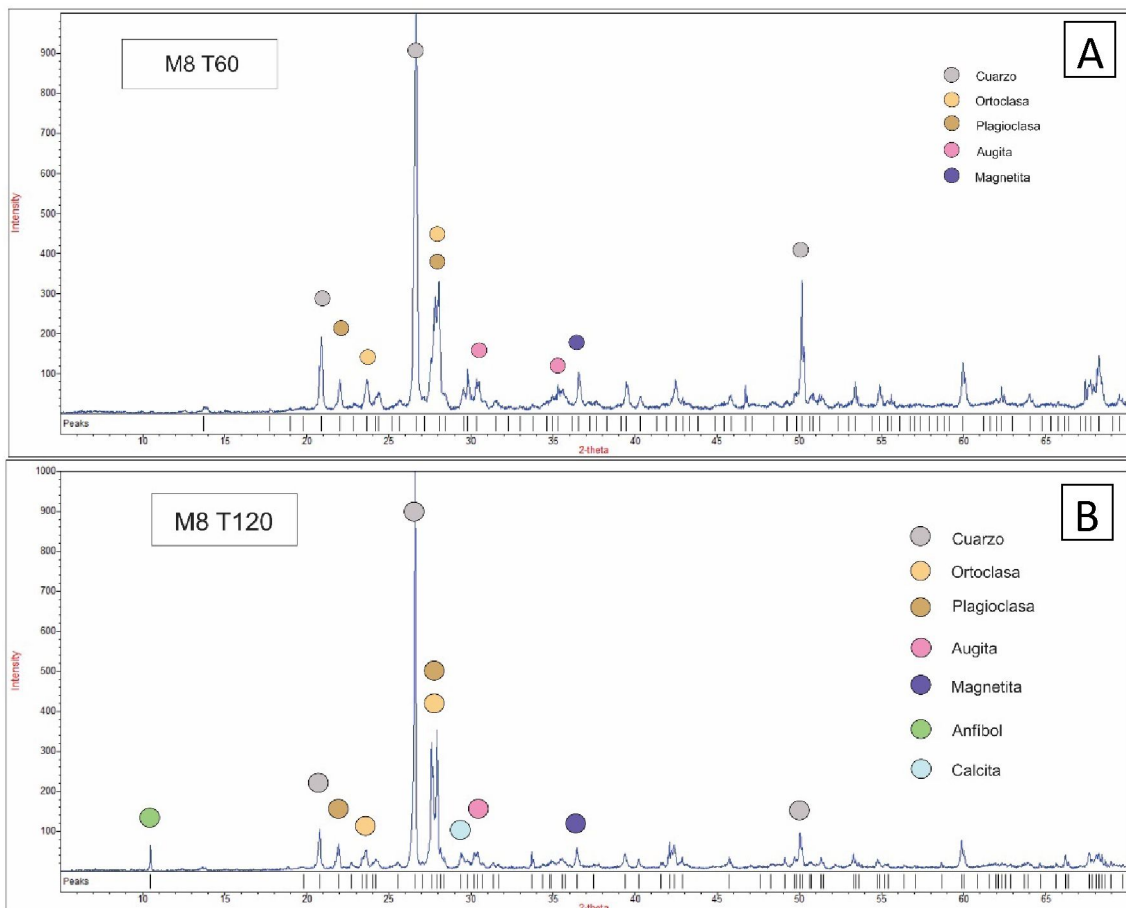


Figura IV.40. Discriminación mineral sobre las fracciones modales más representativas de los sedimentos de fondo. A) Muestra 8 tamiz #60 B) Muestra 8 tamiz #120.



El estudio de las submuestras obtenidas a partir de la separación magnética mediante la técnica de difracción permite discriminar minerales diamagnéticos (cuarzo, ortosa y plagioclasas principalmente) de magnéticos que se presentaban como opacos en el estudio de la lupa binocular. Entre los magnéticos encontramos piroxenos, anfíboles, sulfuros (pirrotina), y óxidos (magnetita) como se observan en los difractogramas.

La presencia de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que era cuasi imperceptible en los difractogramas de muestras totales y en modas detríticas, pasa a ser el principal mineral en la fracción magnética. En la muestra de la fracción magnética se jerarquiza la presencia de pirrotina ( $\text{FeS}$ ), pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) que no son observables en la muestra total (Fig. IV.41).

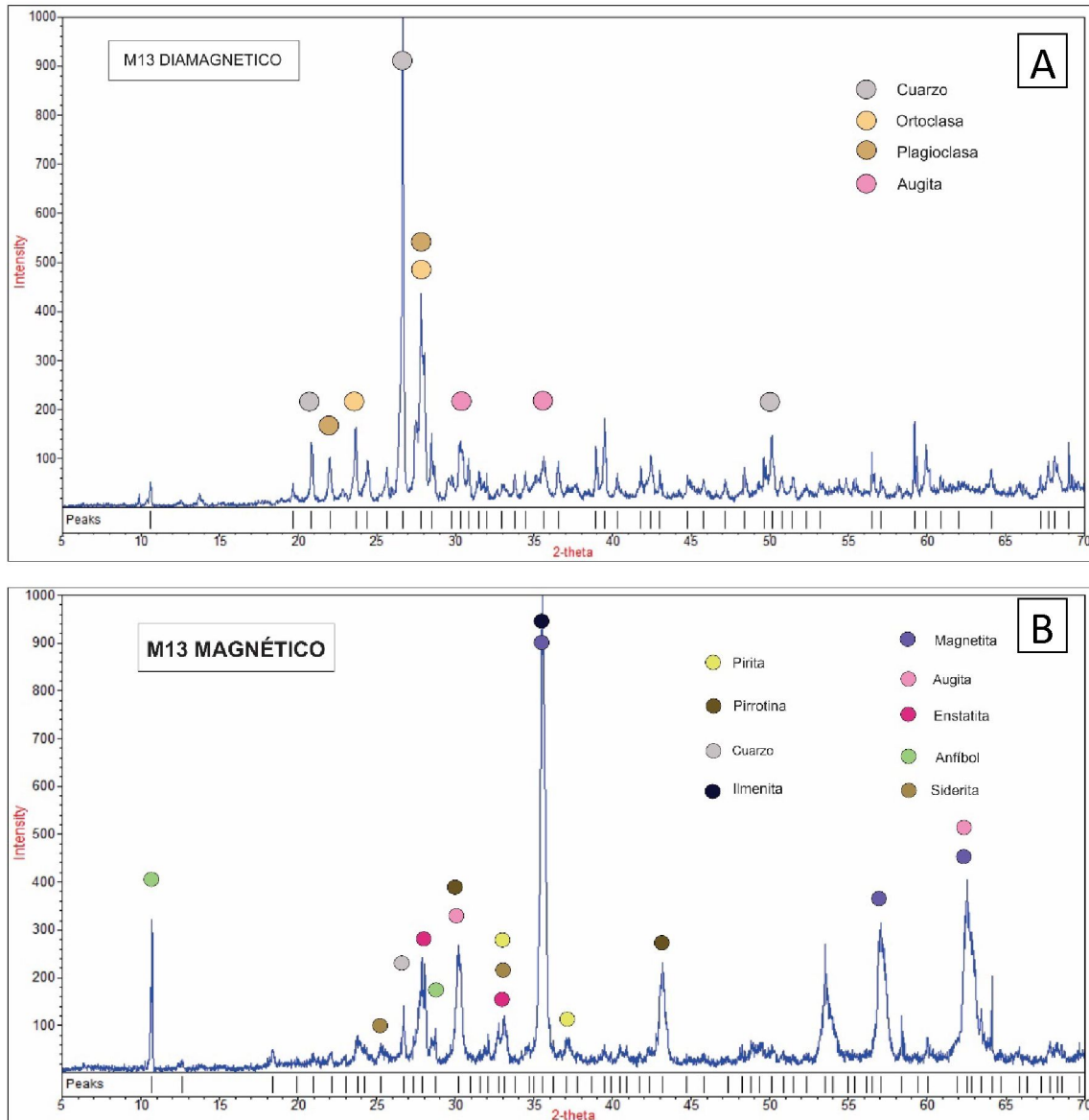


Figura IV.41. Diferenciación mineralógica para la muestra 13 post separación magnética. A) Muestra 13 con la presencia de minerales diamagnéticos B) Muestra 13 con aquellos minerales susceptibles magnéticamente.



También se analizó la composición mineralógica de las sales halladas en los cauces secos, tanto la muestra del arroyo del Tordillo (Fig. IV.42 A), como El Trébol (Fig. IV.42 B). Estos difractogramas muestran la presencia de thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y halita ( $\text{NaCl}$ ) como minerales principales, variando la predominancia de uno con respecto al otro, siendo la halita el mineral principal para el primer cauce muestreado (A° del Tordillo).

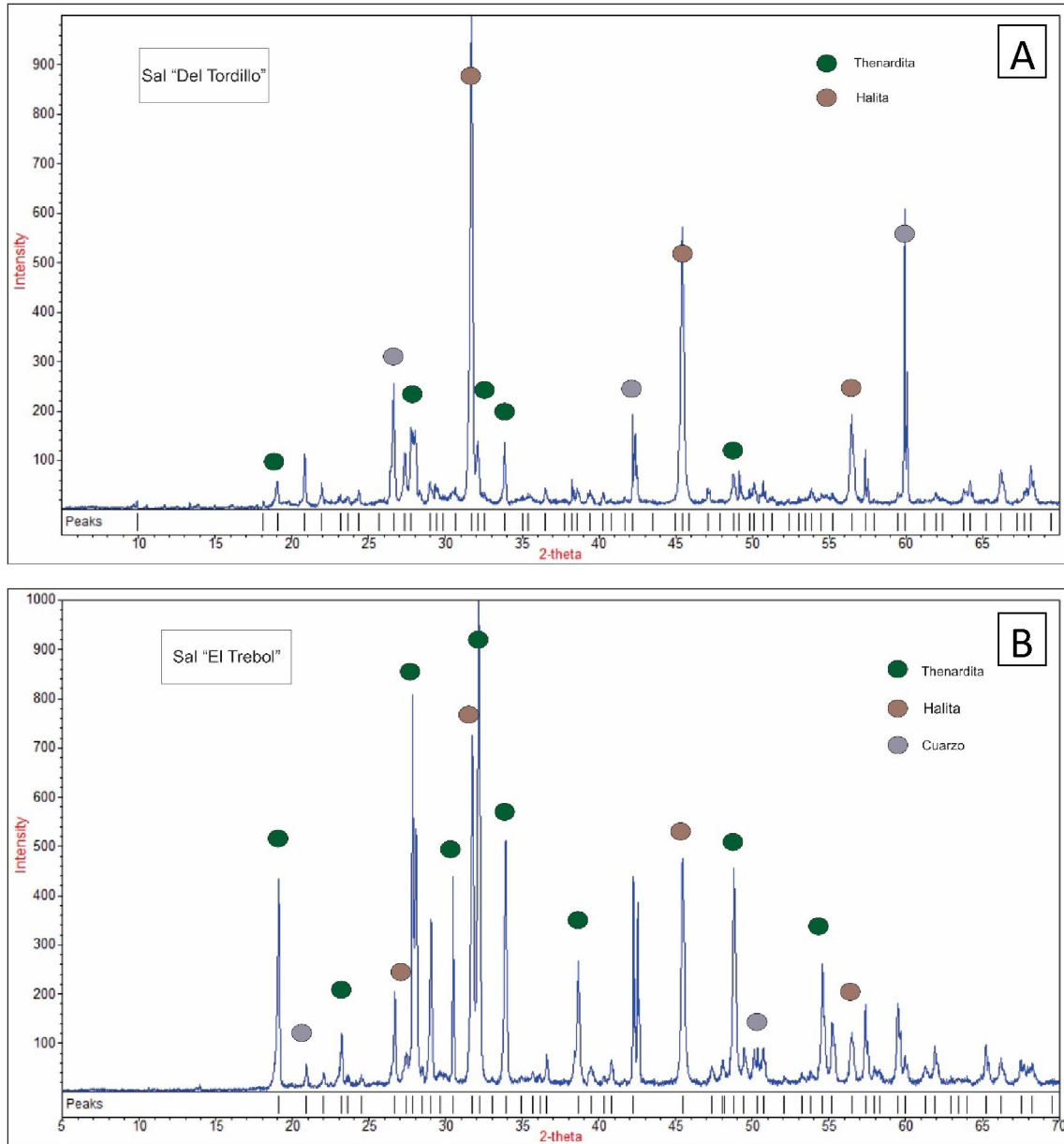


Figura IV.42. Señal mineralógica sobre los arroyos principales de la cuenca A) Arroyo Del Tordillo B) Arroyo El Trébol.

Por último, el resultado de la fracción residual que es retenida (Fig. IV.43) en los filtros Whatman luego del ataque ácido para el análisis por ICP, exhibe un patrón mineralógico similar al observado en muestra total, siendo los mayores responsables de la señal mineralógica el cuarzo y los feldespatos. En menor medida se encuentran los anfíboles y piroxenos, quedando como rezagos de esta digestión.

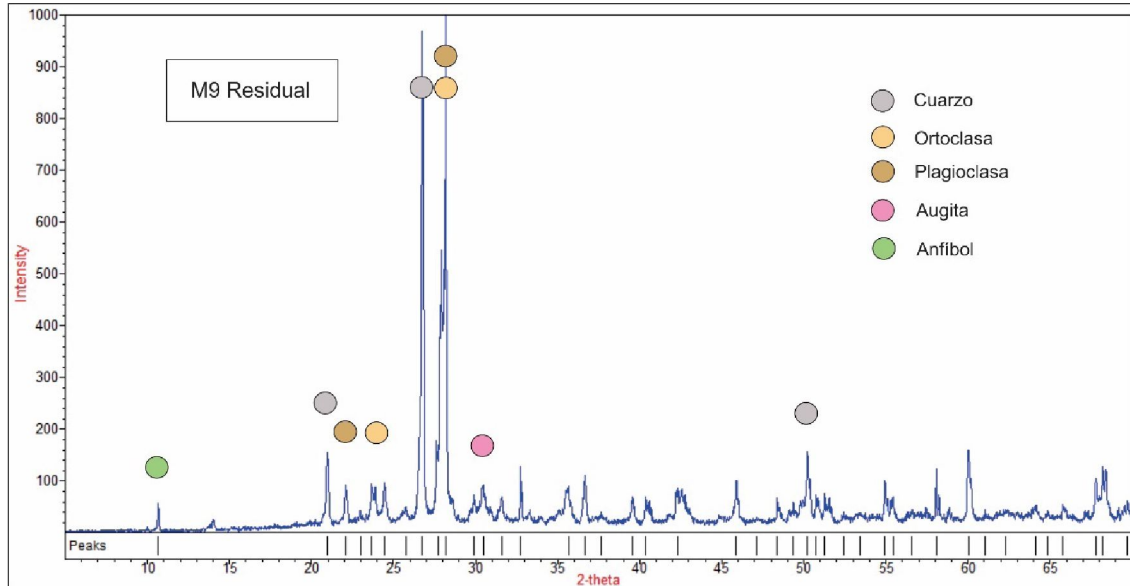


Figura IV.43. Muestra residual posterior a la digestión ácida parcial.

A modo de resumen, se detallan en el siguiente cuadro, la mineralogía observada por medio de las metodologías de lupa binocular, microscopía petrográfica, y analizadas también por difracción de rayos x, para las muestras obtenidas de las formaciones geológicas presentes en el sustrato, los sedimentos de fondo, el nivel aterrazado (M10) y las muestras de la costra salinas de los cauces principales.

Cuadro IV.3: Cuadro resumen con la mineralogía observada a través de las distintas técnicas empleadas.

Muestra	Mineralogía predominante
M1 Rodados Patagónicos	Cuarzo – feldespatos (K y Pg.) – piroxenos (augita y aegirina) – calcita
M4 Fm. Santa Cruz	Cuarzo y feldespatos (K y Pg.) -
M5 Fm. Chenque	Cuarzo – feldespatos (K y Pg.) y heulandita
M8 Muestra total	Cuarzo y feldespatos (K y Pg.)
M8 T60	Cuarzo – feldespatos (K y Pg.) – piroxeno (augita) y magnetita
M8 T120	Cuarzo – feldespatos (K y Pg.) – piroxeno (augita) – magnetita – anfíbol y calcita
M13 Diamagnético	Cuarzo – feldespatos (K y Pg.) y piroxeno (augita)
M13 Magnético	Magnetita – pirita – pirrotina – piroxeno (augita) – ilmenita – siderita – anfíbol y cuarzo
Sales “El Trébol” y “Del Tordillo”	Thenardita – halita y cuarzo
M9 Residual	Cuarzo – feldespatos (K y Pg.) y piroxeno (augita)



## ➤ *CAPÍTULO V: Resultados Geoquímicos*

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a través de los dos métodos por los cuales se analizaron las muestras obtenidas de las unidades geológicas del sustrato de la cuenca hidrológica, como de los sedimentos de fondo. Al realizar el análisis por dos técnicas diferentes, se visualiza la dispersión de los datos obtenidos a partir de estas metodologías.

Es importante recordar que las concentraciones dadas tanto por ICP-MS como ICP-OES no representan concentraciones totales de los elementos, si no que constituyen concentraciones del lixiviado producto de la técnica de digestión ácida parcial empleada en ambos laboratorios (ver Cuad. III.).

En las secciones siguientes de este capítulo comparamos los resultados conseguidos para los sedimentos de fondo y sus enriquecimientos con las concentraciones obtenidas para las muestras de las unidades geológicas presentes en el sustrato de la cuenca: Rodados Patagónicos (M1), Fm. Santa Cruz (M4) y Fm. Chenque (M5). A de notarse que se tratan de muestras puntuales que han tratado de ser lo más representativas de las unidades geológicas y que servirán de base para futuras investigaciones más detalladas sobre la composición química de las mismas. No obstante, de momento constituyen el mejor dato existente sobre la composición química de estas mismas al no existir estudio semejante en el área estudiada y vecinas.

### V.I Resultado de las mediciones realizadas por ICP-MS

Por medio de esta técnica se obtuvieron los resultados de los lixiviados de los sedimentos de fondo muestreados a lo largo de la cuenca (M8, M9, M11, M13, M14 Y M15). También se obtuvieron las concentraciones parciales de la Fm. Chenque en sus distintas facies sedimentarias (M5, M6 y M7) y se analizó la dispersión en la concentración de los elementos traza en estos. Por último, se tienen las concentraciones de la muestra soterrada, “Pre-industrial” (M10) la cual interesa como punto de comparación a la hora de analizar algún potencial enriquecimiento de elementos potencialmente nocivos (EPN) sobre los sedimentos actuales, de carácter antrópico. Los resultados están expresados en el cuadro siguiente:



*Cuadro V.1: Concentraciones químicas para las distintas muestras de acuerdo al Protocolo EPA3051A. Los valores de Fe y Al se encuentran expresados en %, los restantes en ppm. NB: LC, límite de cuantificación.*

Muestra	Al %	Sc ppm	V ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe %	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Cd ppm	Pb ppm
M5	11,7	3,32	32,9	7,04	679	17,4	8,60	7,77	5,65	34,6	4,88	<LC	3,43
M6	26,0	6,95	48,9	17,3	503	39,5	9,49	9,50	19,6	68,6	43,8	<LC	10,9
M7	18,8	4,36	56,0	16,4	830	23,7	9,00	10,4	5,93	47,8	2,19	<LC	4,03
M8	8,07	2,74	85,7	16,6	522	22,0	7,56	7,55	7,40	44,5	3,37	<LC	5,61
M9	7,70	2,69	66,5	13,5	399	19,8	7,53	7,74	5,52	45,4	3,69	<LC	2,36
M10	6,32	1,97	25,2	5,21	321	9,64	3,65	3,62	2,81	21,5	2,62	<LC	1,38
M11	3,91	1,41	33,2	6,13	227	10,3	3,96	4,18	3,04	27,0	2,07	<LC	0,94
M13	8,25	2,70	41,6	9,31	410	15,3	5,95	5,51	3,57	30,5	3,21	<LC	2,28
M14	4,07	1,49	33,3	6,34	244	10,5	5,38	4,20	3,92	23,8	2,43	<LC	6,41
M15	6,94	2,24	39,0	8,33	324	13,9	5,25	5,42	5,32	32,4	3,32	<LC	2,52

## V.I. I. Resultados de las muestras de la Formación Chenque

Dado que la Formación Chenque es la formación predominante en la cuenca hidrológica estudiada (ver mapa Fig. II.1) y es considerada como probable fondo geoquímico de la misma, se tomaron 3 muestras en distintos afloramientos de esta. Las muestras son tanto de facies de areniscas como facies finas (limo, arcilla, Cuad. V.2).

*Cuadro V.2. Concentraciones químicas de las distintas facies sedimentarias para las muestras obtenidas de la Fm. Chenque de acuerdo al protocolo EPA3051A. Los valores de Fe y Al se encuentran expresados en %, los restantes en ppm. NB: LC, límite de cuantificación.*

Muestra	Al %	Sc ppm	V ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe %	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Cd ppm	Pb ppm
M5 (mixto)	11,7	3,32	32,9	7,04	679	17,4	8,60	7,77	5,65	34,6	4,88	<LC	3,43
M6 (fino)	26,0	6,95	48,9	17,3	503	39,5	9,49	9,50	19,6	68,6	43,8	<LC	10,9
M7 (arena)	18,8	4,36	56,0	16,4	830	23,7	9,00	10,4	5,93	47,8	2,19	<LC	4,03

Las concentraciones entre las muestras recolectadas de la unidad geológica presentan en general contenidos altos de Fe, Al y Mn, lo cual es esperable ya que son elementos presentes en los minerales formadores de la roca. Los valores de Fe van de 17 a 40 % aprox. mientras que los valores de Al de 11 a 26 %. Las mayores concentraciones dentro de la Fm. Chenque se dan en la fracción fina (M6) tanto para los elementos mayores, como para los elementos potencialmente



nocivos (EPN) para la salud y el medio ambiente como son el Pb, Cu, As. Los valores de Cd están por debajo del límite de detección del equipo (Fig. V.1).

