

Precipitaciones húmedas en el norte de Argentina: caracterización química de los componentes solubles en el Valle de Lerma, Salta

***María Romero Orué¹, Diego Gaiero², Marta Paris³, Stella Fórmica², Jesica Murray¹, Mauro de la Hoz¹, Emilce López¹, Alicia Kirschbaum¹**

¹ Instituto de Bio y Geociencias del NOA, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (IBIGEO-CONICET), Avda. 9 de julio 14, (A4405BBB) Rosario de Lerma-Salta, Argentina.

mromeroorue@yahoo.com.ar; murray.jesica@gmail.com; gm_delahez@yahoo.com.ar; emigem@yahoo.com.ar; alikir2003@yahoo.com.ar

² Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales-Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CICTERRA/CONICET-UNC), Avda. Vélez Sarsfield 1611, (X5016GCA) Córdoba, Argentina. gaierodiego@gmail.com; stellaformica@gmail.com

³ Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Universidad Nacional del Litoral, Ruta Nacional No. 168-Km 472,4, (3000) Santa Fe, Argentina.

parismarta@gmail.com

* Autor de correspondencia: mromeroorue@yahoo.com.ar

RESUMEN. La depresión del valle de Lerma se ubica geográficamente en el centro sur de la Provincia de Salta y geológicamente en la Provincia Cordillera Oriental, en el noroeste de Argentina. Dentro de esta unidad geomorfológica, se ubicaron dos sitios para la colección de muestras de agua de lluvia en el período 2009 a 2012: uno en la localidad de Vaqueros y otro en la Ciudad de Salta. El objetivo de este trabajo fue caracterizar la composición química del agua de lluvia de la región e inferir las posibles fuentes que aportan a la misma. También este estudio propone evaluar la posible influencia de las zonas con mineralizaciones polimetálicas, ubicadas al oeste del área de estudio, sobre la composición del agua de lluvia para cada muestra se analizó pH, conductividad eléctrica, concentración de aniones (Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}), cationes (Na, Mg, K y Ca) y elementos traza (Al, Mn, Co, Cu, Zn, As, Sb, Ba y Pb). Para la interpretación de los resultados se aplicaron técnicas estadísticas multivariadas y cálculos del factor de enriquecimiento, utilizando como valor de referencia análisis químicos de polvo atmosférico recolectado en el área. El agua de lluvia local presenta enriquecimiento significativo en las concentraciones de Ca, Cu, Zn, As, Sb y Pb y, de acuerdo con análisis estadísticos, una correlación directa entre los mismos. La asociación de elementos encontrada es similar a las paragénesis de las mineralizaciones polimetálicas de la Puna-Altiplano, aflorantes al oeste del área de estudio. Imágenes satelitales y trabajos científicos documentan intensa deflación de la región Puna-Altiplano con componentes de transporte predominantemente hacia el E, donde se encuentra el Valle de Lerma. Se infiere que este fenómeno otorga una impronta particular a la química del agua de lluvia de este valle. Este trabajo corresponde al primer registro de la composición química del agua de lluvia de esta región. Como la ciudad de Salta no registra una contaminación atmosférica significativa ni importantes fuentes de aporte antrópico, se define además el nivel de base del agua de lluvia del Valle de Lerma.

Palabras clave: Precipitaciones húmedas, Metales pesados, Mineralización polimetálica, Valle de Lerma, Salta-Argentina.

ABSTRACT. Wet precipitation in northern Argentina: chemical characterization of soluble components in the Lerma Valley, Salta. Soluble components in rainwater were studied in Valle de Lerma (Salta-Argentina). The studied area is located in the central south area of Salta Province in the Cordillera Oriental region, Northwest Argentina. The largest urban area corresponds to Salta city, where sample collection and analysis of rainwater were performed between 2009 and 2012 periods. Conductivity and pH were measured on each sample, and major (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na, Mg, K, Ca) and trace elements (Al, Mn, Co, Cu, Zn, As, Sb, Ba and Pb) were analyzed. Multivariate statistical calculation and enrichment factor were applied to the obtained data. Atmospheric dust collected on the same sampling stations were used as reference for enrichment factors calculations. The local rainwater presents significant enrichment in Ca, Cu, Zn, As, Sb and Pb while statistical analyses indicate a direct correlation between them. The association of elements in the rainwater is similar to those for the polymetallic ore deposits outcropping in the Puna-Altiplano region, which are located to west of the study area. Satellite images as well as previous research indicates transport of atmospheric dust from the Puna-Altiplano to the East, where Valle de Lerma is suited. We conclude that this phenomenon gives a particular print to the chemistry of the rainwater in this area. This work corresponds to the first study of the rainwater's chemical composition in this region. As Salta city lacks of significant air pollution or major sources from anthropogenic activities, the data on this paper establish the background of the Valle de Lerma rainwater geochemistry.

Keywords: Wet precipitation, Heavy metals, Polymetallic ore deposits, Valle de Lerma, Altiplano-Puna, Salta, Northwest Argentina.

1. Introducción

La composición química del agua de lluvia es objeto de estudio en ciudades con altos niveles de contaminación (Báez y Belmont, 1987; De Mello, 2001; Báez *et al.*, 2007). El crecimiento de la población urbana y la expansión industrial son unas de las principales causas por la cual se modifica la composición química del agua de lluvia. La presencia de metales pesados en la atmósfera como Cu, Zn y Cd son asociados comúnmente a la quema de combustibles fósiles y a diversos tipos de industrias, como fundidoras de metal y plantas siderúrgicas (Kaya y Tuncel, 1997; Al-Momani, 2003; Migliavacca *et al.*, 2005). Báez *et al.* (2007) incluyen también Pb y Mn en estas actividades y destacan que el Cd es un componente común en partes de vehículos, ya que se utiliza en aleaciones y baterías.

En este sentido, el interés en el estudio de la composición química del agua de lluvia ha sido focalizado principalmente en zonas cercanas a intenso tráfico vehicular, grandes poblaciones y actividad industrial (fundiciones de metal, centrales eléctricas, incineradoras de basura o metal) que producen importantes emisiones gaseosas y de partículas a la atmósfera (Ayres *et al.*, 1995; Lara *et al.*, 2005; Báez *et al.*, 2007).

Otras fuentes que modifican la composición química del agua de lluvia se relacionan con fenómenos naturales, como el material particulado transportado por el viento desde zonas áridas o desérticas (Loÿe-Pilot *et al.*, 1986; Kaya y Tuncel, 1997; Al-Momani, 2003).

En América del Sur existen numerosos estudios locales del agua de lluvia, especialmente en aquellos lugares donde el desarrollo industrial ejerce una fuerte influencia sobre la atmósfera, como es el caso de varias zonas de Brasil (De Mello, 2001; Lara *et al.*, 2001; Migliavacca *et al.*, 2004). En contraparte, en Argentina se conocen pocos estudios detallados sobre la composición química del agua de lluvia, en especial que analicen la presencia de metales pesados en su composición. En este sentido se pueden citar los trabajos de Bonorino (1994), Gaiero (1998) y García *et al.* (2009) donde se analizaron iones mayoritarios y algunos parámetros físico-químicos en agua de lluvia del sureste de Buenos Aires y Córdoba. Particularmente en el norte de Argentina, no existe ningún trabajo de estas características.

El noroeste argentino es una extensa región fuertemente influenciada por el ascenso y emplazamiento cenozoico de la cordillera de los Andes, afectada por pulsos magmáticos con abundante mineralización metalífera. El valle de Lerma, emplazado en la Provincia Geológica Cordillera Oriental, se ubica al este de la Provincia Geológica Puna (continuación austral del altiplano de Bolivia), donde se encuentran mineralizaciones polimetálicas (Ag, Au, Cu, Pb, Sn, Sb, Zn) que también están presentes en el sector boliviano. Dentro del valle de Lerma, el conglomerado urbano más desarrollado corresponde a la ciudad de Salta, con 700.000 habitantes, el que posee un discreto desarrollo industrial y un parque automotor pequeño constituido por 250.000 unidades (un vehículo cada 3 personas) (Musso, 2013; ADEFA, 1995-2012). El valle de Lerma tiene características climáticas

particulares asociadas a su carácter restringido por barreras orográficas, que influyen principalmente en las precipitaciones y los vientos superficiales (aquellos que se desarrollan en las capas bajas de la atmósfera). En las capas más altas de la atmósfera, la circulación atmosférica sobre el valle se caracteriza por vientos provenientes del sector oeste que al atravesar la región Puna-Altiplano levantan material particulado fino y eventualmente es depositado por vía húmeda o seca, en el valle de Lerma (Gaiero *et al.*, 2013).

El objetivo específico de esta investigación es caracterizar los componentes solubles presentes en el agua de lluvia para identificar las posibles fuentes que determinan su composición química. Este tipo de investigaciones es importante para conocer las fuentes locales de aporte a la atmósfera, las interacciones polvo-lluvia y como aporte al conocimiento de la hidrogeología local, siendo el agua de lluvia la principal fuente de recarga a los ac uiferos subterráneos.

La baja o nula contaminación antrópica del valle de Lerma, asociada a la escasez de industrias y al discreto parque automotor, orientaron la hipótesis a que la química del agua de lluvia en la región podría estar determinada por sus características geológicas-geográficas y climáticas. Gaiero *et al.* (2013) plantean que desde la Puna-Altiplano se generan fuertes y persistentes vientos predominantemente del sector ONO, que provocan la deflación de importantes volúmenes de material particulado hacia el océano Atlántico. Los resultados obtenidos en este trabajo permiten vincular el material particulado eólico con la señal geoquímica detectada en el agua de lluvia del valle de Lerma.

2.  rea de Estudio

La depresión del valle de Lerma se ubica geográficamente en el centro sur de la Provincia de Salta (Fig. 1) y geológicamente en la unidad denominada Cordillera Oriental (Fig. 2). El valle, una depresión intermontana elongada en sentido meridional, se encuentra delimitada hacia el este por la Sierra de Mojotoro (2.500 m) y hacia el oeste por el Cordón de Lesser (4.800 m) y elevaciones menores (Sierra de Vaqueros y Altos de la Laguna) (González Bonorino y Abascal, 2012).

Dentro de los límites del mismo se ubican la ciudad de Salta, correspondiente a la capital de la

provincia homónima, y localidades menores de carácter rural, entre ellos la localidad de Vaqueros.

