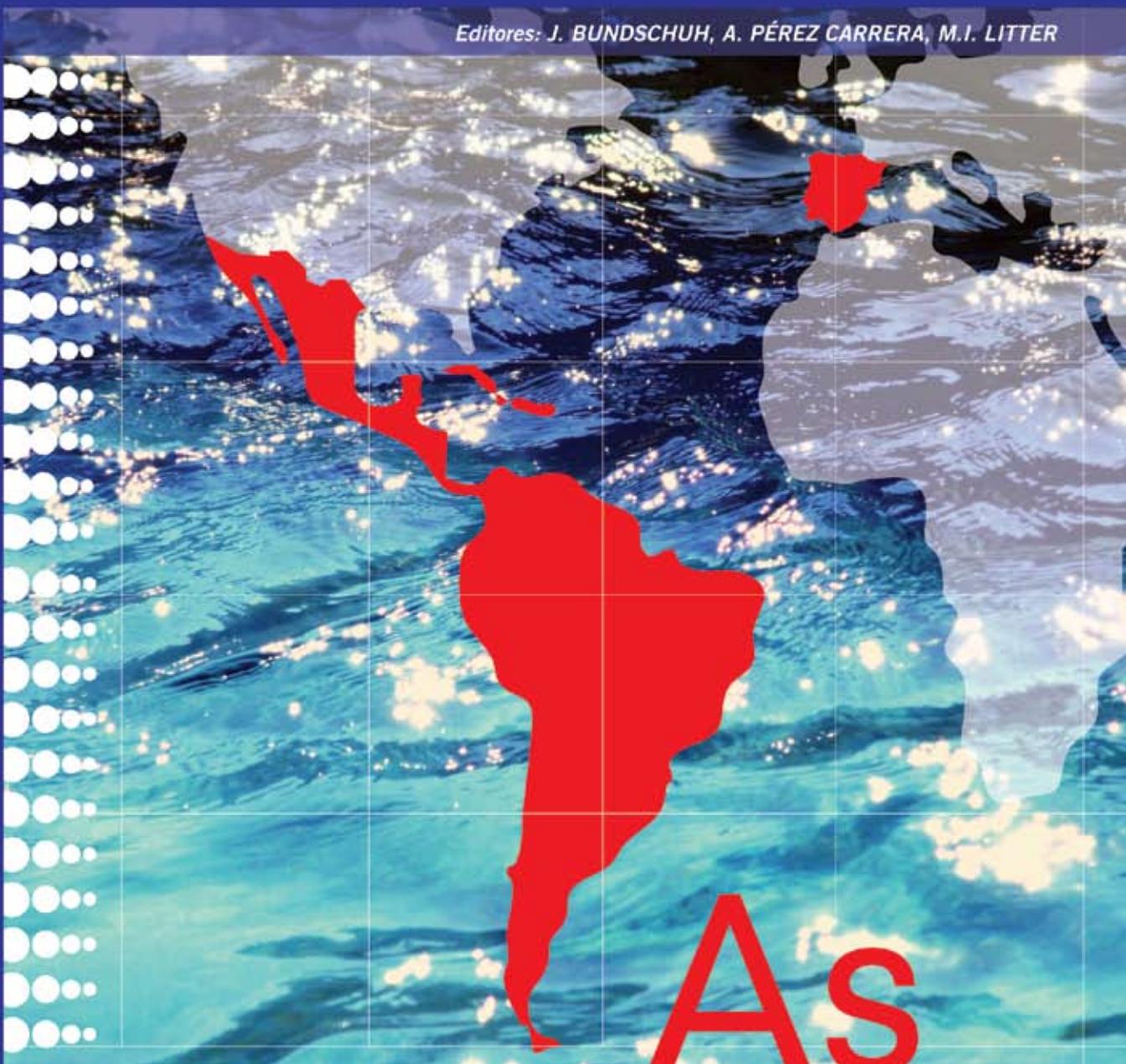




IBEROARSEN

DISTRIBUCIÓN DEL ARSÉNICO EN LAS REGIONES
IBÉRICA E IBEROAMERICANA

Editores: J. BUNDSCHUH, A. PÉREZ CARRERA, M.I. LITTER



IBEROARSEN
Distribución del arsénico
en las regiones Ibérica
e Iberoamericana

Jochen Bundschuh,
Alejo Pérez Carrera
Marta Litter

(editores)

