

## HIDROQUÍMICA DE RÍOS DE MONTAÑA (SIERRAS DE CÓRDOBA, ARGENTINA): ELEMENTOS MAYORITARIOS DISUELTOS

*Karina L. LECOMTE, M. Gabriela GARCÍA, Stella M. FÓRMICA y Pedro J. DEPETRIS*

Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra / Centro de Investigaciones Geoquímicas y de Procesos de la Superficie (CICTERRA/CIGeS) CONICET/Universidad Nacional de Córdoba. Av. Vélez Sarsfield 1611, X5016CGA, Córdoba. Argentina. klecomte@com.uncor.edu

**Resumen:** Las Sierras Pampeanas de Córdoba constituyen un sitio importante para el estudio de sistemas hídricos por su importancia socio-económico-cultural. Allí se originan redes de drenajes muy importantes que proveen agua potable a la población del este y del oeste de las sierras. Litológicamente el área de estudio está representada por granitoides del Batolito de Achala (cuenca alta y media), y por gneises y sedimentos modernos aguas abajo. El clima es semiárido con precipitaciones medias anuales de ~750 mm. La clasificación geoquímica de los ríos y arroyos estudiados indica que, en general, son aguas diluidas y bicarbonatadas-mixtas a sódico-potásicas, con algunos ejemplos sin especie iónica dominante. El origen de los solutos está controlado por dos factores principales: las precipitaciones y la incipiente meteorización. La señal química de las precipitaciones prevalece en las cabeceras de los ríos, lo cual es notorio al analizar las señales de iones tales como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$ . El resto de los iones evidencian un aumento en las concentraciones en arroyos y vertientes de altura. La variación estacional de las precipitaciones ejerce un control principalmente sobre los elementos mayoritarios, cuyas concentraciones se diluyen en épocas húmedas y se incrementan durante el período seco, bajo condiciones de caudal de base. La dinámica de los iones mayoritarios se basa en los procesos geoquímicos que controlan el transporte de los mismos. Espacialmente se verifica un aumento en sus concentraciones (en especial del  $\text{Ca}^{2+}$ ) aguas abajo al igual que en el resto de los parámetros físico-químicos provenientes de la meteorización congruente e incongruente de los minerales presentes en el área de estudio. El modelo geoquímico propuesto (PHREEQC) para estos sistemas en particular evidencia que los principales procesos que explican la evolución química del agua en esta cuenca son la disolución y/o hidrólisis de minerales primarios presentes en las rocas aflorantes, tales como muscovita, oligoclasa, calcita, biotita y yeso y la formación de minerales secundarios tales como illita y caolinita. Para que se produzca esta meteorización química se consumen  $4 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{CO}_2$  por litro de agua. Debido a la homogeneidad litológica y climática de las zonas serranas de la región de las Sierras Pampeanas, los resultados de este trabajo pueden ser extrapolados a la mayoría de los sistemas hídricos de la región, además de contribuir al conocimiento de la geoquímica de elementos mayoritarios en sistemas hídricos de alta montaña de otras regiones graníticas en el mundo.

**Palabras clave:** geoquímica, meteorización, variación estacional y espacial, modelado, Sierras Pampeanas de Córdoba, Argentina.

## EXTENDED ABSTRACT

### *Hydrochemistry of Mountainous Rivers (Sierras de Córdoba, Argentina): dissolved major elements.*

The Sierras Pampeanas of Córdoba, Argentina, is an interesting locality to study the geochemistry of mountainous river systems, both for their socio-economic and cultural significance and for the diversity of streams and rivers that drain its slopes. Several important drainage networks in Córdoba Province have their headwaters in these ranges. In this work, the major chemical composition of water collected from four hydrological catchments is analyzed, with the aim of determining the sources of solutes, the geochemical processes that control their basin's dynamics and the influence of climatic conditions on the seasonal variation of elemental concentrations.

Four drainage basins were selected for this study. All basins are classified as 5<sup>th</sup> order in Horton's classification (1945) (modified by Stralher, 1987) and their mean slopes vary between ~5%, in the eastern flank, and more than 9% on the range's western side. The study area is located between 31° 30' - 32° 00'S and between 64° 30' and 65° 10'W. Maximum altitude is about 2,400 m a.s.l. (Fig. 1). Dominant rocks are granitoids of the Achala Batholith that crop out in the upper and middle parts of the study basins, while gneisses and modern sediments dominate in the lower reaches. Climate is semiarid; mean rainfall reaches about 750 mm per year.

The atmospheric input chemical signature (pluvial and snow precipitation) was analyzed and compared with that of springs and 1<sup>st</sup> order streams (Fig. 3) using an upper continental crust (UCC, McLennan, 2001) normalized diagram. The concentration of dissolved major and trace elements is of the order of 10<sup>3</sup> to 10<sup>7</sup> times lower than the mean Upper Continental Crust. According to the observed patterns, atmospheric and spring chemical signals are very similar; however, elements such as Si, Na<sup>+</sup> and in less importance Al<sup>+3</sup> and Mg<sup>+2</sup> are more enriched in springs and 1<sup>st</sup> order streams than in precipitations. The latter suggests an important contribution to water discharges in these small hydrological systems from rain/snow water stored in fractures and pores where long residence time allows silicate hydrolysis and the consequent

release of more insoluble elements to the water, such as Al<sup>+3</sup>. Decreasing concentration of K<sup>+</sup> in springs and streams is likely due to its incorporation into the illite lattice. Dissolved Ca<sup>2+</sup> is the only major cation that keeps the atmospheric signal.

In figure 4 river samples were divided according to their Horton's order and the major ionic composition was normalized to the corresponding average values in the precipitation. As seen in the diagram, all patterns show the same trend and, as usual, elemental concentrations increase in the flow direction, evidencing solute contribution by mineral weathering. Most elements are more concentrated in superficial waters with the exception of K<sup>+</sup>, which remains associated to clay minerals, and Cl<sup>-</sup>, whose concentration keeps constant, except in 5<sup>th</sup> order rivers. Increasing elemental concentration downflow is mainly due to silicate weathering and carbonates dissolution. The latter is probably associated with atmospheric dust and disseminated calcite in regolith and soils from the study area.

Mountainous rivers and streams are diluted due to the short water-rock contact time and also because soils and sediment accumulations are shallow. In the study area, total dissolved solids (TDS) vary between 10 and 60 mg l<sup>-1</sup>, which implies a shared atmospheric and weathering control (Gibbs, 1970). River waters draining crystalline rocks show electrical conductivity values from <20 to ~150 μS cm<sup>-1</sup>, with a mean of 65.8 μS cm<sup>-1</sup>. On the other hand, waters in contact with unconsolidated sedimentary material show moderate electrical conductivity values (483 μS cm<sup>-1</sup>). Waters are slightly acid to alkaline; with pH values that range between 5.58 and 8.80 with a mean of 7.45 ± 0.69 (mean ± SD). When rainfall water is in equilibrium with atmospheric CO<sub>2</sub>, it exhibits a pH of about 5.6 (Drever, 1997). During times of decreased rainfall, the increased concentration of atmospheric dust is responsible for the observable increased pH of rainfall, particularly during the rain events that occur at the beginning of the humid cycle (García *et al.*, 2007; García *et al.*, 2009). As usual, electrical conductivity increases downstream with the lowest values ~18 μS cm<sup>-1</sup>, in the headwaters. Alkalinity (HCO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> ranges between 0.058 and 2.412 meq l<sup>-1</sup> (3.5 - 147.1 mg l<sup>-1</sup>) with a mean of 0.37 meq l<sup>-1</sup> (22.2 mg l<sup>-1</sup>) for the whole studied area.

According to their major chemical composition, rivers and streams waters are of the bicarbonate-mixed, and bicarbonate-sodium-potassium type

(Piper, 1944), but some samples show no dominant anionic type.

Seasonal variations of ionic concentrations were analyzed throughout the three different sampling periods. Highest concentrations were always measured under base flow conditions while the lowest were registered at maximum discharges. Elevated ionic concentrations during base discharge condition are due to the combination of several factors, principally the higher contribution of groundwater to river discharge, and in less importance the increased evapotranspiration, and increased fallout of dust accumulated in the atmosphere (aerosols).

To quantify chemical weathering, a geochemical model was employed as an example of mineral and gas phases dissolved, hydrolyzed or precipitated. By means of PHREEQC 2.13 inverse modeling, the chemical weathering reactions were simulated in the study area. Two samples collected in the Panaholma river were used to run the model: one of the samples correspond to the basin's headwaters (initial solution; 1<sup>st</sup> order, 2,179 m a.s.l.) and the other to the river's lower reaches (in the limit of Achala granite; final solution; 5<sup>th</sup> order, 1,145 m a.s.l.).

Modeling results are included in Table 2, detailed intervening phases are listed, mol l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O transferred, and percentages of each one. PHREEQC inverse models developed using water chemical data showed that: a) weathering transfers ~1 mol l<sup>-1</sup> in granitic and steep areas with semi-arid climatic conditions (e.g., Panaholma River); b) muscovite and oligoclase are the major supplier of solutes, followed by calcite, biotite and gypsum; c) illite and kaolinite (in order of importance) are the main products of weathering; d) CO<sub>2</sub> consumption by weathering processes reaches 4 mmol kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O; and e) CO<sub>2</sub> accounts for nearly 40% of all the species involved in the weathering reactions occurring at the Panaholma drainage basin.

All these results indicate incipient weathering, in agreement with what it is known in regions with semi arid conditions. Moreover, these results allows to infer a moderate chemical weathering rate for the whole granitic region in the Sierras de Córdoba (Argentina) and leads to extrapolate these results to other similar areas and compare them with other granitic regions.

**Keywords:** geochemistry, weathering, seasonal and spatial variation, modelling, Sierras Pampeanas of Cordoba, Argentina.

## INTRODUCCIÓN

Los ríos y arroyos de montaña son aquellos que presentan una pendiente media mayor o igual a 2 m km<sup>-1</sup> (0,2%) (Jarrett, 1992). Éstos son los que frecuentemente establecen las características de sus tributarios en zonas más planas y bajas e influyen en el desarrollo de la forma del relieve. Los ríos transportan los sedimentos derivados de la meteorización y erosión; y en algunos casos controlan las pendientes.

La comunidad científica internacional está destinando un esfuerzo importante en el estudio de los ríos, principalmente desde la toma de conciencia sobre la crisis ambiental vigente en el planeta. La mayoría de las investigaciones se han orientado hacia las zonas topográficamente bajas, donde se encuentran los sistemas hídricos de magnitud continental. Actualmente, la investigación geoquímica de los ríos y arroyos de montaña ha recibido renovada atención, fundamentalmente orientada hacia el estudio de pequeñas cuencas hídricas (Wohl, 2000). Esto no solamente reviste interés científico, sino que también hay aspectos prácticos de significativa importancia. Los ríos de montaña, por ejemplo, son proveedores de agua de calidad, esencialmente libre de contaminantes, además de tener una especial relevancia ecológica, recreativa y ambiental (Wohl, 2000). Desde el punto de vista de la geoquímica, una cuenca fluvial también se comporta como un sistema integrado, donde cada componente, ya sea un elemento químico o un factor físico o biológico, interactúa e influye en el comportamiento de los otros, tanto en el espacio como en el tiempo.

Los ríos y arroyos de montaña son los responsables en gran medida, de la morfología del paisaje y del transporte de sedimentos y solutos liberados por la erosión física y química (e.g., Garrels y Mackenzie, 1967; Drever y Zobrist, 1992; Jacobson *et al.*, 2003; Millot *et al.*, 2003; Dupré *et al.*, 2003; Price y Velbel, 2003; Brown *et al.*, 2004; Nédeltcheva *et al.*, 2006; Hren *et al.*, 2007; Petelet-Giraud y Negrel, 2007; Goldsmith *et al.*, 2010; Leybourne y Goodfellow, 2010; Ollivier *et al.*, 2010; Gupta *et al.*, 2011; Henck *et al.*, 2011). Ocupan la zona alta de generación de sedimentos de una cuenca de drenaje y reflejan el control del clima, la geología y el uso de la tierra. Las pendientes son de tipo "controladas por la meteorización", donde el regolito se produce a una velocidad menor que la tasa en la que puede ser

removido. Este concepto es ampliamente conocido como cuencas de tipo “*weathering limited*” (Stallard y Edmond, 1983).