La ciudad de Salta concentra el 45% de la población de la provincia, con 700.000 habitantes. Aunque corresponde a la séptima ciudad más poblada de la República Argentina (Censo 2010) debe destacarse que todavía es una urbe de escaso desarrollo: posee un discreto avance industrial y un parque automotor pequeño constituido por 250.000 unidades (un vehículo cada 3 personas) (Musso, 2013, ADEFA, 1995-2012). La actividad industrial de la ciudad se concentra en un sector al sureste de la misma y se la podría considerar de pequeña escala, debido a que principalmente se desarrollan actividades de logística (fraccionamiento, empaquetado y distribución), fabricación de cerámicos (pisos, cerámicos y tinajas), madera (muebles y pallets) y construcción (fábricas de hormigón y concreto). Por su parte, la localidad de Vaqueros, aunque presenta una fuerte tendencia creciente en términos de urbanización, actualmente cuenta con 7.841 habitantes. La localidad tiene un carácter agrícola, con producción de tabaco, hortalizas, cría de ganado y animales de granja, aunque esta actividad está siendo desplazada por la urbanización debido a su cercanía con la ciudad de Salta (12 km).

Con respecto al desarrollo minero, en los límites del valle de Lerma se destaca únicamente la extracción de áridos, desde los ríos principales y la extracción de caliza que se efectúa en distintas canteras ubicadas en su mayoría en los Cerros San Miguel al sureste de la ciudad (Fig. 1), destinada principalmente a la industria de la construcción (Castillo, 2011).

El valle de Lerma se caracteriza por un clima mesotermal, subhúmedo con estación seca y poca variación anual de la temperatura (Burgos y Vidal, 1951). La estación húmeda coincide con el verano austral y se desarrolla entre los meses de noviembre a marzo. Los vientos superficiales son predominantemente del noreste en ambas estaciones y la precipitación media anual de la región alcanza entre los 700-800 mm.

A escala sin ptica, los sistemas que influyen el clima del norte Argentino son los anticiclones del Pacífico y del Atlántico y la Zona de Convergencia Intertropical (*Intertropical Convergence Zone*, ITCZ). Los anticiclones (coincidentes con centros de alta presión) obligan a los vientos alisios a penetrar en el continente. Desde el océano Atlántico los vientos penetran en una dirección aproximadamente E-O hasta que convergen cerca de la cordillera de los Andes

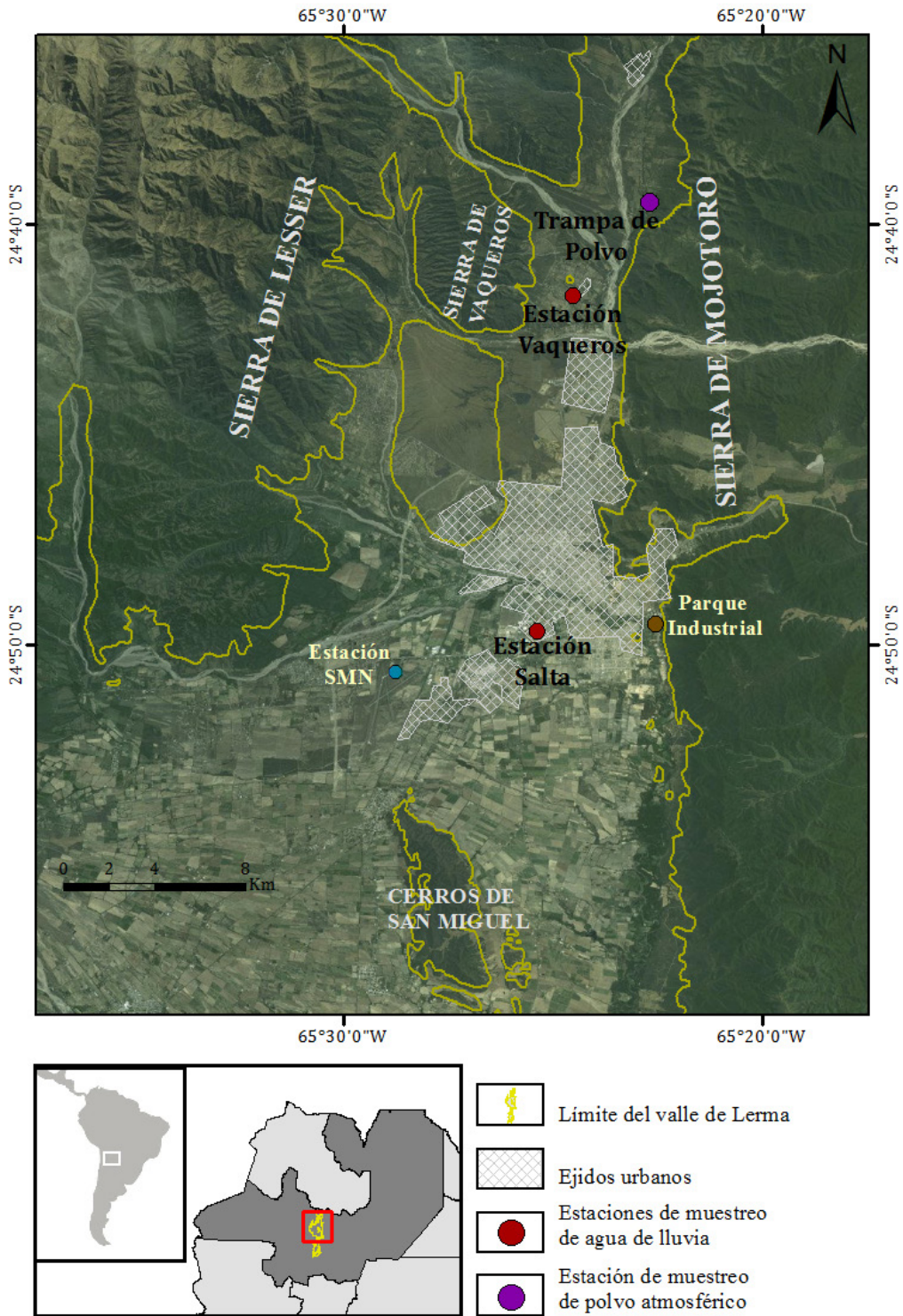


FIG. 1. Localización de los sitios de muestreo de agua de lluvia y polvo atmosférico en el sector norte del valle de Lerma, con los principales rasgos geográficos que lo delimitan. La imagen inferior muestra la extensión de la totalidad del valle de Lerma en la Provincia de Salta

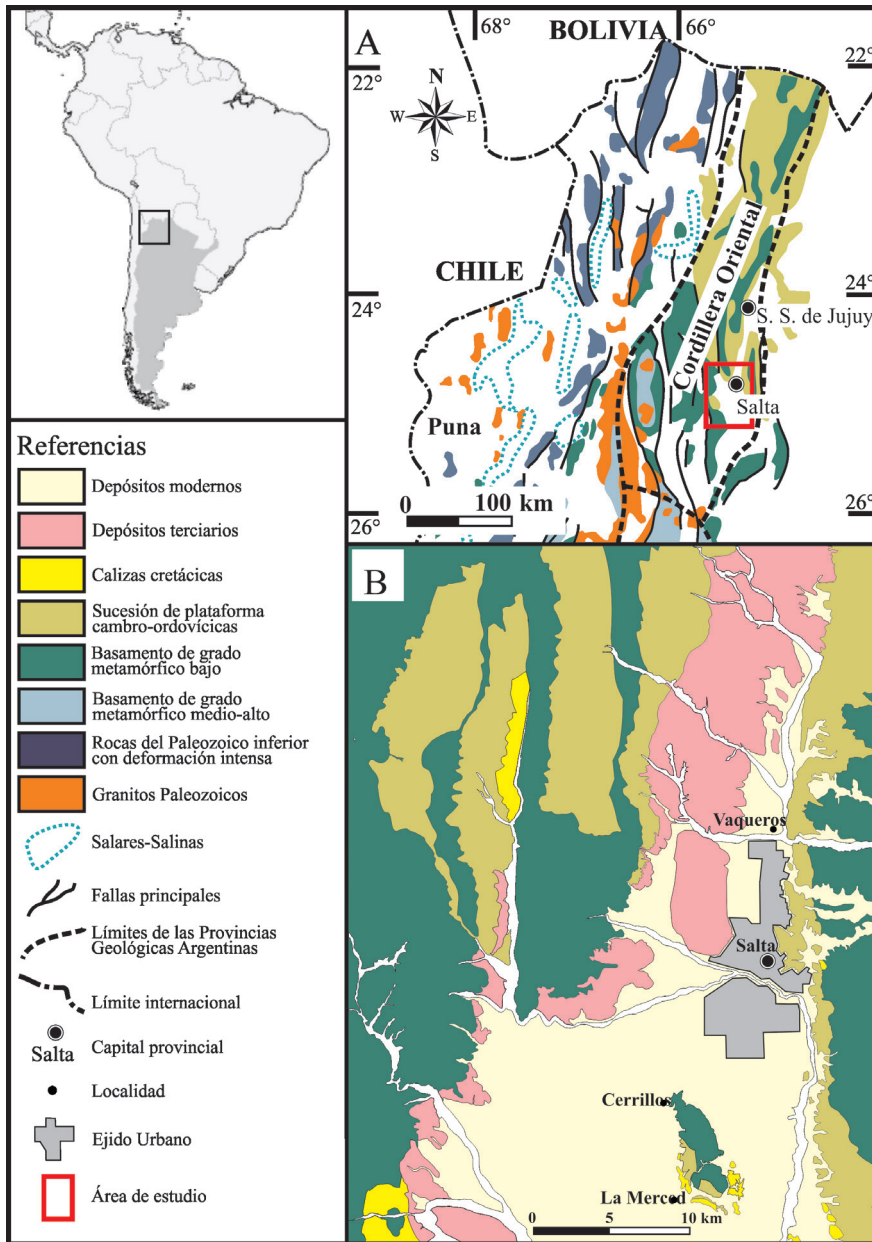


FIG. 2. A. Esquema geológico regional simplificado del noroeste argentino; B. Mapa geológico simplificado del tramo norte del valle de Lerma (modificado de Seggiaro *et al.*, 2014)

(Garreaud y Aceituno, 2001). Desde el Pacífico los vientos ven disminuida su injerencia en el continente por la presencia de la cordillera de los Andes que se convierte en un importante obstáculo para el flujo troposférico, actuando como una verdadera pared climática (Seluchi *et al.*, 2000; Garreaud y Aceituno, 2001; Bianchi *et al.*, 2005). En Sudamérica, durante

el invierno austral (junio-julio-agosto), los temporales y las precipitaciones más intensas se conectan con el ITCZ, a lo largo del norte de Sudamérica y sur de América Central. Durante estos períodos, la parte central de Sudamérica experimenta su estación seca (Garreaud y Aceituno, 2001). Durante el verano austral (diciembre-enero-febrero) las precipitaciones

alcanzan su posición más meridional abarcando el sur de la meseta amazónica, el Altiplano y la zona subtropical del continente (sur de Bolivia y Brasil) (Garreaud y Aceituno, 2001). En este período se instala una célula de baja presión a lo largo de la región extremadamente caliente y seca del Chaco, denominada “baja térmica” (Bianchi *et al.*, 2005), que impulsa a los vientos alisios a realizar un giro hacia el sur y su subsecuente convergencia sobre las llanuras subtropicales.