Editado por CYTED

Contenido

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana | 1 |
| <i>Jochen Bundschuh, Alejo Pérez Carrera y Marta Litter</i> | |
| 2. Formas presentes de arsénico en agua y suelo | 5 |
| <i>Marta Litter, Alejo Pérez Carrera, María Eugenia Morgada, Oswaldo Ramos, Jorge Quintanilla y Alicia Fernández-Cirelli</i> | |
| 2.1 FORMAS INORGÁNICAS DE ARSÉNICO EN AGUA Y SUELO | 5 |
| 2.1.1 El arsénico en aguas naturales | 6 |
| 2.1.1.1 Formas del arsénico en aguas | 6 |
| 2.1.1.2 Arsénico en agua superficial | 7 |
| 2.1.1.3 Arsénico en agua subterránea | 8 |
| 2.1.1.4 Fuentes naturales de arsénico en aguas | 9 |
| 2.1.1.5 Transporte de arsénico en el agua | 11 |
| 2.1.1.6 Principales mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de As a las aguas | 12 |
| 2.1.1.7 Impacto de la cinética redox sobre la especiación de arsénico | 14 |
| 2.1.2 El arsénico en suelos | 14 |
| 2.2 FORMAS ORGÁNICAS DE ARSÉNICO | 17 |
| 2.3 TRANSFORMACIÓN ENTRE ARSÉNICO ORGÁNICO E INORGÁNICO | 23 |
| 2.4 CONCLUSIONES FINALES | 27 |
| 3. Fuentes geogénicas de arsénico y su liberación al medio ambiente | 33 |
| <i>Jochen Bundschuh, Elena Giménez Forcada, Rosario Guèrèquiz, Alejo Pérez Carrera, María Eugenia García, Jaime Mello y Eleonora Deschamps</i> | |
| 3.1 ARSÉNICO GEOGÉNICO | 33 |
| 3.1.1 Minerales | 34 |
| 3.1.2 Rocas y sedimentos | 36 |
| 3.1.3 Agua | 39 |
| 3.1.4 Arsénico geogénico: procesos y ambientes | 40 |
| 3.2 CONCLUSIONES FINALES | 44 |
| 4. Ambientes afectados por el arsénico | 49 |
| <i>Hugo B. Nicolli, María del C. Blanco, Juan D. Paoloni y Carmen E. Fiorentino</i> | |