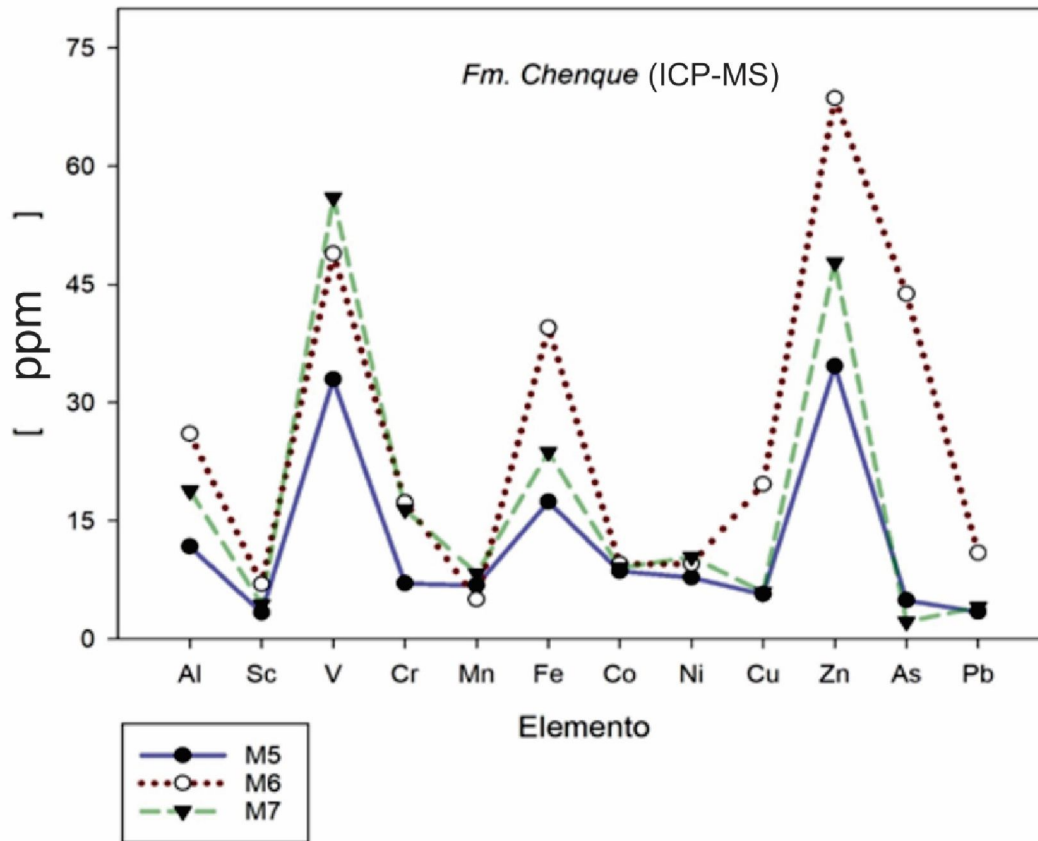


Figura V.1. Elementos principales en la concentración química de las muestras extraídas de la Fm. Chenque de acuerdo al protocolo EPA3051A.

## V.I. II. Resultado nivel Holoceno “Pre-industrial”

La muestra 10, aquella que se encuentra soterrada sobre una antigua planicie, presenta valores de concentración menores en cuanto a los elementos traza (Cuad. V.3) con respecto a los sedimentos de fondo actuales. Los elementos mayores presentan valores menores a los encontrados en los sedimentos, sin embargo, se encuentran dentro del mismo rango de concentración. Los elementos trazas más enriquecidos son el Vanadio (V), Zinc (Zn) y Cromo (Cr, Fig. V.2). Los valores de concentración para el Cadmio (Cd) no pudieron ser medidos ya que se encuentran por debajo del límite de detección del equipo.

Cuadro V.3. Valores de concentración para la muestra 10 de acuerdo al protocolo EPA 3051A. Los valores de Fe y Al se encuentran expresados en %, los restantes en ppm. NB: LC, límite de cuantificación.

Muestra	Al %	Sc ppm	V ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe %	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Cd ppm	Pb ppm
M10	6,32	1,97	25,2	5,21	321	9,64	3,65	3,62	2,81	21,5	2,62	<LC	1,38

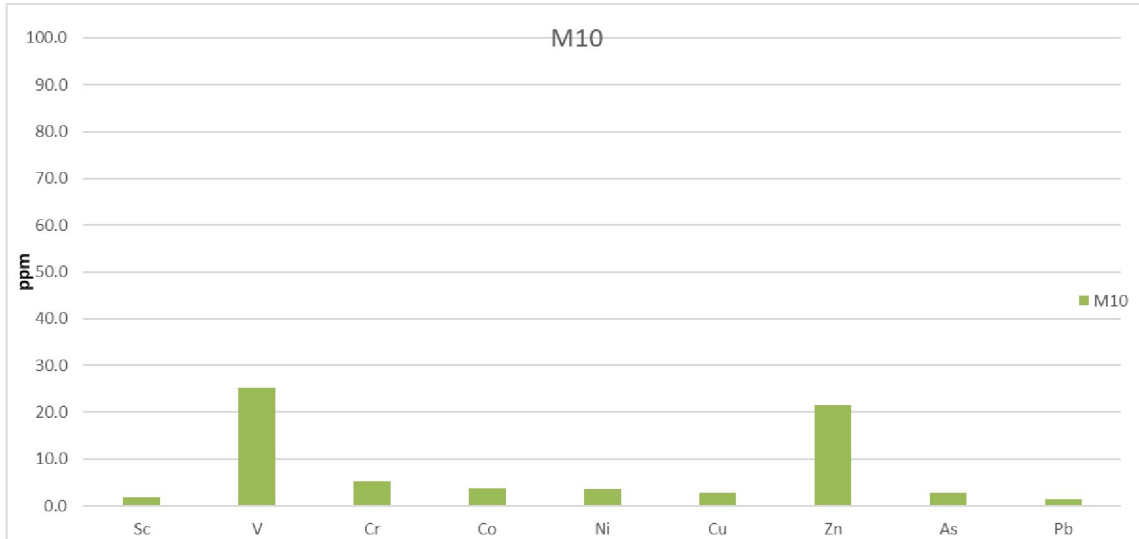


Figura V.2. Orden de concentración (ppm) para la muestra10, ubicada sobre una antigua planicie de inundación de acuerdo al protocolo EPA3051A.

### V.I. III. Resultados de sedimentos de fondo

Como se observa para los sedimentos de fondo las mayores concentraciones están dadas para el Al y Fe con valores que llegan hasta 8 y 22 % respectivamente (Cuad. V.4). Si bien las concentraciones de estos elementos son los predominantes al igual que en la muestra recolectada de la Fm. Chenque, sus concentraciones son menores.

Cuadro V.4 Valores de concentración para los sedimentos de fondo de acuerdo al protocolo EPA 3051A. Los valores de Fe y Al se encuentran expresados en %, los restantes en ppm. NB: LC, límite de cuantificación.

Muestra	Al %	Sc ppm	V ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe %	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Cd ppm	Pb ppm
M8	8,07	2,74	85,7	16,6	522	22,0	7,56	7,55	7,40	44,5	3,37	<LC	5,61
M9	7,70	2,69	66,5	13,5	399	19,8	7,53	7,74	5,52	45,4	3,69	<LC	2,36
M11	3,91	1,41	33,2	6,13	227	10,3	3,96	4,18	3,04	27,0	2,07	<LC	0,94
M13	8,25	2,70	41,6	9,31	410	15,3	5,95	5,51	3,57	30,5	3,21	<LC	2,28
M14	4,07	1,49	33,3	6,34	244	10,5	5,38	4,20	3,92	23,8	2,43	<LC	6,41
M15	6,94	2,24	39,0	8,33	324	13,9	5,25	5,42	5,32	32,4	3,32	<LC	2,52

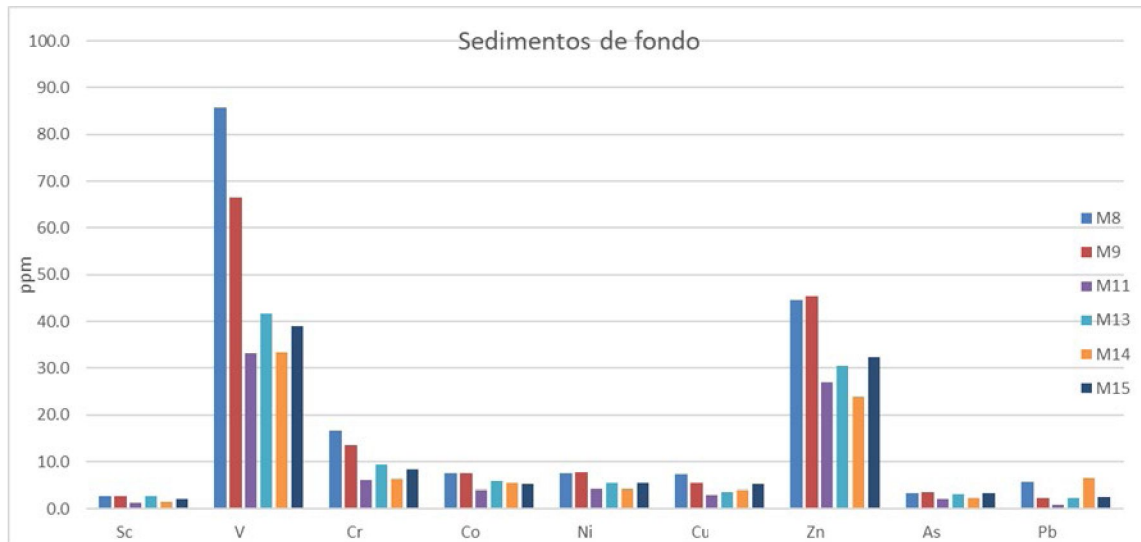


Figura V.3. Valores de concentración (ppm, de acuerdo protocolo EPA3051A) para las distintas muestras de los sedimentos de fondo, con las mayores concentraciones dadas para el V, Zn, y Cr.

En cuanto a los EPN no se distinguen concentraciones relativamente altas para estos, la mayoría por debajo de las 10 ppm de concentración. La excepción la constituyen el Vanadio (V) y el Cromo (Cr) los cuales son mayores al resto y además presentan una clara variabilidad espacial entre las muestras, obteniendo las mayores concentraciones sobre el tramo medio-superior de la cuenca (Fig. V.4).



Figura V.4. Concentraciones de V y Cr para las distintas muestras según protocolo EPA3051A. Comparación de estos valores con respecto a la Fm. Chenque y la M10. V= Vanadio Cr= Cromo.

#### V.I. IV. Factor de enriquecimiento (FE) de los elementos traza con respecto a la composición obtenida para la Fm. Chenque

La variación espacial de las concentraciones obtenidas para los EPN es en sí una información interesante, pero no nos ofrece una información sobre procesos de geo-acumulación natural o antrópica de los EPN. Para lo segundo es necesario realizar una normalización de las concentraciones medidas en cada punto para poder evaluar si hay procesos de enriquecimiento en los elementos traza estudiados. A tal fin, se procede a realizar un factor de enriquecimiento para los mismos, para lo cual se optó comparar la concentración de los EPN de los sedimentos de fondo respecto a la Fm. Chenque dado que es la unidad más habitual como sustrato de la cuenca hidrológica. Se normalizo usando el elemento Escandio (Sc) ya que es altamente inmóvil (Salvarredy Aranguren *et al.*, 2008, Fig. V.5). Puede observarse que la normalización respecto a



la Fm. Chenque resulta en un enriquecimiento moderado para el V en los sedimentos de fondo y de un enriquecimiento mínimo en Cr. En tanto la muestra considerada como Pre-industrial muestra un enriquecimiento mínimo en V, y está en equilibrio con la Fm. Chenque en su contenido en Cr.

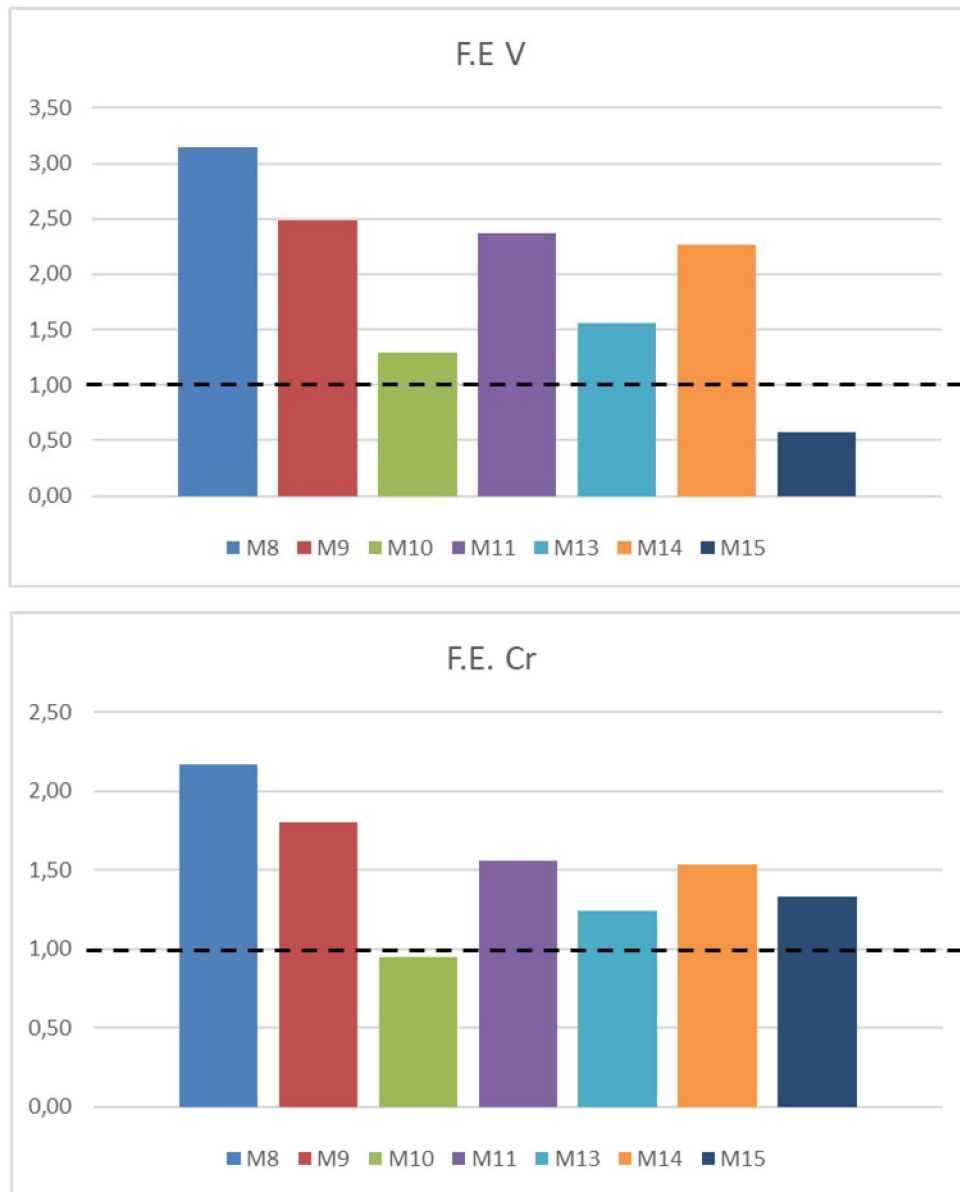


Figura V.5. Factor de enriquecimiento para el Vanadio y Cromo respectivamente normalizado por la composición obtenida de la Fm. Chenque. Observar la tendencia que se produce sobre el enriquecimiento aguas arriba para estos elementos.

## V.II. Resultados de las mediciones realizadas por ICP-OES

Los resultados obtenidos a través del método por ICP-OES muestran concentraciones relativamente similares entre las muestras correspondientes a las muestras obtenidas de las unidades geológicas aflorantes y a los sedimentos de fondo. Las concentraciones mayores corresponden a Al, Fe, Mg, Mn, Ca al igual que los resultados obtenidos por el ICP-MS. Cuando



se discrimina estos elementos, se ven concentraciones en el orden de ppm de los distintos metales presentes en las muestras.

### V.II. I. Resultados de la muestra de Rodados Patagónicos

La muestra obtenida de los Rodados Patagónicos, que están presentes en la zona de cabecera de la cuenca hidrológica, tiene concentraciones elevadas de Al y Fe (como el resto de las muestras estudiadas en este trabajo), además presenta una concentración notablemente mayor de calcio que representa alrededor del 30% de las concentraciones obtenidas (Cuad. V.5). Con respecto a los elementos en el orden de trazas, hay una concentración alta en vanadio y cinc, con valores que van de 70 a 135 ppm respectivamente expresados en la Fig. V.6.

Cuadro V.5= Concentración de elementos de acuerdo a protocolo EPA3051A. 1° tabla para mayores y menores en ppm. 2° tabla para elementos traza en ppm.

Muestra	Al ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Ca ppm	K ppm	Na ppm
Muestra 1	20469	25258	8926	704	32303	1056	3558

Muestra	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Pb ppm	Ba ppm	Sr ppm	Mo ppm
Muestra 1	69,2	15,5	9,4	10	25	134	3,6	15,7	94,6	151	19

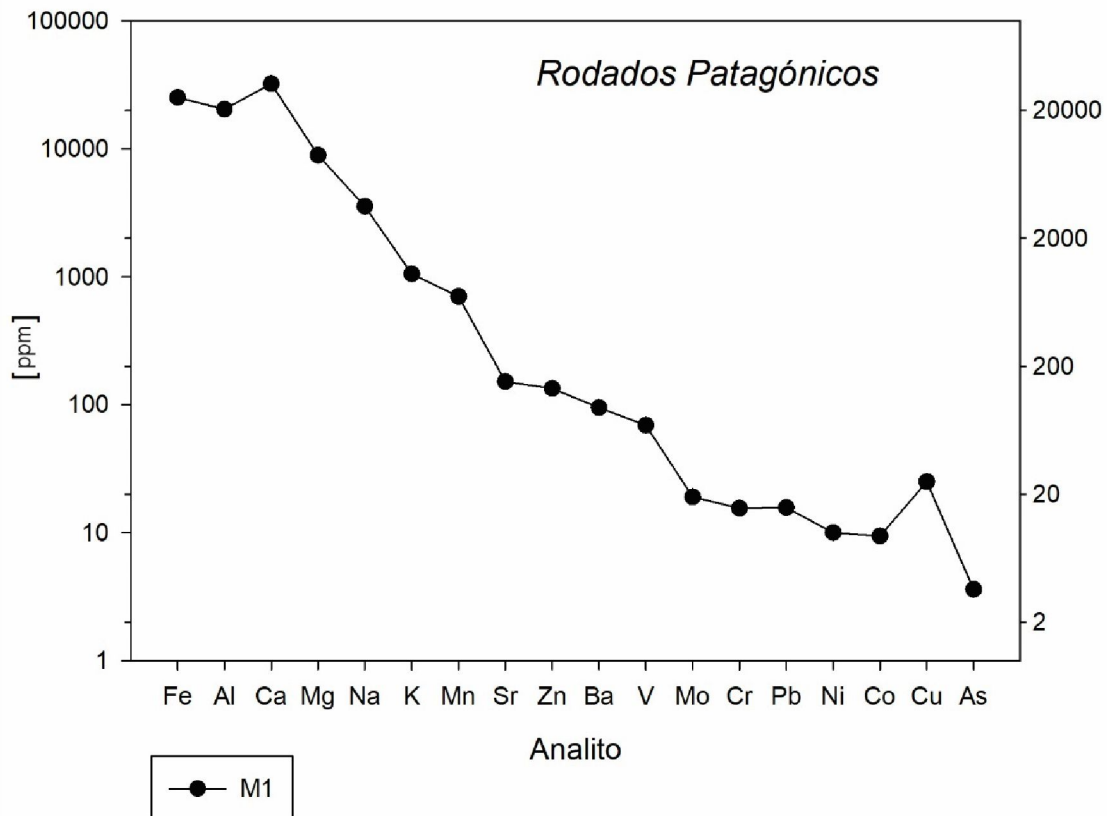


Figura V.6. Valores de concentración en ppm para la muestra recolectada de los Rodados Patagónicos, expresados en escala log-normal.



## V.II. II. Resultados muestra de la Formación Santa Cruz

La muestra Formación Santa Cruz presenta valores (Cuad. V.6) altos en los elementos presentes en minerales formadores de roca (Al, Fe, Mg), al igual que lo observado para los resultados de las muestras anteriores extraídas de los Rodados Patagónicos y la Formación Chenque. A su vez, presenta una menor concentración en Na y K respecto a las muestras de las unidades antes mencionadas. Con respecto a los elementos trazas, lo más destacable es la concentración alta en Estroncio (Sr) que presenta esta muestra asociada a la muestra obtenida para la Fm. Santa Cruz. Las concentraciones de Cobre y Arsénico se encuentran por debajo del límite de detección del equipo.

Cuadro V.6= Concentración de elementos de acuerdo al protocolo EPA3051A. 1° tabla para mayores y menores en ppm. 2° tabla para elementos trazas en ppm. NB: BLD, Bajo el Límite de Detección.