Otra característica principal en la circulación atmosférica del noroeste argentino, es la corriente en chorro superficial, formada durante la estación húmeda, usualmente referida como SALLJ, por su denominación en inglés (*South American Low Level Jet*) (Saulo *et al.*, 2000). Se refiere a vientos de gran velocidad que circulan en la parte baja de la atmósfera y que en esta zona se trasladan de norte a sur, al oriente de la cordillera de los Andes. Esta corriente contribuye al ingreso y transporte de aire húmedo que alimenta las precipitaciones convectivas sobre el noroeste argentino y la llanura subtropical.

Las líneas de corrientes atmosféricas que caracterizan la región, y controlan la dirección de los vientos, se pueden dividir en dos grupos: la parte baja de la atmósfera (vientos superficiales, 950 hPa-850 hPa) y la parte media-alta de la atmósfera (500-200 hPa). La parte baja de la atmósfera se caracteriza por vientos de frecuencia aleatoria, aunque predominantemente del noreste en ambas estaciones, coincidente con la configuración morfológica del valle de Lerma. A su vez el valle se caracteriza por tener aproximadamente 55% de días al año de calma y vientos superficiales débiles, de 5,2 km/h (Musso *et al.*, 1997). Por otro lado, los vientos de altura que caracterizan la atmósfera media y alta tienen una orientación marcada, principalmente NO-SE (en menor medida SO-NE), que atraviesan la Puna-Altiplano y llegan al valle de Lerma desde el noroeste. Debido a procesos de deflación, Gaiero (2007) plantea que en la actualidad y posiblemente durante los últimos ciclos glaciares/interglaciares, la meseta Puna-Altiplano constituye un importante proveedor de sedimentos hacia los ambientes ubicados al este (por ejemplo, la región pampeana, el océano Austral y la Antártida). Este fenómeno de deflación y transporte de polvo desde la meseta Puna-Altiplano, fue modelado y documentado a través de la observación de imágenes satelitales de dos tormentas de polvo atmosférico ocurridas en

el salar de Uyuni (altiplano de Bolivia) y en las Salinas Grandes (Puna Norte, Argentina) durante la época seca (julio) de 2009 y 2010 (Gaiero *et al.*, 2013). También, a lo largo del año existen habituales presencias de remolinos de polvo (*dust devils*) en la región de la Puna-Altiplano (Lorenz y Radebaugh, 2016), que inyectan polvo a la atmósfera local y que, en función de la dominancia de vientos del oeste, llegan a transportar este material sedimentario hacia el este.

La intensa y amplia actividad magmática que tuvo lugar en la región, especialmente a través de varios pulsos durante el Mioceno, generó diversos tipos de depósitos metalíferos que se alojan directamente en los cuerpos magmáticos (intrusivos, coladas y/o mantos piroclásticos) o en las rocas de caja (Gorustovich *et al.*, 2011). Estas particularidades se evidencian claramente en la Puna, continuación austral del Altiplano de Bolivia, caracterizada por ser una altiplanicie sobre elevada por encima de los 3.700 m de altura (Ramos, 1999) (Fig. 2). Por sus particulares condiciones climáticas (alta sequedad, heliofanía, fuerte amplitud térmica) dominan los fenómenos de meteorización física, siendo el viento el principal agente de erosión, transporte y acumulación. Los fuertes vientos del oeste dan lugar a tormentas de arena y nubes de polvo que alcanzan los 7.000 m de altura y sobrepasan los altos picos de la Cordillera Oriental (Alonso, 2008).

3. Materiales y métodos

3.1. Metodología de muestreo

Se recolectaron un total de 110 muestras de agua de lluvia durante los períodos húmedos (de octubre a marzo) de los años 2009 a 2012. Para ello, se ubicaron dos sitios de muestreo en la zona de estudio: uno en la localidad de Vaqueros, Departamento La Caldera, Salta y el otro en la ciudad de Salta (24°47'17" S y 65°25'58" W) (Fig. 1), con una separación entre ambos de 12 km. En la localidad de Vaqueros se contó con una estación meteorológica automática perteneciente al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) ubicado a 20 m del colector, desde donde se obtenían los datos meteorológicos necesarios en la investigación. Para la estación Salta, se utilizaron los datos meteorológicos recogidos por la estación automática perteneciente al Servicio Meteorológico Nacional (SMN), ubicado

en el aeropuerto internacional de la ciudad de Salta (Estación Aero-Salta) (Fig. 1).

Las muestras de agua de lluvia se tomaron con colectores manuales fabricados con materiales de polipropileno: un pluviómetro de 230 ml de capacidad y un embudo de 32 cm de diámetro, colocados a 1,5 m sobre el suelo para evitar la contaminación. Para obtener la fracción soluble, las muestras se filtraron *in situ* utilizando membranas descartables de 0,45 µm de tamaño de poro y luego se conservaron a 4 °C hasta su análisis. Las muestras fueron almacenadas teniendo la precaución de evitar la presencia de una cámara de aire. Todo el equipo utilizado fue lavado con HCl diluido y enjuagado luego con agua bidestilada. Los tubos de muestreo, a su vez, fueron enjuagados varias veces con la misma muestra recolectada previo a su filtrado.

El agua de lluvia es probablemente la muestra de aguas naturales más difíciles de obtener para análisis químico, no solamente porque las precipitaciones son un sistema diluido (propenso a la contaminación), sino también porque los eventos de precipitación son de ocurrencia aleatoria (Galloway y Likens, 1978). El principal problema en el análisis de precipitaciones húmedas, particularmente de elementos traza, es el contenido del orden de ppb o ppt de estos elementos y la posibilidad de contaminación de la muestra con la manipulación.

Para evitar la contaminación y lograr que la muestra sea representativa de la fracción húmeda, el pluviómetro se limpió con agua desionizada aproximadamente 1 hora antes de que se produzca el evento o en muchos casos se colocaba durante el comienzo del evento. Esto permitió minimizar la concentración de polvo atmosférico (precipitación seca) en el colector de la muestra de agua. A su vez, la muestra era tomada inmediatamente finalizada la precipitación.

Cada muestra era representativa de un evento de precipitación. Durante los períodos húmedos se tomaron muestras de todos los eventos de precipitación, descartándose aquellas de menos de 5 mm que no permitían un volumen adecuado para realizar todas las mediciones o cuando la limpieza del colector no era la adecuada. En cada evento se recolectaban dos alícuotas, una destinada a la determinación de aniones (Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) y otra para determinar cationes mayoritarios (Na, Mg, K y Ca) y elementos traza (Al, Mn, Co, Cu, Zn, As, Sb, Ba y Pb). El pH y la conductividad eléctrica fueron determinados *in situ*.

En el período 2009-2010 se tomaron muestras de polvo atmosférico en la localidad de La Calderilla (24°40'52,6''S y 65°23'13,7''W) (Fig. 1), próxima a la zona de estudio de agua de lluvia. Allí se instaló una estación constituida por un receptáculo piramidal invertido (CP) (Orange *et al.*, 1990) y un muestreador de tipo MWAC (Wilson y Cooke, 1980) utilizado para medir los flujos horizontales y estimar la concentración de polvo. La estación funcionaba automáticamente por 10-30 días, luego de lo cual se recolectaba la muestra. Para recolectar la muestra se utilizó una bomba de vacío a la cual se le adosaba un equipo de filtrado con un filtro pre-pesado de 0,45 µm para retener las partículas aspiradas desde los receptáculos de captura (Gaiero *et al.*, 2013). Dos muestras obtenidas de este muestreo y que pertenecen a dos tormentas de polvo desarrolladas en la Puna-Altiplano en julio de 2009 y 2010 fueron analizadas químicamente y se utilizaron en el cálculo de Factor de Enriquecimiento, con el objeto de evaluar su posible contribución con metales pesados al agua de lluvia del valle de Lerma.

3.2. Análisis químicos

La determinación de aniones (Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) se realizó con un equipo de cromatografía en fase líquida de alta sensibilidad en los laboratorios del Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra -Universidad Nacional de Córdoba (CICTERRA-UNC). Los resultados fueron validados usando NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Los errores de medición fueron menores al 10% para elementos mayoritarios y minoritarios. Los cationes mayoritarios y traza citados se determinaron con un equipo ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) en laboratorios comerciales (ACTLABS-Activation Laboratories Ltd., Ancaster, Ontario, Canadá). Los límites de detección del equipo de cromatografía fueron 0,5 ppm (Cl^-), 0,5 ppm (NO_3^-) y 0,8 ppm (SO_4^{2-}). El límite de detección (LD) del equipo de ICP-MS fue: 5 µg/l (Na), 1 µg/l (Mg), 30 µg/l (K), 700 µg/l (Ca), 2 µg/l (Al), 0,1 µg/l (Mn), 0,005 µg/l (Co), 0,2 µg/l (Cu), 0,5 µg/l (Zn), 0,03 µg/l (As), 0,01 µg/l (Sb), 0,1 µg/l (Ba) y 0,01 µg/l (Pb).

El polvo atmosférico fue analizado en los laboratorios de ACTLABS, Canadá. Las muestras fueron preparadas por fusión alcalina ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1.050 °C, disueltas con HNO_3) y luego analizadas por ICP-MS (LD=0,01 µg l⁻¹).

3.3. Procesamiento de los datos

Se procesaron los datos meteorológicos provistos por los organismos gubernamentales (INTA y SMN) para determinar la precipitación mensual, la frecuencia de las precipitaciones y la dirección principal de los vientos (superficiales y de altura).

Los datos químicos se sometieron a un análisis estadístico *anova* para constatar que no existieran diferencias estadísticamente significativas entre las dos estaciones de muestreo. Este análisis se aplica para contrastar la hipótesis nula de que las medias de distintas poblaciones coinciden. Se adoptó como referencia un *p-valor* <0,05 para rechazar la hipótesis nula.

Las concentraciones obtenidas por medio de los análisis químicos fueron procesadas para obtener concentraciones promedio ponderadas por volumen (CPPV) o su sigla en inglés VWMC (*Volume Weighted Mean Concentration*), que resulta en una normalización de la concentración de cada elemento encontrado en el agua de lluvia respecto de la cantidad de precipitación caída (Galloway *et al.*, 1984; Sánchez *et al.*, 2009).