| | | |
|-----------|--|----|
| 4.1 | AGUAS SUPERFICIALES Y SUS SEDIMENTOS | 49 |
| 4.1.1 | Introducción | 49 |
| 4.1.2 | Sistemas hídricos superficiales de la Argentina y su relación con la toxicidad por arsénico, con énfasis en la sección meridional de la Llanura Chaco-Pampeana | 49 |
| 4.1.2.1 | Puna y norte de la Llanura Chaco-Pampeana | 49 |
| 4.1.2.1.1 | Sur de la Llanura Chaco-Pampeana | 50 |
| 4.1.2.1.2 | Relación geomorfología-litologías en los valles aluviales de la región pampeana sur | 53 |
| 4.1.2.1.3 | Aguas superficiales y sus sedimentos en relación con la toxicidad por arsénico | 53 |
| 4.1.2.1.4 | Mineralogía del sedimento loésico y su relación con la contaminación natural por arsénico | 54 |
| 4.1.3 | Contaminación por arsénico en aguas superficiales de Latinoamérica | 55 |
| 4.1.4 | Consideraciones finales | 57 |
| 4.2 | AGUAS SUBTERRÁNEAS Y MATERIALES DE ACUÍFEROS | 57 |
| 4.2.1 | Introducción | 57 |
| 4.2.2 | Latinoamérica y España | 58 |
| 4.2.3 | Sud y sudeste de Asia y Australia | 60 |
| 4.2.4 | Consideraciones finales | 62 |
| 4.3 | SUELOS Y SEDIMENTOS DE LA ZONA NO SATURADA | 62 |
| 4.3.1 | Introducción | 62 |
| 4.3.2 | Arsénico en la zona no saturada de acuíferos de Latinoamérica | 62 |
| 4.3.3 | Geoambientes en la sección meridional de la Llanura Chaco-Pampeana de la Argentina | 64 |
| 4.3.3.1 | Litologías y propiedades de la zona no saturada de las vertientes del sudoeste pampeano | 65 |
| 4.3.3.2 | Propiedades y clasificación de los suelos en el segmento superior de la zona no saturada | 65 |
| 4.3.3.3 | Correlaciones suelos-sedimentos-formaciones geológicas | 66 |
| 4.3.3.4 | Propiedades hidráulicas en la zona no saturada | 66 |
| 4.3.3.5 | Relaciones hidroquímicas y arsénico en el acuífero freático | 67 |
| 4.3.3.6 | Contaminación con arsénico en el agua subterránea y mineralogía de los suelos en la zona no saturada | 68 |
| 4.4 | CONCLUSIONES FINALES | 70 |

5. Movilidad del arsénico y procesos de transporte **77**

José-Luis Cortina, María Aurora Armienta, Miquel Rovira, Xavier Martínez y Lourdes Ballinas