Muestra	Al ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Ca ppm	K ppm	Na ppm
Muestra 4	15901	20514	6723	426	8292	833	831

Muestra	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Pb ppm	Ba ppm	Sr ppm	Mo ppm
Muestra 4	48,7	10,9	6,3	9,2	N/D	53	BLD	9,6	83,4	329	17,7

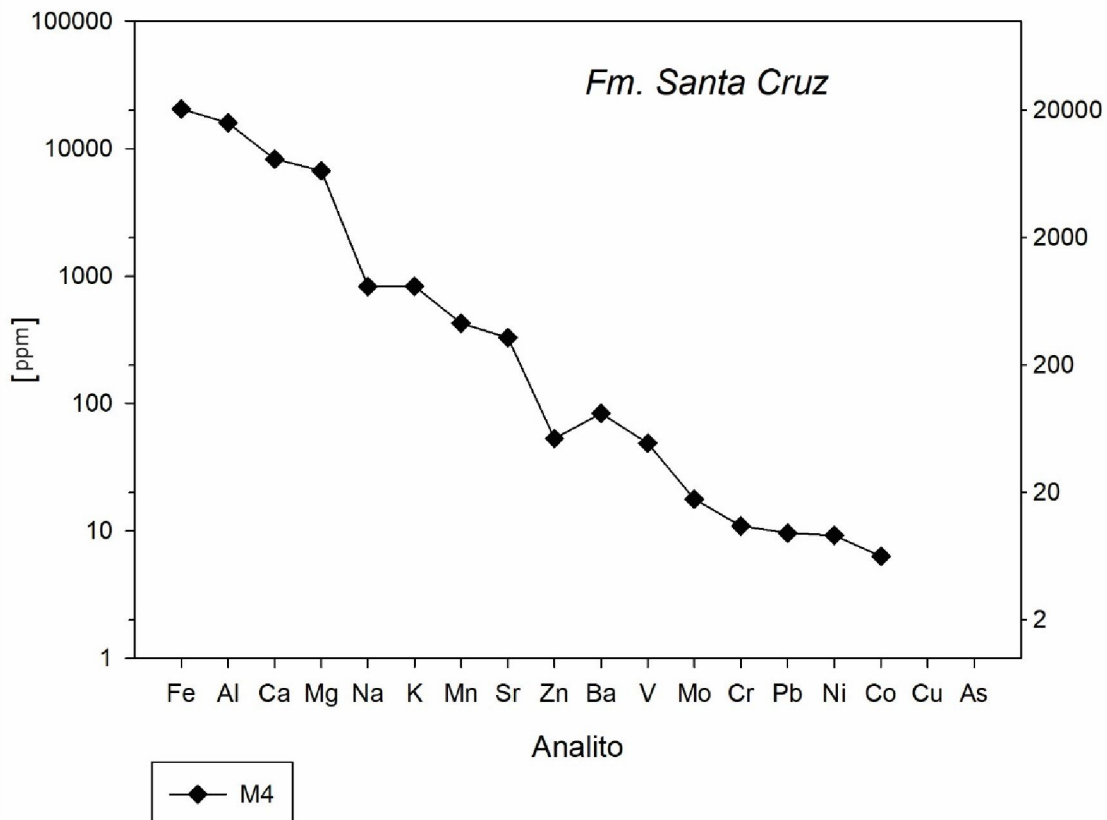


Figura V.7. Valores de concentración en ppm de la muestra obtenida de la Fm. Santa Cruz de acuerdo al protocolo EPA3051, en escala log-normal.



### V.II. III. Resultados de la muestra compuesta para la Formación Chenque

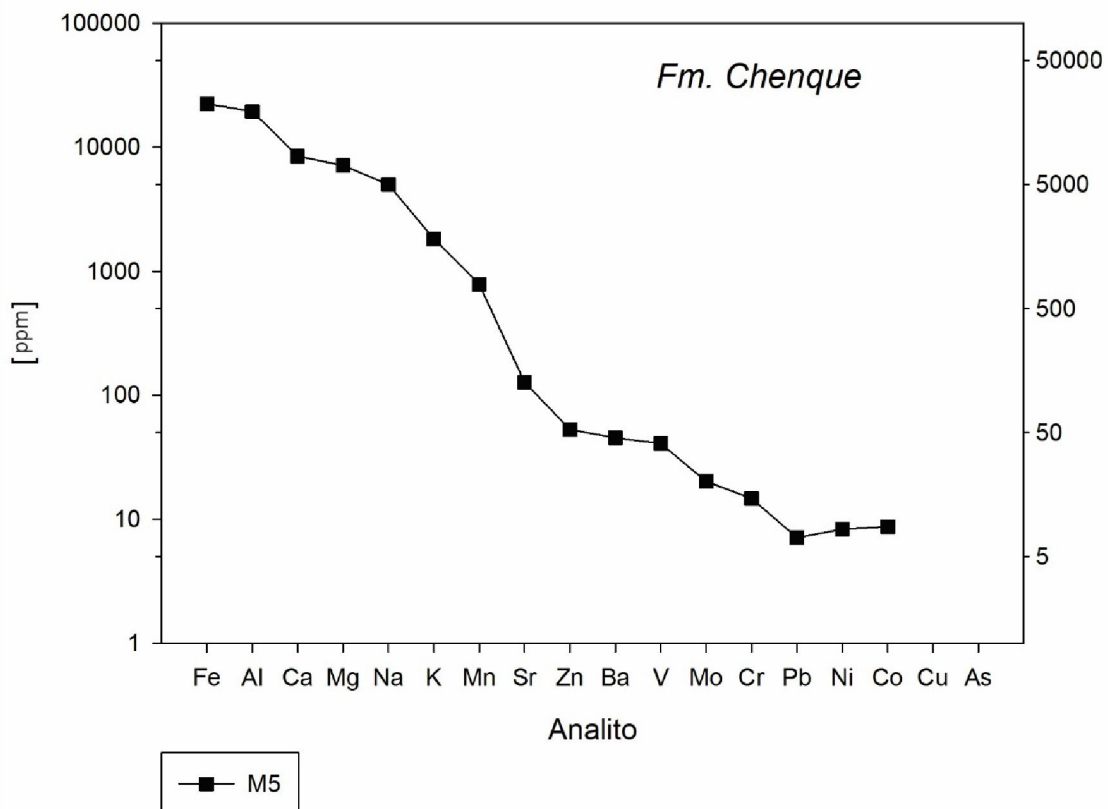
La muestra compuesta de la Formación Chenque (Cuad. V.7) tiene tendencias semejantes a los valores sobre los sedimentos de fondo ubicados en la cuenca. Las mayores concentraciones son de Al, Fe y Mg, pero además se destacan las concentraciones como mayores de Na y K. Dentro de lo elementos trazas, las concentraciones más altas corresponden a V y Zn al igual que las otras muestras de las unidades geológicas estudiadas.

*Cuadro V.7= Valores de concentración para la muestra compuesta de la Fm. Chenque de acuerdo al protocolo EPA3051A. 1° tabla para mayores y menores en ppm. 2° tabla para elementos trazas en ppm.*

*NB: BLD, Bajo el Límite de Detección.*

Muestra	Al ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Ca ppm	K ppm	Na ppm
Muestra 5	19465	22419	7129	785	8479	1822	5012

Muestra	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Pb ppm	Ba ppm	Sr ppm	Mo ppm
Muestra 5	40,8	14,7	8,7	8,3	N/D	53	BLD	7,1	45,3	127	20,2



*Figura V.8. Valores de concentración en ppm para la muestra compuesta de la Fm. Chenque de acuerdo al protocolo EPA3051A, en escala log-normal.*



## V.II. IV. Resultados de las muestras de sedimentos de fondo

Los sedimentos de fondo analizados a lo largo de la cuenca hidrológica tienen tendencias similares con respecto a sus concentraciones químicas. Al igual que las muestras de las unidades geológicas, los mayores valores corresponden a los elementos aluminio, hierro y magnesio. Aunque sean los elementos de mayor concentración, presentan una disminución en la concentración respecto a las muestras de las unidades geológicas, arrojando valores máximos de 11000 ppm para el Aluminio en los sedimentos y de alrededor de 20000 ppm para las muestras de la Formación Chenque y de los Rodados Patagónicos. Con respecto a los elementos menores y trazas presentes entre las muestras analizadas, los valores mayores son para el vanadio y cinc. Para el primero los valores oscilan entre 23 y 75 ppm, mientras que el segundo tiene valores muy similares que van de 35 a 54 ppm. El vanadio junto al cromo son los que presentan una variabilidad más alta entre las muestras (Fig. V.9).

Los metales pesados como antimonio, arsénico, cadmio y plomo se encuentran en concentraciones muy bajas, incluso menores al límite de detección del equipo por lo cual no pudieron ser detectados.

*Cuadro V.8: Valores de concentración para los sedimentos de fondo de acuerdo al protocolo EPA3051A. 1° tabla para mayores y menores en ppm. 2° tabla para elementos trazas en ppm. NB: BLD, Bajo el Límite de Detección.*

Muestra	Al ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Ca ppm	K ppm	Na ppm
Muestra 3	8376	10013	4236	347	4097	759	4709
Muestra 8	7358	21328	4854	572	14367	831	1792
Muestra 9	9017	23817	4682	410	6051	966	1729
Muestra 11	6336	21870	3934	382	5489	661	1313
Muestra 12	11017	19399	5139	634	8701	1490	2737
Muestra 13	6911	14674	4108	352	4645	768	1781
Muestra 15	8309	16184	4347	401	4813	955	2108

Muestra	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Pb ppm	Ba ppm	Sr ppm	Mo ppm
Muestra 3	23,1	5,9	5,1	5,7	BLD	52	BLD	6,8	47,5	45	6,1
Muestra 8	74,4	17,7	7,9	7,1	BLD	53	BLD	5,2	28,1	67	2,4
Muestra 9	75,2	17,9	8,8	9,1	BLD	54	BLD	BLD	21,6	43	3,6
Muestra 11	67,2	15,7	7,7	6,8	BLD	40	BLD	BLD	16,6	30	2,4
Muestra 12	46,8	10,9	7,3	6,2	BLD	41	BLD	BLD	46,2	78	5,4
Muestra 13	36	9,6	5,7	6,3	BLD	35	BLD	BLD	15,1	36	3,8
Muestra 15	43	11,2	6,3	5	BLD	41	BLD	BLD	13,1	46	5,3

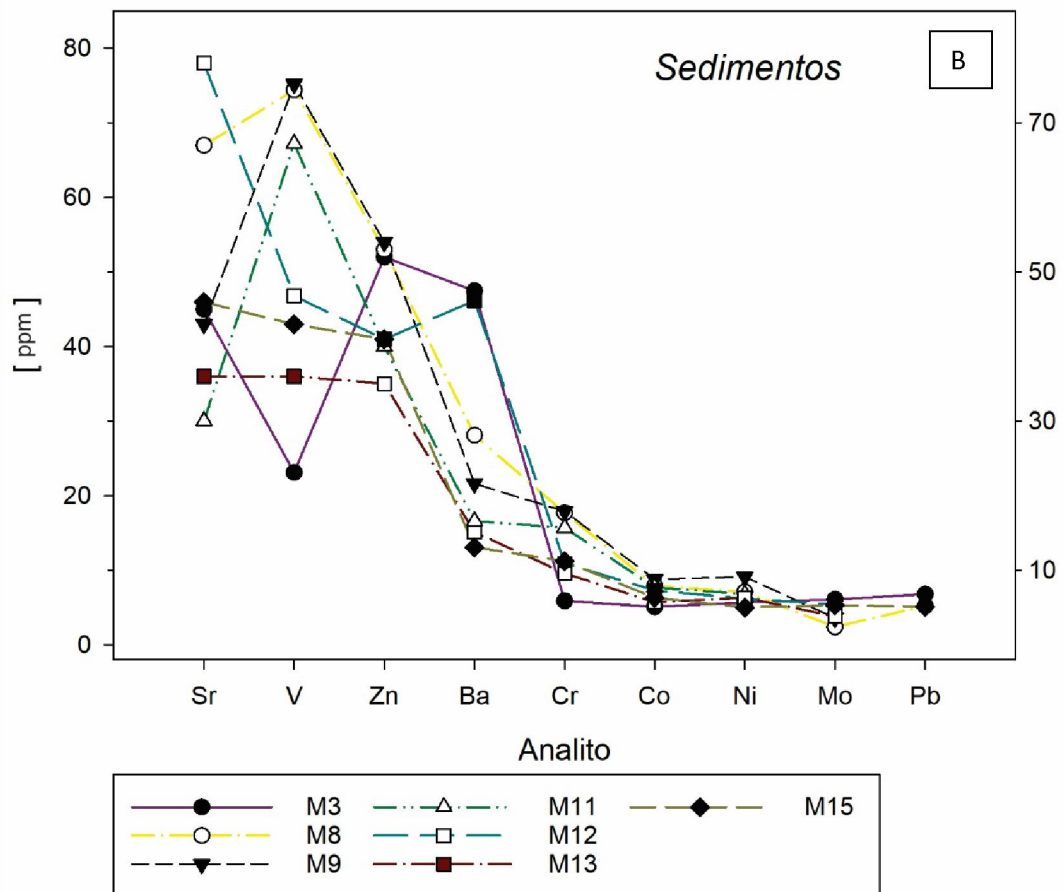
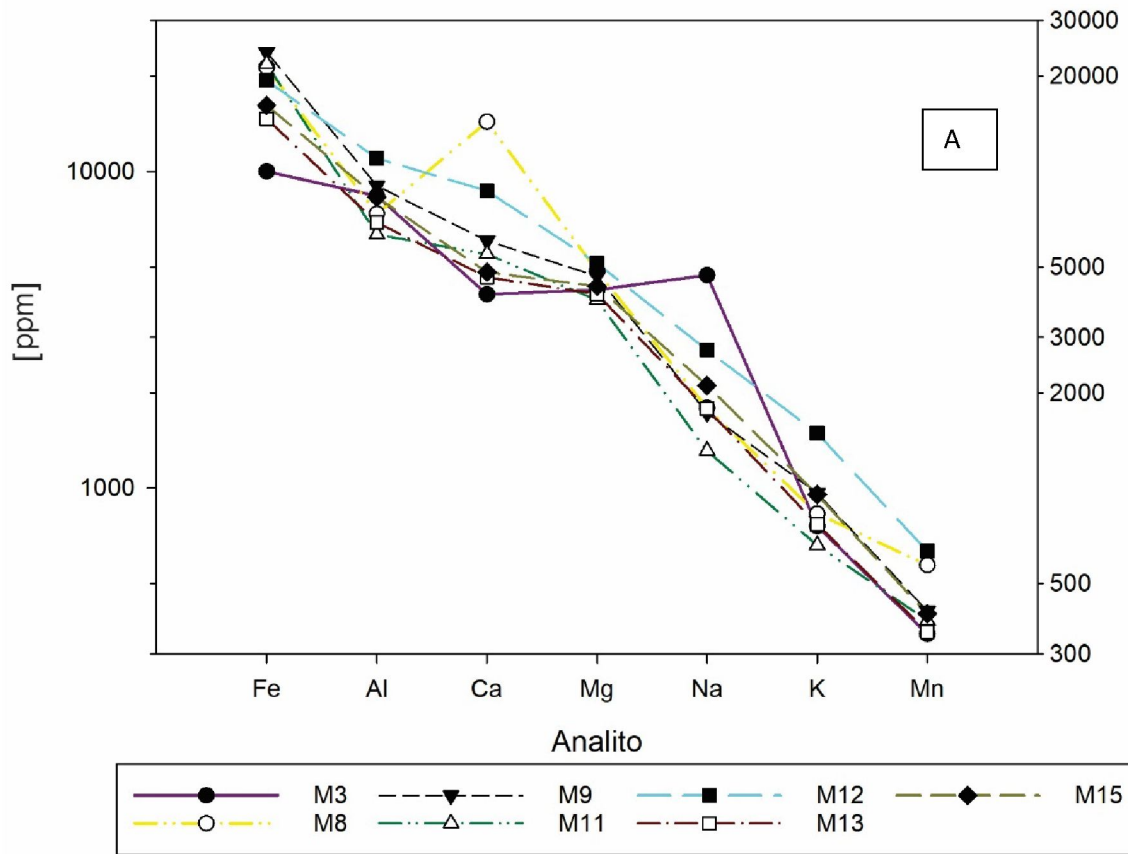


Figura V.9. Concentraciones en ppm para los sedimentos de fondo de acuerdo al protocolo EPA3051A  
 A) Mayores y menores en la escala log-normal B) Elementos traza en escala normal.



## V.II. V. Comparación para los valores de EPN entre las muestras de sedimentos y de las unidades geológicas.

Los EPN se encuentran en concentraciones químicas relativamente bajas, inferiores mayormente a los valores límites establecidos para la calidad humana y medioambiental.

Se observan variaciones significativas entre las concentraciones de estos elementos en las muestras de los tramos medio (M8 y M9) con respecto a las concentraciones dadas para dichos elementos aguas abajo en el tramo inferior de la cuenca (M13, M15, Fig. V. 10 V y Cr).

Los elementos que presentan mayor concentración en el tramo medio-superior de la cuenca son el V, Cr, Co y Ni, con valores superiores incluso a los obtenidos para las muestras referidas a las formaciones geológicas presentes en el sustrato de la cuenca hidrológica (Fig. V.10).

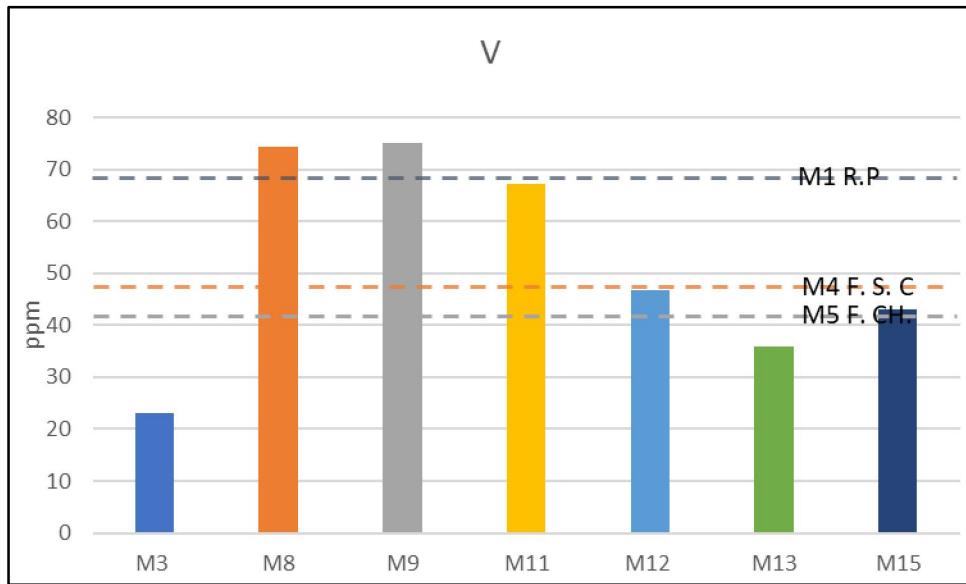


Figura V.10. Variabilidad de las concentraciones de V para las distintas muestras de sedimentos de fondo. Las líneas punteadas representan a las muestras de las unidades geológicas M1, M4 y M5.

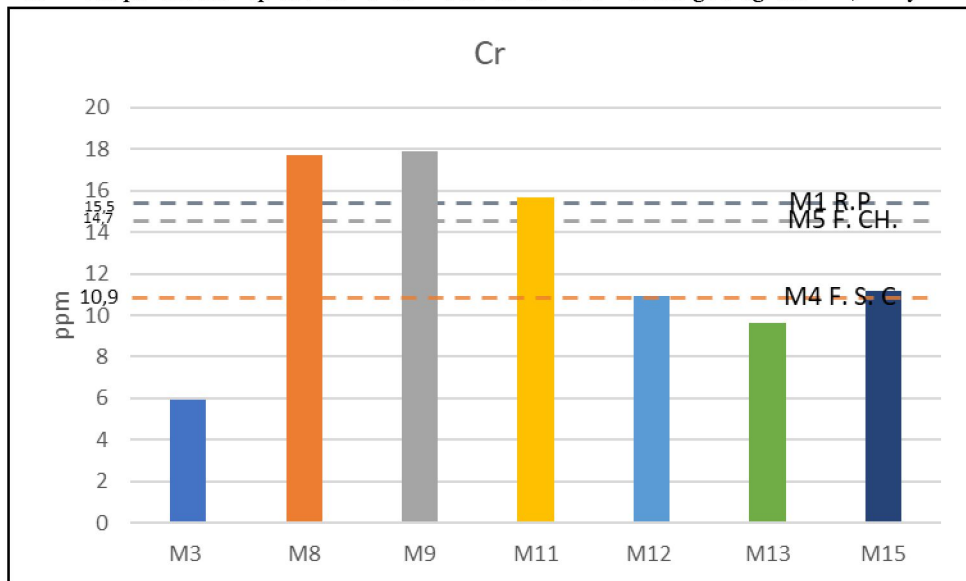


Figura V.10. Variabilidad de las concentraciones de Cr para las distintas muestras de sedimentos de fondo. Las líneas punteadas representan a las muestras de las unidades geológicas M1, M4 y M5.

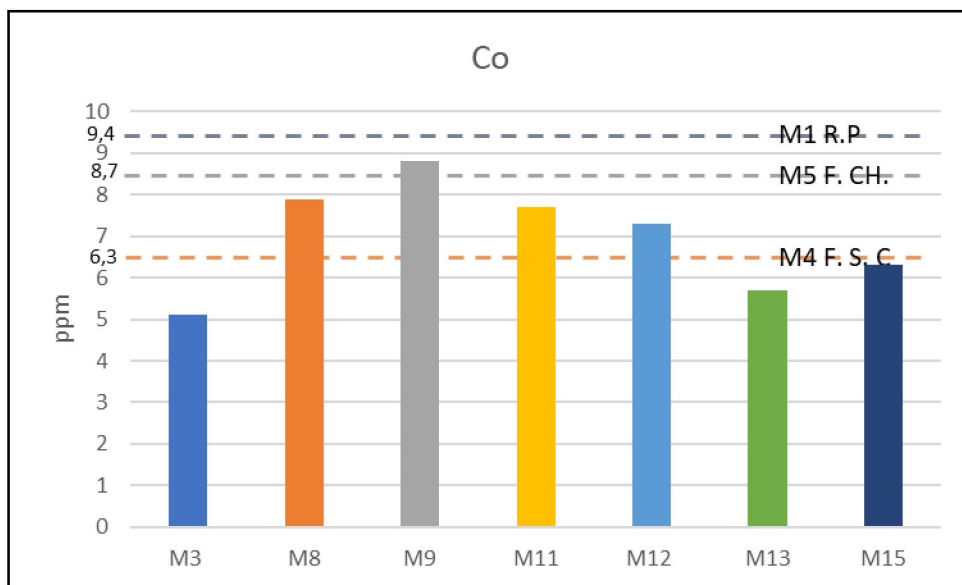


Figura V.10. Variabilidad de las concentraciones de Co para las distintas muestras de sedimentos de fondo. Las líneas punteadas representan a las muestras de las unidades geológicas M1, M4 y M5.