Sobre los valores obtenidos en laboratorio se aplicaron los análisis de agrupamiento (*cluster*) y componentes principales (ACP), con el fin de identificar la posible influencia de fuentes de aporte a la atmósfera de la zona, sean estas naturales o antrópicas. Previo a la aplicación del análisis multivariado, se procedió a la estandarización de los datos, para lo cual se utilizó la fórmula de tipificación de la Ley Normal. Para ambos análisis se seleccionaron 15 variables entre elementos mayoritarios (Na, Mg, Al, K, Ca, SO_4^{2-}), minoritarios (Mn, Ba, NO_3^-) y trazas (Co, Cu, Zn, As, Sb, Pb). Además, se tuvieron en cuenta las muestras que presentaban un error porcentual (o analítico) admisible, menor al 30% (Custodio y Llamas, 1983).

El análisis *cluster* se realizó en modo R para distinguir asociaciones entre variables. Se empleó el coeficiente de correlación de Pearson como medida de similitud y el criterio de pares no ponderados como algoritmo de recálculo.

En el ACP se adoptó como criterio de selección de componentes aquellas variables que tuvieran autovalores mayores a 1, varianza representada mayor al 10% y/o el total de componentes consideradas que contabilice una varianza total acumulada superior al 70%.

Se calculó el factor de enriquecimiento (EFc) para evaluar el origen natural o antrópico de los elementos analizados en el agua de lluvia, usando la siguiente relación: $\text{EFc} = (\text{Cx}/\text{CMg})_{\text{muestra}} / (\text{Cx}/\text{CMg})_{\text{corteza}}$; donde $(\text{Cx}/\text{CMg})_{\text{muestra}}$ es la relación de concentración del elemento X con respecto al Mg de la muestra obtenida en la zona de estudio y $(\text{Cx}/\text{CMg})_{\text{corteza}}$ es la misma relación en los materiales de la corteza.

El análisis del factor de enriquecimiento (EFc) permite identificar los elementos que se encuentran más concentrados con respecto a la composición de una corteza promedio, para lo cual se utilizaron los valores promedio de corteza continental superior de Taylor y McLennan (1995). Los elementos para los cuales la corteza terrestre es la única fuente de aporte, tienen un EFc igual a la unidad. Para elementos que tienen otra fuente, además del material de la corteza, se espera que tengan un EFc mayor a 1 (Kaya y Tuncel, 1997; Báez *et al.*, 2007). Sin embargo, valores menores a 10 no son necesariamente indicativos de una fuente no cortical, debido a que quizás no se registren las diferencias entre la composición química de la corteza local con la composición promedio utilizada como referencia (Kaya y Tuncel, 1997; Báez *et al.*, 2007).

Considerando que podría haber diferencias en la composición química de la corteza local y la corteza promedio de Taylor y McLennan (1995), se utilizó la composición química de 2 muestras de polvo atmosférico para el cálculo del EFc del agua de lluvia. En este caso se asume que el polvo atmosférico caracteriza y representa la corteza terrestre local, por lo cual, valores cercanos a 1 indicarían que la única fuente de aporte para estos elementos es la corteza local.

Por último se realizó un mapa con la imagen de una tormenta de polvo que se observó, a color verdadero, en julio de 2010 y que verifica el ingreso de vientos desde el NO en las capas altas de la atmósfera, sobre el cual se ubicaron los principales yacimientos minerales que caracterizan la región de la Puna (Argentina) y el Altiplano (Bolivia). Este mapa se realizó con un mosaico de tres imágenes satelitales MODIS-Aqua/Terra (<http://lance-modis.eosdis.nasa.gov>, última visita 15/03/16), donde se observa que la pluma de polvo se origina en los alrededores del salar de Uyuni (20°16'12"S, 67°35'24"O) y en el sector norte de la Puna (23°10'12"S, 65°59'24"O) y desde allí avanza en dirección NO-SE extendiéndose

por cientos de kilómetros desde su lugar de origen. Durante su trayectoria atraviesa el norte del valle de Lerma, en donde fueron registradas evidencias de su paso en las trampas de polvo atmosférico colocadas para tal fin (Gaiero *et al.*, 2013) y ubicadas cerca de los puntos de monitoreo de agua de lluvia, dentro del mismo valle. A su vez, cabe destacar, que al ser una zona con una intensa actividad minera se destacaron únicamente los yacimientos de mayor envergadura, tanto en explotación como aquellos que actualmente se encuentran abandonados.

4. Resultados

4.1. Caracterización química de las aguas de lluvia

La figura 3 corresponde al diagrama de precipitación mensual que permite observar la estacionalidad de las precipitaciones locales, donde el 90% de las precipitaciones se concentran en los meses de noviembre a marzo, correspondiendo el 66% a los meses de diciembre, enero y febrero. La precipitación media anual se calculó en 755,2 mm para la serie 1980-2014.

Los diagramas de frecuencia con las direcciones principales de los vientos superficiales (Figs. 4a) y de altura (Fig. 4b) permitieron verificar las líneas de corrientes que caracterizan cada estrato de la atmósfera. Así, se puede observar que en la capa

baja de la atmósfera (950-850 hPa) los vientos tienen direcciones principales que responden a la topografía local, es decir, se mueven principalmente de NE a SE según la máxima extensión del valle. Por otro lado, los niveles medio (500 hPa) y alto (200 hPa) los vientos llegan principalmente desde el NO, y en menor medida desde el SO.

Con el análisis estadístico *anova* se obtuvo un *p*-valor entre 0,07 y 0,8 para todas las variables analizadas demostrando que se acepta la hipótesis nula y corroborando que los datos recogidos de las dos estaciones de monitoreo presentaron valores medios y tendencias similares. Con este resultado, los valores de las estaciones se promediaron y fueron considerados como una sola estación representativa del norte del valle de Lerma. A su vez tampoco se observaron diferencias significativas entre períodos de muestreo. Este resultado se atribuye a la cercanía entre ambos puntos de control y a que los mismos se encuentran en una misma unidad geográfica-geomorfológica, como es el valle de Lerma, con similares características climáticas y urbanas.

El pH de las lluvias de la región estudiada tiene un valor medio de $5,65 \pm 0,29$, con un mínimo de 4,69 y máximo de 6,40. El valor de pH y las bajas concentraciones en los iones ácidos (SO_4^{2-} y NO_3^-) se consideran coherentes con una zona que no presenta modificadores antrópicos significativos (industrias, intenso tránsito vehicular, etc.). El valor de pH aceptado

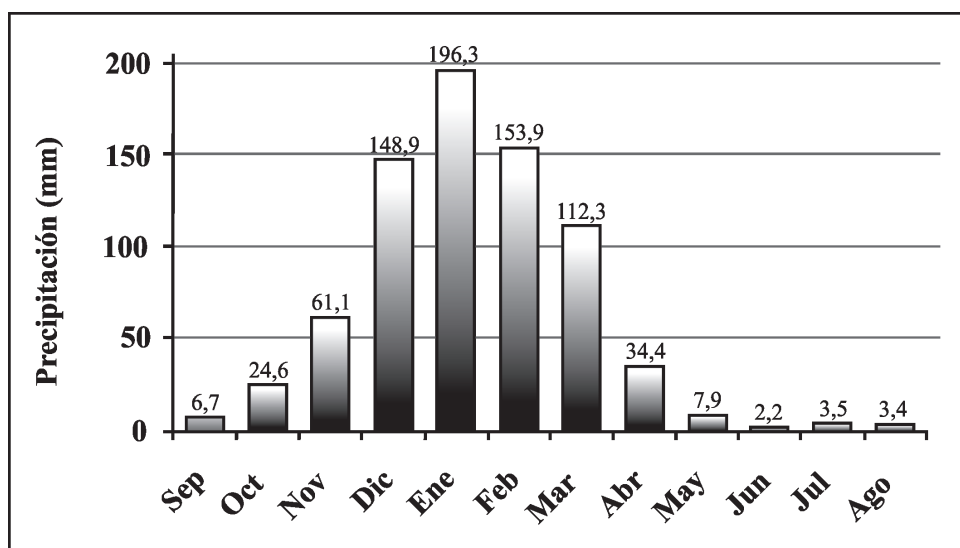


FIG. 3. Precipitación media mensual del periodo 1980-2014 (mm) en el norte del valle de Lerma, realizado con el registro de datos del Servicio Meteorológico Nacional, estación Aero-Salta.

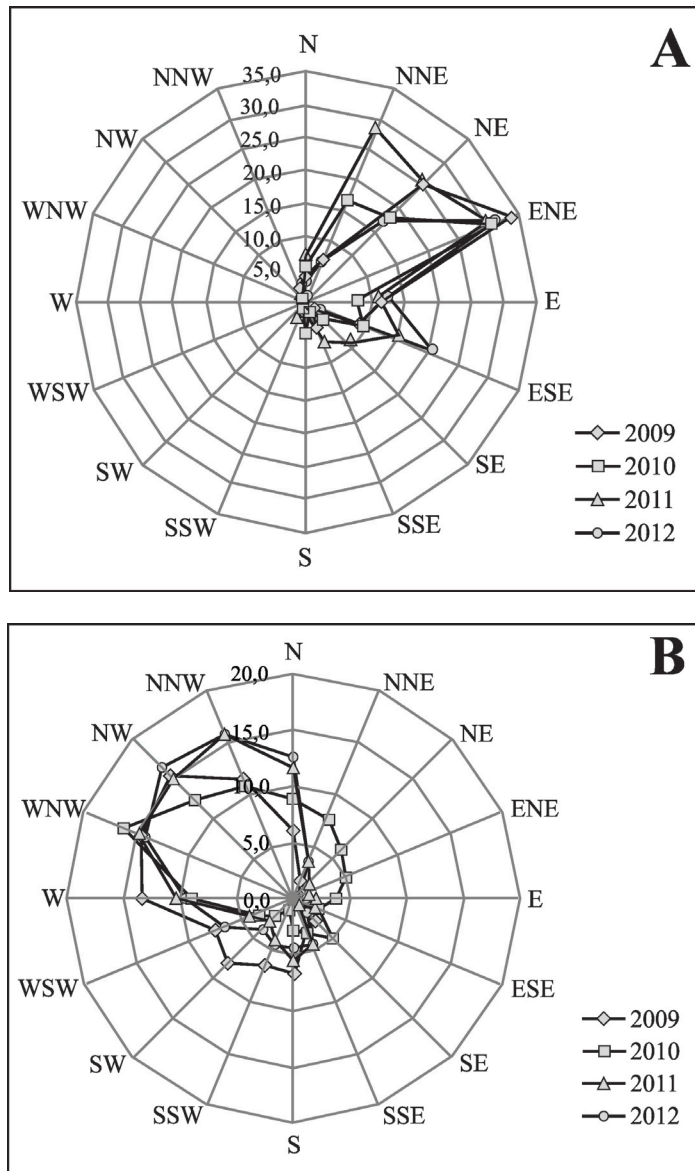


FIG. 4. Frecuencia de vientos en el norte del valle de Lerma obtenida con la información suministrada por el Servicio Meteorológico Nacional, estación Aero-Salta, período 2009-2012 **A.** Superficiales (~850 hPa) y **B.** de altura (500-200 hPa).

como natural de lluvia no contaminada es el impartido por la solubilidad del dióxido de carbono (CO_2) en equilibrio con la atmosférica que determina un valor de $\text{pH} \sim 5,6$. Las disminuciones con respecto a este valor se deben a adición de componentes ácidos por actividades humanas (Charlson y Rodhe, 1982; Kaya y Tuncel, 1997). En otros casos, el polvo atmosférico rico en carbonatos de calcio puede aumentar el pH (Winkler, 1976; Sequeira, 1982).