| | | |
|---------|---|----|
| 5.1 | INTRODUCCIÓN | 77 |
| 5.2 | TRANSPORTE EÓLICO | 77 |
| 5.3 | ADVECCIÓN | 79 |
| 5.3.1 | Transporte de solutos | 79 |
| 5.3.1.1 | Aguas superficiales | 79 |
| 5.3.1.2 | Flujo en la zona insaturada y en la zona saturada | 81 |
| 5.4 | FASE SÓLIDA-INTERACCIONES CON EL AGUA | 84 |
| 5.4.1 | Adsorción | 84 |
| 5.4.2 | Intercambio iónico | 86 |
| 5.5 | CONCLUSIONES FINALES | 89 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 6. | Distribución de arsénico en la región Ibérica | 95 |
| | <i>Jordi Cama, Miquel Rovira, Paula Ávila, María Rosario Pereira, María Pilar Asta, Fidel Grandia, Xavier Martínez-Lladó y Ester Álvarez-Ayuso</i> | |
| 6.1 | INTRODUCCIÓN | 95 |
| 6.2 | GEOLOGÍA Y METALOGENIA DE LA PENÍNSULA IBÉRICA | 96 |
| 6.2.1 | Geología y metalogenia de la Península Ibérica | 96 |
| 6.2.2 | Complejos mineros en el estado portugués | 97 |
| 6.2.3 | Metalogenia en el estado español | 99 |
| 6.3 | REVISIÓN REGIONAL DE LA PRESENCIA DE ARSÉNICO EN LA PENÍNSULA IBÉRICA | 100 |
| 6.3.1 | Estado portugués | 100 |
| 6.3.1.1 | Distribución geoquímica general de As en suelos y aguas de Portugal | 100 |
| 6.3.1.2 | Estudios de detalle de la distribución de As en suelo y agua | 102 |
| 6.3.1.2.1 | Norte de Portugal | 102 |
| 6.3.1.2.2 | Centro de Portugal | 105 |
| 6.3.1.2.3 | Sur de Portugal | 106 |
| 6.3.2 | Estado español | 107 |
| 6.3.2.1 | Cuenca del Duero | 107 |
| 6.3.2.2 | Asturias | 109 |
| 6.3.2.3 | Cantabria | 111 |
| 6.3.2.4 | Castilla-León (provincia de León) | 112 |
| 6.3.2.5 | Castilla-La-Mancha- provincia de Salamanca | 115 |
| 6.3.2.6 | Acuífero detrítico del Terciario de Madrid | 118 |
| 6.3.2.7 | Extremadura (provincia de Cáceres) | 121 |
| 6.3.2.8 | Faja Pirítica Ibérica (Iberian Pyritic Belt, IPB) | 122 |
| 6.3.2.9 | Murcia | 124 |
| 6.3.2.10 | Aragón | 125 |
| 6.3.2.11 | Cataluña | 126 |
| 6.3.2.11.1 | Presencia de arsénico en suelos | 126 |
| 6.3.2.11.2 | Presencia de arsénico en aguas geotermales | 129 |
| 6.4 | RESUMEN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ARSÉNICO EN LA PENÍNSULA IBÉRICA | 130 |
| 6.5 | PENÍNSULA IBÉRICA Y EUROPA | 131 |
| 6.6 | CONCLUSIONES FINALES | 133 |
| 7. | Distribución de arsénico en la región sudamericana | 137 |
| | <i>Jochen Bundschuh, Hugo B. Nicolli, María del C. Blanco, Mónica Blarasin, Silvia S. Farías, Luis Cumbal, Lorena Cornejo, Jorge Acarapi, Hugo Lienqueo, María Arenas, Rosario Guèrèquiz, Prosun Bhattacharya, María Eugenia García, Jorge Quintanilla, Eleonora Deschamps, Zenilde Viola, María Luisa Castro de Esparza, Juan Rodríguez, Alejo Pérez Carrera y Alicia Fernández Cirelli</i> | |
| 7.1 | INTRODUCCIÓN | 137 |
| 7.2. | ARGENTINA | 137 |
| 7.2.1 | Llanura Chaco-Pampeana | 137 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 7.2.1.1 | Norte de la provincia de La Pampa | 139 |
| 7.2.1.2 | Sur de la provincia de Córdoba | 141 |
| 7.2.1.3 | Llanura sudoriental de la provincia de Córdoba | 144 |
| 7.2.1.4 | Provincia de Buenos Aires | 146 |
| | 7.2.1.4.1 Acuíferos Pampeano y Puelche | 146 |
| | 7.2.1.4.2 Distribución de arsénico y oligoelementos asociados | 146 |
| 7.2.1.5 | Centro-norte, centro sur y oeste de la provincia de Santa Fe | 148 |
| 7.2.1.6 | Provincia de Santiago del Estero | 150 |
| 7.2.1.7 | Llanura Chaqueña de las provincias del Chaco y de Salta | 151 |
| 7.2.1.8 | Llanura Oriental de la provincia de Tucumán | 152 |
| 7.2.2 | Puna | 156 |
| | 7.2.2.1 Marco geológico | 156 |
| | 7.2.2.2 Niveles de arsénico en muestras provenientes de la Puna y de los valles de las Sierras Subandinas | 157 |
| 7.2.3 | Región de Cuyo | 158 |
| 7.2.4 | Patagonia | 159 |
| 7.3 | CHILE | 159 |
| | 7.3.1 Introducción | 159 |
| | 7.3.2 Región de Arica y Parinacota, Comuna de Arica | 160 |
| | 7.3.3 Región de Arica y Parinacota, Comuna de Camarones | 162 |
| | 7.3.4 Región de Antofagasta | 163 |
| | 7.3.5 Región de Coquimbo, Valle del Elqui | 167 |
| | 7.3.6 Importancia del rol del agua en el norte de Chile | 167 |
| 7.4 | BOLIVIA | 168 |
| | 7.4.1 Valores de concentraciones de arsénico encontrados en algunos estudios | 169 |
| 7.5 | PERÚ | 169 |
| 7.6 | URUGUAY | 171 |
| 7.7 | BRASIL | 173 |
| 7.8 | ECUADOR | 175 |
| | 7.8.1 Arsénico en el río Tambo | 176 |
| | 7.8.2 Arsénico en las fuentes de agua geotermal de la zona de Papallacta | 176 |
| | 7.8.3 Arsénico en la laguna de Papallacta | 177 |
| | 7.8.4 Arsénico en las aguas geotermales de la zona Centro-Norte de la Región Interandina | 177 |
| 7.9 | CONCLUSIONES FINALES | 179 |