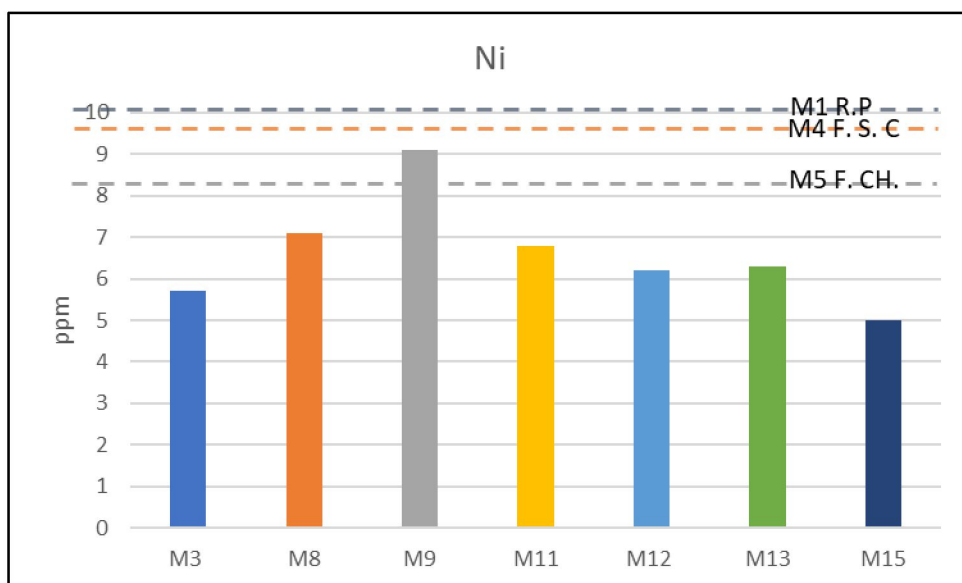


Figura V.10. Variabilidad de las concentraciones de Ni para las distintas muestras de sedimentos de fondo. Las líneas punteadas representan a las muestras de las unidades geológicas M1, M4 y M5.

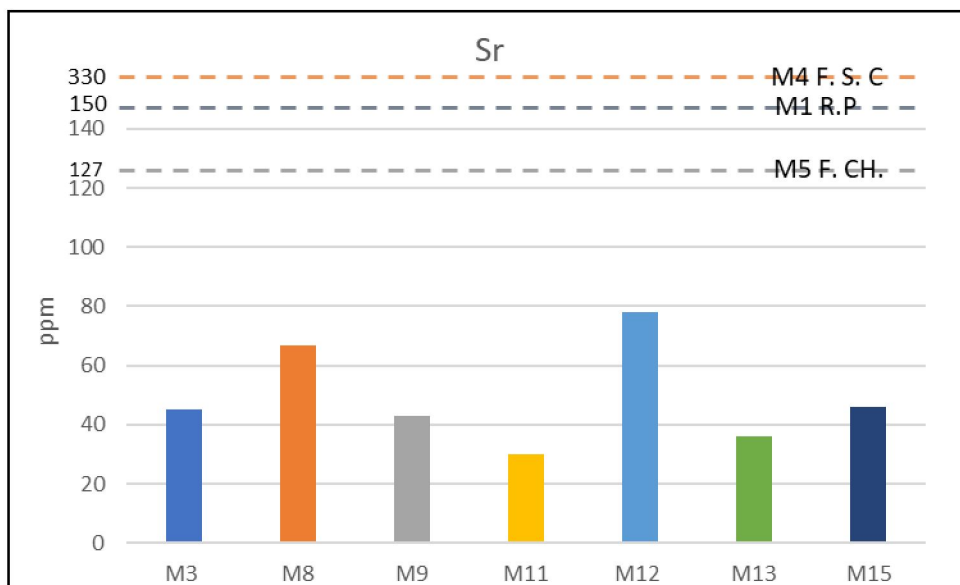


Figura V.10. Variabilidad de las concentraciones de Sr para las distintas muestras de sedimentos de fondo. Las líneas punteadas representan a las muestras de las unidades geológicas M1, M4 y M5.

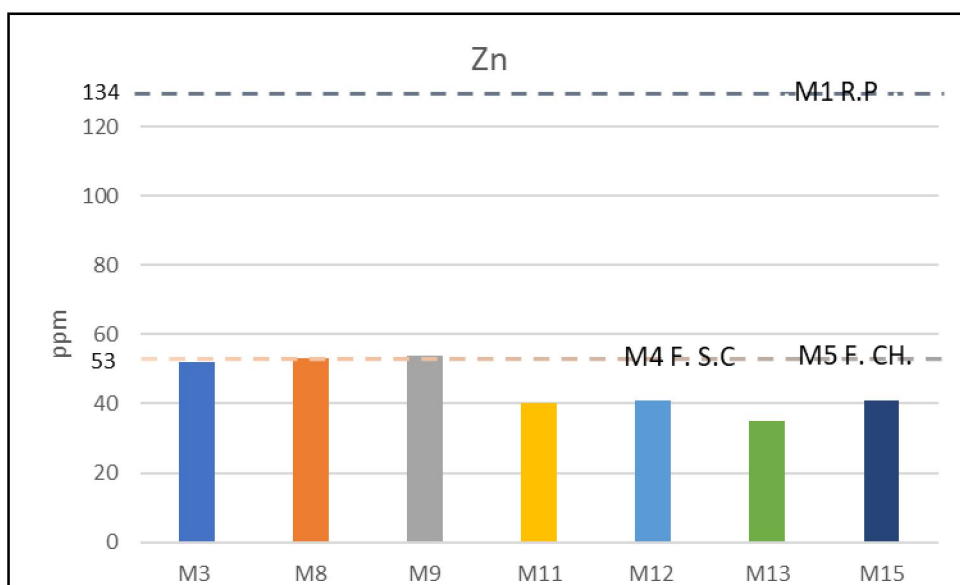


Figura V.10. Variabilidad de las concentraciones de Zn para las distintas muestras de sedimentos de fondo. Las líneas punteadas representan a las muestras de las unidades geológicas M1, M4 y M5.

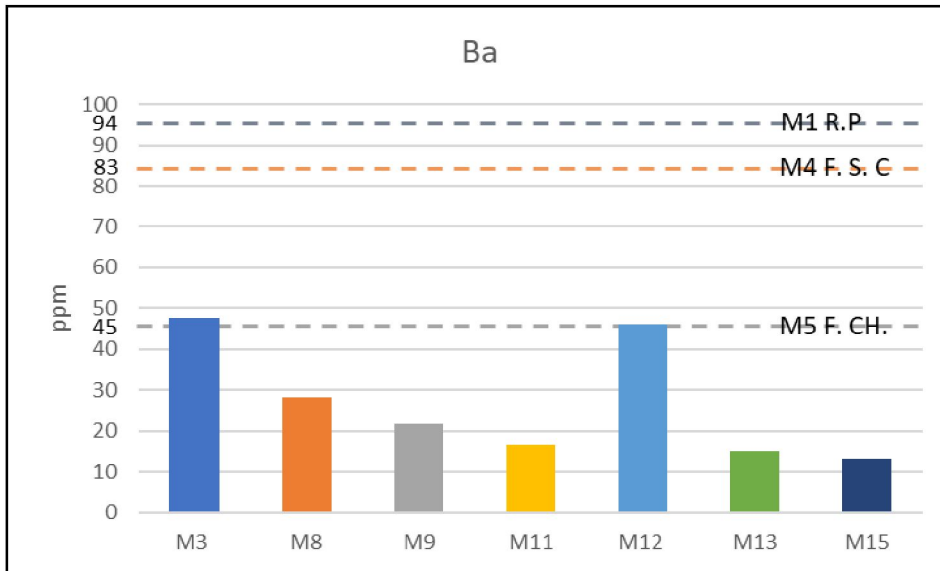


Figura V.10. Variabilidad de las concentraciones de Ba para las distintas muestras de sedimentos de fondo. Las líneas punteadas representan a las muestras de las unidades geológicas M1, M4 y M5.

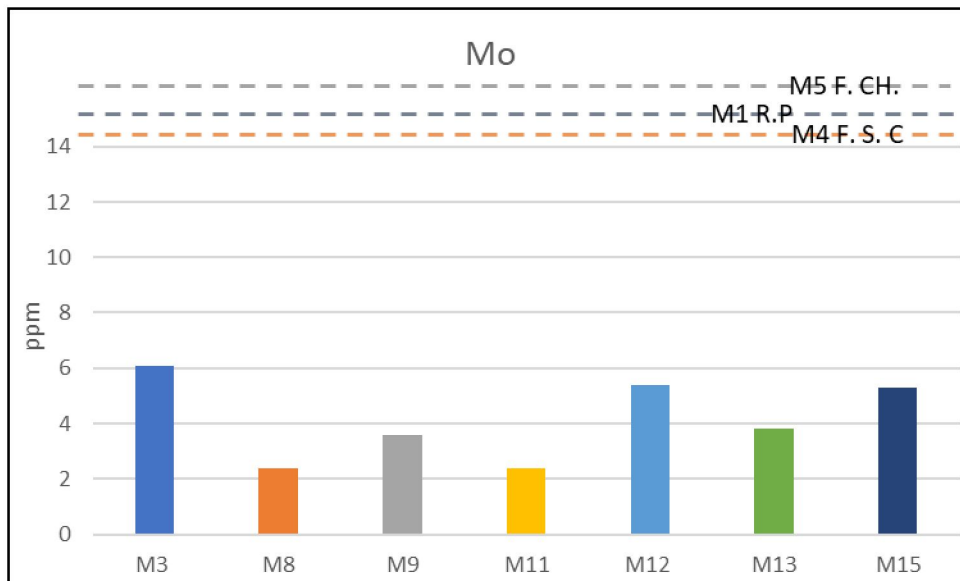


Figura V.10. Variabilidad de las concentraciones de Mo para las distintas muestras de sedimentos de fondo. Las líneas punteadas representan a las muestras de las unidades geológicas M1, M4 y M5.

En líneas generales, se observa para la muestra de los Rodados Patagónicos (M1) una concentración mayor en los analitos, con respecto a las muestras de las Formaciones Chenque y Santa Cruz. Una excepción clara se observa con el estroncio (Sr), donde la muestra de la Fm. Santa Cruz tiene una concentración (330 ppm) que es claramente superior al resto (150 y 120 ppm para las muestras de los Rodados Patagónicos y de la Fm. Chenque respectivamente).

El Cinc (Zn) es otro elemento que denota concentración mayor en la muestra de los Rodados Patagónicos con 134 ppm, mientras que las concentraciones dadas para las muestras de la Fm. Chenque y de la Fm. Santa Cruz son semejantes a la presente en los sedimentos de fondo.



## V.II. VI. Factor de enriquecimiento de los elementos traza con respecto a las muestras de las unidades geológicas presentes

En esta sección comparemos los resultados conseguidos para los sedimentos de fondo y sus enriquecimientos con las concentraciones obtenidas para las muestras de las unidades geológicas presentes en el sustrato de la cuenca: Rodados Patagónicos (M1), Fm. Santa Cruz (M4) y Fm. Chenque (M5).

Se utilizó el aluminio (Al) como elemento inmóvil ya que no presenta variaciones significativas en su concentración entre las distintas muestras, manteniéndose siempre dentro del mismo orden de concentración. El aluminio se puede utilizar en este contexto como un elemento inmóvil dado que el ambiente presenta pH neutro a alcalino (Fernando, 2021, Salvarredy Aranguren, 2008).

Se puede distinguir que para los elementos mayores y menores el factor de enriquecimiento (FE) con respecto a la muestra obtenida de los Rodados Patagónicos (A) varía de 1 a 3 veces mayor en ciertos analitos y muestras, es decir mínimo a moderado. La mayor diferenciación se da para el sodio (Na) de la Muestra N°3 con un FE mayor de 3, aunque sigue en el orden de un enriquecimiento moderado, inversamente proporcional a lo que ocurre con el hierro (Fe), el cual no presenta enriquecimiento para dicha muestra, la cual es la más cercana espacialmente a dicha formación geológica.

El calcio (Ca) es un elemento el cual presenta una alta lixiviación en los sedimentos de fondo con respecto a los Rodados Patagónicos, disminuyendo más de la mitad los valores de concentración.

Los elementos traza no presenta un enriquecimiento para el Sr y Zn (Fig. V.11), y los mayores enriquecimientos están dados para el Vanadio (V) y Cromo (Cr) en el orden de 3 veces superior en los sedimentos, es decir un enriquecimiento moderado.

La normalización de los sedimentos contra la muestra obtenida para la Fm. Santa Cruz (M4, Fig. V.12) arrojó como resultado tendencias similares a lo ocurrido con los Rodados Patagónicos para los elementos mayores Fe, Mg K y Mn. El sodio presenta enriquecimiento de los sedimentos con respecto a la formación al igual que los Rodados Tehuelches, siendo el FE hasta 11 veces mayor para la M3, presentando un enriquecimiento significativo del mismo. En cuanto a los elementos traza metálicos molibdeno (Mo), bario (Ba), plomo (Pb) y estroncio (Sr), estos se encuentran en equilibrio con respecto a la Fm. Santa Cruz siendo esta una fuente de aporte para los mismos. El V y Cr igual se encuentran enriquecidos en el orden de 3 y 4 veces superior a la formación, es decir presentan un enriquecimiento moderado.

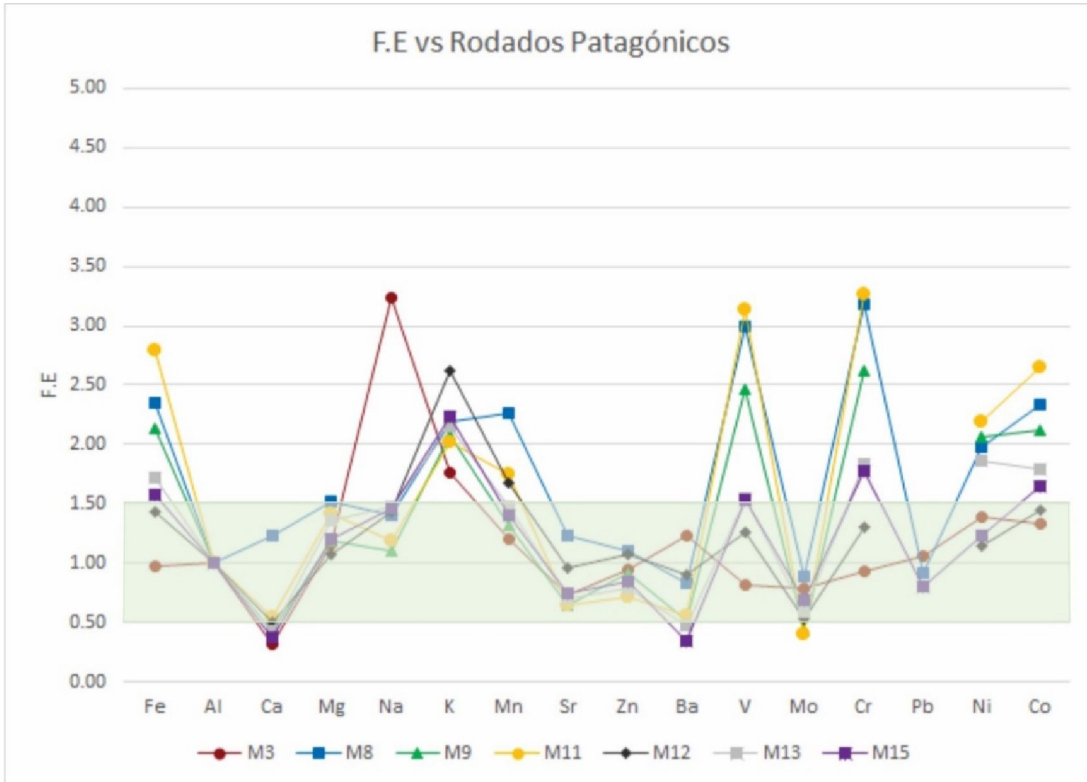


Figura V.11. F.E de los sedimentos con respecto a los Rodados Patagónicos (M1). Valores obtenidos entre 0,5 y 1,5 tomados como normales sin enriquecimiento, producto de la dispersión natural (Sutherland, 2000).

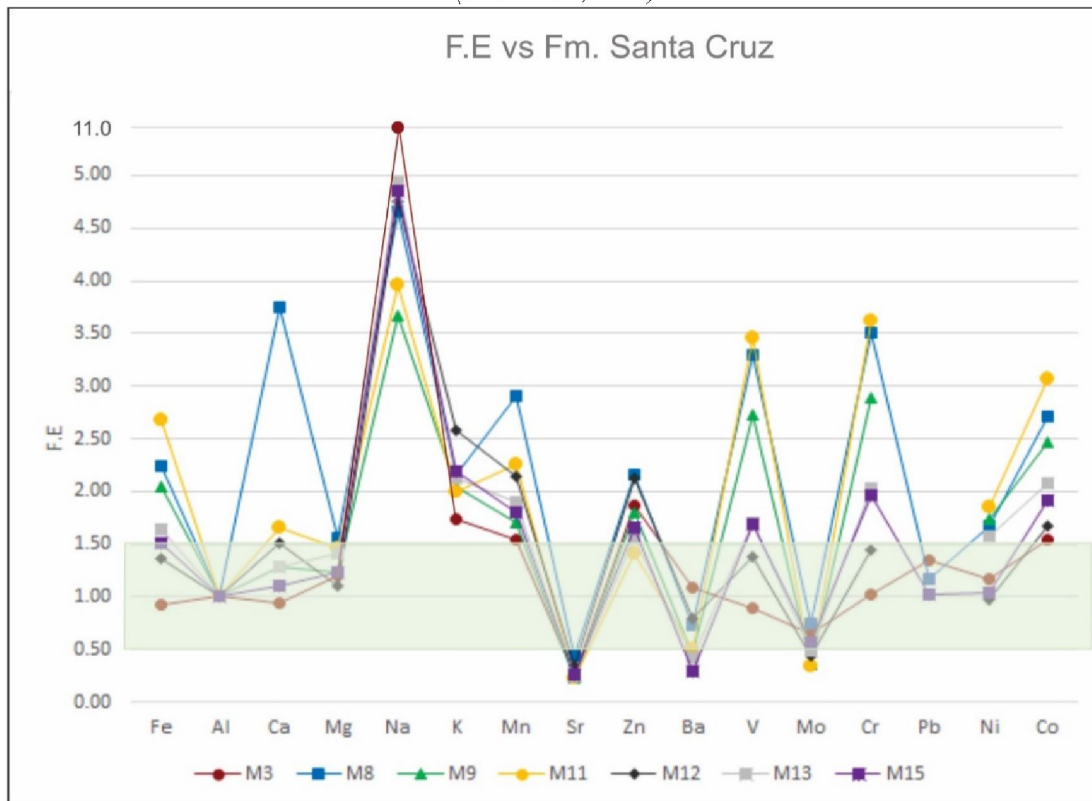


Figura V.12. F.E de los sedimentos con respecto a la Fm. Santa Cruz (M4).



La normalización de los sedimentos de fondo con respecto a la muestra obtenida para la Formación Chenque (Fig. V13, unidad de mayor predominio areal en la cuenca) resulta para los elementos mayores Fe, Mg, K y Mn siguen las mismas tendencias que la Fm. Santa Cruz y los Rodados Patagónicos, con un leve enriquecimiento para algunas muestras.

El Ca está enriquecido en los sedimentos con respecto a la unidad, con la M8 llegando a tener un FE mayor a 4, es decir moderado. El Na exhibe una tendencia de equilibrio con la Formación Chenque, a excepción de la M3.

En relación a los elementos traza metálicos, el molibdeno se encuentra lixiviado en los sedimentos, mientras que el estroncio se encuentra en equilibrio con la Fm. Chenque. Un comportamiento dual presenta el Ba, con valores de enriquecimiento para las muestras M3 y M8, siendo la primera la de mayor FE, duplicando la concentración de la formación, y muestras cuyos valores de concentración se encuentran en equilibrio con las concentraciones de la formación geológica presente. El V y Cr continúan con la tendencia positiva en cuanto al enriquecimiento al igual que la Fm. Santa Cruz y los Rodados Patagónicos, pero con un FE para el V de hasta 5 veces, registrando el mayor grado de enriquecimiento entre los metales trazas.

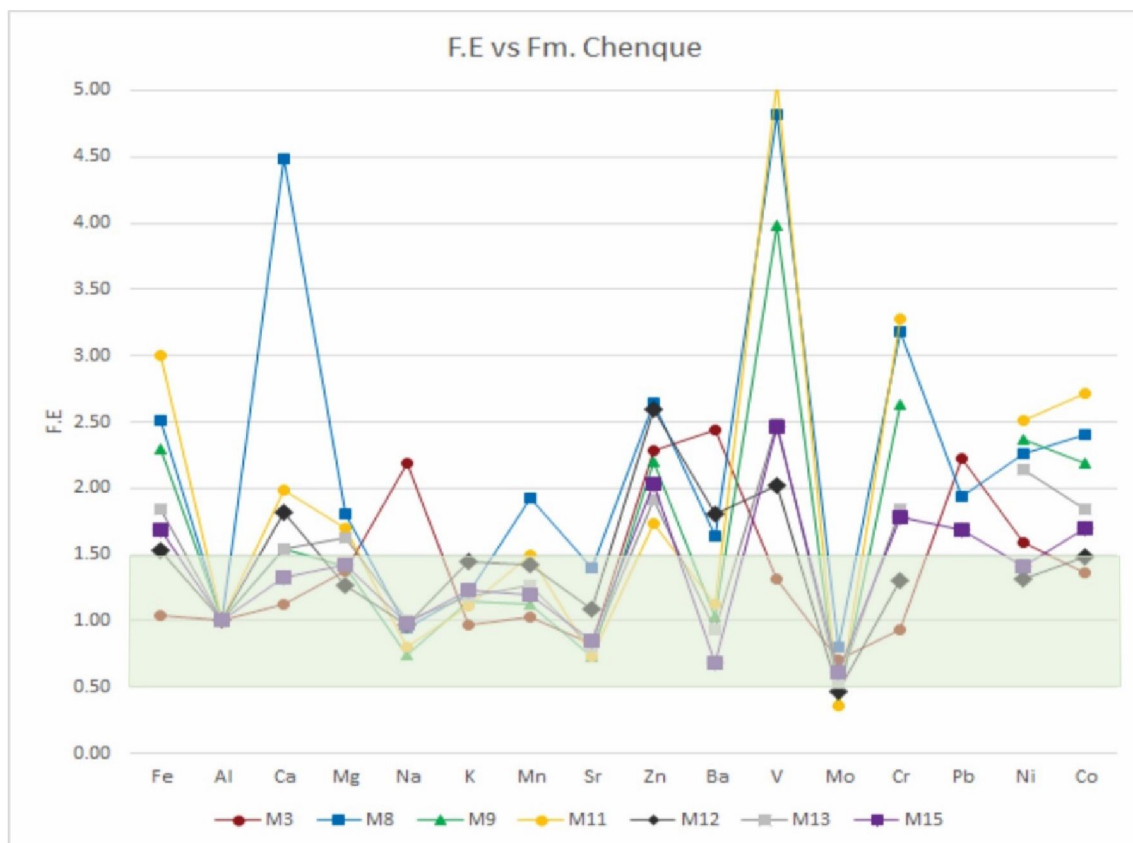


Figura V.13. F.E de los sedimentos con respecto a la Fm. Chenque (M5).