El relieve y las estructuras influyen en el desarrollo de la red de drenaje a diferentes escalas, siendo cinco veces más productoras de sedimentos por unidad de área que las cuencas pertenecientes a zonas llanas (Wohl, 2000). Esta comparación enfatiza el rol de los ríos de montaña como agentes de transporte de sedimentos desde las regiones altas.

Es importante destacar también que la meteorización química continental es un proceso clave en los ciclos geoquímicos globales del planeta. De interés particular es el ciclo del CO<sub>2</sub> porque se trata de un gas de efecto invernadero que incide directamente en el balance energético de la Tierra y por lo tanto, en su clima. Se le ha atribuido a las montañas cenozoicas y a sus ríos, un rol protagonista en el control de las glaciaciones cuaternarias, tal como lo sugieren las hipótesis de Raymo (Raymo y Ruddiman, 1992) y la de BLAG (Berner *et al.*, 1983) quienes proponen mecanismos biogeoquímicos que aún son debatidos.

Los objetivos del trabajo realizado han sido determinar el origen de los solutos, los procesos geoquímicos que controlan su dinámica en la cuenca y el control que ejercen las variaciones estacionales sobre cada uno de los elementos analizados. Para alcanzar los objetivos planteados, se analizó la composición de iones mayoritarios de las aguas superficiales de cuatro cuencas hídricas de montaña ubicadas en el sector central y sur de las sierras de Córdoba.

## ÁREA DE ESTUDIO

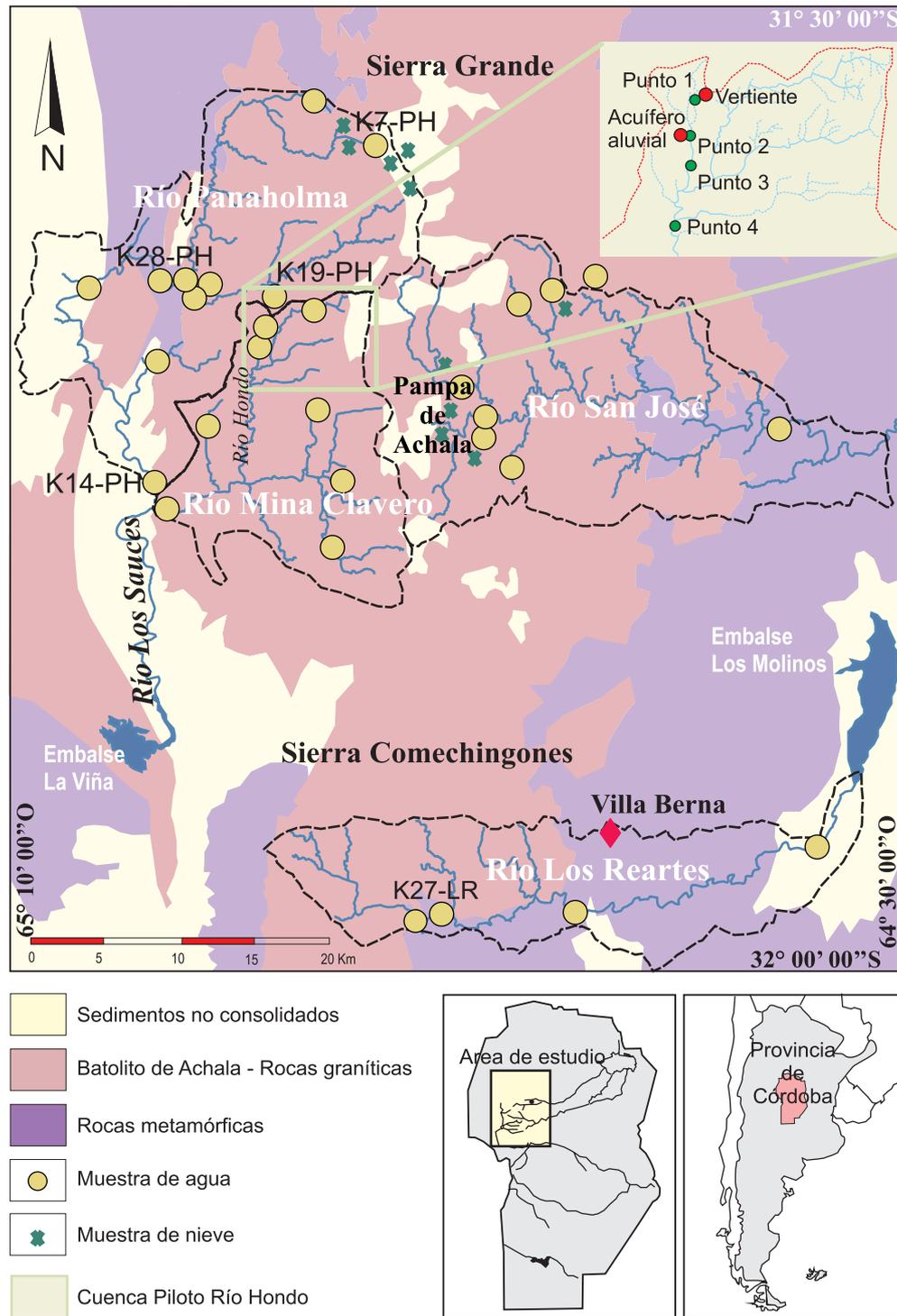
La zona de estudio abarca un área comprendida entre los 31° 30' y 32° 00' de latitud Sur y entre los 64° 30' y los 65° 10' de longitud Oeste, sobre las Sierras de Córdoba, en el sector ocupado por la Sierra Grande y su continuación hacia el sur correspondiente a la Sierra de Comechingones (Fig. 1). Las máximas alturas corresponden a ~ 2.400 m s.n.m. y se ubican en el extremo sur. En las zonas más bajas las alturas oscilan alrededor de los 850 m s.n.m. Los cordones de la Sierra de Córdoba, corresponden a bloques de falla separados por valles longitudinales. Este sistema tiene una morfología asimétrica causada por el basculamiento hacia el este de los bloques mayores del basamento.

En esta región afloran los granitoides del Batolito de Achala (Fig. 1), el cual se emplazó dentro de rocas metamórficas del basamento metamórfico-plutónico y está dominado por unidades monzograníticas (Rapela *et al.*, 2008). La metamorfita más abundante de las Sierras de Córdoba es el gneis tonalítico-biotítico. Los minerales esenciales son andesina y cuarzo y en menor proporción granate almandínico y sillimanita.

La mineralogía y la geoquímica del Batolito de Achala fue ampliamente estudiada (e.g., Lira y Kirschbaum, 1990; Demange *et al.*, 1996; Rapela *et al.*, 2008): los granitos que lo componen son de tipo calcoalcalino y peraluminoso (Rapela, 1982, Galliski, 1994, Dorais *et al.*, 1997). La mineralogía está representada principalmente por cuarzo, microclino, plagioclasa (An<sub>2-22</sub>), biotita y muscovita; los minerales accesorios más abundantes son circón, magnetita-ilmenita, fluorapatita, apatita, rutilo, clorita, caolinita y minerales uraníferos. Los minerales de alteración más frecuentes son muscovita, óxidos de hierro, y albitización de microclino y plagioclasa.

Córdoba es una provincia mediterránea, con clima semi-húmedo, con tendencia a semi-árido. Se encuentra dentro de la zona templada de Argentina, con una temperatura media anual de 16°C (Capitanelli, 1979). Las precipitaciones presentan una distribución estacional, concentradas en el período que se extiende de octubre a abril, cuando se produce el 80% de las precipitaciones de esta zona, de más de 50 mm mensuales (Fig. 2). La precipitación media anual varía entre 600 mm al este y 500 mm al oeste de las sierras, y 800 mm en la Pampa de Achala. El período seco se extiende de mayo a septiembre con ocasionales episodios de nieve.

Las cuencas estudiadas corresponden a las de los ríos Los Reartes y San José, que alimentan al río Segundo en el valle de Calamuchita y a las de los ríos Mina Clavero y Panaholma que se unen para formar el río Los Sauces en el valle de Traslasierra (Fig. 1). Todas las redes de drenaje son de orden 5 según la clasificación de Horton (1945), modificada por Strahler (1987), por lo que presentan el mismo grado de desarrollo y son de tamaños similares. Los valores de áreas de las cuencas varían entre aproximadamente 200 km<sup>2</sup> (Los Reartes y Mina Clavero); 325 km<sup>2</sup> (Panaholma) y 425 km<sup>2</sup> (San José), mientras que los perímetros rondan los 70-85 km. Estos resultados permiten calificar a los cuatro ríos, teniendo en cuenta la extensión que ocupan,



**Figura 1.** Mapa del área de estudio mostrando las cuatro cuencas hídricas; la litología dominante y los puntos de muestreo.  
**Figure 1.** Map of the studied area showing the four selected drainage basins; lithology and sampling sites.

como cuencas muy jerarquizadas. La cantidad total de ríos es más irregular; menor a 200 en las dos cuencas menores y más de 700 en el río San José. La cuenca de Panaholma tiene aproximadamente 400 ríos. Los valores obtenidos de la densidad de drenaje (directamente proporcional a la longitud total de los

ríos de la cuenca) se encuentran entre 1,04 y 1,96 y representan índices de cuencas moderadamente bien drenadas. Las pendientes oscilan entre <5% en la ladera oriental y ~10% en la occidental.

Los caudales medidos del río San José (desde 1955 a 1981) y en la salida del Embalse La Viña (desde

1928 a 1981) son muy similares, presentando valores medios de  $7,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  para el período húmedo y de  $1,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  para la época seca. Por otro lado, los caudales máximos y mínimos medidos en la salida del Embalse Los Molinos (1952-1980) son de  $14 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  y  $2,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. La variación en los caudales de los ríos del área de estudio está fuertemente ligada a la distribución estacional de las precipitaciones, tal como se observa en el recuadro de la figura 2 donde se representan los hidrogramas construidos en base a valores históricos de caudales medidos en el río San José y a la salida de los embalses La Viña y Los Molinos.

Kirschbaum *et al.*, (2005) examinaron perfiles de meteorización en zonas aledañas a la Sierra Norte de Córdoba e indicaron procesos incipientes de meteorización a partir de información geoquímica, mineralógica y petrográfica. Por otra parte, la geoquímica disuelta de ríos y arroyos del Batolito de Achala (Sierras de Córdoba) fue definida anteriormente por Pasquini *et al.* (2002; 2004), Lecomte *et al.* (2005a; b). Éstos últimos establecieron modelos de procesos de meteorización en la Cuenca del río Los Reartes. Además, Lecomte (2006) y Lecomte *et al.* (2009) relacionaron la geoquímica disuelta de las cuencas de estudio con aspectos morfológicos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Puntos de muestreo

El muestreo se realizó en las cuatro cuencas hídricas mencionadas anteriormente, dos pertenecientes a la ladera oriental tendida (ríos San José y Los Reartes) y las otras dos correspondientes a la ladera occidental abrupta (ríos Panaholma y Mina Clavero). Se determinaron los órdenes (Horton, 1945, Stralher, 1987) de los ríos desde sus nacientes hasta la desembocadura a partir de cartas topográficas (1:50.000).