8. América Central y México 187

María Aurora Armienta, Pilar Dania Amat, Tania Larios y Dina L. López

| | | |
|-----|--|-----|
| 8.1 | INTRODUCCIÓN | 187 |
| 8.2 | MÉXICO | 188 |
| 8.3 | CUBA | 195 |
| | 8.3.1 Isla de la Juventud | 195 |
| | 8.3.2 Sedimentos de la Bahía de Manzanillo | 196 |
| | 8.3.3 Sedimentos en la Bahía de Moa | 197 |
| | 8.3.4 Bahía de Cienfuegos | 197 |

| | | |
|--|--|-----|
| 8.3.5 | Posibles daños a la salud humana | 197 |
| 8.3.6 | Comentarios, opinión sobre la situación del país | 197 |
| 8.4 | NICARAGUA | 197 |
| 8.5 | EL SALVADOR | 200 |
| 8.5.1 | Base de datos | 201 |
| 8.5.2 | Aguas y sedimentos de lagos | 203 |
| 8.5.3 | Otros sitios hidrotermales | 205 |
| 8.5.4 | Golfo de Fonseca | 205 |
| 8.5.5 | Ríos Lempa y Acelhuate | 205 |
| 8.5.6 | Conclusiones sobre la situación en El Salvador | 206 |
| 8.6 | CONCLUSIONES FINALES | 206 |
| Índice I: Autores | | 211 |
| Índice II: Palabras claves | | 215 |
| Los términos correspondientes a localidades, nombres de unidades estratigráficas, etc. están incluidos en el índice III. | | |
| Índice III: Localidades y nombres de unidades estratigráficas | | 223 |

Capítulo 1

Introducción: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana

JOCHEN BUNDSCHUH, ALEJO PÉREZ CARRERA Y MARTA LITTER

El agua, sin dudas un factor estratégico para el desarrollo, es considerada en la actualidad un recurso multifuncional y escaso, y su importancia la convierte en un factor decisivo de la calidad de vida de los pueblos. Debido a esto, uno de los principales desafíos que enfrentan los países iberoamericanos es el abastecimiento de agua en cantidad y calidad adecuada para sus habitantes.

Las Naciones Unidas han declarado un derecho humano el acceso a agua potable segura por las poblaciones de todo el Planeta. A pesar de ello, un importante porcentaje de la población rural de Iberoamérica carece de este acceso y está particularmente afectada por enfermedades hídricas. Entre los contaminantes presentes en aguas subterráneas y superficiales, especialmente las utilizadas para consumo humano y producción de alimentos, el arsénico (As) ocupa un lugar relevante debido al impacto sobre la salud que trae aparejada su ingesta.

El As es un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza, constituyendo aproximadamente un $5 \times 10^{-4}\%$ de la corteza terrestre. El As presente en el medioambiente proviene de fuentes naturales, generalmente asociadas a procesos geológicos, como la meteorización a partir de rocas parentales o las emisiones volcánicas; también puede originarse de actividades antrópicas como la minería, fundición de metales, o su uso en fórmulas de pesticidas y conservantes de la madera.

Los niveles de As en el ambiente son variables ya que puede unirse a partículas y cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, del agua o del suelo, o por acción de microorganismos. De allí proviene su particular disposición a estar presente en muchos espacios ambientales, incluida la atmósfera. El As está presente en aguas naturales, generalmente en formas oxidadas extremadamente tóxicas. La toxicidad depende de la especie química, incluidas las especies orgánicas; el As(III) es considerado unas 60 veces más tóxico que el As(V). En el agua, los niveles de As son, en general, menores en aguas superficiales (mares, ríos y lagos), y más elevados en aguas subterráneas, especialmente en áreas con depósitos de roca volcánica o de minerales ricos en As. Los niveles de base de As en suelos y sedimentos aumentan, por supuesto, cuando hay fuentes de contaminación naturales o antropogénicas.