En términos generales se distingue que las concentraciones de los elementos analizados con respecto a la normalización respecto a las muestras obtenidas para las formaciones geológicas aflorantes de la cuenca hidrológica no muestran enriquecimientos significativos en la mayoría de estos analitos. Los elementos mayores y trazas podrían tener como fuente de aporte las rocas de las unidades que constituyen el sustrato de la cuenca hidrológica (Formaciones Chenque, Santa Cruz y los Rodados Patagónicos).



Entre los mayores se observan algunos enriquecimientos puntuales para algunos puntos de muestreo para elementos tales como Na y Ca, estos dos elementos son extremadamente móviles y pueden estar reflejando los procesos de precipitación en los sedimentos por deshidratación provocando un enriquecimiento para los mismos en algunos puntos de la cuenca con respecto a las rocas sedimentarias del sustrato de la cuenca hídrica.

No se observa diferencias significativas de enriquecimiento para los EPN entre muestras situadas en distintas posiciones de la cuenca hídrica, es decir no se observan fuentes puntuales de enriquecimiento en un punto de muestreo dado que podrían referir a contaminaciones durante el muestreo, análisis o corresponder a típicas fuentes de contaminación antrópica. Los factores de enriquecimiento registrados varían de: nulos a mínimos y como máximo alcanzan el grado de moderado.

Entre los EPN se destacan con enriquecimiento mínimo a moderado para todas las muestras de sedimentos de fondo los elementos V, Cr, Ni y Co, no importa contra cuáles de las muestras obtenidas de las unidades geológicas del sustrato del área de estudio se normalice. Sin embargo, hay que destacar que los enriquecimientos resultan mínimos al normalizarlos respecto a la muestra obtenida de los Rodados Patagónicos. Como detallado en los antecedentes de dicha unidad geológica la misma presenta por su naturaleza una gran heterogeneidad, esto habilita especular que existan facies aún más ricas que la muestra recolectada de esta unidad y que cuenten con un mayor aporte de EPN que estén operando como fuente principal de estos elementos para los sedimentos de fondo fluviales muestreados.



## ➤ **CAPÍTULO VI: Discusión**

A lo largo de este texto hemos abordado los aspectos críticos metodológicos para las distintas técnicas empleadas en la obtención de los resultados detallados en los capítulos previos. Se brindó una detallada reseña de las diferentes metodologías aplicadas para caracterizar mineralógica- y geoquímicamente a los sedimentos y rocas de la cuenca hidrológica del Arroyo La Mata.

Las tendencias granulométricas semejantes entre las diferentes muestras de sedimentos evidencian escasa maduración granulométrica aguas abajo en la cuenca. La mineralogía presente en estos sedimentos no se ve notablemente influenciada por la fracción granulométrica como se observa en las tendencias similares obtenidas a lo largo de la cuenca (ver Fig. IV.13 B).

La fracción fina se mantiene por debajo del 10% tanto para las muestras ubicadas en el sector superior de la cuenca, como las ubicadas en el tramo inferior. Las modas detríticas en los sedimentos y en las formaciones se mantienen en el rango de arena media a fina (Tamices #60 y #120) conformando hasta más del 40% del total de la muestra. La mala gradación granulométrica de los sedimentos puede deberse a que han sido depositados en general en periodos de lluvias esporádicas. La mayor presencia de gravas y arena gruesa (Tamices #10, 18 y 35) en la muestra N° 11 ubicada en el sector de confluencia entre los arroyos Del Tordillo y El Trébol denota un sector de mayor energía producto de la convergencia de los flujos hídricos.

La proporción magnética en los sedimentos presenta una tendencia creciente hacia la zona de salida del sistema hídrico, con una evidente diferenciación porcentual entre los arroyos principales (Del Tordillo y El Trébol). Esto indica que ese aumento es el producto del trabajo de sedimentos que tendrían como posible fuente natural los fragmentos volcánicos de los Rodados Patagónicos, siendo la unidad geológica con mayor presencia magnética. Estas observaciones conciben con la presencia de líticos volcánicos con inclusiones de minerales opacos en los sedimentos de fondo de la cuenca hídrica, que se distinguen tanto en secciones delgadas como en las observaciones realizadas sobre lupa binocular. Los líticos con inclusiones de opacos son, en gran parte, los responsables del elevado porcentaje obtenido de minerales magnéticos en el separador *Magnet-Lift* una vez modificada la intensidad del campo magnético (ver Cuad. III.2). La mineralogía de esta fracción magnética contiene principalmente magnetita, pero también registra señal de sulfuros (Pirrotina, Pirita) que son aquellos distinguidos por su brillo metálico a la lupa y pueden actuar como fuente de EPN.

La mineralogía total en los sedimentos de fondo está compuesta principalmente por la presencia de cuarzo y feldspatos (potásicos y calco-sódicos). La presencia de piroxenos, anfíboles, calcita, óxidos, opacos y líticos de composición básica a intermedia se distingue con mayor claridad en granulometrías de arenas medias a finas, siendo reconocido en los difractogramas de dichas granulometrías. Esta mineralogía relativamente rica en minerales de rocas mesobásicas a básicas constituye una respuesta a una de las preguntas de investigación “si la señal mineralógica de los sedimentos de la cuenca del Arroyo La Mata reciclaban las rocas sedimentarias del sustrato de la cuenca hídrica”. Esta señal mineralógica tiene sólo parcialmente como fuente a la Fm. Chenque. *A priori*, la Fm. Chenque dada su relevancia areal como sustrato de la cuenca hidrológica constituía una fuente principal de aporte mineralógico a los sedimentos y su firma geoquímica como respuesta intuitiva a la primera pregunta de investigación planteada. Sin embargo, además de la mineralogía encontrada, cuando se selecciona la Fm. Chenque como un posible fondo geoquímico local y se normalizan las concentraciones geoquímicas de los sedimentos de fondo, esta unidad es la que peor se revela como fuente de los EPN estudiados (Fig. V.14). Por lo que la



señal mineralógica tendría como fuentes predominantes de aporte los Rodados Patagónicos y la Fm. Santa Cruz.

En la etapa de muestreo de los sedimentos de fondo se realizó el muestreo de costras salinas (S1 y S2), sea sobre los sedimentos de fondo, o mezclados a los mismos (menos frecuente). Estas muestras fueron analizadas con DRX y la mineralogía obtenida en ambos arroyos es predominantemente del tipo Halita – Thenardita ( $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Estos resultados mineralógicos resultan complementarios al estudio hidroquímico realizado por Fernando (2022) que ha analizado a las aguas de estos arroyos de la cuenca Arroyo la Mata encontrando concentraciones elevadas en  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  por lo que las ha caracterizado como aguas del tipo cloruradas y/o sulfatadas sódicas. Además, esta mineralogía ha sido también mencionada en el trabajo de Pérez *et al.* (2014) para los diferentes arroyos ubicados en cercanías a la localidad de Comodoro Rivadavia, producto de la evaporación de aguas de diversos orígenes: aguas típicas del Sistema Hidrológico Multiunitario Superior (flujo regional y local), aporte de aguas locales desde los cañadones del oeste y recarga de las precipitaciones. La presencia de estas sales indica que en los estadios de época seca (octubre-abril) en la cuenca hidrológica se generan las condiciones para que el agua que circula en los cursos efímeros se sature en sales que dan origen a estos minerales. Cuando se efectúan normalizaciones de los sedimentos de fondo respecto a las unidades litológicas de la cuenca, podemos distinguir enriquecimientos en Na y K para las unidades geológicas Rodados Patagónicos y Santa Cruz (Figs. V 11 y 12). Sin embargo, cuando se normaliza los sedimentos de fondo para la unidad de génesis marina, Fm. Chenque y portadora principal del Acuífero Patagónico, podemos notar que el Na y K presentan un valor de equilibrio o a los sumo alguna muestra está mínimamente enriquecida (Fig. V.13). Por lo que podemos concluir que esta unidad marina sería la principal fuente natural de la salinización de los sedimentos, aunque no podemos excluir otras fuentes que pueden severizar la salinización como fuentes antrópicas producto de descargas de aguas salinizadas o procesos antrópicos que puedan causar estrés hídrico por el manejo de los cursos (construcción de diques, uso para riego).

En el capítulo II se evaluó y observó que los análisis de muestras replicadas realizados tanto por ICP-MS, como por ICP-OES obtienen concentraciones de los lixiviados en el mismo orden de concentración y en general para los EPN en valores muy semejantes. Dicho trabajo metodológico demuestra la calidad de los resultados obtenidos con las dos metodologías empleadas en dos laboratorios independientes.

El procedimiento aplicado de digestión ácida (norma EPA 3051A, USEPA, 1997 y 2007) para el análisis de ICP por las metodologías empleadas nos permiten señalar inequívocamente que las concentraciones resultantes de este estudio se corresponden con aquellos elementos lixiviables de las rocas del sustrato de la cuenca hidrológica como de los sedimentos de fondo. Estas condiciones de lixiviación artificiales generadas por el ataque ácido del procedimiento aplicado equivalen a una situación de acidificación extrema del sistema natural sólo asociable a condiciones de drenaje ácido natural o antrópico. Esta situación nos permite tener una caracterización geoquímica muy completa sobre los elementos que podrían estar biodisponibles en el sistema estudiado. Por otra parte, varios EPN se alojan en las facies minerales que son solubilizadas por esta metodología por lo que podemos considerar que en muchos casos las concentraciones lixivias de los EPN estarán muy cerca de aquellas que son las totales de las muestras estudiadas.

El procedimiento de digestión ácida fue evaluado en cuanto a su eficacia en la puesta de solución de la muestra. La mezcla de ácidos aplicadas asegura la puesta en solución de los elementos que se encuentren ligados por adsorción en sedimentos, sales solubles, los elementos intercambiables de las arcillas, los compuestos químicos mal cristalizados, carbonatos, hidróxidos y óxidos de Mn y Fe precipitados y sulfuros. Por el contrario, se preservan silicatos y óxidos primarios. Es decir,



la porción de sedimento o roca no digerida equivale a conocer el porcentaje de resistatos de cada muestra analizada (Fig. III.28). Es por eso que nos detendremos en dicho resultado para entender el peso ponderal que tiene cada unidad geológica de la cuenca en la puesta de disponibilidad de los elementos químicos puestos en juego en el sistema estudiado.

Los análisis obtenidos varían en las concentraciones resultantes según la unidad geológica a la que las rocas muestreadas pertenecen. Más allá de que todas las rocas del sustrato de la cuenca hidrológica son sedimentarias, disponen de distinta génesis geológica en origen sedimentario y grado de clasificación granulométrica y mineralógica. Así las rocas yacentes de la cuenca hidrológica se esperan hayan sufrido un proceso de meteorización diferente desde su conformación. Sin embargo, los resultados de las unidades cenozoicas sedimentarias de origen diferentes (Fm. Santa Cruz -M4- y Fm. Chenque-M5, Fig. VI.1) sometidas al lixiviado mostraron una puesta en digestión ácida en un bajo porcentaje, dejando una importante cantidad de minerales no susceptibles a la lixiviación (resistatos, Fig. VI.1). Este resultado puede interpretarse como que ambas unidades se conforman con fuentes detríticas que han sido meteorizadas y que conformadas las unidades depositacionales fueron nuevamente objeto de la meteorización, por lo que sólo una porción muy baja de sus minerales constituyentes no resultan en resistatos y pueden contribuir a la señal geoquímica de elementos móviles en los sedimentos y aguas de la cuenca hídrica.

Al mismo tiempo hay que señalar que, aunque ambas unidades contribuirían en baja cantidad a los elementos lixiviables del sistema, sus aportes en elementos no son en sí necesariamente semejantes. Podemos discriminar qué elementos pueden aportar las rocas del sustrato de la cuenca a los sedimentos de fondo de la misma, cuando identificamos aquellos elementos que no están enriquecidos o mínimamente enriquecidos. Ambas unidades cenozoicas pueden actuar como una fuente probable del Al, Mg y Ba (Figs.V.12 y V.13). Por otra parte, la Fm. Chenque podría actuar como fuente preferencial de Ca, K y Na como se ha discutido en párrafos anteriores, pero también como fuente de otros elementos como Mn y Mo (Fig. V.13). A su vez la Fm. Santa Cruz sería la fuente de aporte de Sr, Pb y Ni (Fig. V.12).

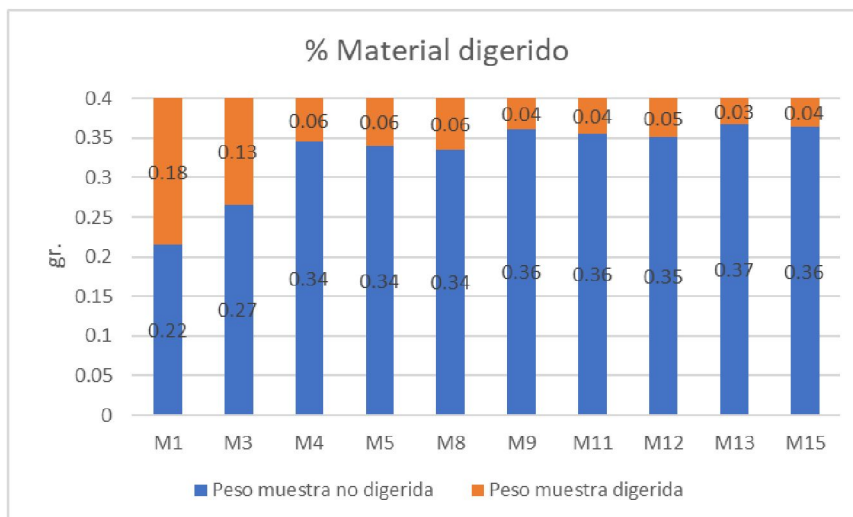


Figura VI.1. Digestión (en gr.) ácida parcial para cada muestra analizada por ICP-OES.

En contraste a lo descripto precedentemente, la unidad geológica sedimentaria más joven los Rodados Patagónicos (M1, Fig. VI.1), evidencia la mayor proporción de material lixiviable de las distintas muestras estudiadas. En función de este resultado podemos postular que los Rodados Patagónicos presentan una mayor cantidad de minerales susceptibles a la meteorización, y su contenido geoquímico está menos lixiviado y es capaz de actuar como una fuente relevante de la



señal geoquímica para los elementos potencialmente nocivos si son puestos en solución para su biodisponibilidad en la cuenca hidrológica estudiada.

Este resultado de los Rodados Patagónicos (M1) implica que el procedimiento aplicado de ataque ácido con HCl y HNO<sub>3</sub> debe estar actuando sobre las facies minerales susceptibles de ser lixiviables como sulfuros, óxidos y carbonatos. Como se ha descrito en el capítulo IV, esta unidad es la que mayor porción de minerales magnéticos presenta, de hecho, en cantidades semejantes a la que se observa en los sedimentos de fondo de la cuenca hídrica. Dentro de la fracción magnética como se ha descrito se encuentran óxidos de Fe y sulfuros que son susceptibles al ataque ácido aplicado. Los Rodados Patagónicos suelen presentar cementación carbonática, que es también puesta en solución por los ácidos aplicados (Martínez *et al.*, 2009)

La puesta en movilización del aporte de esta señal geoquímica, generalmente ocurre por movilización primeramente física. Así, la muestra 3 (M3, Fig. VI.1), la cual es la más cercana al afloramiento de Rodados Patagónicos, muestra el porcentaje de lixiviado más alto de las muestras de sedimentos de fondo estudiadas. Por ende, refleja en su composición un aporte significativo de los Rodados Patagónicos, mostrando un comportamiento similar en cuanto al ataque ácido, por lo cual se infiere dicho aporte mineralógico preferencial que realizan a estos sedimentos de fondo los Rodados Patagónicos.

Los Rodados Patagónicos tienen la capacidad de aportar, al igual que las unidades precedentemente analizadas, varios elementos al sistema de la cuenca hidrológica analizada tales como: Al, Ca, Mg, Sr, Ba, Zn, Mo y Pb. Al mismo tiempo puede justificar una parte significativa de la señal de los elementos potencialmente nocivos lixiviables hallados en los sedimentos tales como: V, Cr, Ni, Co y Fe (Fig. V. 11).

En los sedimentos más distales de la zona de aporte de material lixiviable, los valores de material digerido son bajos (Fig. VI.1). A estos sedimentos de fondo se les realizó un estudio de DRX antes y post digestión ácida, observándose que en los difractogramas de las muestras en que se aplica el ataque ácido, mejora la señal de aquellos minerales más resistentes a la meteorización (Fig. VI.2).

Los resultados geoquímicos señalan que los elementos estudiados en la fracción lixiviable de las rocas del sustrato de la cuenca resultan en muchos casos fuentes suficientes como fuente de aporte a las concentraciones lixiviables de los sedimentos, dado que las concentraciones de los sedimentos de fondo de elementos mayores, menores y algunos elementos traza se corresponden con las obtenidas para las muestras de las formaciones geológicas presentes en el área de estudio.

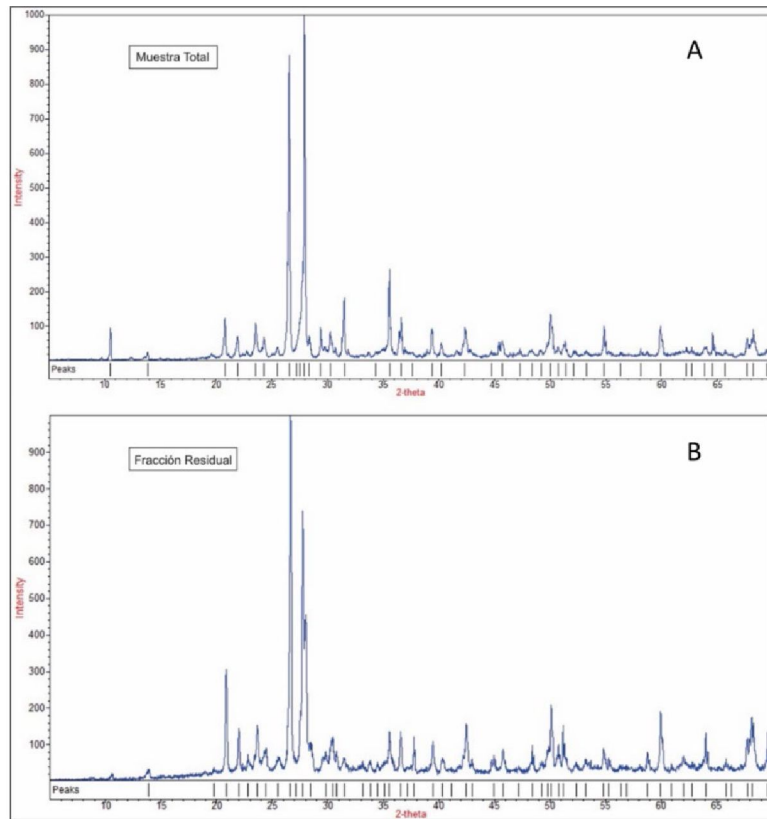


Figura VI.2. Comparación entre el difractograma de una muestra total (A, M9) y el difractograma de la misma una vez realizado la digestión ácida parcial (B) mostrando los residuos de la muestra.

Sólo cuatro elementos EPN presentan concentraciones más elevadas, Vanadio y Cromo principalmente, y en menor medida Níquel y Cobalto respecto a las muestras analizadas como representativas de las unidades geológicas del sustrato de la cuenca hidrológica (Fig. V.4 y V.10). Estos EPN presentan un enriquecimiento mínimo a moderado con respecto a dichas unidades geológicas (Figs. V.5, V.11, V.12 y V.13). En la parte final de este estudio analizaremos esta singularidad que presentan los sedimentos de fondo de la cuenca.

Teniendo en consideración este hallazgo de concentraciones de EPN ligeramente superior a las rocas del sustrato muestreadas, así como el enriquecimiento mínimo a moderado de los elementos, se procedió a ponderar la relevancia del mismo. Para esto es necesario comparar dichas concentraciones con respecto a valores de referencia (Cuad. VI.1) tales como:

- a) Composición total de la corteza continental (Rudnick y Gao, 2003) y corteza superior (Taylor y McLennan, 1995; McLennan, 2001).
- b) Concentraciones de EPN en suelos de Rose *et al.* (1979).
- c) Valores totales de EPN en hidrocarburos: trabajo de Ali *et al.* (1983) para petróleos de grado API medio en Arabia Saudita, y el trabajo de Milicich *et al.* (2017) para los petróleos de la Cuenca Cuyana.
- d) Por último, se considera relevante la señal volcanoclástica observada en sedimentos de fondo de esta cuenca hídrica, así como en los Rodados Patagónicos que presentan fragmentos volcánicos y/o intrusivo. Para caracterizar esta señal se acudió a las concentraciones totales obtenidas en las rocas intrusivas (Teschinitas) descritas en Vietto (2000), para los cuerpos basálticos calco-alcalinos ubicados en el flanco sur de la



CGSJ en proximidades de la localidad de Las Heras, que serían análogos a los descriptos por Menegatti (2014) en el sector central de la cuenca.