La conductividad eléctrica del agua de lluvia presentó un valor medio de $10,56 \pm 10,28 \mu\text{S}/\text{cm}$, con valores extremos entre 2,70 y 67,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Este parámetro, extremadamente bajo, es el esperado para aguas muy diluidas, con valores cercanos a un agua desionizada y además es similar a la conductividad en aguas de lluvia medidas en otras ciudades del mundo, cuando no están influenciadas por el aerosol marino, como Córdoba (Argentina), San José de Costa Rica

o ciudad de México (Gaiero, 1998; Herrera-Murillo y Rodríguez Román, 2009).

Las tablas 1 y 2 muestran las concentraciones promedio ponderadas por volumen, así como los valores mínimos, máximos y media aritmética para cada elemento de las 110 muestras recolectadas en los cuatro períodos de muestreo. La tabla 3 muestra una comparación de los datos de este trabajo con los publicados en otros lugares del mundo. A excepción del Ca, los elementos asociados a la corteza terrestre (Na, Mg, K, Al) son, en general, menores en el área del valle de Lerma. El valor de Ca obtenido en este estudio es superado solo por lo registrado en aguas de lluvia de Jordania, donde su origen se asocia a

las frecuentes incursiones del polvo atmosférico proveniente del desierto de Sahara y a la extracción de carbonato de calcio para la fabricación de cal y cemento (Al-Momani, 2003).

En general, las altas concentraciones de Cu, Cd, Pb, Zn y Mn en agua de lluvia pueden estar asociadas a la quema de combustible fósiles y procesos industriales, como la fundición de metales (Kaya y Tuncel, 1997; Al-Momani, 2003; Báez *et al.*, 2006). Se esperaría una baja concentración de estos metales en el agua de lluvia del valle Lerma, de acuerdo con la escasa industrialización y el tamaño de la urbe local. Sin embargo, los análisis químicos muestran que las concentraciones de Mn

TABLA 1. PH, CONDUCTIVIDAD EN μScm^{-1} (EC) Y CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS MAYORITARIOS DISUELTOS ($\mu\text{eq l}^{-1}$) EN AGUAS DE LLUVIAS RECOLECTADAS EN EL VALLE DE LERMA, SALTA (PERÍODO 2009-2012).

<i>n</i> =110	Mínima	Máxima	Media	CPPV
pH	4,69	6,83	5,76	5,52
EC	2,7	67,4	10,57	7,68
Na	0,43	59,2	7,10	4,55
Mg	0,31	38,94	2,96	1,85
K	0,5	55,24	5,92	4,45
Ca	14,32	240,48	54,78	44,66
Cl ⁻	7,04	167,95	24,58	19,26
NO ₃ ⁻	1,94	451,73	16,28	23,65
SO ₄ ²⁻	5,21	160,83	21,83	21,03

TABLA 2. CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA ($\mu\text{g l}^{-1}$) DISUELTOS EN AGUAS DE LLUVIA RECOLECTADAS EN EL VALLE DE LERMA, SALTA (PERÍODO 2009-2012).

<i>n</i> =110	Mínima	Máxima	Media	CPPV
Al	1,13	87,11	8,68	6,69
Mn	0,1	17,1	2,89	1,99
Co	0,01	0,21	0,09	0,07
Cu	0,2	42,06	3,86	2,35
Zn	1	142	15,76	10,77
As	0,03	1,9	0,86	0,63
Cd	0,01	0,69	0,12	0,09
Sb	0,01	1,38	0,34	0,25
Ba	0,1	18,08	1,73	1,17
Pb	0,04	12,1	0,72	0,55

TABLA 3. COMPARACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN PROMEDIO PONDERADA POR VOLUMEN MEDIDA EN AGUAS DE LLUVIA DEL VALLE DE LERMA CON VALORES PUBLICADOS PARA OTRAS REGIONES DEL PLANETA (ELEMENTOS MAYORITARIOS EN μeqL^{-1} , pH, CONDUCTIVIDAD EN μScm^{-1} Y ELEMENTOS TRAZA EN μgL^{-1}).

	Este estudio	Asmir, Turquía ¹	Ankara, Turquía ²	Jordania ³	Guíba, Brasil ⁴	México (rural) ⁵	México (ciudad) ⁶
pH	5,76	5,64	-	-	6,06	-	-
EC	10,57	-	-	-	12,60	23,81	-
Na	4,55	117	-	50,0	16,00	1,84	7
Mg	1,85	101	-	30,7	11,20	3,53	2,46
K	4,45	17	-	11,1	6,23	5,27	2,16
Ca	44,66	81	-	108,1	28,60	7,67	5,3
Al	6,69	-	47	382	25,03	24,30	15,30
Mn	1,99	-	-	2,11	3,48	6,05	8,34
Co	0,07	-	-	-	-	-	-
Cu	2,35	-	3,7	3,1	2,67	-	-
Zn	10,77	-	0,02	6,5	33,5	-	-
Cd	0,09	-	8,6	0,4	-	0,19	0,37
As	0,63	-	-	-	-	-	-
Sb	0,25	-	-	0,2	-	-	-
Ba	1,17	-	-	-	-	-	-
Pb	0,55	-	3,3	2,6	-	0,76	1,58
Cl ⁻	19,26	117	-	37,0	13,30	10,2	9,56
NO ₃ ⁻	23,65	23	-	75,5	4,65	26,8	42,62
SO ₄ ²⁻	21,03	66	-	62,1	26,40	56,1	61,94

¹Al-Momani *et al.*, 1995; ²Kaya y Tuncel, 1997; ³Al-Momani, 2003; ⁴Migliavacca *et al.*, 2005; ⁵García *et al.*, 2006; ⁶Báez *et al.*, 2007.

y Sb fueron muy similares al obtenido en Jordania y que Cu fue muy similar al valor medido en Guíba, Brasil. A su vez, la concentración medida de Zn es superada únicamente por el valor reportado en aguas de lluvia de Guaíba, Brasil. Migliavacca *et al.* (2005) señalan como posibles fuentes de aporte de Zn la quema de basura hospitalaria, las fundidoras de metales y el funcionamiento de vehículos, ya que este elemento se utiliza como aditivo en gasolinas y aceites de motores.

Para el arsénico, Smedley y Kinniburgh (2002) y Howell *et al.* (2004) definen como línea de base concentraciones que varía entre 0,013-0,032 μgL^{-1} para agua de lluvia de zonas continentales. Valores de As que indican contaminación antrópica se ubican por encima de los 0,5 μgL^{-1} . Con este valor de referencia se podría afirmar que el As de las

lluvias del norte del valle de Lerma se encuentra inusualmente enriquecido.

Las concentraciones de NO₃⁻ y SO₄²⁻, asociadas al tránsito de vehículos, se corresponden con el tamaño de urbe local, siendo más bajas que las ciudades tomadas en la comparación.

En la figura 5 se muestra el resultado del análisis *cluster* en modo R. A partir de un valor de 0,20 para el coeficiente de correlación, es posible diferenciar la asociación de tres grupos de elementos. El primer grupo está formado por los iones mayoritarios, minoritarios (Na, Mg, K, Ca, Mn, Ba, NO₃⁻, SO₄²⁻) y Pb. El segundo está formado por los elementos traza Co, As, Sb. Este grupo muestra una alta similitud interna y una buena diferenciación con los otros grupos definidos (el coeficiente de similitud que lo diferencia del resto de los elementos es 0,20). Por

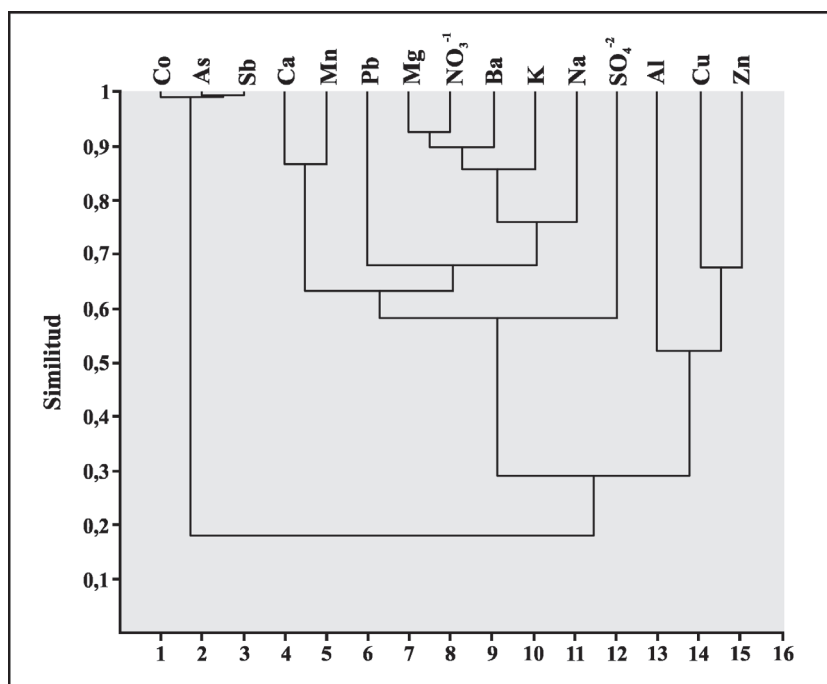


FIG. 5. Análisis de agrupamiento en modo R, desarrollado sobre datos químicos estandarizados de componentes disueltos en el agua de lluvia del valle de Lerma.

otra parte, el tercer grupo asocia Cu, Zn y Al con una diferenciación de 0,30.

Si bien los fundamentos matemáticos son diferentes, los resultados logrados por el ACP resultan compatibles con los resultados obtenidos con el análisis de agrupamiento o *cluster*.