La presencia de arsénico en aguas de consumo ha ocasionado la diseminación del hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), enfermedad crónica que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas como melanodermia, leucodermia y/o queratosis palmoplantar, evolucionando hacia patologías más graves como distintos tipos de cáncer.

Las poblaciones más afectadas por el HACRE habitan, por lo general, en países con bajos niveles de ingreso. En América Latina, se estima que la población en riesgo

supera los 4 millones de personas, con elevada incidencia en Argentina, Chile, El Salvador, México, Nicaragua y Perú. En Brasil, el problema es menos serio, pero no por ello menos preocupante, en particular en las zonas mineras. La problemática también está teniendo relevancia en España y en el norte y centro de Portugal.

La presencia de altos niveles de arsénico en el agua es un tema prioritario de preocupación ambiental, que limita el uso del recurso para agua potable y otros propósitos, e impide el crecimiento socioeconómico, la sostenibilidad del uso racional de los suelos y el desarrollo sostenible de la agricultura. En los países latinoamericanos, existen también peligros por el uso de agua de irrigación contaminada con arsénico; el flagelo es quizás más importante en la ganadería. Por lo tanto, para mejorar el estatus socio-económico y no comprometerlo a futuro en las regiones afectadas, se necesitan datos para mejorar la comprensión de la distribución geográfica y de la génesis geológica del As en acuíferos, sedimentos y suelos, en los factores que influyen en su movilidad en el agua subterránea, su permeación a suelos, y su absorción por las plantas. Estos mismos elementos contribuirán posteriormente al desarrollo de investigaciones que permitan comprender la transferencia del elemento a través de la cadena alimenticia, los efectos sobre la salud, la evaluación del impacto y riesgo ambiental, y el desarrollo de tecnologías para la remoción del arsénico. Se necesitan también metodologías de determinación de As en matrices acuosas a niveles traza para alcanzar los límites impuestos por la legislación para el contenido de As en agua potable, que, en la mayoría de los países, se ha fijado recientemente en $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Por otra parte, la mayor proporción de la población afectada por la presencia de As en agua de bebida y alimentos habita en regiones rurales o en núcleos de población rural dispersa, en condiciones socioeconómicas que impiden la instalación de grandes plantas de tratamiento. Por ello, es fundamental el desarrollo y puesta a punto de tecnologías económicas de abatimiento de As que sean eficientes y económicas.

En el marco de las tres temáticas enunciadas, la distribución del As, la búsqueda de metodologías de análisis a nivel de trazas y la implementación de tecnologías económicas de remoción, fue lanzada en el año 2006 la Red IBEROARSEN, actualmente integrada por 44 grupos de investigación representantes de 17 países Iberoamericanos. El principal objetivo de la Red es aumentar el conocimiento, el intercambio de información y la formación de recursos humanos entre grupos de investigación de la Península Ibérica y de Iberoamérica, con la correspondiente difusión a la comunidad en general. En ese sentido, se busca promover el intercambio de conocimiento científico y técnico y la coordinación de líneas de I+D, creando un marco colaborativo y de potenciación de trabajo con la participación activa de todos los grupos involucrados, teniendo en cuenta el real beneficio mutuo de la cooperación. La Red debe culminar (en 2009) sentando bases para futuras acciones conjuntas como Proyectos de Investigación, Proyectos de Innovación IBEROEKA u otras actividades de I+D+I externas a CYTED.

Entre los objetivos específicos se destacan:

- La construcción y actualización periódica de una base de datos que impulse la construcción de un mapa completo de distribución geográfica y geológica del arsénico en aguas y suelos de la Península Ibérica e Iberoamérica, incluyendo la identificación de acuíferos “libres” de arsénico para el abastecimiento de agua potable.
- La promoción de la formación de recursos humanos en metodologías analíticas de determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos.
- La comunicación y avances en innovación y desarrollo de tecnologías económicas

de abatimiento de arsénico en aguas.