Cuadro VI.1: Valores de referencia para los 4 elementos analizados en este apartado. Todas las concentraciones están expresadas en ppm. Los trabajos referidos a la concentración para la corteza son concentraciones totales.

	Taylor&McLennan (1995)	McLennan (2001)	Rudnick y Gao (2003)	Rose <i>et al.</i> (1979)	Ali <i>et al.</i> (1983)	Vietto (2000)	Milicich <i>et al.</i> (2017)
Elemento	Corteza Superior	Corteza Superior	Corteza Continental	Suelos	HC Ara. Saud.	Teschenitas	HC Cca. Cuyana
Vanadio	60	107	97	55	40	185	17
Cromo	35	83	92	45	1	250	-
Níquel	20	44	47	17	15	205	5
Cobalto	10	17	17.3	10	-	65	-

Con dichas concentraciones de referencia podemos evaluar la relevancia de las concentraciones halladas en el ámbito de la cuenca de Arroyo La Mata (Fig. VI.3-6).

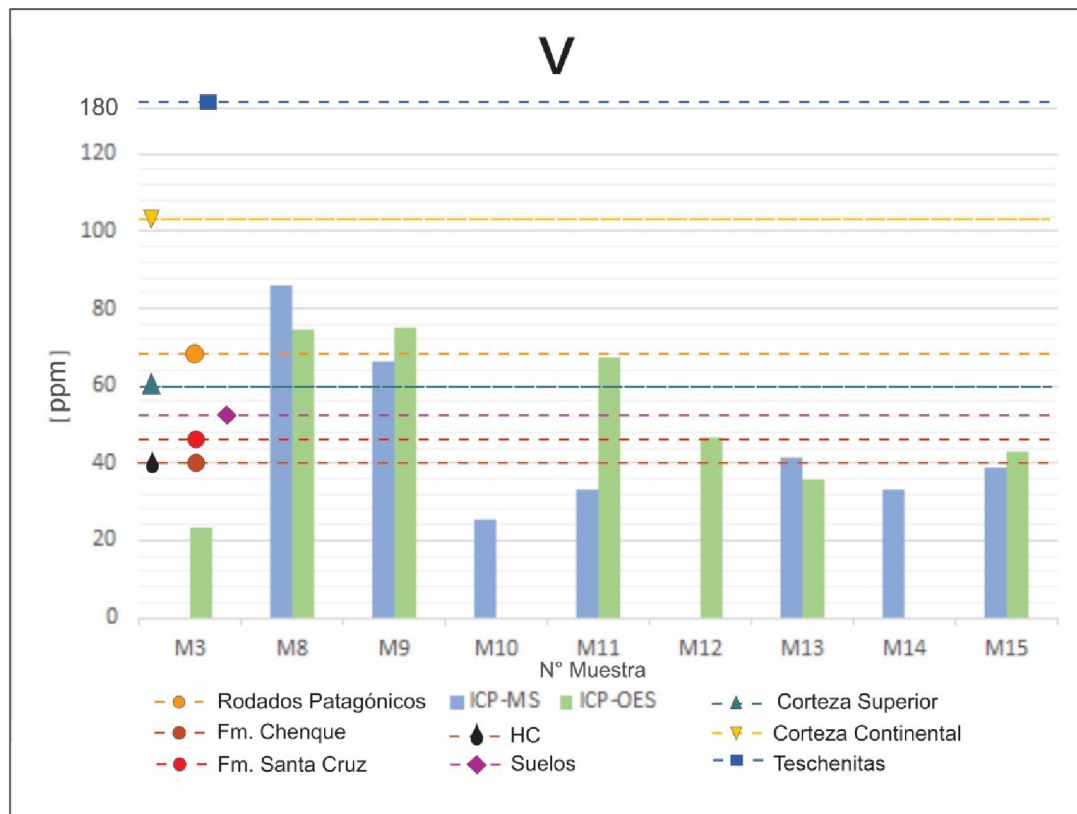


Figura VI.3. Concentraciones en ppm para Vanadio obtenida por ICP-MS y ICP-OES de los sedimentos de fondo de la cuenca Arroyo La Mata comparados con valores de referencia.

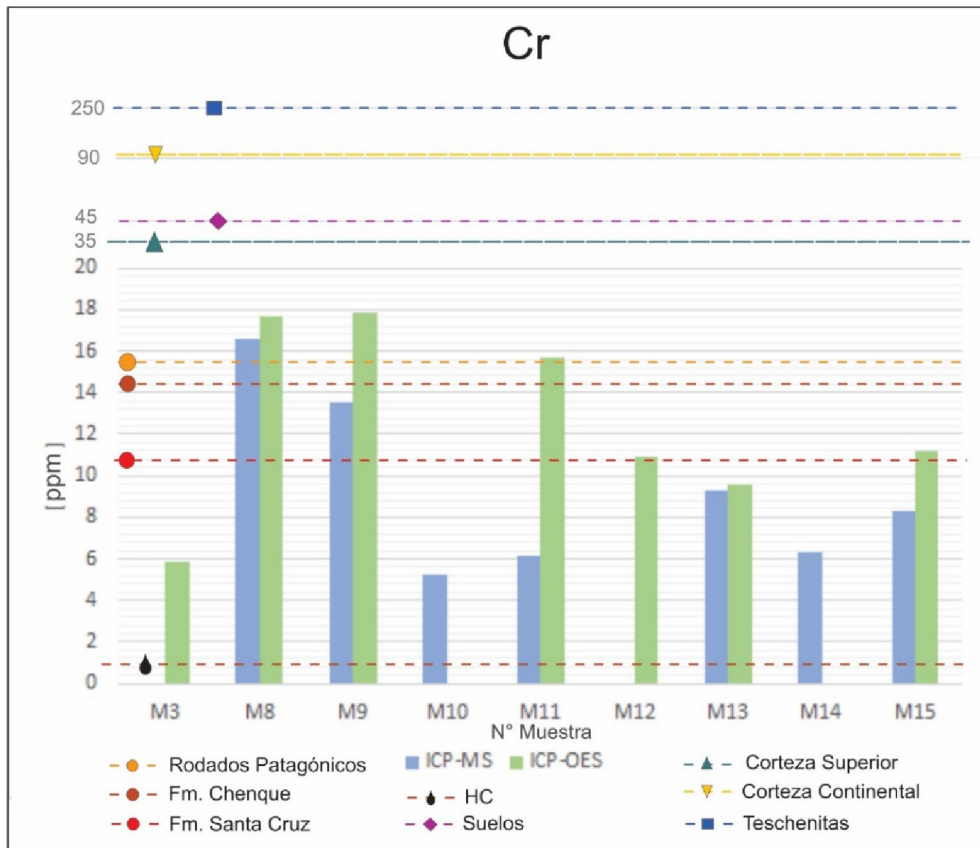


Figura VI.4. Concentraciones en ppm para Cromo obtenida por ICP-MS y ICP-OES de los sedimentos de fondo de la cuenca Arroyo La Mata comparados con valores de referencia.

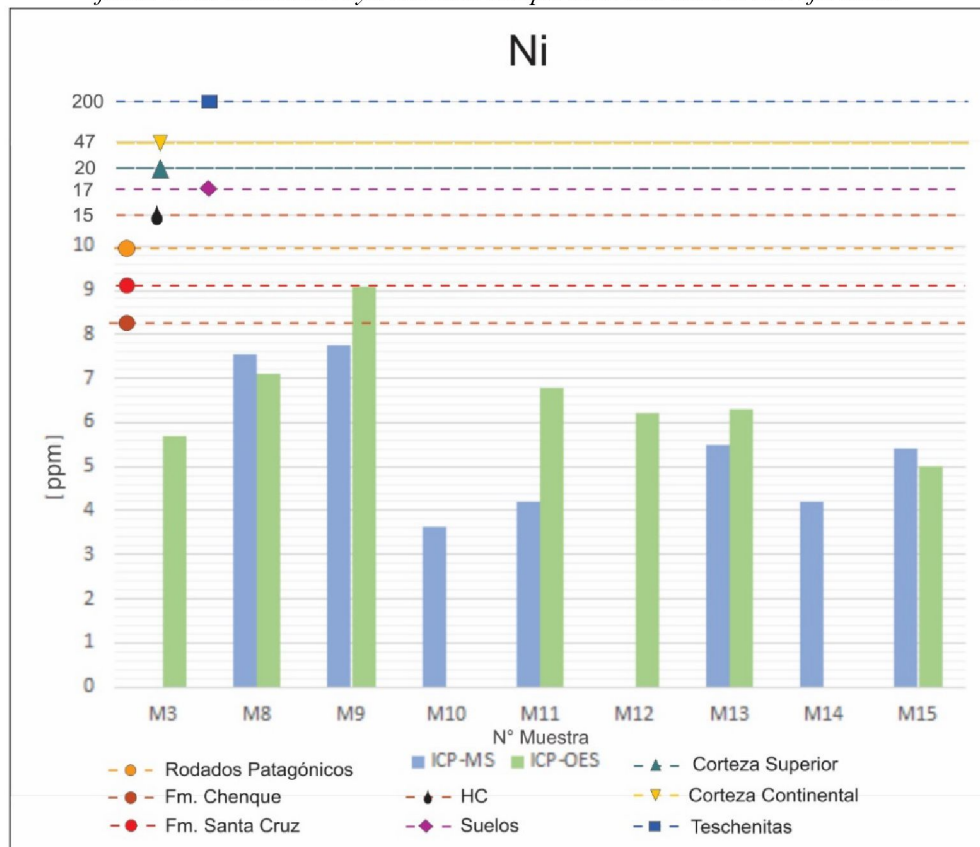


Figura VI.5. Concentraciones en ppm para Níquel obtenida por ICP-MS y ICP-OES de los sedimentos de fondo de la cuenca Arroyo La Mata comparados con valores de referencia.

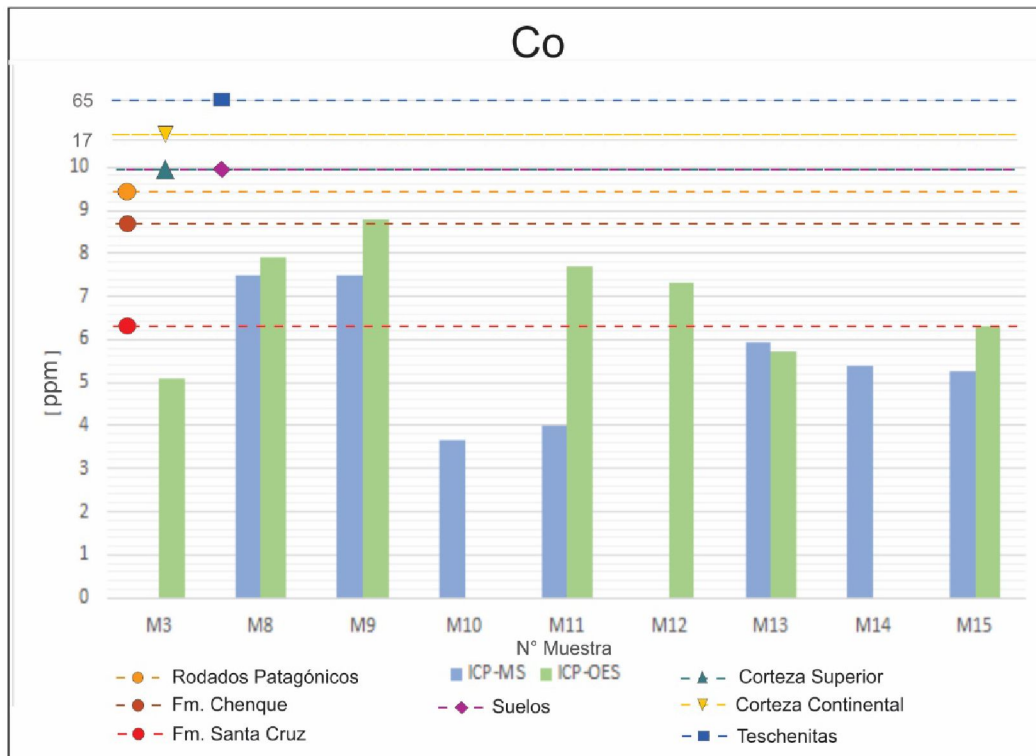


Figura VI.6. Concentraciones en ppm para Cobalto obtenida por ICP-MS y ICP-OES de los sedimentos de fondo de la cuenca Arroyo La Mata comparados con valores de referencia.

De los EPN con concentraciones significativas en la cuenca hidrológica una vez efectuada la comparación con respecto a distintos valores de referencia podemos señalar que las concentraciones de vanadio (V) son más altas que el promedio de la corteza superior para el sector medio-superior de la cuenca. En tanto, desde el tramo medio a inferior de la cuenca hidrológica se observa disminución de las concentraciones de los sedimentos de fondo para este elemento, situándose a la salida del sistema en concentraciones inferiores al promedio de la corteza superior. En cualquier punto de la cuenca el V se encuentra por debajo del promedio de la corteza continental, y muy por debajo de los contenidos para los basaltos alcalinos (teschenitas) descritos por Vietto (2000, Fig. VI.3) que se encontrarían como posibles constituyentes de los Rodados Patagónicos. Sólo dos puntos de muestreo (M8 y M9) se encuentran ligeramente por encima de las concentraciones obtenidas para el afloramiento de Rodados Patagónicos evaluado. Por otra parte, la principal actividad industrial en el área es la explotación petrolera, que como podemos comprobar puede aportar V, pero en cantidades muy menores a las observadas en los sedimentos de fondo de la cuenca hidrológica del Arroyo La Mata. Es por estos factores consideramos como probable que esta señal de V, así como las de los otros EPN esté más vinculada a la meteorización de las rocas basálticas alcalinas de la Cuenca del Golfo San Jorge y Macizo del Deseado removilizadas por la erosión durante el último período glacial y subsiguientemente depositadas en los Rodados Patagónicos. Al tratarse de depósitos conglomerádicos pueden presentar una muy fuerte variabilidad de su composición mineralógica (Fidalgo y Riggi, 1965) y por ende geoquímica.

Cuando nos detenemos en el aspecto general de las concentraciones para el Cromo (Cr) detectamos que replica la tendencia observada por las concentraciones de V. Es decir, las muestras sobre los sedimentos de fondo de la parte superior-media de la cuenca presentan concentraciones más altas y disminuyen a la salida del sistema. A diferencia del V, el Cr se encuentra por debajo



de varias concentraciones de referencia a saber teschenitas, corteza continental, de la concentración promedio del Cr en suelos, de la corteza superior (Fig.VI.3). Nuevamente sólo 2 puntos de muestreos superan el valor de Cr hallado para la muestra obtenida de los Rodados Patagónicos. Finalmente, el valor de referencia del Cr para petróleo está muy por debajo de las concentraciones obtenidas para los sedimentos de fondo de la cuenca hidrológica (Fig. VI.3).

Por último, las mismas tendencias de concentraciones a lo largo de la cuenca son observadas para Co y Ni, con concentraciones que son menores no sólo ya para todos los valores de referencia de teschenitas, corteza continental, de la concentración promedio del Cr en suelos, de la corteza superior (Fig.VI.4), sino también para la muestra obtenida de los Rodados Patagónicos y la Fm. Santa Cruz.

Un modo de evaluar si esta distribución de concentraciones lixiviables conforman una tendencia regional o presenta fuentes anómalas que no respondan a una tendencia geoquímica natural es efectuar relaciones de ratio entre los EPN que tienen concentraciones más significativas (Amorosi *et al.*, 2022). Así hemos realizado distintas ratios V/Ni y V/Cr (Fig. VI.5). Una concentración anómala en los sedimentos de las relaciones de estos EPN debería traducirse como un polo independiente despegado de las familias de resultados obtenidos para las muestras estudiadas de rocas del sustrato de la cuenca hidrológica y de los sedimentos de fondo. Además, en estas gráficas se incluyeron polos de referencia tales como: las teschenitas de Vietto (2000) y las ratios de petróleos (HC) de la Península Arábiga y de la Cuenca Cuyana. La utilidad de estos polos es ver cuan semejantes pueden estar o no a la tendencia regional de las muestras analizadas. Por ejemplo, un impacto notable por hidrocarburos en los sedimentos de fondo podría hacer que las muestras analizadas repliquen la relación de dicha fuente y se encuentren en cercanía de los polos de hidrocarburos, por otra parte, si los basaltos alcalinos de la cuenca que se encuentran muy concentrados en los EPN estudiados en la cuenca funcionan de fuente de aporte es esperable que se encuentren alineados a la tendencia de las ratios obtenidos para los sedimentos de fondo y algunas de las rocas del sustrato.

Los polos expresados en la figura VI.5 separan poblaciones bien diferenciadas entre los sedimentos con respecto a los HC (tanto los de Arabia Saudita, como los mencionados para la Cuenca Cuyana) y las rocas intrusivas descriptas precedentemente (Teschenitas). Es además observable que, los sedimentos de fondo presentan una tendencia cuasi lineal en función de su distribución espacial, no exhibiendo ningún valor anormal fuera de este rango (Fig. VI.5). Las formaciones geológicas presentes en el sustrato de la cuenca tienen ratios similares a los de los sedimentos. Las ratios de los sedimentos de fondo de la cuenca hidrológica del Arroyo La Mata se alinean generando valores más bajos hacia la salida del sistema. Esto puede estar indicando distintos procesos, un proceso de dilución sedimentaria de la fuente, resultante de la incorporación por ejemplo de los sedimentos surgidos de la alteración de la Fm. Chenque respecto al aporte que puede estar haciendo los Rodados Patagónicos, pero también podría indicar que parte de los EPN van pasando de la fase sólida a la líquida, aunque este proceso en general es de menor proporción que el primero descripto. En este sentido en los sedimentos de fondo de la cuenca hidrológica estudiada no se logró detectar Cd, un elemento de muy alta movilidad y de gran afinidad con la fase líquida (Salvarredy Aranguren, 2008). El Cd fue detectado en muy bajas concentraciones en las aguas de esta cuenca por Fernando (2022) y en organismos marinos del Golfo San Jorge (Pérez *et al.*, 2005), esto se entiende que es debido a su alta movilidad y que al analizar aguas se suele usar niveles de detección y cuantificación más bajos que para los sedimentos y rocas. La detección de Zn en cantidades de alrededor 40 ppm en rocas y sedimentos de fondo puede explicar la fuente mineral del Cd, ambos elementos se encuentran como constitutivos de la esfalerita. El Zn suele ser el metal predominante, y parte de sus posiciones se intercambian con el Cd en muy bajas cantidades. Es por eso que al haber concentraciones de Zn que podemos asociar a la



lixiviación de sulfuros, sabemos que el Cd se encontrará en dicha matriz mineral asociado en menores proporciones y será también parte de dicha solubilización, pasando a la faz acuosa (Salvarredy Aranguren, 2008). Cabe destacar que también Cu, Pb, Fe, Ni y Zn fueron encontrados en estudios previos (Fernando, 2022), lo que indica que el proceso geoquímico observado se reconoce en otros estudios.

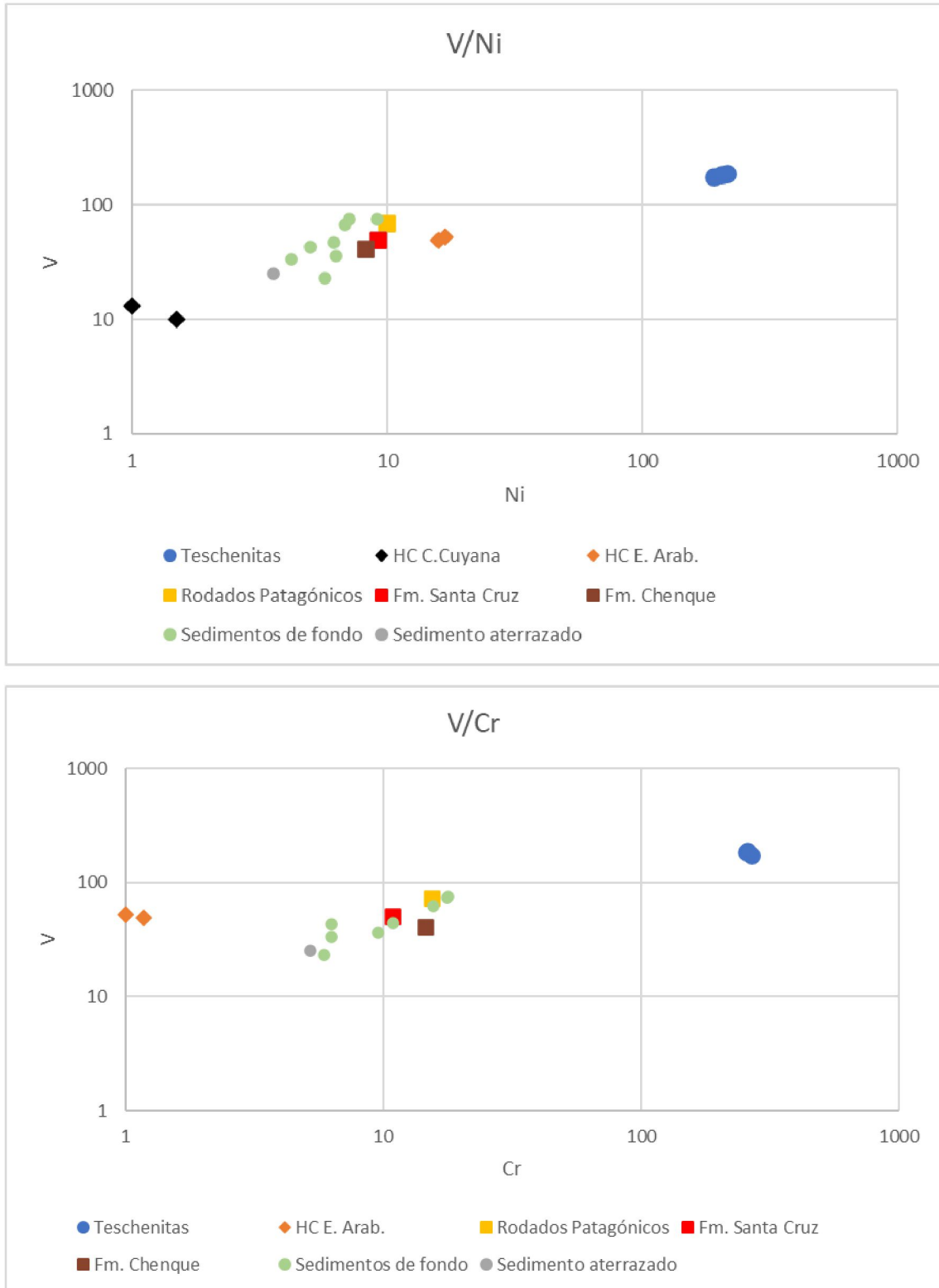


Figura VI.7. Escala doble-log del Ratio V/Ni y V/Cr mostrando la relación de los sedimentos con los patrones de referencia utilizados.