Se tomaron un total de 82 muestras de agua superficial en 30 puntos de muestreo diferentes. La ubicación geográfica y características de las estaciones se presentan en la figura 1. Para analizar la variación espacial de los elementos disueltos, los puntos de muestreo se dividieron según correspondan a la cuenca alta (orden 1 y 2), media (orden 3 y 4) o baja (orden 5). Asimismo, las campañas se realizaron en distintos períodos del año

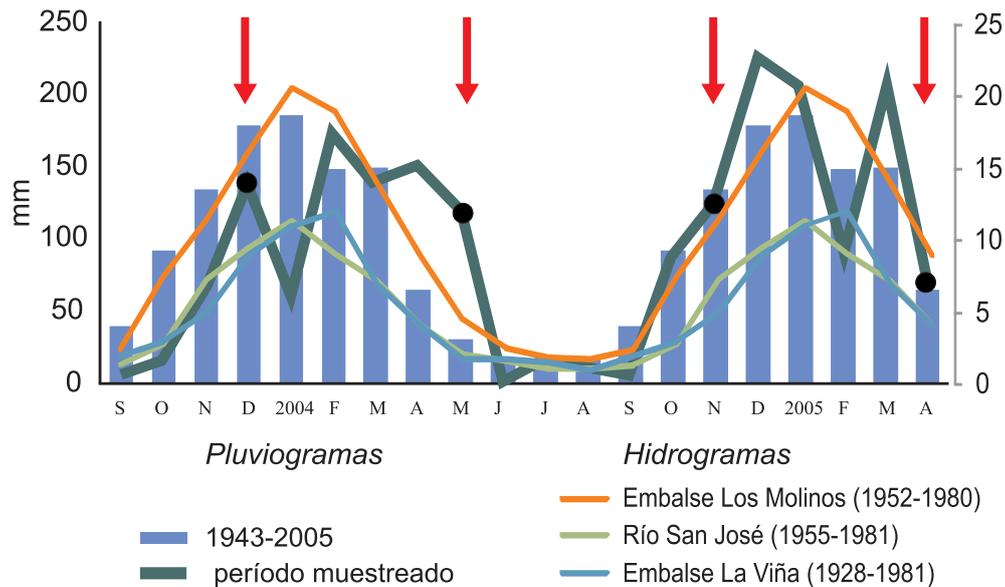
para comparar la influencia estacional, analizando las variaciones de la composición química del agua en los períodos húmedo y seco. De esta forma se realizaron 3 campañas durante los meses de diciembre de 2003 y mayo y noviembre de 2004. En abril de 2005, se realizó un muestreo sobre un tramo del Río Hondo en el que tomaron muestras del agua del río, del agua intersticial almacenada en los sedimentos de la llanura de inundación y del agua de una vertiente cercana (acuífero fisurado), con el objeto de caracterizar y analizar las diferencias en la composición química del agua almacenada en cada uno de estos reservorios.

El pluviograma de la figura 2 se construyó con datos de precipitaciones medias mensuales correspondientes al período 1943-2005, registradas en la estación Villa Berna (ubicada en la cuenca del río Los Reartes, Fig. 1) y se incluyeron además los valores mensuales de precipitaciones medidos durante el período del muestreo (desde septiembre de 2003 hasta abril de 2005). Los datos fueron proporcionados por el Servicio Meteorológico Nacional de la República Argentina. Los datos de caudales fueron obtenidos en DIPAS (Dirección Provincial de Aguas y Saneamiento, Córdoba).

Se midieron los caudales en un punto (K27-LR, cuenca alta del río Los Reartes, Fig. 1) para comparar los valores de escorrentía en los diferentes muestreos. La primera campaña de muestreo se realizó en diciembre de 2003. Según el valor de caudal medido en la estación K27-LR ( $0,17 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) en el momento del muestreo y el valor de las precipitaciones de ese mes, se advierte que las condiciones hidrológicas estaban por debajo de la media mensual del período 1943-2005. Es por ello que este muestreo se considera representativo del inicio de la época húmeda, con valores de caudal intermedios ( $Q_{med}$ ).

La situación hidrológica durante la segunda campaña, realizada en mayo del año 2004, fue notablemente diferente a las condiciones históricas, ya que las precipitaciones registradas en este mes fueron cuatro veces más altas que las registradas históricamente. El caudal medido en la estación K27-LR fue de  $0,31 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Este muestreo es considerado como representativo de caudales máximos ( $Q_{max}$ ) coincidiendo con el fin de la época de lluvias.

Por último, el tercer muestreo se realizó en el mes de noviembre de 2004 registrándose un valor de caudal de  $0,07 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en la estación K27-LR. Las condiciones hidrológicas en este muestreo



**Figura 2.** Pluviograma de precipitación media mensual de la zona (1943-2005). La línea gruesa corresponde a las precipitaciones mensuales medidas en los años de muestreo. En el eje derecho están los valores de caudales de los hidrogramas. Las flechas indican los meses de las cuatro campañas realizadas.

**Figure 2.** Pluviogram of monthly mean rainfall in the area (1943-2005). Thick line corresponds to the sampling years' monthly rainfall. Right axis corresponds to discharge values for the hydrogram. Arrows indicate sampling time.

estuvieron dentro de los valores normales históricos, con caudales de base típicos del final del período seco ( $Q_{base}$ ).

Con el fin de analizar la evolución de la composición química del agua en su recorrido a través de los distintos reservorios reconocidos en el área de estudio, se realizó un muestreo en una cuenca piloto en abril de 2005. En este sector, se tomaron muestras de precipitaciones (nieve), muestras de agua almacenadas en fracturas (vertientes), de la zona saturada del acuífero aluvial (agua subterránea) y de aguas superficiales (río). Para llevar a cabo este estudio, se eligió un sector del río Hondo (afuente del río Mina Clavero, cuadro en la figura 1), donde se tomó una muestra de agua desde una vertiente cercana al río (acuífero fisurado); una muestra de agua del acuífero aluvial y 4 muestras de agua superficial a lo largo de un recorrido de 7200 m. Esta sub-cuenca se caracteriza por ser monolitológica ya que discurre exclusivamente sobre el Batolito de Achala con pendientes relativamente pronunciadas en la cuenca alta (entre 0,05 y 0,8 en los arroyos), que disminuyen en la cuenca media y baja.

Además, entre los meses de octubre de 2005 y febrero de 2008 se recolectaron muestras de lluvia y nieve. Se tomaron un total de 50 muestras de lluvia en la ciudad de Córdoba (~400 m s.n.m.) ubicada 100

km al noreste del área de estudio. Las 10 muestras de nieve se tomaron en distintos sectores de la Pampa de Achala durante diferentes episodios ocurridos entre mayo de 2004 y septiembre de 2006.

### Toma de muestras y métodos analíticos de campo y de laboratorio

Tanto las muestras de agua superficial y subterránea como las de precipitaciones fueron filtradas en el campo con filtros de acetato de celulosa de tamaño de poro de  $0,22 \mu\text{m}$  (Millipore Inc.). Para el análisis de aniones se almacenaron en botellas plásticas de 100 ml y para el análisis de cationes se tomó una alícuota de 50 ml y se la almacenó en tubos de centrifuga lixiviados con ácido nítrico y acidulados a  $\text{pH} < 2$  con  $\text{HNO}_3$  ultrapuro ( $\geq 99,999\%$ , redistilado, Sigma Aldrich). Todas las muestras se preservaron refrigeradas a  $4^\circ\text{C}$  hasta su análisis químico.

En todos los puntos de muestreo se realizaron además determinaciones *in situ* correspondientes a temperatura, pH, conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos, alcalinidad, cloruro y oxígeno disuelto. Las últimas tres variables se determinaron mediante métodos volumétricos.

En el laboratorio, los aniones fueron determinados mediante cromatografía de iones por supresión

Puntos de Muestreo 19/04/2005	metros aguas abajo desde el punto 1	Latitud	Longitud	Altura m s.n.m.	pH	Conductividad $\mu\text{S cm}^{-1}$	$\text{HCO}_3^-$ meq $\text{l}^{-1}$
Río Hondo 1	0	31° 38' 02"	64° 56' 37"	1511	7,70	33,5	0,244
Río Hondo 2	500	31° 38' 13"	64° 56' 41"	1498	7,39	39,3	0,290
Río Hondo 3	1000	31° 38' 25"	64° 56' 36"	1470	7,80	35,5	0,312
Río Hondo 4	7200	31° 39' 44"	64° 56' 55"	1271	8,80	43,4	0,336
Acuífero	500	31° 38' 12"	64° 56' 43"	1502	5,90	26,0	0,180
Vertiente	-	31° 37' 44"	64° 56' 22"	1497	7,40	26,6	0,198
Nieve	-	-	-	-	5,80	19,3	0,008

**Tabla 1.** Variables fisicoquímicas medidas a lo largo del río Hondo y en acuíferos asociados: agua del acuífero aluvial, agua de vertiente y nieve.

**Table 1.** Physicochemical variables along the Hondo river and its associated aquifers: alluvial aquifer, a spring, and snow.

química y los cationes fueron determinados mediante plasma inductivamente acoplado - espectrometría de masa (ICP-MS).

El error analítico de las determinaciones fue menor al 10% en todos los casos. La validación de las determinaciones con ICP-MS fue realizada mediante el uso de patrones como NIST-1640 (material de referencia para elementos traza en aguas de río certificada por el National Research Council of Canada) y SRLS-4. No obstante los controles citados, para verificar la reproducibilidad de los resultados se realizaron réplicas de los análisis en varias muestras seleccionadas al azar, con un error < 3% en todos los casos (1G18-MC, 2K9-PH, 2K27-LR, 3K12-PH y 3K23-MC).

El modelo inverso se realizó a través de un programa AQUACHEM y su interfase con PHREEQC 2.15 (Parkhurst y Apello, 1999).

### CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA DEL ÁREA DE ESTUDIO

En el Apéndice 1 se presentan las características físico-químicas principales de las muestras de los diferentes ríos y arroyos del área de estudio. Se observa que las aguas que discurren sobre rocas ígneas o metamórficas muestran valores de conductividad eléctrica propios de aguas diluidas (menor a 20 y hasta aproximadamente  $150 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), con una media de  $65,8 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Por el contrario, las aguas en contacto con material sedimentario no consolidado registran valores moderados de conductividad ( $483 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Como ocurre generalmente, se observa que

la conductividad aumenta en el sentido del flujo, con valores mínimos de  $\sim 22 \mu\text{S cm}^{-1}$  en las cabeceras de las cuencas.

Con respecto a los valores de pH, las aguas en estudio son ácidas a claramente alcalinas, presentando un rango de variación de pH desde 5,58 (cuenca alta) a 8,80 y una media de  $7,45 \pm 0,69$  (media  $\pm$  DE). La alcalinidad presenta un rango de variación de 0,058 a  $2,412 \text{ meq l}^{-1}$  ( $3,5$  a  $147,1 \text{ mg l}^{-1}$ ) de  $\text{HCO}_3^-$  y una media de  $0,37 \text{ meq l}^{-1}$  ( $22,2 \text{ mg l}^{-1}$ ) en toda la zona.

De acuerdo a la composición química mayoritaria las aguas de los ríos de las sierras de Córdoba se clasifican como bicarbonatadas mixtas y bicarbonatadas sódico-potásicas según la clasificación de Piper (1944). Sólo las muestras correspondientes a las cabeceras del río Panaholma, son sulfatadas sódico-potásicas.

En general, las concentraciones de cationes mayoritarios de todas las muestras decrecen en el orden  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ . Los dos primeros constituyen > 85% del total de cationes ( $\text{mg l}^{-1}$ ). Por otro lado, el  $\text{HCO}_3^-$  es el anión dominante en aguas superficiales alcanzando el 63% del total de aniones ( $\text{mol l}^{-1}$ ). De acuerdo a su abundancia, los aniones siguen el siguiente orden:  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^-$ .

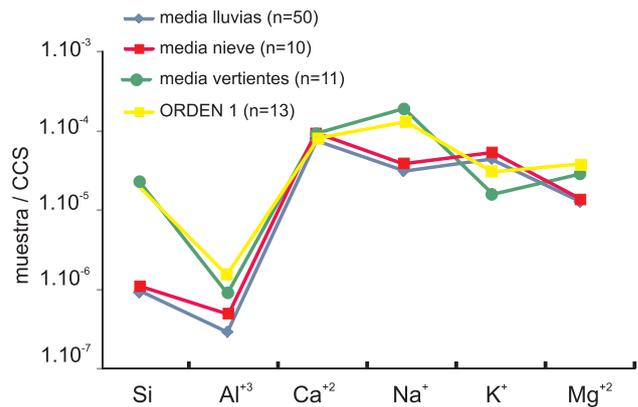
Con respecto a la mineralogía y composición química de los sedimentos, los diagramas de estabilidad del sistema  $\text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{H}_4\text{SiO}_4$  indican que la caolinita es el mineral más estable en contacto con las aguas de las cuencas estudiadas (Lecomte, 2006). Sin embargo, el análisis mineralógico de muestras

de sedimentos de cauce, indica que la arcilla más abundante es illita (Lecomte, 2006). De esta manera, las diferencias encontradas entre la química del agua y la mineralogía de las arcillas dominantes, indican que, como ocurre frecuentemente, hay una ausencia de equilibrio químico entre la solución y el producto sólido. En las cuencas estudiadas, características de un sistema montañoso y un clima semiárido, las pendientes pronunciadas, las diferencias de altitud y el corto tiempo de contacto agua-roca, privilegian los procesos de erosión física por sobre la alteración química de las rocas. La illita sería en principio, mayoritariamente un producto de la alteración física de las micas.