La tabla 4 muestra las cargas de las tres componentes elegidas y la varianza total representada para cada variable, donde se resalta en negrita los elementos que caracterizan a cada componente principal (CP). Se consideraron tres CP, que en conjunto explican más del 81% de la varianza total de los datos e individualmente representan un porcentaje superior al 10%, con autovalores superiores a la unidad.

La CP 1 explica el 50% de la varianza. Se asume que esta variable refleja los niveles de base o *background* regional ya que incluye a elementos (Na, Mg, K, Ca) muy comunes en la corteza terrestre y por lo tanto en suelos (Galloway y Likens, 1978; Al-Momani *et al.*, 1995) (Fig. 6). Goix *et al.* (2011) en su trabajo de composición química del polvo atmosférico en el altiplano de Bolivia, sugieren que el Na, K y Rb se originan de la erosión de material

magmático y que podría estar además enriquecido en metales pesados.

Otros elementos encontrados en esta CP son los iones ácidos (NO_3^- y SO_4^{2-}), los cuales en general se asocian a la emisión vehicular (Mazzeo y Vilar, 2000). Elementos como Mn, Ba y Pb, también ubicados en este grupo, podrían estar asociados a depósitos metalíferos de la región, donde existen paragénesis de Mn y Pb en ganga de baritina y cuarzo, descritas en las hojas geológicas regionales (Hojas geológicas regionales González *et al.*, 2004; Rubiolo, 2001). Como se verá más adelante, en la CP1 coinciden, a su vez, los elementos que presentan un bajo valor de factor de enriquecimiento.

Las componentes CP2 y CP3 explican respectivamente el 20 y 13% de la varianza total. Estas componentes agrupan a los metales pesados que se encuentran en mayor concentración: Co-As-Sb (CP2) y Cu-Zn (CP3). Las fuentes asociadas a estos elementos son de incidencia local y podrían estar vinculadas a las frecuentes incursiones de sedimentos eólicos provenientes de la Puna. Rodríguez *et al.* (2001) explican la fuerte asociación entre As y Sb en depósitos auríferos de la sierra

TABLA 4. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (CP) QUE INDICAN LAS CARGAS DE LAS TRES CP ELEGIDAS Y LA VARIANZA TOTAL REPRESENTADA PARA CADA VARIABLE. SE RESALTA EN NEGRITA LOS ELEMENTOS QUE CARACTERIZAN A CADA CP.

	CP 1	CP 2	CP 3
Na	0,89	-0,13	0,23
Mg	0,93	-0,22	-0,17
Al	0,37	0,06	0,73
K	0,93	-0,08	-0,08
Ca	0,78	-0,29	-0,14
Mn	0,73	-0,28	0,00
Co	0,41	0,89	-0,13
Cu	0,45	0,29	0,54
Zn	0,61	0,21	0,67
As	0,38	0,91	-0,16
Sb	0,35	0,91	-0,19
Ba	0,87	-0,13	-0,38
Pb	0,70	-0,14	-0,41
NO ₃ ⁻	0,89	-0,06	-0,24
SO ₄ ²⁻	0,72	-0,29	0,28
% Varianza	48,99	19,61	12,72

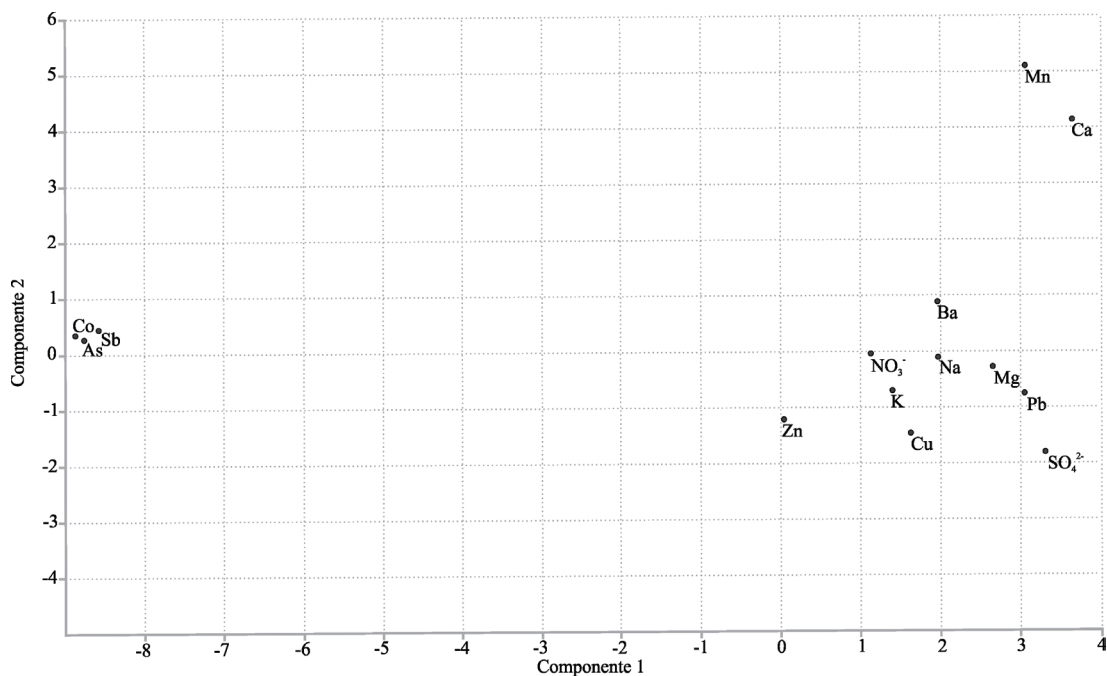


FIG. 6. Gráfico de cargas (*score plot*) en dos dimensiones de la Componente Principal 1 versus Componente Principal 2.

de Rinconada (Puna Juje a). Asimismo, Goix *et al.* (2011) relacionan estos elementos con fuentes mineras o de la actividad de fundidoras de metales en el altiplano boliviano.

El Co, que integra la componente CP2, se encuentra principalmente como traza dentro de los sulfuros polimetálicos de la Puna. Cuando los sulfuros est n expuestos a condiciones de superficie (abundancia de oxígeno, interacción con el agua de lluvia, microorganismos Fe-oxidantes, etc.) se oxidan, liberando los metales y generando drenaje ácido, facilitando la dispersión de metales desde los yacimientos (Nordstrom y Alpers, 1999; Nordstrom *et al.*, 2015). En el caso particular del Co, este elemento pasa a formar parte de sales solubles como wupatkiita $[(Co,Mg,Ni)Al_2(SO_4)_4] \cdot 22 H_2O$, y queda disponible para su dispersión en el ambiente (Murray *et al.*, 2014).

Los elementos Cu y Zn (CP3) predominan en la composición de los minerales de los yacimientos metalíferos de la Puna (González *et al.*, 2004; Rubiolo, 2001). Tras los procesos de oxidación también quedan retenidos en fases solubles, formando sales eflorescentes, que quedan eventualmente disponibles para el transporte eólico. En la Puna Argentina existen registros de la presencia de Cu y Zn en sales eflorescentes en desechos mineros, como melanterita, rozenita y zomolnokita, que durante la estación seca pueden ser transportadas por los fuertes vientos de la región (Murray *et al.*, 2014). Otros ejemplos de transporte eólico de sales ricas en metales fueron descritos por Dold (2006) en desechos mineros

depositados en la bahía de Chañaral, en el desierto de Atacama, al norte de Chile.

Es llamativa la ausencia de Pb en la segunda componente, lo que puede estar originado en la precipitación de sales secundarias insolubles de Pb, como anglesita, durante los procesos de drenaje ácido, que retienen este elemento y lo inmovilizan (Alpers *et al.*, 1994; Murray *et al.*, 2014). Para validar las relaciones elementales definidas por la estadística deben considerarse además las variables químicas del agua de lluvia, como acidez, capacidad de disolución selectiva de algunos metales, precipitación de compuestos, entre otros, (Kaya y Tuncel, 1997), que permitirán ajustar la interpretación geoquímica. Por ejemplo, Au y Ag -constituyentes menores de las paragénesis de los yacimientos de la Puna- fueron medidos pero no se detectaron en los análisis químicos del agua de lluvia, lo que se interpreta debido a sus muy bajas concentraciones naturales y a su muy bajo (Ag) o nulo (Au) potencial de ionización (Bernal y Railsback, 2008).

En la figura 7 se muestra el gráfico de barras correspondiente a los valores de EFC calculados para elementos mayoritarios, minoritarios y trazas donde se puede observar que los elementos con mayor concentración son los asociados a las CP 2 y 3, a excepción del Co. La figura 8 muestra el factor de enriquecimiento del agua de lluvia respecto al polvo atmosférico local como valor de referencia, donde se puede observar que los valores se reducen con respecto al cálculo anterior, claramente visible para Cu, Zn y Pb.

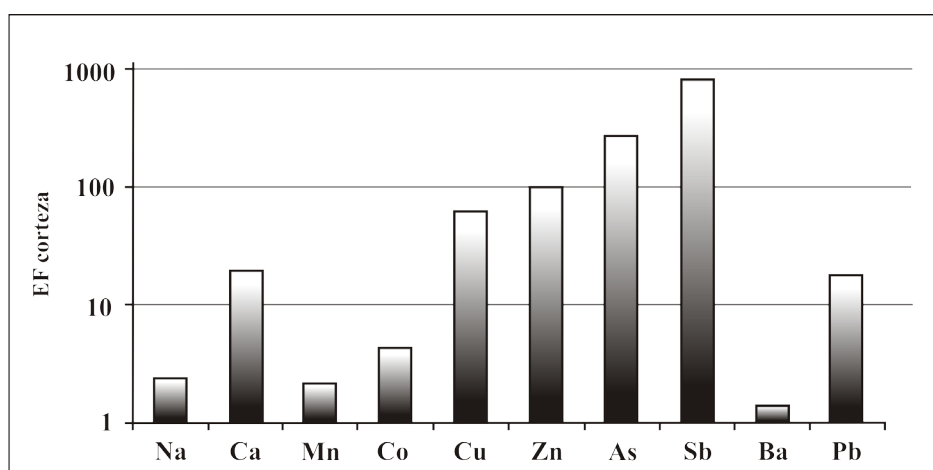


FIG. 7. Cálculo del factor de enriquecimiento (EFC) utilizando como referencia los valores promedio de corteza superior de Taylor y McLennan (1995)

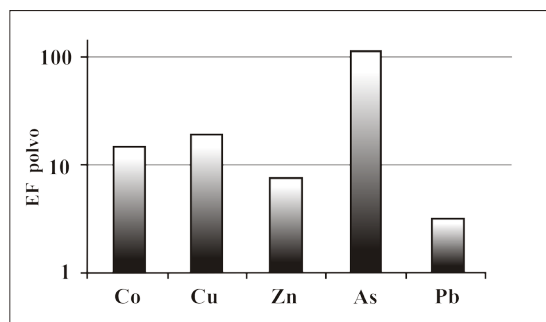


FIG. 8. Cálculo del factor de enriquecimiento (EFC) utilizando como referencia los valores promedio de polvo atmosférico recolectados en La Calderilla, próximo al área donde se muestreó el agua de lluvia.