Por último, podemos ver que el polo de las teschenitas presenta cierta alineación con la nube de puntos que constituyen las muestras estudiadas en este trabajo, esto podría indicar que esas rocas intruidas en la base del Cenozoico pudieron actuar como una fuente probable de los EPN aquí estudiados (Fig. VI.5). El aporte de las rocas basálticas como fuentes privilegiadas de EPN ha sido constatado en otras cuencas hidrológicas de la Patagonia en el ámbito cordillerano (Román-Ross *et al.*, 2002). En nuestro caso de estudio las rocas basálticas alcalinas descritas por Vietto (2000) pueden constituir una de las fuentes mineralógicas de los Rodados Patagónicos, que pese ocupar una escasa porción del sustrato de la cuenca hidrológica actúan como una fuente principal en la misma.

A partir de la discusión precedente se estableció que las concentraciones de elementos traza metálicos de los lixiviados de los sedimentos de fondo están levemente enriquecidos respecto a las muestras obtenidas para las unidades geológicas evaluadas presentes en el sustrato de la cuenca. Que probablemente se encuentren en equilibrio, dado que se encuentran dentro del mismo orden de concentración que los Rodados Patagónicos, cuyas concentraciones deben ser objeto de un estudio más amplio para establecer su composición promedio dado su heterogeneidad de fuentes mineralógicas (Fidalgo y Riggi, 1965). Finalmente, que los EPN levemente enriquecidos podrían corresponder a la señal de los basaltos alcalinos descritos en la Cuenca del Golfo San Jorge (Fig. VI. 5). Este análisis nos asegura que estamos entonces frente a concentraciones de elementos que son producto de la acción natural del sistema tierra, respondiendo así a la segunda pregunta de investigación podemos afirmar que no hay una firma antrópica en la geoquímica de los sedimentos de fondo de la cuenca hídrica. Sin embargo, sabemos que a veces, aunque estemos frente a concentraciones naturales, estas en algunos casos pueden ser nocivas para la salud humana y el medio ambiente (MacDonald *et al.*, 2003). Es así que, si bien no existe hasta el momento una legislación establecida con los órdenes de concentración en sedimentos fluviales y rocas permitidos para ciertos metales nocivos para la salud, hemos recurrido a los fines comparativos a los valores normados por la denominada la Tabla 9 del anexo II del decreto 831/93 que reglamenta la Ley de Residuos Peligrosos N°24051 (Cuad. VI.2), con los niveles de concentraciones legislados de calidad para suelos agrícolas, residencial e industrial permitidas para los distintos metales traza. En dicho cuadro se ha plasmado además los valores máximos encontrados en todo el plan de muestras analizadas.

*Cuadro VI.2. Comparación entre los valores legislados por la Ley 24051 con las concentraciones máximas lixiviadas obtenidas para los sedimentos y rocas según este estudio.*

Analito	Ley 24051 Residuos Peligrosos (ppm) a partir del decreto 831/93			Ppm	
	Agrícola	Residencial	Industrial	[ICP-MS]	[ICP-OES]
Arsénico	20	30	50	43.8*	3.6
Cadmio	3	5	20	-	5.5
Cinc	600	500	1500	68.6*	134**
Cobalto	40	50	300	9,49	8,7
Cobre	150	100	500	19.6	25
Cromo	750	250	800	17.3	17.9
Molibdeno	5	10	40	-	20.2
Níquel	150	100	500	10.4	10
Plomo	375	500	1000	10.9	15.7
Vanadio	200	200	No Legisla	85.7	75.2

\*: Concentración obtenida sobre material arcilloso para la Fm. Chenque

\*\* : Concentración obtenida sobre muestra compuesta de los Rodados Patagónicos



De este comparativo se puede apreciar que los elementos mínima a moderadamente enriquecidos de nuestro estudio (V, Cr, Ni) no superan los niveles de calidad señalados por el decreto 831/93 que reglamenta la ley 24051. El Mo que no se observó como un elemento enriquecido, en estos sedimentos de fondos no brindaría una calidad aceptable para suelo agrícola (Cuad. VI.2). En tanto, las facies arcillosas de la Fm. Chenque poseen valores significativos de As, sin embargo, esa señal geoquímica no se traslada a los sedimentos de fondo de la cuenca hidrológica que presentan concentraciones en un orden más bajas (Cuad. V.4) ya que el mismo se inmoviliza en oxi-hidróxidos y en asociación con materia orgánica (Kumar *et al.*, 2021; Raju, 2022).

En función de estos resultados máximos geoquímicos y la comparación con normativa incluso inespecífica y por ende más exigente existente en el marco legal argentino, se concluye que los sedimentos fluviales de fondo de la cuenca hidrológica del Arroyo La Mata no muestran perturbaciones geoquímicas significativas ni antrópicas, ni naturales, y que el orden de sus concentraciones resultan aceptables para los distintos usos que se les pueda brindar con excepción del uso agrícola restringido por la concentración del molibdeno. Sin embargo, esta situación es fácilmente solucionable si los sedimentos se diluyeran con otro material con menor concentración en este elemento, siempre y cuando la autoridad de aplicación competente lo aceptara como un método válido de tratamiento.



## ➤ *CAPÍTULO VII: Conclusiones*

- En los sedimentos de la cuenca hidrológica estudiada no se observan procesos de maduración granulométrica a lo largo de la misma. Por el contrario, si presenta una evolución en la madurez mineralógica percibida en; el incremento a la salida del sistema de la fracción magnética de los sedimentos a causa de la hidrodinámica; y, la variación composicional significativa de la mineralogía entre los distintos puntos de muestras a lo largo de la cuenca.
- Los sedimentos contienen una presencia importante de minerales opacos mayormente de carácter magnético, y en ocasiones con brillo metálico asociado a sulfuros. Estos podrían provenir de cuerpos basálticos alcalinos que se emplazan en la Cuenca del Golfo San Jorge y provincias Geológicas vecinas a partir del Cenozoico temprano al Cenozoico tardío. Estas fuentes minerales como la teschenita descrita por Vietto (2000) han sido erosionadas por la última Glaciación y retrabajados para depositarse integrando los Rodados Patagónicos.
- En este trabajo se presentan por primera vez la composición mineralógica y química de los sedimentos de fondo del arroyo La Mata, así como los primeros resultados sobre la composición geoquímica de las muestras de unidades geológicas de la cuenca hidrológica estudiada. Estas muestras procuraron reflejar de la mejor manera las características de las unidades Chenque, Santa Cruz y Rodados Patagónicos constituyendo un punto de partida para trabajos futuros sobre estas temáticas.
- Los Rodados Patagónicos pese a ser una unidad de menor relevancia areal en la zona, es la que realiza el mayor aporte en los elementos traza metálicos (EPN).
- Los EPN identificados muestran que desde la naciente de la cuenca a la salida del sistema disminuyen en concentración y en enriquecimiento. Esto se debe mayormente a un proceso de dilución mineral por el aporte de sedimentos provenientes de la Formación Chenque (principal unidad aflorante) que es pobre en EPN en general, y en una muy menor porción por una puesta en solución de los elementos más móviles que se encuentran en solución en concentraciones de ppb en las aguas del sistema hídrico.
- A partir de las metodologías empleadas tanto para el análisis mineralógico como químico, se puede determinar que los sedimentos de fondo analizados en la cuenca del Arroyo La Mata no presentan indicios de perturbaciones antrópicas desde el punto de vista ambiental y constituyen en términos generales sedimentos con una calidad que no afectan la salud humana y/o de los seres vivos.



## *Agradecimientos*

La realización de este trabajo final de grado no hubiera sido posible sin la ayuda de muchas personas, por eso, quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que me apoyaron durante la elaboración de este trabajo.

En primer lugar, quiero agradecer a Matías y Adriana, mi director y directora de tesis, que desde un primer momento me brindaron su tiempo y conocimiento para poder llevar a cabo el trabajo.

Al jurado, ya que sus comentarios y sugerencias fueron muy valiosas para enriquecer el trabajo.

A mi familia, por ser el sostén durante toda la carrera brindando su apoyo incondicional.

A mis amigos, los de caleta de toda la vida, y los amigos que me dio la carrera a lo largo de los años, con los que compartimos muchas cosas.

Finalmente, agradezco a las organizaciones que me brindaron recursos para esta investigación: Beca PMG (Plan de mejora de Geología), Beca CIN, a la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), la empresa Epsilon y a la UNPSJB.



## ➤ **CAPÍTULO VIII: Bibliografía**

- Ali, M.F., Bukhari, A. y Saleem, M., 1983.** Trace Metals in Crude Oils from Saudi Arabia. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22, 691-694.
- Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A. y Rizzi, R., 2015.** QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD, *Journal Applied Crystallography*, 48, 598-603.
- Ameghino, F., 1889.** Contribución al conocimiento de los mamíferos fósiles de la República Argentina. *Actas de la Academia Nacional de Córdoba* 6: 1-1028. Córdoba.
- Ameghino C., 1890.** Exploraciones geológicas en la Patagonia. *Boletín del Instituto Geográfico Argentino*, 11: 1 46. Buenos Aires.
- Ameghino, F., 1906.** Les formations sédimentaires du Crétacé supérieur et du tertiaire de Patagonie avec un parallèle entre leurs faunes mammalogiques et celles de l'ancien continent. *Anales Del Museu National de Buenos Aires, Série 3*, 15 : 1-56.
- American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, 2012.** Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. 17 edición, Asociación de Salud Pública (USA). Ediciones Díaz de Santos, S.A. Madrid.
- Amorosi, A., Sammartino, I., Dinelli, E., Campo, B., Guercia, T., Trincardi, F. y Pellegrini, C., 2022.** Provenance and sediment dispersal in the Po-Adriatic source-to-sink system unraveled by bulk-sediment geochemistry and its linkage to catchment geology. *Earth-Science Reviews*. 234. 104202.
- Anaya, R., 2004.** Calibración del Separador Magnético de alta Intensidad Magnet-Lift MLH (13) 11-5 y comparación con el Separador Isodinámico Frantz, para la concentración de grandes volúmenes de minerales accesorios pertenecientes a rocas sedimentarias de las Formaciones Isnotú y Betijoque del Estado Trujillo. Escuela de Geología Minas y Geofísica, UCV, Trabajo Especial de Grado. Inédito.
- Andreis, R.R., Mazzoni, M. y Spalletti, L.A., 1975.** Estudio estratigráfico y paleoambiental de las sedimentitas terciarias entre Pico Salamanca y Bahía Bustamante, Provincia de Chubut, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 30: 85-103.
- Andreis, R.R., 1977.** Geología del área de Cañadón Hondo, departamento Escalante, provincia del Chubut, República Argentina. *Obra del Centenario del Museo de La Plata*, 4 (Geología): 77-102. La Plata.
- Barreda, V.D. y Palamarczuk, S., 2000.** Palinoestratigrafía del Oligoceno tardío-Mioceno, en el área sur del Golfo San Jorge, provincia de Santa Cruz, Argentina. *Ameghiniana Revista de la Asociación Paleontológica Argentina*, 37: 103-117.
- Beal, A. y Shepard, F., 1956.** A use of roundness to determine depositional environments. *Journal of Sedimentological Petrology*, 26, 1 (46-60).
- Bellosi, E.S., 1990.** Formación Chenque: registro de la transgresión patagoniana de la Cuenca del Golfo San Jorge. 11° Congreso Geológico Argentino, *Actas* 2: 57-60. San Juan.
- Bellosi, E.S., 1995.** Paleogeografía y cambios ambientales de la Patagonia Central durante el Terciario medio. *Boletín de Informaciones Petroleras (B.I.P.) Tercera época*, 11 (44): 50-83.
- Bellosi, E.S. y Jalfin, G., 1996.** Sedimentación en la planicie costera Santacrucesense-Superpatagonia (Mioceno inf-medio, Cuenca San Jorge). 6° Reunión Argentina de Sedimentología, *Actas* 1:181-186, Bahía Blanca.



- Bermúdez, M. y Anaya, R.C., 2007.** Calibration of a high intensity Magnet-Lift MLH (13) 111-5 magnetic separator for use in the Thermochronology Laboratory of the UCV. 22.
- Bertels, A., 1970.** Sobre el “Piso Patagoniano” y la representación de la época del Oligoceno en Patagonia Austral, República Argentina. *Revista Asociación Geológica Argentina*, 25 (4): 495-501.
- Biglia, M.E., Cooper, M.A., Grew, E.S., Sfragulla, J.A., Márquez-Zavalía, M.F., Guereschi, A.B., Yates, M.G. y Galliski, M.A., 2020.** Liraite, IMA 2019-085. *CNMNC Newsletter* 53; *European Journal of Mineralogy*, 32: 210.
- Brodtkorb, M.K. de, Galliski, M.A., Márquez-Zavalía, M.F., Colombo, F., 2014.** Las Especies Minerales de la República Argentina descubiertas entre 1828 y 2014. *Asociación Mineralógica Argentina, Fundación Empremin, Editorial Brujas*. 98 pp.
- Buatois, L., Bromley, R., Mangano M., Bellosi, E., y Carmona, N.B., 2003.** Ichnology of Shallow Marine Deposits in the Miocene Chenque Formation of Patagonia: complex Ecologic Structure and Niche Partitioning in Neogene Ecosystems. *Publicación Especial de la Asociación Paleontológica Argentina* 9: 85–95.
- Bunicontro, M., Marcomini, S., Weiler, N., López, R., y Quenardelle, S. 2017.** Caracterización textural, composicional y análisis de procedencia de los sedimentos de playa del golfo nuevo, provincia de Chubut. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 74: 207-222.
- Caldenius, C.C., 1932.** Las Glaciaciones Cuaternarias en la Patagonia y Tierra del Fuego. *Geografiska Annaler*, 14, 1–164.
- Camacho, H.H. y Fernández, J.A., 1956.** La Transgresión Patagoniense en la costa Atlántica entre Comodoro Rivadavia y el curso inferior del río Chubut. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 11:23-45.
- Camacho, H.H., 1979.** Significados y usos de “Patagoniano”, “Patagoniense”, “Formación Patagonia” y otros términos de la estratigrafía del Terciario marino argentino. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 34 (3): 235-242.
- Carmona, N.B., 2005.** Icnología del Mioceno marino en la Región del Golfo San Jorge. Tesis Doctoral de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 250.
- Carmona, N., Mangano, M., Buatois, L., Bromley, R., Ponce, J., Asgaard, U., y Bellosi, E., 2020.** Scolicia and its producer in shallow-marine deposits of the Miocene Chenque Formation (Patagonia, Argentina): functional morphology and implications for understanding burrowing behavior. *Ichnos*. 27. 1-10.
- Castrillo, E.; Grizinik, M.; y Amoroso, A., 1984.** Contribución al conocimiento hidrogeológico de Comodoro Rivadavia, Chubut. 9º Congreso Geológico Argentino, Actas, T6: 393-406. Bariloche.
- Cuitiño, J., Scasso, R., Santos, R. y Mancini, L., 2015.** Sr ages for the Chenque Formation in the Comodoro Rivadavia region (Golfo San Jorge Basin, Argentina): Stratigraphic implications. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*. 22. 3-12.
- Darwin, C., 1846.** Geological observations on South America. Being the third part of the geology of the voyage of the Beagle, under the command of Capt. Fitzroy, R.N. during the years 1832 to 1836. *Smith Elder and Co. London*, 280 p.
- Del Río, C.J., Martínez, S.A. y Scasso, R.A., 2002.** Nature an origin of spectacular marine Miocene Shell beds of northeastern Patagonia (Argentina): palaeoecological and bathymetric significance. *Palaios* 16: 3–25.
- Díaz, H., 1952.** Reconocimiento geológico de la región al oeste del meridiano 68º, limitada por Sierra Cuadrada, Sierra Nevada, Lago Collhue Huapi y borde noroccidental de la Pampa del Castillo. *Yacimientos Petrolíferos Fiscales (inédito)*: 1-35. Buenos Aires.



- Din, Z., 1992.** Use of aluminum to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka Marine Pollution. *Bulletin*. 24, 484.
- Fazio, A.M., Castro, L.N., y Scasso, R.A. 2013.** Geoquímica de tierras raras y fosfogénesis en un engolfamiento marino del Cretácico Tardío-Paleoceno de Patagonia, Provincia del Chubut, Argentina. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 30(3), 582-600.
- Feruglio, E., 1938.** Relaciones estratigráficas entre el Patagoniano y el Santacruciano en la Patagonia Austral. *Revista Museo La Plata (N.S.)* 1, Sección Geología, 129-159.
- Feruglio, E., 1949.** Descripción Geológica de la Patagonia. Yacimientos Petrolíferos Fiscales, Vol. 1: 1-334. Buenos Aires.
- Fernández, H. R. y Hidalgo, M., 2011.** Análisis geoquímico ambiental de la cuenca del río Lules mediante el uso de muestras de sedimentos de corriente. En: Hugo R. Fernández y Hebe M. Barber (Eds.). *La Cuenca del Río Lules: Una aproximación multidisciplinaria a su complejidad*, Editorial Edunt, 1-13.
- Fernicola, J., Bargo, M., Vizcaino, S., Kay, R., 2019.** Historical background for a revision of the paleontology of the Santa Cruz Formation (Early–Middle) along the Río Santa Cruz, Patagonia, Argentina. En: J.C. Fernicola, M.S. Bargo, S. F. Vizcaino, and R.F. Kay (Eds.), *Early- Middle Miocene Paleontology in the Río Santa Cruz, Southern Patagonia, Argentina. 130 years since Ameghino, 1887*. *Publicación Electrónica de la Asociación Paleontológica Argentina* 19: 1–13.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002.** Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal Environmental Monitoring*, 4, 823–857.
- Foix, N., Allard, J.O., Ferreira, M.L. y Atencio, M., 2020.** Spatio-temporal variations in the Mesozoic sedimentary record, Golfo San Jorge basin (Patagonia, Argentina): Andean vs. cratonic sources. *Journal of South American Earth Science* 98, art. 102464
- Förstner, U., 2002.** Sediment sampling, sample preparation, grain size corrections, and chemical criteria. En F. Burden, I. McKelvie, U. Förstner y A. Guenther (Eds.), *Environmental Monitoring Handbook*, McGrae-Hill, 14, 1-35. New York.
- Furque, G., 1973.** Descripción geológica de la Hoja 58b, Lago Argentino, provincia de Santa Cruz. *Boletín Servicio Nacional Minero Geológico* ,140, 1-51.
- Frenguelli, J., 1929.** Apuntes de geología Patagónica. Descripción de algunos perfiles de la zona petrolífera de Comodoro Rivadavia. *Boletín de Informaciones Petroleras*, 6 (59):575-605. Buenos Aires.
- Frenguelli, J., 1936.** El Banco Verde de Paso Niemann del Río Chico en el Chubut y sus diatomeas. *Revista del Museo de La Plata, n.s.*, 1: 3-65. Buenos Aires.
- Gaiero, D., Probst, J.L., Depetris, P., Leleyter, L., y Kempe, S. 2002.** Riverine transfer of heavy metals from Patagonia to the southwestern Atlantic Ocean. *Regional Environmental Change*. 3, 51-64. 10.1007/s10113-001-0040-x.
- Gaiero, D., Probst, J.L., Depetris, P., Bidart, S., y Leleyter, L. 2003.** Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: Geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67. 3603–3623. 10.1016/S0016-7037(03)00211-4.
- Gaiero, D., Depetris, P., Probst, J.L., Bidart, S., y Leleyter, L. 2004.** The signature of river- and windborne materials exported from Patagonia to the southern latitudes: A view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations. *Earth and Planetary Science Letters*. 219. 357-376. 10.1016/S0012-821X (03)00686-1.
- Galliski, M.A., 1999.** Recursos Minerales de la República Argentina. En. E. O. Zappettini(Ed.), *Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Anales* 35: 347-350. Buenos Aires. Distrito



- Galovic, L., Peh, Z., Halamic, J. y Bukovec, D., 2012.** Geochemical atlas of the Medvednica Mt.: natural distribution of geochemical elements in stream sediments. *Journal of Maps* 8 (4), 478-483.
- González Bonorino, F., 1972.** Introducción a la Geoquímica. Programa Regional para el Desarrollo Científico y Tecnológico, Departamento de Asuntos Científicos. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos (OAS), Washington DC. 140 p.
- Griffin, M. y Parras, A., 2012.** Oysters from the base of Santa Cruz formation (late Early Miocene) of Patagonia. En Vizcaino, S.F., R.F. Kay and M.S. Bargo (Eds.), *Early Miocene Paleobiology in Patagonia: High latitude Paleocommunities of the Santa Cruz Formation*. Cambridge University Press, Cambridge:83-90.
- Griznik, M., Fronza, S. y Hirtz, N., 1996.** Contaminación de aguas subterráneas por Cromo Hexavalente en la ciudad de Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina". 3º Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea. Actas 4.25-4.35. San Luis de Potosí, México.
- Griznik, M. y Hirtz, N., 1996.** Remediación del subsuelo contaminado con Cromo en el sector de arroyo La Mata, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina. Simposio de Geología Aplicada a la Ingeniería y el Medio Ambiente. Actas Asociación Argentina Geología Aplicada a la Ingeniería, Vol. X, 135-143.
- Groeber, P., 1936.** Oscilaciones de clima en la Argentina desde el Plioceno. *Revista del Centro de Estudiantes del Doctorado en Ciencias Naturales*, 2(1): 71-84, Buenos Aires.
- Haller, M., Meister, C., Monti, A. y Weiler, N., 2005.** Hoja Geológica 4366-II, Puerto Madryn. Provincia del Chubut. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero.
- Haller, M., Massafiero G., Alric V.I., Navarrete C., y Menegatti N., 2020.** Cenozoic intraplate magmatism of central Patagonia, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*. 102650. 10.1016/j.jsames.2020.102650.
- Hatcher, J. B., 1897.** On the Geology of southern Patagonia. *American Journal Science, Series 4*, 4 (23): 321 –354.
- Hechem, J.J., 2015.** Cien años de modelos geológicos en la cuenca del Golfo San Jorge. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 72 (1): 1-11.
- Hernández, L., y Hernández, M.A., 2013.** Características hidrolíticas de las formaciones Patagonia y Santa Cruz. Cuenca del Golfo San Jorge: (Provincias de Chubut y Santa Cruz). En: González, N., Kruse, E.E., Trovatto, M.M. Laurencena, P.C., *Agua Subterránea Recursos Estratégico*, Edulp, 112-117. La Plata.
- Hirtz, N., Griznik, M. y Blachakis, A., 2000.** Evaluación geohidrológica aplicada al desarrollo urbano de la ciudad de Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina. *Revista aguas subterráneas. Suplemento Anais do XI Congresso Brasileiro de Aguas Subterráneas*, 1-13.
- Iantanos, N., Pérez, B. y Nillni, A., 2012.** Geoquímica sedimentaria del área costera del golfo San Jorge, Provincia del Chubut. VIII Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar, 107, Comodoro Rivadavia, Argentina.
- Ihering, H. von., 1907.** Les mollusques fossiles du Tertiaire et du Crétacé supérieur de l'Argentine. *Anales del Museo Nacional de Buenos Aires* 3 (VII): 1-611.
- Jenner, G.A., Longerich, H.P., Jackson, S.E., y Fryer, B.J., 1990.** ICP-MS—a powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth sciences: Evidence from analysis of selected USGS reference samples. *Chemical Geology* 83(1-2), 133-148.
- Johnson, M.J., 1993.** The System Controlling the Composition of Clastic Sediments. En: Johnson, M.J. and Basu, A., Eds., *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments*, 284, Geological Society of America, Special Paper, 1-19.