La subcuenca del Río Hondo (afuente del río Mina Clavero) discurre exclusivamente sobre el Batolito de Achala, con pendientes relativamente pronunciadas a lo largo de toda la cuenca (entre 0,05 y 0,8) y más suave en ciertos sectores donde los suelos se saturan. Según la clasificación de paisajes de Becker (2005), esta zona correspondería a un hidrotopo de tipo AN, caracterizado por la presencia de niveles freáticos próximos a la superficie, como humedales, valles de ríos, etc.

Las variables físico-químicas medidas a lo largo del cauce del río Hondo y en el acuífero aluvial asociado, se representan en la Tabla 1. En la misma, se agregaron además los datos de una vertiente cercana (acuífero fisurado) y de una muestra de nieve. Los datos tomados en este sector de la cuenca indican que la conductividad eléctrica, la alcalinidad y el pH muestran una tendencia a aumentar aguas abajo.

Los valores de conductividad eléctrica y alcalinidad medidos en el acuífero son más bajos que los medidos en las aguas del río, pero son similares a los valores de la vertiente y más concentrados que los medidos en las muestras de nieve. Como se aprecia en la Tabla 1, el pH es ligeramente ácido en la muestra de nieve y en el acuífero. Estos resultados muestran la similitud de las características físico-químicas entre el agua de las precipitaciones y el agua del acuífero aluvial, por lo que se concluye que el tiempo de residencia del agua de lluvia en este reservorio no es suficiente como para producir cambios significativos. Por el contrario, el agua del río es más concentrada y alcalina ya que no sólo recibe aportes de las precipitaciones sino también del agua de escorrentía y del agua subterránea almacenada en fracturas por largos períodos de tiempo, lo cual favorece la disolución/hidrólisis de los minerales.



**Figura 3.** Diagrama de concentraciones disueltas de cationes normalizadas a CCS (corteza continental superior, McLennan, 2001), mostrando la influencia de las precipitaciones y la nieve.

**Figure 3.** UCC-normalized (Upper Continental Crust, McLennan, 2001) dissolved cations concentration showing precipitation and snow influence.

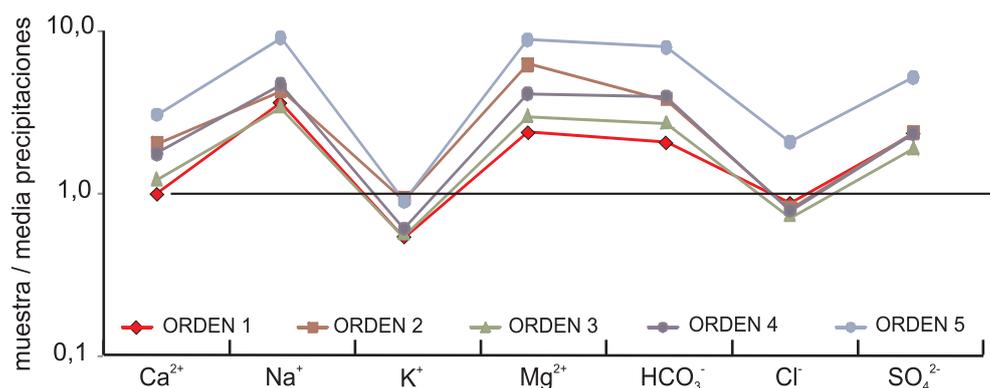
De acuerdo con los datos físico-químicos tomados en el campo, el agua almacenada en el acuífero aluvial presenta la señal de las precipitaciones. En el acuífero aluvial del río Hondo el flujo predominante sería el de tipo RI<sub>ST</sub>, según el perfil teórico de Becker (2005).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Origen de los iones

En la zona de estudio, los ríos discurren principalmente sobre terrenos ígneos y metamórficos, con valores de STD comprendidos entre 10 y 60 mg l<sup>-1</sup>. Estos valores indican que existe un control compartido entre precipitación y meteorización según la clasificación de Gibbs (Gibbs, 1970). En general, los ríos que discurren sobre rocas sedimentarias y sedimentos tienden a presentar valores de conductividad eléctrica y STD al menos dos veces más altos que los ríos que fluyen sobre rocas ígneas y metamórficas (Wohl, 2000). Esta situación puede observarse en los ríos de la Sierra Grande de Córdoba, donde las muestras que se tomaron sobre sedimentos alcanzan los 200 mg l<sup>-1</sup> (K14-PH).

Se analizó la señal geoquímica de las precipitaciones (de octubre de 2005 a febrero de 2008) y se comparó con la de las vertientes y arroyos. El contenido de cationes mayoritarios, Al y Si se tomaron como indicadores para definir la señal



**Figura 4.** Evolución de la geoquímica disuelta en la dirección del flujo de los elementos mayoritarios, normalizados a una media de precipitaciones (n=50).

**Figure 4.** Dissolved geochemistry evolution in the flow direction of major dissolved chemical components, normalized to the average precipitation (n=50).

geoquímica de cada reservorio. Se calculó la media de las concentraciones de cada uno de estos elementos medidos en las muestras de lluvia (n=50), de nieve (n=10), de vertientes (n=11) y de ríos de primer orden (n=13).

La figura 3 permite comparar las concentraciones en los 4 sistemas analizados, mediante un diagrama de elementos normalizados a la corteza continental superior (CCS, McLennan, 2001). Se observa una importante similitud en la composición química de las lluvias y la nieve, y sólo pequeñas diferencias entre estos dos sistemas y las aguas superficiales de primer orden.

Silicio, Na<sup>+</sup> y en menor medida Al y Mg<sup>2+</sup> se encuentran enriquecidos en las vertientes y arroyos de orden 1 en relación a las concentraciones halladas en las precipitaciones, lo cual sugiere que el tiempo de contacto entre la roca y las precipitaciones es suficiente como para producir la hidrólisis de silicatos y la consecuente liberación de estos elementos al agua. Por el contrario, la concentración de K<sup>+</sup> disuelto disminuye debido a que este elemento puede incorporarse a la estructura cristalina de la illita, uno de los principales productos de la meteorización encontrados en la zona de estudio. Por último, se puede observar que el Ca<sup>2+</sup> es el único catión mayoritario que mantiene la señal de las precipitaciones en las vertientes y ríos de orden 1.

En la figura 4 se comparan las señales de ríos de distinto orden mediante un diagrama de elementos normalizados a los valores químicos correspondientes a las precipitaciones pluviales (valores medios, n=50). El diagrama muestra que las concentraciones disueltas de los ríos pertenecientes a diferentes

órdenes presentan el mismo patrón, y aumentan claramente en el sentido del flujo, evidenciando un aporte de solutos proveniente de la meteorización de minerales.

La señal de los arroyos de orden 2 presentan elevadas concentraciones relativas, debido a que la mayoría de estas estaciones de muestreo se encuentran en sectores con bajas pendientes, lo cual favorece la acumulación de regolito y aumenta de esta forma el tiempo de contacto agua-roca, facilitando la incorporación de solutos al sistema. Los ríos de órdenes 3 y 4 presentan menores concentraciones que estos últimos debido a que las mayores pendientes dan lugar a un menor tiempo de contacto entre el agua de escorrentía y las rocas.

Al analizar la relación de concentraciones entre los ríos de distintos órdenes y las precipitaciones, se observa en la mayoría de los casos un incremento de las concentraciones de Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>; Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en las aguas superficiales, una disminución en las concentraciones de K<sup>+</sup> (que queda retenido en las arcillas) y una constancia en las concentraciones de Cl<sup>-</sup>, excepto los ríos de orden 5. Este ión es el elemento conservativo por excelencia a través del ciclo hidrológico y se suele utilizar como referencia en cuanto al aporte atmosférico en muchos sistemas hídricos, siempre que no existan sales cloruradas en la zona (Petelet-Giraud y Negrel, 2007). Por otro lado, cuando el agua se infiltra queda retenida en los poros de los sedimentos y luego, por procesos de evaporación pueden precipitar sales. De esta forma, cuando el río atraviesa esos sedimentos, el agua reincorpora estos solutos. Esto se ve reflejado en el aumento de las concentraciones del ión cloruro en

muestras de cuencas bajas, donde las pendientes son menores y aparecen sedimentos modernos (por ej., K14-PH).

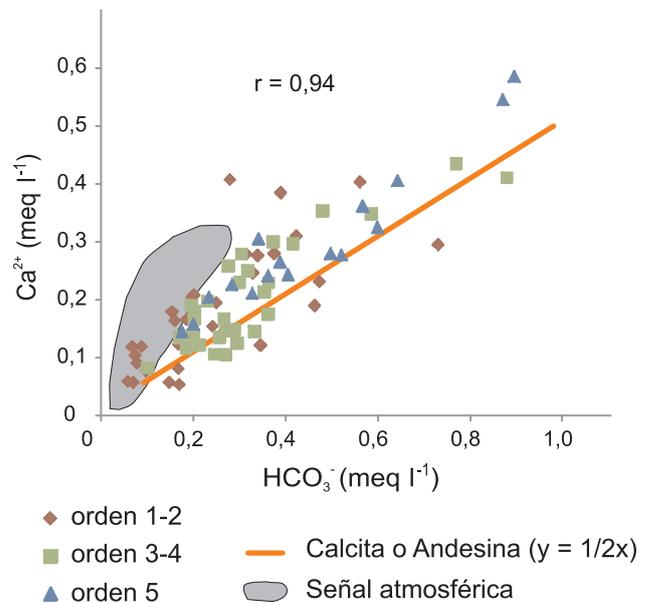
Con el fin de identificar y analizar los minerales como posibles fuentes de solutos, se realizaron diagramas de dispersión para determinar correlaciones y tendencias entre iones aportados por la disolución e hidrólisis de diferentes minerales presentes en el área de estudio. En ningún caso se incluyeron los datos del punto K14-PH (cuenca baja del río Panaholma) por poseer concentraciones disueltas muy elevadas en relación a las demás muestras y enmascarar las tendencias.

Los diagramas de dispersión ( $\text{Cl}^-$  vs  $\text{Na}^+$ ) y ( $\text{SO}_4^{2-}$  vs  $\text{Ca}^{2+}$ ) no presentan una tendencia de correlación (valores de  $r$  de 0,31 y 0,16, respectivamente), ya que las concentraciones disueltas de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  son significativamente mayores que las de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Esto sugiere que además de la disolución de yeso (acumulado en suelos o por el aporte atmosférico), existen otros minerales que aportan estos cationes a las aguas superficiales. El  $\text{Cl}^-$  es un ión conservativo y aquí evidencia la ausencia de sales cloruradas en el área de estudio.

Por el contrario, la relación  $\text{Ca}^{2+}$  vs  $\text{HCO}_3^-$  presenta altas correlaciones significativas ( $r \sim 0,94$ ,  $p < 0,01$ , Fig. 5). Esto sugiere que el aporte de estos elementos está asociado a la meteorización de silicatos, principalmente plagioclasas y micas, así como también es de esperar un aporte proveniente de la disolución de carbonatos, el cual es aportado por el polvo atmosférico y por calcita diseminada en la roca, suelos y sedimentos. El rol de los carbonatos diseminados en rocas cristalinas es bien analizado por Leybourne y Goodfellow (2010), quienes comparan la influencia relativa de la meteorización de silicatos con la disolución de trazas de carbonatos diseminados o en venas en la química del agua superficial. En concordancia, se observa en la figura 5, que la mayoría de las muestras se ajustan a la recta estequiométrica teórica de disolución de la andesina o de la calcita. Por otro lado, el valor de correlación del  $\text{Mg}^{2+}$  y el  $\text{HCO}_3^-$  también es alto ( $r \sim 0,85$ ) mientras que la relación entre el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{HCO}_3^-$  es inferior ( $r \sim 0,70$ ), pero sin dejar de ser significativos a un  $p < 0,01$ .