5. Discusión y Conclusiones

La comparación realizada entre la composición química del agua de lluvia de este estudio con otros lugares del mundo permitió establecer que el norte del valle de Lerma tiene, en general parámetros normales asociados a una atmósfera poco afectada por procesos antrópicos urbanos. Estos primeros resultados se ubican de manera coherente con el desarrollo urbano e industrial de la zona, aunque con valores de algunos metales traza inusualmente enriquecidos, como Cu, Zn, As y Sb, que podrían provenir de una fuente diferente. Con la estadística se evidenció una correlación positiva entre estos elementos, lo que indicaría una misma fuente de aporte. Esta situación, sumada a las evidencias del aporte de material eólico deflacionado de los sectores altos ubicados al oeste, permite sugerir como posible fuente para estos elementos la región de la Puna-Altiplano, ya que las asociaciones de elementos encontradas en la composición química del agua de lluvia guardan una estrecha relación con las paragénesis de los depósitos minerales que caracterizan esta provincia geológica (Fig. 9).

En la actualidad la región tiene yacimientos en explotación y otros que tuvieron laboreo minero y fueron abandonados. La extracción de minerales genera pilas de desechos materiales denominados diques de relaves y escombreras que quedan expuestos a los efectos climáticos, provocando un impacto negativo en la dispersión de los metales. La presencia de escombreras abandonadas con concentraciones de metales pesados (Kirschbaum *et al.*, 2012) sumado a las características semiáridas

de la región, con pobre cobertura vegetal, generan las condiciones propicias para que durante fuertes vientos asociados a la corriente de chorro en altura provoque tormentas de arena y nubes de polvo. La información climática indica que estas nubes de polvo podrían ser fácilmente transportadas hacia el valle de Lerma. El fenómeno de erosión eólica es mencionado por varios autores (Alonso 2008, Goix *et al.*, 2011; Gaiero *et al.*, 2013) y está presente aún en meses de verano (Lorenz y Radebaugh, 2016), lo cual permite inferir la probable influencia de estas fuentes en la química del agua de lluvia del valle de Lerma.

El cálculo del factor de enriquecimiento utilizando el polvo atmosférico proveniente de las tormentas originadas en la Puna como valor de referencia, ajusta este parámetro a la geología local, enriquecida en metales. Los valores del factor de enriquecimiento próximos a la unidad sugieren que el valor utilizado como referencia es la única fuente de aporte para los elementos encontrados en el agua de lluvia. En este caso, utilizando los valores del polvo atmosférico que ingresa desde la Puna como valor de referencia, los EFC iguales a 1 (hasta 10) indican que son los suelos de la Puna a través de las tormentas de polvo la única fuente de aporte de los elementos químicos encontrados en el agua de lluvia.

Por las características climáticas de la región de la Puna-Altiplano y sobre la base de la información que recolecta el Servicio Meteorológico Nacional (SMN) sobre vientos de altura, se asume que estos eventos son de carácter recurrente, aunque no siempre es posible registrarlos en imágenes satelitales, ya que la presencia de nubes impide su visualización; un cielo limpio es una condición necesaria para que el satélite pueda recuperar los algoritmos que le permiten operar y traducir la información en imágenes.

Asimismo, se encontraron valores elevados en el Ca medido en el agua de lluvia local, lo que sugiere que actividades antrópicas asociadas a la industria de la construcción, extracción de carbonato de calcio, fábricas de cemento y hormigón, que se desarrollan dentro de los límites del valle, podrían estar aportando este elemento a la atmósfera.

Como la ciudad de Salta no registra una contaminación atmosférica significativa ni fuentes de aporte antrópico urbano/industrial, este trabajo define una línea de base para la composición química del agua de lluvia del norte del valle de Lerma.

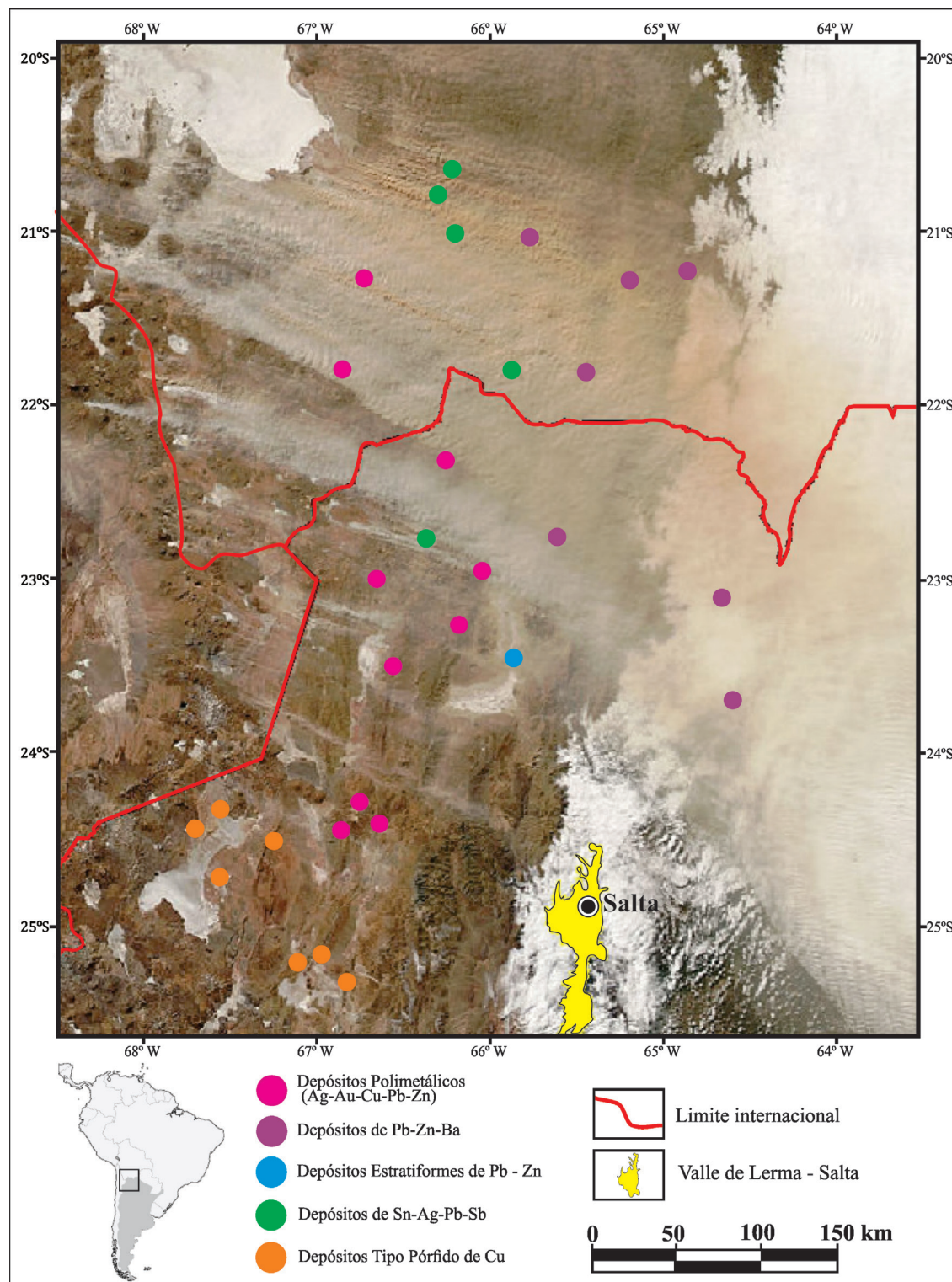


FIG. 9. Tormenta de polvo desarrollada en el sur del Altiplano y la Puna norte (Imágenes MODIS-Aqua/Terra) (18-07-10, resolución de 500 m), con algunos de los principales depósitos minerales de la Puna argentina y el Altiplano boliviano.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Servicio Meteorológico Nacional (Argentina) y al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) por la información meteorológica brindada. Este trabajo fue financiado por los proyectos CIUNSA-UNSA N° 2262 y PICT 0525.