- Keidel, J., 1917.** Über das patagonische Tafelland, das patagonische Geröll und ihre Beziehungen zu den geologischen Erscheinungen im argentinischen Andengebiet und Litoral. Zeitschrift Deutscher Wissenschaftlichen Vereins. Buenos Aires.
- Kay, S.M. y Gordillo, C.E., 1994.** Pocho volcanic rocks and the melting of a depleted continental lithosphere above a shallowly dipping subduction zone in the central Andes. *Contribuciones Mineralógicas y Petrológicas*, 117:25–44.
- Kay, R.F., Vizcaino, S.F., Bargo, M.S., 2012.** A review of the paleoenvironment and paleoecology of the Miocene Santa Cruz Formation. In: Vizcaino, S.F., Kay, R.F., Bargo, M.S. (Eds.), *Early Miocene Paleobiology in Patagonia: High-Latitude Paleocommunities of the Santa Cruz Formation*. Cambridge University Press, 331–364. Cambridge
- Krause, J.M., Bellosi, E.S. y Raigemborn, M.S., 2010.** Lateritized tephric paleosols from Central Patagonia, Argentina: a southern high-latitude archive of Paleogene global greenhouse conditions. *Sedimentology* 57:1721-1749.
- Kumar, A., Al, R., Prasad, M., Datta, D., Kumar, M., y Sappal, S., 2016.** Distribution, enrichment, and potential toxicity of trace metals in the surface sediments of Sundarban mangrove ecosystem, Bangladesh: a baseline study before Sundarban oil spill of December, 2014. *Environmental Science and Pollution Research*. 23. 10.1007/s11356-016-6086-6.
- Kumar, S. Ghosh, D., Donselaar, M.E., Burgers, F., Ghosh, K. 2021.** Clay-plug sediment as the locus of arsenic pollution in Holocene alluvial-plain aquifers, CATENA, Volume 202, 2021, 105255, ISSN 0341-8162.
- Legarreta, L., Uliana, M., Torres, M., 1990.** Secuencias deposicionales cenozoicas de Patagonia Central: sus relaciones con las asociaciones de mamíferos terrestres y episodios marinos epicontinentales. 3° Simposio del Terciario de Chile. Actas: 135-176. Concepción.
- Legarreta, L. y Uliana, M.A., 1994.** Asociaciones de fósiles y hiatos en el Supra cretácico Neógeno de la Patagonia: Una perspectiva estratigráfico-secuencial. *Ameghiniana* 31:257-281.
- Lesta, P., 1968.** Estratigrafía de la Cuenca del Golfo San Jorge. 3° Jornadas Geológicas Argentinas, Actas 1: 251-280. Buenos Aires.
- Lesta, P., Ferello, R. y Chebli, G., 1980.** Chubut extraandino. En: Turner, J.C. (Ed.), 2° Simposio de Geología Regional Argentina, Academia Nacional de Ciencias, 2: 1307-1387, Córdoba.
- Longerich, H.P., Jenner, G.A., Fryer, B.J., y Jackson, S.E., 1990.** Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of geological samples: A critical evaluation based on case studies. *Chemical Geology*, 83(1-2), 105-118.
- Loring, D.H., 1979.** Geochemistry of cobalt, nickel, chromium and vanadium in the sediments of the estuary and open Gulf of St. Lawrence. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 16. 1196-1209.
- Loring, D. H., 1991.** Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICESJ. mar. Sci.* 48, 101-115.
- MacDonald, D., Ingersoll, C., Dawn, E. y Rebekka, A., 2003.** Development and applications of sediment quality criteria for managing contaminated sediment in British Columbia. MacDonald Environmental Sciences Ltd., 24-4800 Island Highway North Nanaimo, British Columbia.
- Marshall, L.G., Butler, R.F., Drake, R.E., Curtis, G.H., 1981.** Calibration of beginning of the age of mammals in Patagonia. *Science* 212, 43–45.
- Martínez, R., Rodríguez, J.F.R. y Luna, M., 1989.** Hallazgo de restos de saurópodos en Cañadón Las Horquetas, Formación Matasiete (Aptiano), Chubut. 6° Jornadas Argentinas de Paleontología de Vertebrados, Actas: 49-51, San Juan.



- Martínez O., Rabassa, J., y Coronato, A., 2009.** Charles Darwin and the first scientific observations on the Patagonian shingle formation (Rodados Patagónicos). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64: 90–100.
- Martínez, O. y Kutschker, A., 2011.** The ‘Rodados Patagónicos’ (Patagonian Shingle Formation) of Eastern Patagonia: environmental Conditions of gravel sedimentation. *Biological Journal of the Linnean Society*, 112, 180-203.
- Martins, M.V., Nunes, M., Alves, M., Coelho, M., Castelo, W., Lorini, M.L., Terroso, D., Geraldés, M., Laut, L., Zaaboub, N., y Rocha, F., 2018.** Geochemical normalizers applied to the study of the provenance of lithogenic materials deposited at the entrance of a coastal lagoon. a case study in Aveiro lagoon (Portugal). *Journal of Sedimentary Environments*, 3(2), 74-92.
- Matabane, D., Godeto, T., Mampa, R., y Ataro A.A., 2021.** Sequential Extraction and Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in River Sediments. *Minerals*, 11(8), art. 874.
- Matheos, S.D. y Raigemborn, M.S., 2012.** Sedimentology and paleoenvironment of the Santa Cruz formation. In: S.F. Vizcaino, R.F. Kay and M.S. Bargo (Eds.), *Early Miocene Paleobiology in Patagonia: High-Latitude Paleocommunities of the Santa Cruz Formation*. Cambridge University Press, 59–82.
- McLennan S.M., 2001.** Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2 (20), art 2000GC000190.
- Menegatti, N.D., Massaferró, G.I., Fernández, M.I. y Giacosa, R.E., 2014.** Geología y geoquímica de los cuerpos básicos alcalinos al sur de los lagos Musters y Colhué Huapi, cuenca del Golfo San Jorge, Chubut. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71(4): 484-499.
- Merodio, J.C. y Spalletti, L.A., 1990.** Geoquímica de pelitas: su empleo en la definición de ambientes sedimentarios y tectónicos para el Ordovícico de la Precordillera Occidental. *Asociación Geológica Argentina, Revista*, Vol. 45, No. 3-4, p. 336-345.
- Milicich, R., Labayén, I., Palacio, M. y de Battista, P., 2017.** Caracterización geoquímica y alocación de producción de petróleo en Yacimiento Cañadón Amarillo (Mendoza). *Petrotecnia*, 84-97.
- Moore, J.F., 1960.** Geological reconnaissance of Peninsula Grande. YPF. Yacimientos Petrolíferos Fiscales (inédito): 1-5. Buenos Aires.
- Moore, D.M. y Reynolds, R.C., 1997.** X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, 378 p.
- Mudroch, A. y Azcue, J.M., 1995.** *Manual of Aquatic Sediment Sampling*. 219 p. Lewis Publ. Boca Ratón.
- Mudroch, A. y Bourbonniere, R.A., 1994.** Sediment preservation, processing, and storage. In: Mudroch, A., MacKnight, S.D. (Eds) *Techniques for Aquatic Sediments Sampling*. 2nd ed., pp. 131-169. Lewis Publ. Boca Raton.
- Nillni, A.M., 2012.** Elementos traza en cuarzo y fluorita de los depósitos epitermales del sector oriental del Macizo del Deseado. *Revista Naturalia Patagónica*. 11, 1-6.
- Nordenskjöld, O., 1897.** Algunos datos sobre la naturaleza de la región Magallánica. *Anales de la Sociedad Científica Argentina* 44: 190-240.
- Nullo, F.E. y Combina, A.M., 2002.** Sedimentitas terciarias continentales. *Geología y Recursos Naturales de Santa Cruz. Relatorio XV Congreso Geológico Argentino*. En: M.J. Haller (Ed.) I-16, 245-258. Buenos Aires.
- Olazábal, S., Tunik, M., Paredes, J. y Valle, M., 2017.** Análisis petrográfico preliminar sobre las areniscas de la Formación Santa Cruz (Mioceno Medio) en el Flanco Norte de la cuenca del Golfo San Jorge. *20° Congreso Geológico Argentino, Actas*, 99-101.



- Oporto Romero, F.E., y Paredes, J.M., 2022.** Arquitectura estratigráfica de sistemas eólicos-fluviales: un ejemplo de la Formación Santa Cruz (Mioceno Medio) en la cuenca del Golfo San Jorge, Argentina. *Revista Asociación Geológica Argentina*, 79 (1): 1-29.
- Ortiz, E., y Roser, B., 2006.** Major and trace element provenance signatures in stream sediments from the Kando River, San'in district, southwest Japan. *The Island Arc*, 15(2), 223–238.
- Paredes, J., 2002.** Asociaciones de facies y correlación de los sedimentos de la Formación Chenque (Oligoceno-Mioceno) de los alrededores de Comodoro Rivadavia, Cuenca del Golfo San Jorge, Argentina. *Revista de la Asociación Argentina de Sedimentología*. 9. 53-64.
- Paredes, J.M., Ocampo, S.M., Foix, N., Olazábal, S.X., Fernández, M.A., Montes, A., Castro, L., Maza, W., Allard, J.O., Rodríguez, S., San Martín, C., Simeoni, A., Mendos, G., Quagliano, J.A., Turra, J.M., Maino, J., Sánchez, F. y Valle, M.N., 2017.** Sistemas fluviales efímeros e inundaciones repentinas de la ciudad de Comodoro Rivadavia: causas, procesos y mitigaciones. Informe Técnico de la Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, 1-44. Comodoro Rivadavia.
- Paredes, J.M. y Ocampo, S.M., 2019.** Sistemas fluviales efímeros de Comodoro Rivadavia. En: Paredes, J.M. (Compilador). *Comodoro Rivadavia y la catástrofe de 2017: visiones múltiples para una ciudad en riesgo*. Editorial Universitaria de la Patagonia, p. 35-48. Comodoro Rivadavia.
- Paredes, J.M., Ocampo, Foix, N., Olazábal, S.X., Valle, M.N., Montes, N., y Allard, J.O., 2020.** Precipitaciones extremas e inundaciones repentinas en ambiente semiárido: impactos del evento de marzo-abril de 2017 en Comodoro Rivadavia, Chubut. *Revista Asociación Geológica Argentina*, 77 (2): 294-316.
- Paredes, J.M., Ocampo, S.M., Foix, N., Olazábal, S.X., Valle, M.N., Montes, N., y Allard, J.O., 2021.** Geomorphic and Sedimentological Impact of the 2017 Flash Flood Event in the City of Comodoro Rivadavia (Central Patagonia, Argentina). En: Bouza P., Rabassa J., Bilmes A. (Eds.) *Advances in Geomorphology and Quaternary Studies in Argentina*. Springer Earth System Sciences. Springer, Cham, p. 3-29
- Parma, S.G., 2012.** El género *Brissopsis* L. Agassiz, 1840 (Echinoidea: Spatangoida) en el Paleógeno y Neógeno de la República Argentina. *Revue de Paleobiologie* 11: 417–427.
- Peralta, E.H., 1980.** Correlaciones geoquímicas posible utilidad en la prospección regional. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 4, 505-518.
- Perkins, M.E., Fleagle, J., Heizler, M., Nash, B., y Bown, T., 2012.** Tephrochronology of the Miocene Santa Cruz and Pinturas Formations, Argentina. Cambridge University Press, 23-40.
- Pérez, A.A, Fajardo M.A, Strobl, A.M., Pérez L.B., Piñeiro, A. y López C.M., 2005.** Contenido de plomo, cromo y cadmio en moluscos comestibles del Golfo San Jorge (Argentina). *Acta Toxicológica Argentina* 13 (1), 20-25.
- Pérez, B., Dapeña, C, Ríos, S. M., Nilni, A. y Rubilar J., 2014.** Contribución al estudio de una zona salinizada ubicada al oeste de Comodoro Rivadavia. En J. E. Marcovecchio. *Procesos geoquímicos de la superficie argentina*. Bahía Blanca: Editorial de la Universidad Nacional del Sur (EDIUNS), 2014. 37-49.
- Plant, A., Klaver, G., Locutura, L., Salminen, R., Vrana, K. y Fordyce, F.M., 1996.** Forum of European Geological Surveys Geochemistry Task Group 1994-1996 Report. British Geological Survey Technical Report WP/95/14. British Geological Survey, Keyworth, UK.
- Pettijohn, F.J., 1949.** *Sedimentary Rocks*, Harper & Brothers (eds), 731 p.
- Pettijohn, F.J., 1957.** *Sedimentary rocks*. Harper & Bothers, 2º Edition, 1 vol. 718 pp.



- Quevauviller P., 2002.** Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. *Trends in Analytical Chemistry* 21(11), 774-785.
- Raigemborn, M.S., Krause, J.M., Bellosi, E., Matheos, S.D., 2010.** Redefinición estratigráfica del Grupo Río Chico (Paleógeno Superior), en el norte de la cuenca del Golfo San Jorge, Chubut. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 67, 239-256.
- Ramkumar, M., 2015.** *Chemostratigraphy: Concepts, Techniques, and Applications.* Elsevier, 538 p.
- Raju, N. 2022.** Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environmental Research.* 203. 111782. 10.1016/j.envres.2021.111782.
- Rapela, C.W. y Depetris P.J., 2016.** Geochemistry in Argentina: from pioneers to the present. *Earth, Environmental Science* 75, 524, 1-15.
- Román-Ross, G., Depetris, P., Arribére, M., Ribeiro Guevara, S. y Cuello, G., 2002.** Geochemical variability since the Late Pleistocene in Lake Mascardi sediments, northern Patagonia, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences.* 15. 657-667.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E., y Webb, J.S., 1979.** *Geochemistry in Mineral Exploration.* Second edition. Academic Press, 657 pp.
- Rovereto, G., 1912.** Studi di geomorfología argentina. III. El valle del Río Negro: 2. Il lago Nahuel Huapi. *Societta Geológica italiana Bolletino* 31: 181-237.
- Rudnick, R y Gao, S., 2003.** Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry.* En: Rudnick, R.L. (Ed.) *The Crust,* Elsevier-Pergamon, Oxford, 1-64.
- Salvarredy Aranguren, M., 2008.** Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Tesis doctoral de la Universidad de Toulouse III, 490 p., Toulouse.
- Salvarredy Aranguren, M., Probst, A., Roulet, M., y Isaure, M., 2008.** Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *Applied Geochemistry.* 23, 1299-1324.
- Santos-Araujo, S. y Alleoni, L., 2013.** Methods for Extracting Heavy Metals in Soils from the Southwestern Amazon, Brazil. *Water, Air, & Soil Pollution,* 224, art. 1430.
- Sciutto, J.C., Césari, O., Escribano, V., y Pezzuchi, H. D., 2000.** Hoja Geológica 4566-III Comodoro Rivadavia. Servicio Geológico Minero, Boletín 244, 60 p. Buenos Aires.
- Sciutto, J.C., Césari, O. y Iantanos, N., 2008.** Hoja Geológica 4569-IV, Escalante, provincia de Chubut. Instituto de Geología y Recursos Minerales. Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín 351, 76 p. Buenos Aires.
- Sekabira, K., Kakudidi, E., Mutumba, G., Oryem-Origa, H., y Basamba, T. A., 2012.** Grain Size and Source Apportionment of Heavy Metals in Urban Stream Sediments. En N. Balkis (Ed.) *Water pollution,* InTech Publisher, 69-80.
- Simeoni, A., 2008.** Mesetas y bajos de la Patagonia central extraandina. La inversión del relieve. En: *Sitios de Interés Geológico de la República Argentina.* Servicio Geológico Minero Argentino. Tomo II - Sur: 729-745.
- Simpson, G.G., 1940.** Review of the mammal-bearing Tertiary of South America: *American Philosophical Society Proceedings,* 83: 649-709. Washington.
- Simpson, S. y Batley, G., 2016.** *Sediment Quality Assessment a Practical guide.* Simpson, Stuart and Batley, Graeme Eds. Second edition. Clayton, Australia, 346 p.



- Singer, B.S., Ackert Jr. R.P., Guillou, H., 2004.** 40Ar/39Ar and K-Ar chronology of Pleistocene glaciations in Patagonia. *Geological Society of America Bulletin*, 116, (3-4), 434-450.
- Shumilin, E., Carriquiry, J., Camacho Ibar, V., Sapozhnikov, D., Kalmykov, S., Sánchez, A., Aguiñiga García, S. y Sapozhnikov, Y., 2002.** Spatial and vertical distributions of elements in sediments in the Colorado River delta and Upper Gulf of California. *Marine Chemistry*, 79, 113-131.
- Sutherland, R.A., 2000.** Bed sediment associated trace metals in an urban stream Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39 (6), 611-627.
- Tauber, A.A., 1997.** Biostratigraphy of the Santa Cruz Formation (Lower Miocene) in southeastern Patagonia. *Ameghiniana* 34 (4), 413-426.
- Taylor S.R. y McLennan S.M., 1995.** The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophysics*. 33, 241-265.
- Teruggi, M.E. y Andreis, R.R., 1971.** Composición, estabilidad mineral y acción climática en sedimentos argentinos. *Revista del Museo de La Plata. N.,S., Geología* 58: 175-206.
- Tessier A., Campbell P.G., y Bisson M., 1979.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7), 844 - 851.
- Ton-That, T., Singer, B., Mörner, N., y Rabassa, J., 1999.** Datación de lavas basálticas por 40Ar/ 39Ar y geología glacial de la región del Lago Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 54: 333-352.
- Umazano, A.M., Bellosi, E.S., Visconti, G., Jalfin, G.A. y Melchor, R.N., 2009.** Sedimentary record of a Late Cretaceous volcanic arc in central Patagonia: petrography, geochemistry and provenance of fluvial volcanoclastic deposits of the Bajo Barreal Formation, San Jorge Basin, Argentina. *Cretaceous Research*, 30(3): 749-766.
- Uścinowicz, S., Szefer, P. y Sokolowski, K., 2011.** Normalisation of Geochemical Data. En: Szymon Uścinowicz (Ed.) *Geochemistry of Baltic Sea Sediments*, 256-258.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1997.** Method 3051 A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludge's, soils and oils.30 p., Washington D.C.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2004.** Method 1310B. Extraction Procedure (EP) Toxicity Test Method and Structural Integrity Test. 18 p. Washington D.C.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2007.** "Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils," Revision 1, 30 p., Washington, DC.
- Vietto, M.E., 2000.** Morfología, petrología y significado geodinámico de los cuerpos sub-volcánicos alcalinos que se hallan ubicados en las inmediaciones de Las Heras, provincia de Santa Cruz. Tesis doctoral de la Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (Inédita), 406 p., Comodoro Rivadavia.
- Vizcaíno, S., Bargo, M., Kay, R., Farina, R., DiGiacomo, M., Perry, J., Prevosti, F., Toledo, N., Cassini, G., y Fernicola, J., 2010.** A baseline palaeoecological study for the Santa Cruz Formation (late-early Miocene) at the Atlantic coast of Patagonia, Argentina. *Palaeogeography. Palaeoclimatology. Palaeoecology*. 292, 507-519.
- Vizcaino, S., Kay, R.F., y Bargo, M., 2012.** Early Miocene Paleobiology in Patagonia: High Latitude Paleocommunities of the Santa Cruz Formation. Cambridge University Press, Cambridge, UK, p. 370.



- Volkheimer, W., Scafati, L. y Melendi, D., 2000.** Breve Enciclopedia del Ambiente. XI International Soil Conservation Organization Conference - ISCO 2000. Área Temática: Políticas para la conservación del ambiente en una sociedad globalizada. Cooperación científica, educación y extensión. Buenos Aires. Abstracts, 4-59.
- Windhausen, A., 1924.** Líneas generales de la constitución geológica de la región situada al oeste del Golfo San Jorge. Boletín de la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba, 27: 167-320. Córdoba.
- Windhausen, A., 1931.** Geología Argentina. Editorial Peuser, 2 vol., 645 pp. Buenos Aires.
- Yuan, C.G., Shi, J.B., He, B., Liu, J.F., Liang, L.N., y Jiang, G.B., 2004.** Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. Environmental International, 2004, 30, 769–783.