### Dinámica Estacional y Espacial de los Solutos

La variación temporal y espacial de las



**Figura 5.** Relación entre calcio y bicarbonato disueltos de las muestras. La correlación es estadísticamente significativa ( $p < 0,01$ ). Se incluye como referencia la relación estequiométrica ( $y = 1/2x$ ) de la andesina o calcita.

**Figure 5.** Scatter plot of dissolved calcium and bicarbonate in river samples. The relationship is statistically significant ( $p < 0,01$ ). The  $y = 1/2x$  straight line of the stoichiometric relation of calcite/andesine is included as a reference.

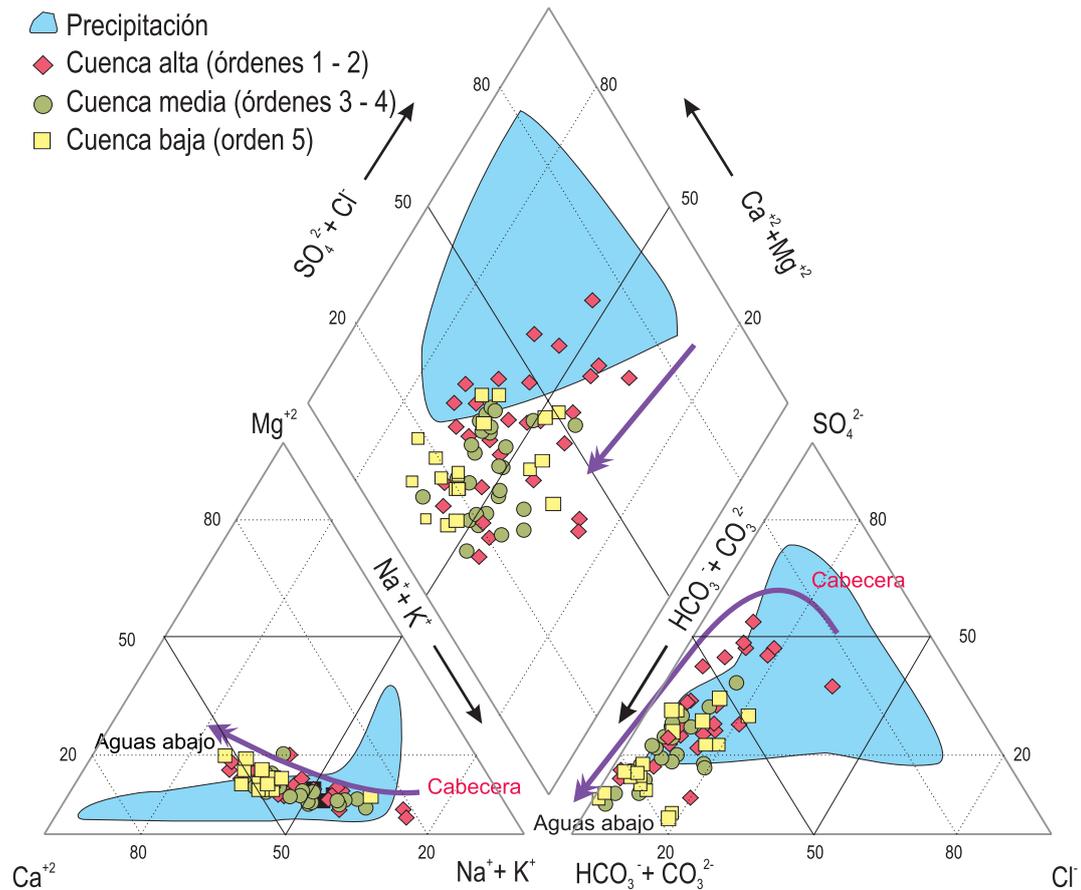
concentraciones de los elementos mayoritarios obedece a una compleja interacción entre la litosfera, la hidrosfera, la atmósfera y la biósfera y es actualmente un tema ampliamente investigado (e.g., Wolff-Boenisch *et al.*, 2009; Goldsmith *et al.*, 2010; Ollivier *et al.*, 2010).

**Análisis estacional.** Las precipitaciones juegan un rol fundamental sobre la geoquímica de la fracción disuelta en sistemas hídricos prístinos. En este trabajo se plantean tres condiciones de muestreo hidrológicamente diferentes, de acuerdo a la distribución de las precipitaciones:

- $Q_{med}$ : inicio del período húmedo con caudales intermedios (1<sup>er</sup> muestreo que corresponde al realizado en el mes de diciembre 2003);
- $Q_{máx}$ : fin del período húmedo en condiciones de caudales máximos (2<sup>o</sup> muestreo correspondientes al mes de mayo 2004) y
- $Q_{base}$ : fin de la estación seca en condiciones de caudales de base (3<sup>er</sup> muestreo realizado en noviembre 2004).

Cuando las precipitaciones se encuentran en equilibrio con el  $\text{CO}_2$  atmosférico, presentan un





**Figura 7.** Diagrama de Piper con muestras de ríos de las Sierras de Córdoba, mostrando la evolución química aguas abajo (flechas).

**Figure 7.** Piper's diagram of Sierra de Córdoba river water samples, showing the downstream chemical evolution (arrows).

pertenecientes a la cuenca del río Mina Clavero presentan rangos de concentraciones pequeños, también con valores máximos registrados durante el inicio de la estación húmeda. Todas estas muestras se encuentran sobre la ladera occidental del Batolito de Achala, exclusivamente sobre granitoides y con pendientes muy pronunciadas. Esto sugiere que las concentraciones de estas muestras son relativamente constantes, ya que el tiempo de contacto del agua con las rocas es corto y la cantidad de los cationes disueltos existentes en estas muestras son los valores mínimos y las diferencias entre las concentraciones se encuentran próximas al error analítico.

**Análisis espacial.** Los datos geoquímicos se han dividido según correspondan a puntos de muestreo pertenecientes a la cuenca alta (ríos de órdenes 1 y 2), media (ríos de órdenes 3 y 4) o baja (ríos de orden 5).

Las variables como pH, conductividad eléctrica y alcalinidad, presentan entre ellas una correlación

positiva significativa ( $p < 0,05$ ) lo cual indica que la alteración de los minerales, la disolución de sales y el tiempo de residencia del agua en el reservorio son las principales responsables del consumo de protones aportados por el agua de lluvia. Las cabeceras de los ríos exhiben características similares a las precipitaciones (concentraciones muy diluidas y pH neutros a ácidos).

La figura 7 muestra la composición química mayoritaria de las muestras estudiadas a través de un diagrama de Piper. Las muestras fueron separadas según las cuencas alta, media o baja de los ríos estudiados. Se puede observar en el diagrama de los aniones que, en general las muestras más sulfatadas pertenecen a la cuenca alta, mientras que las cuencas media y baja se superponen dentro del campo del bicarbonato. La presencia de sulfato puede tener su origen en el agua de lluvia, o quizás por la presencia de minerales con azufre en su composición.

Por otro lado, el diagrama de los cationes presenta

Cuenca	PANA HOLMA	
Período	HÚMEDO	
Incertezas	0.03-0.02	
Fases Transferidas	mmol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O	%
<i>Disueltas</i>		
CO <sub>2</sub> (g)	4,0 10 <sup>-01</sup>	38,9
K-mica	1,2 10 <sup>-01</sup>	11,3
Oligoclasa	1,1 10 <sup>-01</sup>	10,5
Calcita	3,7 10 <sup>-02</sup>	3,6
Biotita	2,9 10 <sup>-02</sup>	2,9
Yeso	2,2 10 <sup>-02</sup>	2,1
<i>Precipitadas</i>		
Illita	-2,3 10 <sup>-01</sup>	-22,6
Caolinita	-8,4 10 <sup>-02</sup>	-8,2
Agua pura	2,6 10 <sup>04</sup>	

**Tabla 2.** Resultado del modelo inverso: incertezas de las soluciones utilizadas y cantidad de mmoles l-1 de H<sub>2</sub>O de cada fase reactiva.

**Table 2.** Inverse modeling results: uncertainties of utilized solutions and mmols l-1 H<sub>2</sub>O of each reactive phase.

una leve evolución desde aguas sódico-potásicas en las cabeceras hacia aguas mixtas en las cuencas bajas, lo cual es esperable ya que en la zona de recarga (cuenca alta) las características de la lluvia (alto contenido relativo de Na<sup>+</sup>) están presentes en mayor proporción. En este caso, las principales muestras que presentan un aumento de Ca<sup>2+</sup> aguas abajo pertenecen a los ríos Los Reartes y San José. Esto obedece a un factor litológico; las rocas metamórficas afloran en estas cuencas y contienen plagioclasas con mayor contenido de calcio.

Numerosos estudios de meteorización en ambientes graníticos de elevada altura, enfatizan la importancia de la liberación del calcio en relación al sodio (e.g. Jacobson *et al.*, 2003, Oliva *et al.*, 2003, 2004). Como estos dos elementos se consideran el resultado de la meteorización de plagioclasas, la relación Ca/Na<sub>molar</sub> en las aguas debería esperarse que sea igual a la relación estequiométrica de la disolución del silicato presente en la roca parental. Sin embargo, muchos ríos que drenan rocas cristalinas, particularmente de altura, muestran una relación diferente a la predicha a partir de la estequiometría de la disolución de las plagioclasas. La mayor parte de los datos publicados indican relaciones molares de Ca/Na<sub>molar</sub> > 1 (e.g. Jacobson *et al.*, 2003, Oliva *et*

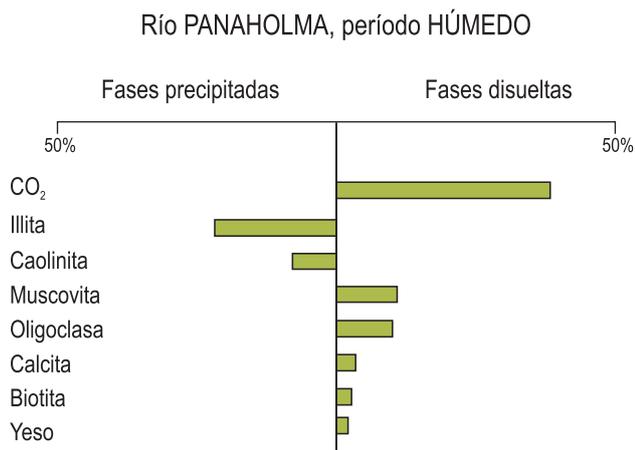
*al.*, 2004), a diferencia de los ríos de esta zona cuya tasa es < 1 en todos los casos (Ca/Na<sub>molar</sub> = 0,14 a 0,93). Este resultado es producto de plagioclasas más sódicas y de conservar en menor proporción, la señal atmosférica.

## UN EJEMPLO DE MODELADO FÍSICO-QUÍMICO

Se realizó un modelo físico-químico como ejemplo de un enfoque para aproximar los minerales meteorizados a través de la fase disuelta, con el objeto de identificar las fuentes de solutos y los procesos que explican la variabilidad de las concentraciones en el área de estudio. Para ello se utilizó el programa geoquímico AQUACHEM y su interfase PHREEQC 2.15 (Parkhurst y Apello, 1999). El objetivo de emplear un modelo fisicoquímico es simular las reacciones de disolución y precipitación que controlan la naturaleza química de las aguas. La obtención de modelos geoquímicos a partir del uso de herramientas contenidas en el programa PHREEQC está ampliamente difundida en la literatura. Uliana y Sharp (2001) y Sharif *et al.* (2008), por ejemplo, realizaron modelos inversos para estudiar la evolución de agua subterránea; Eary *et al.* (2003) determinaron los cambios en la calidad del agua en relación con operaciones mineras; Dai y Samper (2006) estudiaron un sistema de acuíferos de costa a través de modelados inversos, y Lecomte *et al.* (2005b; 2008) modelaron procesos de disolución-precipitación en ríos de regiones áridas.