Referencias

- ADEFA, 1995-2012. Anuarios Asociación de Fábricas de Automotores (en línea): <http://www.adefa.com.ar/>, (última visita 24/06/15).
- Al-Momani, I.F. 2003. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS, acidity and possible sources. *Atmospheric Environment* 37: 4507-4515.
- Al-Momani, I.F.; Ataman, O.Y.; Anwari, M. A.; Tuncel, S.; Köse, C.; Tuncel, G. 1995. Chemical Composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 29 (10): 1131-1143.
- Alonso, R.N. 2008. La Puna Argentina, ensayos geológicos, históricos y geográficos de una región singular: Salta-Argentina. Crisol Ediciones: 320 p. Salta.
- Alpers, C.N.; Blowes, D.W.; Nordstrom, D.K.; Jambor, J.L. 1994. Secondary minerals and acid mine-water chemistry. *In* Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste (Jambor, J.L.; Blowes, D.W.; editors). Association Mineralogical of Canada: 247-270. Canada.
- Ayres, G.P.; Gillett, R.W.; Selleck, P.W.; Bentley, S.T. 1995. Rainwater composition and acid deposition in the vicinity of the fossil fuel-fired power plants in southern Australia. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 2313-2318.
- Báez, A.; Belmont, R. 1987. Comparative study of the chemical composition of rain of three different zones in Mexico. *Contaminación Ambiental* 3: 25-36.
- Báez, A.P.; Belmont, R.D.; García, R.M.; Torres, M.C.B.; Padilla, H.G. 2006. Rainwater chemical composition at two sites in Central Mexico. *Atmospheric Research* 80 (1): 67-85.
- Báez, A.; Belmont, R.; García, R.; Padilla, H.; Torres, M.D.C. 2007. Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of México City, México. *Atmospheric Research* 86 (1): 61-75.
- Bernal, J.P.; Railsback, L.B. 2008. An introduction to the periodic table of the elements and their ions for Earth Sciences. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 25: 236-246.
- Bianchi, A.R.; Yáñez, C.E.; Acuña, L. R. 2005. Base de datos mensuales de precipitaciones del Noroeste Argentino: Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), Centro regional Salta-Jujuy: (en línea) http://www.ora.gov.ar/informes/atlas_noa_precipitaciones.pdf (última visita 24/06/15).
- Bonorino, A.G. 1994. Geohidroquímica de la lluvia en la región del suroeste bonaerense. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 49 (1-2): 93-98.
- Bowell, R.J.; Alpers, C.N.; Jamieson, H.E.; Nordstrom, D.K.; Majzlan, J. 2014. The environmental geochemistry of Arsenic, an overview. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 79 (1): 1-16.
- Burgos, J.J.; Vidal, A.L. 1951. Los Climas de la República Argentina según la nueva clasificación de Thornthwaite. *Revista Meteoros* 1: 3-32.
- Castillo, M.L. 2011. Estudios geológico, minero y ambiental de las explotaciones de calizas de los Cerros de San Miguel, La Merced, Salta. Tesis profesional (Inédito), Universidad Nacional de Salta: 100 p.
- Charlson, R.J.; Rodhe, H. 1982. Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature* 295: 683-685.
- Custodio, E.; Llamas, M.R. 1983. Hidrología Subterránea. Tomo 2. Editorial Omega: 2350 p. España.
- De Mello, W.Z. 2001. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution* 114 (2): 235-242.
- Dold, B. 2006. Element flows associated with marine shore mine tailings deposits. *Environmental Science and Technology* 40: 752-758.
- Gaiero, D.M. 1998. Hidrogeoquímica de un Sistema de la Región Semiárida: el Río Suquia, Córdoba, Argentina, I Fuentes de Solutos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 53 (2): 167-186.
- Gaiero, D.M. 2007. Dustprovenance in Antarctic ice during glacial periods: Fromwhere in southern South America? *Geophysical Research Letters* 34 (L17707): 1-6.
- Gaiero, D.M.; Simonella, L.; Gassó, S.; Gili, S.; Stein, A.F.; Sosa, P.; Becchio, R.; Arce, J.; Marelli, H. 2013. Ground/satellite observations and atmospheric modeling of dust storms originating in the high Puna-Altiplano deserts (South America), implications for the interpretation of paleo-climatic archives. *Journal of Geophysical Research, Atmospheres* 118 (9): 3817-3831.
- Galloway, J.N.; Likens, G.E. 1978. The Collection of precipitation for chemical analysis. *Tellus* 30: 71-82.
- Galloway, J.N.; Likens, G.E.; Hawley, M.E. 1984. Acid precipitation: natural *versus* anthropogenic components. *Science* 226: 829-831.

- García, R.; Torres, M.C.; Padilla, H.; Belmont, R.; Azpra, E.; Arcega-Cabrera, F.; Báez, A. 2006. Measurement of chemical elements in rain from Rancho Viejo, a rural wooded area in the State of México, México. *Atmospheric Environment* 40: 6088-6100.
- García, M.G.; Lecomte, K.L.; Formica, S.M.; Depetris, P.J. 2009. Análisis de la composición química del agua de lluvia en la ciudad de Córdoba en el período 2005-2008. *In Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie*, No. 1, Resúmenes: 36. Córdoba.
- Garreaud, R.D.; Aceituno, P. 2001. Chapter 2: Atmospheric circulation over South America: mean features and variability. *In The physical geography of South America* (Veblen, T.T.; Young, K.R.; Orme, A.R.; editors). Oxford University Press: 2-33. England.
- Goix, S.; Point, D.; Oliva, P.; Polve, M.; Duprey, J.L.; Mazurek, H.; Guislain, L.; Huayta, C.; Barbieri, F.; Gordon, J. 2011. Influence of source distribution and geochemical composition of aerosols on children exposure in the large polymetallic mining region of the Bolivian Altiplano. *Science of the Total Environment* 412-413: 170-184.
- González Bonorino, G.; Abascal, L. 2012. Drainage and base-level adjustments during evolution of a late Pleistocene piggyback basin, Eastern Cordillera, Central Andes of northwestern Argentina. *Geological Society of America Bulletin* 124 (11/12): 1858-1870.
- González, M.A.; Tchilinguirian, P.; Pereyra, F.; Ramallo, E.; González, O.E. 2004. Hoja Geológica 2366-IV Ciudad del Libertador General San Martín, Provincias de Jujuy y Salta (1: 250.000). Programa Nacional de Cartas Geológicas de la República Argentina, Boletín 274: 114 p.
- GORUSTOVICH, S.A.; MONALDI, C.R.; SALFITY, J.A. 2011. Geology and metal ore deposits in the Argentine Puna. *Cenozoic Geology of the Central Andes of Argentina*, 169-187.
- Herrera-Murrillo, J.; Rodríguez-Román, S. 2009. Determinación de la concentración de aniones en muestras de precipitación total colectadas en San José, Costa Rica: primera parte. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 25 (2): 65-72.
- Kaya, G.; Tuncel, G. 1997. Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment* 31 (23): 3985-3998.
- Kirschbaum, A.; Murray, J.; Arnosio, M.; Tonda, R.; Cacciabue, L. 2012. Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 29 (1): 248-264.
- Lara, L.L.; Artaxo, P.; Martinelli, L.A.; Victoria, R.L.; Camargo, P.B.; Krusche, A.; Ayers, G.P.; Ferraz E.S.B.; Ballester, M.V. 2001. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeastern Brazil. *Atmospheric Environment* 35: 4937-4945.
- Lara, L.L.; Antaxo, P.; Martinelli, L.A.; Camargo, P.B.; Victoria, R.L.; Ferraz, E.S.B. 2005. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmospheric Environment* 39: 4627-4637.
- Lorenz, R.D.; Radebaugh, J. 2016. Dust devils in thin air: Vortex observations at a high-elevation Mars analog site in the Argentinian Puna. *Geophysical Research Letters* 43: 4010-4016.
- Loÿe-Pilot, M.D.; Martin, J.M.; Davis, T.D. 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input on the Mediterranean. *Nature* 321: 427-428.
- Mazzeo, N.A.; Vilar, C.T. 2000. Emisiones a la atmósfera de Buenos Aires (Argentina) de monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno, hidrocarburos y material particulado originados por el transporte automotor de pasajeros. *In Congresos Brasileiros de Meteorología*, No. 11, Anales: 2850-2858. Río de Janeiro. En línea <http://www.cbmet.com/> (última visita 06/11/15).
- Migliavacca, D.; Teixeira, E.C.; Pires, M.; Fachel, J. 2004. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmospheric Environment* 38 (11): 1641-1656.
- Migliavacca, D.; Teixeira, E.C.; Wiegand, F.; Machado, A.C.M.; Sánchez, J. 2005. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmospheric Environment* 39 (10): 1829-1844.
- Murray, J.; Kirschbaum, A.; Dold, B.; Guimaraes, E.M.; Pannunzio Miner, E. 2014. Jarosite versus soluble iron-sulfate formation and their role in acid mine drainage formation at the Pan de Azúcar mine tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina. *Minerals* 4 (2): 477-502.
- Musso, H.E. 2013. El uso de perceptrones multicapa para la modelización estadística de series de tiempo no lineales de SO₂, en Salta Capital, Argentina. *Revista de Matemática, Teoría y Aplicaciones* 20 (1): 61-78.
- Musso, H.; Boemo, A.; Lomniczi, I.; Sandoval, M. 1997. Monitoreo de la concentración de óxidos de nitrógeno en la atmósfera de la Ciudad de Salta, Argentina. *In Congreso Interamericano sobre el Medio Ambiente No. 4* (Carrillo-Castellano, R.J.; editor), Memorias I: 128-132. Caracas.
- Nordstrom, D.K.; Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of acid mine waters. Chapter 6. *In Environmental Geo-*

- chemistry of Mineral Deposits. Reviews in Economic Geology No. 6A (Plumlee, G.S.; Logsdon, M.J.; editors). Society of Economic Geologist: 133-160. Littleton.
- Nordstrom, D.K.; Blowes, D.W.; Ptacek, C.J. 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Applied Geochemistry* 57: 3-16.
- Orange, D.; Gac, J.Y.; Probst, J.L.; Tanre, D. 1990. Mesure du dépôt au sol des aérosol désertiques. Une méthode simple de prélèvement: le capteur pyramidal. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* 311 (2): 167-172.
- Ramos, V.A. 1999. Las Provincias Geológicas del territorio argentino en Geología Argentina. *In* Instituto de Geología y Recursos Minerales (Caminos, R.; editor). Servicio Geológico Minero Argentino 29: 41-96. Buenos Aires.
- Rodríguez, G.A.; De Azevedo, F.I.; Coira, B.; Brodie C. 2001. Mineralizaciones auríferas en sedimentitas ordovícicas de la sierra de Rinconada (Jujuy-Argentina): implicancias para la exploración minera. *Revista Geológica de Chile* 28 (1): 47-66. doi: 10.5027/andgeoV28n1-a03
- Rubiolo, D. 2001. Hoja 2366-II/2166-IV La Quiaca (1: 250.000): Programa Nacional de Cartas Geológicas de la República Argentina, Boletín 246: 87 p.
- Sánchez, L.; Morales, J.; Velásquez, H.; Portillo, D.; Cano, Y.; Montilla, B.; Iriarte, N.; Mesa, J. 2009. Composición iónica y niveles de acidez de las lluvias de Maracaibo, Venezuela entre 1989 y 2001. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 25 (3): 169-179.
- Saulo, A.C.; Nicolini, M.; Chou, S.C. 2000. Model characterization of the South American low-level flow during the 1997-1998 spring-summer season. *Climate Dynamics* 16: 867-881.
- Seggiaro, R.; Aguilera, N.; Ramallo, L.; Hongn, F.; Gallardo, E.; Boso, M.; del Papa, C.; Marquilla, R.; Sabino, I.; Galli, C.; Amengual, R. 2014. Hoja Geológica 2566-II Salta (1:250.000). Programa Nacional de Cartas Geológicas de la República Argentina.
- Seluchi, M.E.; Marengo, J.A. 2000. Tropical-Midlatitude exchange of air masses during summer and winter in South America: climatic aspects and examples of intense events. *International Journal of Climatology* 20: 1167-1190.
- Sequeira, R. 1982. Acid Rain: An assessment based on acid-base consideration. *Journal the Air Pollution Control Association* 32 (3): 241-245.
- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517-568.
- Taylor, S.R.; McLennan, S.M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* 33 (2): 241-265.
- Wilson, S.I.; Cooke, R.V. 1980. Wind Erosion. *In* Soil Erosion: Chichester-UK (Kirkby, M.J.; Morgan, R.P.C.; editors). John Wiley and Sons: 217-251.
- Winkler, E.M. 1976. Natural dust and acid rain. *Water, Air and Soil Pollution* 6: 295-302.