El modelo inverso se realiza a partir de 2 muestras con composición química conocida. Una de ellas representa la solución inicial, por lo que debe encontrarse aguas arriba de la cuenca de escurrimiento, mientras que la segunda representa la solución final y corresponde a la cuenca baja. Se eligió como ejemplo la cuenca del río Panaholma para realizar el modelado, tomando la muestra K7-PH (orden 1, 2179 m s.n.m.) como solución inicial y por otro lado, en la cuenca baja se tomó la solución del punto K28-PH (orden 5, 1145 m s.n.m.), en el límite del Batolito de Achala.

Las fases minerales sugeridas al programa para el desarrollo de los modelos inversos se escogieron considerando la mineralogía principal de las rocas aflorantes: calcita, yeso, mica potásica (como representante de la muscovita), oligoclasa, biotita y CO<sub>2</sub> como fases minerales y gaseosas a disolverse. Esta última fase debe estar especificada en todos los



**Figura 8.** Resultados del modelado inverso realizado con PHREEQC: porcentajes relativos de las fases que participan en los procesos de meteorización en la cuenca hídrica Panaholma. El agua no se tuvo en cuenta en el cálculo de los porcentajes.

**Figure 8.** PHREEQC inverse modeling results: Relative percentages of each weathering phases' process in Panaholma drainage basin. Water was not included in the percentage calculations.

modelos, ya que interviene consumiéndose en las reacciones de meteorización. Como fases a precipitar se indicaron caolinita e illita por ser los minerales que se forman como resultado de los procesos de alteración de los silicatos presentes en las rocas consideradas. Además, la caolinita es el principal mineral en equilibrio con la solución y la illita es el mineral arcilloso más abundante en los sedimentos de cauce. Se agregó H<sub>2</sub>O como fase para mostrar evaporación (salida) o ingreso de agua al sistema (aumento del caudal).

En la Tabla 2 se presentan los resultados del modelo inverso obtenido. Se incluyen las fases que intervienen en las reacciones modeladas, las cantidades de mmoles l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O transferidos de cada una de ellas y los porcentajes en relación al total. La cantidad de mmoles por litro de agua pura de las distintas fases que se disuelven o precipitan está comprendida en un rango entre 10<sup>-2</sup> y 10<sup>-1</sup>. Con respecto al H<sub>2</sub>O, la cantidad de agua que ingresa al sistema aumentando el caudal, es del orden de los 10<sup>4</sup> mmoles l<sup>-1</sup>, evidenciando de esta forma el período húmedo en el cual se realizó el muestreo.

En la figura 8 se presentan los resultados en forma de porcentaje respecto del total de moles transferidos. Se observa la gran importancia de la disolución

CO<sub>2</sub> (~40%, consumo debido a los procesos de meteorización). Dentro de las fases minerales, la muscovita (~11%) y la oligoclasa (10,5%) son las que se disuelven en mayor proporción, seguidas por la calcita (~3,5%), la biotita (~3%) y el yeso (~2%). Según el modelo, el mineral que se forma como consecuencia de la disolución de los silicatos de las rocas aflorantes, es la illita en primer lugar (~22,5%), seguida por la caolinita (~8%).

## CONCLUSIONES

Las aguas de los ríos y arroyos de las Sierras Grande de Córdoba presentan un rango de pH ácido a alcalino y bajos valores de salinidad. Desde el punto de vista de su composición iónica mayoritaria, las aguas se clasifican como bicarbonatadas-mixtas a sódico-potásicas, con algunos ejemplos de facies mixtas.

Las características físico-químicas de las precipitaciones influyen significativamente en la señal geoquímica disuelta de los períodos húmedos, principalmente en las cabeceras de los ríos y suelos saturados. Por otro lado, al no existir precipitaciones durante el período invernal (estiaje), la única fuente de agua posible es, consecuentemente, subterránea por lo que aumentan las concentraciones de los iones mayoritarios disueltos, dado que el tiempo de contacto del agua con el sustrato es mucho mayor. A lo largo de las cuencas estudiadas, la concentración de iones disueltos aumenta aguas abajo.

La meteorización de minerales como plagioclasas, micas y carbonatos resulta mínima sobre los granitoides del Batolito de Achala, mientras que las aguas que discurren sobre rocas gnéissicas presentan un grado de hidrólisis mayor, principalmente en relación al aumento en las concentraciones disueltas de Ca<sup>2+</sup>. Por otro lado, en las cuencas bajas donde aparecen sedimentos modernos, los iones disueltos presentan concentraciones mayores y los valores de conductividad superan los 480 μS cm<sup>-1</sup>.

El modelo geoquímico propuesto para la zona de estudio, indica que se disuelven y/o precipitan 0,3 mmol l<sup>-1</sup> de fases minerales en cada caso, mientras que se consumen 0,4 mmol l<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Los minerales que se hidrolizan y/o disuelven son -en orden de importancia- muscovita, oligoclasa, calcita, biotita y yeso, mientras que los minerales que se generan como consecuencia de la meteorización son illita y caolinita. Estos resultados indican que la

meteorización es incipiente, acorde con lo esperables en regiones con un régimen semiárido. Además, estos resultados permiten inferir una velocidad moderada de meteorización química para toda la región granítica de las Sierras Cordobesas.

### Agradecimientos

Se agradece a los Dres. J.C. Cerón García y S. Botte por los valiosos comentarios y correcciones del manuscrito. Los resultados presentados en el presente trabajo forman parte de investigaciones financiadas por subsidios de FONCYT, SECYT-UNC y CONICET. Karina L. Lecomte, M. Gabriela García y Pedro J. Depetris son miembros del CICyT – CONICET.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Becker, A., 2005. Runoff processes in mountain headwater catchments: recent understanding and research challenges. En U.M. Huber (Ed.), *Global Change and Mountain Regions*. Springer: 283-295. Berlín.
- Berner, R.A., A.C. Lasaga y R.M. Garrels, 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science* 284:641-683.
- Brown, D.J., K. McSweeney y P.A. Helmke, 2004. Statistical, geochemical, and morphological analyses of stone line formation in Uganda. *Geomorphology* 62:217-237.
- Capitanelli, R.G., 1979. Geomorfología. En J.B. Vasquez, R.A. Miatello y M.E. Roqué (Eds.), *Geografía Física de Córdoba*. Ed. Boldt: 213-296. Córdoba, Argentina.
- Dai, Z. y J. Samper, 2006. Inverse modeling of water flow and multicomponent reactive transport in coastal aquifer systems. *Journal of Hydrology* 327:447-461.
- Demange, M., J.O. Álvarez, L. López y J.J. Zarco, 1996. The Achala Batholith (Córdoba, Argentina): a composite intrusion made of five independent magmatic suites. Magmatic evolution and deuterial alteration. *Journal of South American Earth Sciences* 9(1-2):11-25.
- Dorais, M.J., R. Lira, Y. Chen y D. Tingey, 1997. Origin of biotite-apatite-rich enclaves, Achala Batholith, Argentina. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 130:31-46.
- Drever, J.I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments*, 2ª Edición, Prentice Hall, New Jersey, 436 pp.
- Drever, J.I. y J. Zobrist, 1992. Chemical weathering of silicate rocks as a function of elevation in the southern Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56:3209-3216.
- Dupré, B., C. Dessert, P. Oliva, Y. Goddérés, L.F. Viers, R. Millot y J. Gaillardet, 2003. Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *C.R. Geoscience* 335:1141-1160.
- Eary, L.E., D.D. Runnels y K.J. Esposito, 2003. Geochemical control on ground water composition at the Cripple Creek Mining District, Cripple Creek, Colorado. *Applied Geochemistry* 18:1-24.
- Galliski, M.A., 1994. La Provincia Pegmatítica Pampeana. II: Metalogénesis de sus distritos económicos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 49(1-2):113-122.
- García, M. G., K.L. Lecomte, A.I. Pasquini y P.J. Depetris, 2007. Sources of dissolved REE in mountainous streams draining granitic rocks, Sierras Pampeanas (Córdoba, Argentina). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:5355-5368.
- García, M.G, K.L. Lecomte y P.J. Depetris, 2009. Análisis estacional de la precipitación pluvial en la ciudad de Córdoba a partir de datos geoquímicos. *I Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie Actas*:44. Córdoba.
- Garrels, R.M. y F.T. Mackenzie, 1967. Origins of the chemical composition of some springs and lakes. In *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems. Advances in Chemistry Series* 67:222-242.
- Gibbs, R.J., 1970. Mechanism controlling world water chemistry. *Science* 170:1088-1090.
- Goldsmith, S.T., A.E. Carey, B.M. Johnson, S.A. Welch, W.B. Lyons, W.H. McDowell y J.S. Pigott, 2010. Stream geochemistry, chemical weathering and CO<sub>2</sub> consumption potential of andesitic terrains, Dominica, Lesser Antilles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:85-103.
- Gupta, H., G.J. Chakrapani, K. Selvaraj y S.J. Kao, 2011. The fluvial geochemistry, contributions of silicate, carbonate and saline-alkaline components to chemical weathering flux and controlling parameters: Narmada River (Deccan Traps), India. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75:800-824.
- Henck, A.C., K.W. Huntington, J.O. Stone, D.R. Montgomery y B. Hallet, 2011. Spatial controls on erosion in the Three Rivers Region, southeastern Tibet and southwestern China. *Earth and Planetary Science Letters* 303:71-83.
- Horton, R.E., 1945. Erosional Development of Streams and their Drainage Basins. Hydrophysical approach to quantitative morphology. *Geological Society of American Bulletin* 56:275-370.
- Hren, M.T., C.P. Chamberlain, G.E. Hilley, P.M. Blisniuk y B. Bookhagen, 2007. Major ion chemistry of the Yarlung Tsangpo-Brahmaputra river: Chemical weathering, erosion, and CO<sub>2</sub> consumption in the southern Tibetan plateau and eastern syntaxis of the Himalaya. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:2907-2935.
- Jacobson, A.D., J.D. Blum, C.P. Chamberlain, D. Craw y P.O. Koons, 2003. Climatic and tectonic controls on chemical weathering in the New Zealand Southern Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(1):29-46.
- Jarrett, R.D., 1992. Hydraulics of Mountain Rivers. En B.C. Yen (Ed.), *Channel Flow Resistance: Centennial of Manning's Formula*. Water Resource Publication: 287-298. Littleton.
- Kirschbaum, A., E. Martinez, G. Pettinari y S. Herrero, 2005. Weathering profiles in granites, Sierra Norte (Córdoba, Argentina). *Journal of South American Earth Sciences* 19:479-493.
- Lecomte, K.L., 2006. *Control Geomorfológico en la Geoquímica de los ríos de Montaña, Sierras Pampeanas, Provincia de Córdoba, Argentina*. Tesis Doctoral. CIGeS. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 312 pp. (inédito).
- Lecomte, K.L., M.G. García y P.J. Depetris, 2005a. Fraccionamiento de los elementos químicos entre la fase soluble (<0,22 μm) y coloidal (comprendida entre 0,22 y 0,45 μm) en aguas de ríos de las sierras de Córdoba, Argentina. *XVI Congreso Geológico Argentino*, Tomo III: 737-744. La Plata.
- Lecomte, K.L., A.I. Pasquini y P.J. Depetris, 2005b. Mineral

- Weathering in a Semiarid Mountain River: Its assessment through PHREEQC inverse modeling. *Aquatic Geochemistry* 11:173-194.
- Lecomte, K.L., J.P. Milana, S.M. Formica y P.J. Depetris**, 2008. Hydrochemical appraisal of ice- and rock-glacier meltwater in the hyperarid Agua Negra drainage basin, Andes of Argentina. *Hydrological Processes*. 22(13): 2180-2195.
- Lecomte, K.L., M.G. García, S.M. Formica y P.J. Depetris**, 2009. Influence of geomorphological variables on mountainous stream water chemistry (Sierras Pampeanas de Córdoba, Argentina). *Geomorphology* 110:195-202.
- Leybourne, M.I. y W.D. Goodfellow**, 2010. Geochemistry of surface waters associated with an undisturbed Zn-Pb massive sulfide deposit: Water-rock reactions, solute sources and the role of trace carbonate. *Chemical Geology* 279:40-54.
- Lira, R. y A.M. Kirschbaum**, 1990. Geochemical evolution of granites from Achala Batholith of the Sierras Pampeanas, Argentina. *Geological Society of America*, Special Paper 241:67-75.
- McLennan, S.M.**, 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics and Geosystems*: Trabajo número 2000GC000109.
- Millot, R., J. Gaillardet, B. Dupré y C.J. Allègre**, 2003. Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:1305-1329.
- Nédeltcheva, T.H., C. Piedallu, J.C. Gégout, J.M. Stussi, J.P. Boudot, N. Angeli y E. Dambrine**, 2006. Influence of granite mineralogy, rainfall, vegetation and relief on stream water chemistry (Vosges Mountains, north-eastern France). *Chemical Geology* 231:1-15.
- Oliva, P., J. Viers y B. Dupré**, 2003. Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology* 202:225-256.
- Oliva, P., B. Dupré, F. Martin y J. Viers**, 2004. The role of trace minerals in chemical weathering in high-elevation granitic watershed (Estibère, France): Chemical and mineralogical evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68:2223-2244.
- Ollivier, P., B. Hamelin y O. Radakovitch**, 2010. Seasonal variations of physical and chemical erosion: A three-year survey of the Rhone River (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:907-927.
- Parkhurst, D.L. y C.A. Apello**, 1999. *User's guide to PHREEQC (versión 2) – a computer code program for speciation, bath-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations*. United States Geological Survey Water Resource Investigations, Report 99-4259.
- Pasquini, A.I., L.B. Grosso, A.P. Mangeud y P.J. Depetris**, 2002. Geoquímica de ríos de montaña en las Sierras Pampeanas: I. Vertientes y arroyos del Batolito de Achala, provincia de Córdoba, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 57:437-444.
- Pasquini, A.I., K.L. Lecomte y P.J. Depetris**, 2004. Geoquímica de ríos de montaña en las Sierras pampeanas: II. El río Los Reartes, Sierra de Comechingones, provincia de Córdoba, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 59:129-140.
- Petelet-Giraud, E. y P. Negrel**, 2007. Geochemical flood deconvolution in a Mediterranean catchment (Hérault, France) by Sr isotopes, major and trace elements. *Journal of Hydrology* 337:224-241.
- Piper, A.M.**, 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *American Geophysical Union Transactions* 25:914-923.
- Price, J.R. y M.A. Velbel**, 2003. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chemical Geology* 202:397-416.
- Rapela, C.W.**, 1982. Aspectos geoquímicos y petrológicos del Batolito de Achala, provincia de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 37:314-330.
- Rapela, C.W., E.G. Baldo, R.J. Pankhurst y C.M. Fanning**, 2008. The Devonian Achala batholith of the Sierras Pampeanas: F-rich, aluminous A-types granites. *VI South American Symposium on Isotope Geology*, CD-ROM, extended abstract: 53. San Carlos de Bariloche, Argentina.
- Raymo, M.E. y W.F. Ruddiman**, 1992. Tectonic forcing of Late Cenozoic climate. *Nature* 359:117-122.
- Sharif, M.U., R.K. Davis, K.F. Steele, B. Kim, T.M. Kresse y J.A. Fazio**, 2008. Inverse geochemical modeling of groundwater evolution with emphasis on arsenic in the Mississippi River Valley alluvial aquifer, Arkansas (USA). *Journal of Hydrology* 350:41-55.
- Stallard, R.F. y J.M. Edmond**, 1983. Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research* 88:9671-9688.
- Strahler, A.N.**, 1987. Quantitative geomorphology of drainage basins and channel networks. Section 4-II of *Handbooks of Applied Hydrology*, Mc Graw-Hill Book Co. New York, 585 pp.
- Uliana, M.M. y J.M. Sharp**, 2001. Tracing regional flow paths to major springs in Trans-Pecos Texas using geochemical data and geochemical models. *Chemical Geology* 179:53-72.
- Wohl, E.**, 2000. *Mountain Rivers*. Water Resources Monograph 14. American Geophysical Union, Washington, D.C., 320 pp.
- Wolff-Boenisch, D., E.J. Gabet, D.W. Burbank, H. Langner y J. Putkonen**, 2009. Spatial variations in chemical weathering and CO<sub>2</sub> consumption in Nepalese High Himalayan catchments during the monsoon season. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:3148-3170.

**Apéndice 1.** Principales características físico-químicas de las muestras de los ríos San José; Panaholma; Mina Clavero y Los Reartes y valores medios de agua de lluvia (n=50) y de nieve (n=10). n.d.: no determinado.

**Appendix 1.** Main physicochemical characteristics of San Jose; Panaholma; Mina Clavero and Los Reartes rivers; and rain water (n=50) and snow (n=10) main values. n.d.: not determined.

Puntos de Muestreo	Orden del cauce	Roca dominante	Conduct.	STD	pH	T	Na+	K+	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	Si
			(μS cm <sup>-1</sup> )	(mg l <sup>-1</sup> )		(°C)	(meq l <sup>-1</sup> )								
<b>Río San José</b>															
<i>1° muestreo</i>															
G1-LS	1	Granito	71,71	40,00	8,30	19,3	0,24	0,03	0,25	0,06	0,33	0,10	0,15	0,002	0,12
K2-SJ	2	Granito	68,97	60,30	7,43	23,2	0,22	0,03	0,38	0,13	0,39	0,08	0,17	0,004	0,27
K3-SJ	2	Granito + Sed.	44,59	42,60	7,94	23,6	0,13	0,03	0,20	0,07	0,20	0,04	0,09	0,006	0,19
K4-SJ	3	Granito	42,59	40,30	7,34	25,5	0,16	0,02	0,18	0,06	0,20	0,04	0,11	0,004	0,22
K5-SJ	4	Granito	55,70	50,80	8,64	25,0	0,23	0,03	0,26	0,09	0,28	0,04	0,13	0,005	0,26
K6-SJ	3	Granito	43,15	42,60	7,50	25,3	0,17	0,03	0,20	0,07	0,23	0,03	0,11	0,005	0,26
K24-SJ	5	Metamórfico	60,57	35,70	7,17	16,9	0,16	0,02	0,20	0,06	0,23	0,09	0,10	0,003	0,17
<b>media</b>			<b>54,16</b>	<b>44,01</b>	<b>7,76</b>	<b>22,5</b>	<b>0,18</b>	<b>0,03</b>	<b>0,23</b>	<b>0,07</b>	<b>0,26</b>	<b>0,05</b>	<b>0,12</b>	<b>0,004</b>	<b>0,20</b>
<i>2° muestreo</i>															
2G1-LS	1	Granito	25,80	25,80	6,65	8,7	0,12	0,01	0,12	0,03	0,09	0,04	0,12	0,009	0,15
2K2-SJ	2	Granito	49,40	68,70	6,64	4,1	0,22	0,05	0,41	0,15	0,28	0,07	0,11	0,057	0,33
2K3-SJ	2	Granito + Sed.	40,60	39,40	6,42	5,1	0,14	0,03	0,21	0,07	0,20	0,07	0,10	0,009	0,22
2K4-SJ	3	Granito	43,70	40,80	6,95	5,8	0,14	0,03	0,19	0,06	0,20	0,04	0,09	0,016	0,24
2K5-SJ	4	Granito	47,90	56,00	6,97	11,2	0,24	0,04	0,28	0,11	0,30	0,05	0,13	0,018	0,27
2K30-SJ	1	Granito	38,20	49,80	6,54	12,6	0,13	0,02	0,18	0,05	0,15	0,05	0,02	0,004	0,26
2K6-SJ	3	Granito	38,30	41,40	6,87	6,9	0,14	0,02	0,17	0,06	0,20	0,07	0,06	0,006	0,26
2K24-SJ	5	Metamórfico	38,50	34,80	6,00	11,7	0,13	0,02	0,16	0,05	0,20	0,03	0,09	0,002	0,22
<b>media</b>			<b>39,64</b>	<b>42,89</b>	<b>6,63</b>	<b>7,67</b>	<b>0,15</b>	<b>0,02</b>	<b>0,20</b>	<b>0,07</b>	<b>0,19</b>	<b>0,05</b>	<b>0,08</b>	<b>0,010</b>	<b>0,24</b>
<i>3° muestreo</i>															
3G1-LS	1	Granito	61,70	48,30	7,87	18,3	0,32	0,02	0,28	0,07	0,38	0,06	0,09	0,001	0,24
3K2-SJ	2	Granito	68-80	64,80	7,95	18,8	0,35	0,03	0,40	0,15	0,56	0,00	0,11	0,002	0,28
3K3-SJ	2	Granito + Sed.	51,50	46,40	7,17	15,3	0,19	0,02	0,28	0,09	0,32	0,04	0,11	0,006	0,24
3K4-SJ	3	Granito	66,50	57,70	7,53	20,7	0,27	0,02	0,30	0,09	0,42	0,04	0,10	0,002	0,33
3K5-SJ	4	Granito	83,50	58,00	8,80	24,8	0,30	0,03	0,41	0,12	0,08	0,04	0,09	0,002	0,26
3K6-SJ	3	Granito	53,70	45,70	8,04	23,2	0,22	0,03	0,25	0,08	0,32	0,04	0,11	0,004	0,23
3K24-SJ	5	Metamórfico	61,70	37,30	7,87	21,6	0,20	0,03	0,24	0,07	0,36	0,04	0,09	0,001	0,15
<b>media</b>			<b>62,30</b>	<b>50,42</b>	<b>7,89</b>	<b>20,2</b>	<b>0,26</b>	<b>0,02</b>	<b>0,30</b>	<b>0,09</b>	<b>0,31</b>	<b>0,03</b>	<b>0,10</b>	<b>0,002</b>	<b>0,24</b>
<b>Río Panaholma</b>															
<i>1° muestreo</i>															
K7-PH	1	Granito	58,90	23,20	7,20	14,1	0,07	0,01	0,08	0,03	0,10	0,05	0,06	0,003	0,17
K8-PH	1	Granito	50,60	39,80	7,76	16,0	0,17	0,03	0,15	0,06	0,24	0,05	0,11	0,002	0,27
K9-PH	5	Metamórfico	59,90	44,30	7,67	21,5	0,20	0,03	0,31	0,09	0,34	0,05	0,19	0,002	0,18
G10-PH	1	Granito	83,93	70,30	7,27	21,8	0,49	0,03	0,28	0,05	0,34	0,06	0,31	0,002	0,44
K11-PH	4	Sed. + Gran.	66,69	46,80	7,32	20,3	0,23	0,03	0,30	0,09	0,37	0,06	0,16	0,002	0,19
K12-PH	4	Granito	39,75	33,70	7,00	19,4	0,16	0,02	0,14	0,04	0,17	0,05	0,11	0,003	0,22
K13-PH	4	Sed. + Met.	95,00	70,60	7,68	s/d	0,40	0,04	0,35	0,09	0,48	0,06	0,19	0,002	0,39
K14-PH	5	Sedimentos	333,18	155,70	8,20	20,1	1,30	0,07	0,92	0,32	1,52	0,48	1,13	0,001	0,28
K19-PH	1	Granito	24,12	24,40	5,58	21,7	0,12	0,02	0,06	0,02	0,07	0,04	0,11	0,003	0,16
<b>media</b>			<b>75,72</b>	<b>47,44</b>	<b>7,30</b>	<b>19,2</b>	<b>0,24</b>	<b>0,03</b>	<b>0,21</b>	<b>0,06</b>	<b>0,27</b>	<b>0,07</b>	<b>0,18</b>	<b>0,002</b>	<b>0,24</b>

*Hidroquímica de ríos de montaña (Sierras de Córdoba, Argentina): elementos mayoritarios disueltos*

Puntos de Muestreo	Orden del cauce	Roca dominante	Conduct.	STD	pH	T	Na+	K+	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	Si
			( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	( $\text{mg l}^{-1}$ )		( $^{\circ}\text{C}$ )	(meq l <sup>-1</sup> )								
<i>2° muestreo</i>															
2K7-PH	1	Granito	87,20	33,10	6,41	9,7	0,31	0,02	0,12	0,04	0,07	0,11	0,11	0,008	0,20
2K8-PH	1	Granito	69,50	38,90	7,45	9,2	0,20	0,02	0,12	0,05	0,35	0,02	0,06	0,006	0,30
2K9-PH	5	Metamórfico	98,50	64,30	8,15	12,7	0,38	0,02	0,41	0,12	0,64	0,08	0,12	0,002	0,30
2K12-PH	4	Granito	54,00	42,60	7,44	13,6	0,20	0,01	0,15	0,04	0,29	0,05	0,08	0,003	0,33
2K28-PH	5	Gto + Met.	80,50	52,90	7,90	11,5	0,28	0,02	0,28	0,08	0,50	0,06	0,10	0,004	0,32
2K13-PH	4	Sed. + Met.	93,60	76,30	7,68	14,7	0,49	0,03	0,35	0,10	0,59	0,07	0,20	0,024	0,45
2K14-PH	5	Sedimentos	380,00	140,50	8,02	13,0	1,30	0,06	1,00	0,40	1,88	0,43	0,10	0,009	0,30
2K19-PH	1	Granito	24,20	31,40	5,80	12,8	0,16	0,01	0,09	0,04	0,08	0,03	0,14	0,010	0,22
<b>media</b>			<b>82,91</b>	<b>53,06</b>	<b>7,36</b>	<b>12,0</b>	<b>0,33</b>	<b>0,02</b>	<b>0,23</b>	<b>0,07</b>	<b>0,34</b>	<b>0,07</b>	<b>0,11</b>	<b>0,006</b>	<b>0,30</b>
<i>3° muestreo</i>															
3K7-PH	1	Granito	37,60	23,20	6,30	21,0	0,07	0,02	0,10	0,03	0,07	0,03	0,05	0,003	0,13
3K8-PH	1	Granito	49,40	39,10	6,75	23,1	0,16	0,06	0,19	0,07	0,25	0,05	0,10	0,003	0,19
3K9-PH	5	Metamórfico	98,50	64,00	8,56	27,3	0,46	0,03	0,55	0,15	0,85	0,04	0,10	0,001	0,19
3K12-PH	4	Granito	56,70	44,00	7,55	28,1	0,30	0,02	0,23	0,05	0,36	0,04	0,09	0,002	0,24
3K28-PH	5	Gto + Met.	82,30	48,00	8,03	24,8	0,36	0,02	0,33	0,09	0,60	0,04	0,09	0,001	0,19
3K13-PH	4	Sed. + Met.	98,20	64,50	8,16	28,8	0,61	0,02	0,44	0,10	0,77	0,06	0,10	4,810-4	0,24
3K14-PH	5	Sedimentos	483,00	205,40	8,20	19,4	2,87	0,08	1,10	0,46	2,41	0,39	1,61	4,610-4	0,21
3K19-PH	1	Granito	21,60	15,90	5,87	18,0	0,08	0,03	0,06	0,02	0,06	0,03	0,08	0,004	0,08
<b>media</b>			<b>73,74</b>	<b>47,48</b>	<b>7,43</b>	<b>23,5</b>	<b>0,31</b>	<b>0,03</b>	<b>0,26</b>	<b>0,08</b>	<b>0,37</b>	<b>0,05</b>	<b>0,12</b>	<b>0,001</b>	<b>0,17</b>
<i>Río Mina Clavero</i>															
<i>1° muestreo</i>															
K15-MC	5	Granito	67,35	49,50	7,30	23,6	0,34	0,03	0,23	0,06	0,28	0,15	0,20	0,001	0,23
K16-MC	2	Granito	73,72	67,50	7,93	24,7	0,35	0,04	0,31	0,09	0,42	0,07	0,17	0,011	0,38
K17-MC	3	Granito	44,35	49,10	8,34	22,7	0,26	0,02	0,15	0,04	0,27	0,04	0,11	0,002	0,38
G18-MC	1	Granito	36,27	42,70	7,17	22,3	0,26	0,01	0,08	0,02	0,17	0,03	0,11	0,004	0,34
K20-MC	3	Granito	41,65	39,70	7,77	22,3	0,19	0,03	0,17	0,05	0,27	0,06	0,09	0,003	0,26
K21-MC	3	Granito	32,41	31,30	8,23	24,5	0,15	0,02	0,14	0,03	0,20	0,07	0,06	0,001	0,20
K22-MC	1	Granito	31,94	33,20	7,00	21,0	0,14	0,02	0,12	0,03	0,17	0,06	0,09	0,002	0,23
K23-MC	4	Granito	51,06	40,80	7,70	19,4	0,20	0,02	0,23	0,06	0,30	0,04	0,09	0,002	0,23
<b>media</b>			<b>45,25</b>	<b>43,05</b>	<b>7,68</b>	<b>22,5</b>	<b>0,22</b>	<b>0,02</b>	<b>0,16</b>	<b>0,04</b>	<b>0,25</b>	<b>0,06</b>	<b>0,11</b>	<b>0,003</b>	<b>0,27</b>
<i>2° muestreo</i>															
2K15-MC	5	Granito	77,50	60,20	7,25	12,8	0,42	0,02	0,27	0,07	0,39	0,12	0,16	0,007	0,31
2K16-MC	2	Granito	74,70	55,20	7,45	14,2	0,39	0,01	0,23	0,07	0,47	0,05	0,09	0,002	0,35
2K17-MC	3	Granito	45,30	48,70	7,94	14,4	0,25	0,01	0,11	0,03	0,27	0,05	0,15	0,002	0,40
2G18-MC	1	Granito	31,90	35,50	7,13	13,4	0,19	0,00	0,05	0,01	0,17	0,03	0,06	0,003	0,33
2K20-MC	3	Granito	49,80	41,30	8,25	12,7	0,20	0,01	0,14	0,05	0,26	0,03	0,05	0,004	0,32
2K21-MC	3	Granito	34,40	36,60	7,10	12,6	0,16	0,01	0,12	0,03	0,18	0,05	0,07	0,003	0,28
2K22-MC	1	Granito	34,20	47,10	6,30	11,6	0,29	0,02	0,16	0,06	0,19	0,05	0,20	0,011	0,30
2K23-MC	4	Granito	52,50	47,10	7,23	13,3	0,22	0,02	0,21	0,06	0,35	0,03	0,09	0,007	0,31
<b>media</b>			<b>47,46</b>	<b>45,77</b>	<b>7,33</b>	<b>13,1</b>	<b>0,25</b>	<b>0,01</b>	<b>0,14</b>	<b>0,04</b>	<b>0,27</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,004</b>	<b>0,32</b>

Puntos de Muestreo	Orden del cauce	Roca dominante	Conduct.	STD	pH	T	Na+	K+	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	Si
			(μS cm <sup>-1</sup> )	(mg l <sup>-1</sup> )		(°C)	(meq l <sup>-1</sup> )								
<i>3° muestreo</i>															
3K15-MC	5	Granito	48,80	33,30	7,06	17,5	0,23	0,04	0,15	0,05	0,18	0,05	0,10	0,002	0,13
3K16-MC	2	Granito	48,30	32,60	6,77	19,4	0,18	0,07	0,16	0,06	0,16	0,05	0,11	0,004	0,11
3K17-MC	3	Granito	29,70	26,90	6,66	19,0	0,13	0,04	0,08	0,03	0,10	0,04	0,09	0,003	0,15
3G18-MC	1	Granito	27,30	26,50	6,66	19,1	0,18	0,01	0,06	0,02	0,15	0,03	0,10	0,003	0,18
3K21-MC	3	Granito	52,50	42,80	6,76	24,5	0,31	0,02	0,18	0,05	0,36	0,04	0,09	0,001	0,24
3K22-MC	1	Granito	41,50	37,20	7,40	21,5	0,28	0,01	0,15	0,06	0,27	0,08	0,10	0,001	0,19
3K23-MC	4	Granito	34,60	35,30	6,96	18,4	0,23	0,01	0,11	0,04	0,25	0,04	0,07	0,001	0,25
<b>media</b>			<b>39,27</b>	<b>33,10</b>	<b>6,90</b>	<b>19,8</b>	<b>0,21</b>	<b>0,02</b>	<b>0,12</b>	<b>0,04</b>	<b>0,19</b>	<b>0,05</b>	<b>0,09</b>	<b>0,002</b>	<b>0,17</b>
<i>Río Los Reartes</i>															
<i>1° muestreo</i>															
K25-LR	5	Metamórfico	71,64	52,00	8,17	21,9	0,24	0,03	0,36	0,14	0,57	0,09	0,09	0,002	0,21
K26-LR	5	Metamórfico	47,89	40,60	8,18	21,4	0,19	0,02	0,21	0,07	0,33	0,09	0,03	0,002	0,23
K27-LR	4	Granito	33,14	30,50	7,62	21,3	0,14	0,02	0,12	0,04	0,21	0,03	0,03	0,002	0,21
<b>media</b>			<b>48,45</b>	<b>40,08</b>	<b>7,99</b>	<b>21,5</b>	<b>0,19</b>	<b>0,02</b>	<b>0,21</b>	<b>0,07</b>	<b>0,34</b>	<b>0,06</b>	<b>0,04</b>	<b>0,002</b>	<b>0,22</b>
<i>2° muestreo</i>															
2K25-LR	5	Metamórfico	114,30	80,90	8,21	13,1	0,32	0,03	0,59	0,25	0,90	0,10	0,17	0,001	0,32
2K26-LR	5	Metamórfico	55,10	50,30	7,60	11,6	0,20	0,02	0,24	0,10	0,41	0,03	0,09	0,002	0,33
2K32-LR	1	Granito	<b>55,70</b>	<b>45,40</b>	<b>6,90</b>	<b>8,2</b>	<b>0,20</b>	<b>0,03</b>	<b>0,19</b>	<b>0,11</b>	<b>0,46</b>	<b>0,03</b>	<b>0,08</b>	<b>0,001</b>	<b>0,29</b>
2K27-LR	4	Granito	33,00	39,40	6,91	9,5	0,17	0,01	0,13	0,04	0,29	0,02	0,06	0,002	0,31
<b>media</b>			<b>58,33</b>	<b>51,94</b>	<b>7,41</b>	<b>10,4</b>	<b>0,22</b>	<b>0,02</b>	<b>0,24</b>	<b>0,10</b>	<b>0,47</b>	<b>0,04</b>	<b>0,09</b>	<b>0,001</b>	<b>0,31</b>
<i>3° muestreo</i>															
3K25-LR	5	Metamórfico	111,30	64,80	7,95	17,0	0,36	0,03	0,53	0,23	1,01	0,05	0,14	0,001	0,18
3K26-LR	5	Metamórfico	69,40	46,50	7,43	16,3	0,29	0,02	0,28	0,11	0,52	0,05	0,12	0,002	0,20
3K32-LR	1	Granito	80,40	38,70	7,46	14,6	0,22	0,02	0,15	0,05	0,31	0,03	0,08	0,000	0,27
3K27-LR	4	Granito	45,60	51,50	7,67	13,8	0,29	0,04	0,29	0,17	0,58	0,06	0,12	0,001	0,21
<b>media</b>			<b>72,95</b>	<b>49,50</b>	<b>7,63</b>	<b>15,4</b>	<b>0,28</b>	<b>0,03</b>	<b>0,28</b>	<b>0,12</b>	<b>0,55</b>	<b>0,04</b>	<b>0,11</b>	<b>0,001</b>	<b>0,21</b>
<i>media lluvias</i>	-	-	46,31	23,08	6,60	n.d.	0,06	0,04	0,14	0,02	0,09	0,06	0,05	0,020	0,31
<i>media nieve</i>	-	-	48,24	24,50	6,34	n.d.	0,16	0,06	0,06	0,01	0,18	0,05	0,04	0,004	0,01