En este volumen, se presenta la primera contribución de IBEROARSEN destinada a difundir los avances y conocimientos referidos a la *“Distribución geográfica y geológica del As en la Península Ibérica y en Iberoamérica”*. Se han abarcado aspectos referidos a las formas presentes de arsénico en agua y suelo, fuentes de arsénico y su liberación al medio ambiente, ambientes afectados, movilidad del arsénico y procesos de transporte, formas de exposición humana y distribución de arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana.

A partir de la Red IBEROARSEN se busca conformar una conexión de conocimiento útil para los organismos de gestión, con proyección de consultoría, para generar nuevas investigaciones y desarrollos. De esta manera, redundará en un mejor aprovechamiento de los recursos naturales y su gestión sostenible, contribuyendo a la búsqueda de soluciones para garantizar agua con bajos tenores de arsénico en cantidad y calidad apropiadas para ésta y futuras generaciones.

Capítulo 2

Formas presentes de arsénico en agua y suelo

MARTA LITTER, ALEJO PÉREZ CARRERA, MARÍA EUGENIA MORGADA,
OSWALDO RAMOS, JORGE QUINTANILLA Y ALICIA FERNÁNDEZ-CIRELLI

2.1 FORMAS INORGÁNICAS DE ARSÉNICO EN AGUA Y SUELO

El arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74,922) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera (aprox. 5×10^{-4} % de la corteza terrestre). Si bien una gran cantidad del As en el medio ambiente proviene de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas, tales como procesos industriales como la minería y la fundición de metales, o el uso en biocidas y en conservantes de la madera.

Los niveles de As en el ambiente son variables. El As puede sorberse o desorberse de partículas, y puede cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, del agua o del suelo, o por la acción de microorganismos. El arsénico aparece en un amplio rango de concentraciones en aire, agua, suelos, vegetales y animales. La exposición del hombre a este tóxico constituye un problema de salud pública en muchas áreas geográficas de nuestro planeta.

Las fuentes más comunes de As en ambientes naturales son las rocas volcánicas, específicamente sus productos de erosión y cenizas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotermales y las aguas geotermales asociadas, así como combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo [1-3]. Se encuentra en forma natural como mineral de cobalto, aunque por lo general se encuentra en la superficie de las rocas combinado con S o metales como Mn, Fe, Co, Ni, Ag o Sn.

El principal mineral del As es el FeAsS (arsenopirita, pilo); otros arseniuros metálicos son los minerales FeAs₂ (löllingita), NiAs (niccolita), CoAsS (cobalto brillante), NiAsS (gersdorffita) y CoAs₂ (esmalta). Los arseniatos y tioarseniato naturales son comunes, y la mayor parte de los minerales de sulfuro contienen arsénico. La As₄S₄ (realgarita) y As₄S₆ (oropimente) son los minerales más importantes que contienen azufre.

El arseniato [As(V)] es la especie arsenical más difundida en el medio ambiente, y la mayoritaria en agua y suelos. Como luego veremos, está presente en plantas, algas y animales acuáticos y terrestres.

El arsenito [As(III)] es la forma inorgánica reducida y está presente en forma minoritaria en aguas, suelos y seres vivos. Durante mucho tiempo fue considerada la especie arsenical más tóxica.

En el agua, los niveles de As son menores en agua superficial (mares, ríos y lagos) y más elevados en agua subterránea, especialmente en áreas con depósitos de roca volcánica o de minerales ricos en As [3-5].

Los niveles de base de As en suelos y sedimentos aumentan cuando hay fuentes de contaminación naturales o antropogénicas.

2.1.1 El arsénico en aguas naturales

2.1.1.1 Formas del arsénico en aguas

En aguas naturales, el As se encuentra en general como especie disuelta, formando oxianiones. Los estados de oxidación que predominan son As(III) y As(V) y, con menos frecuencia, As(0) y As(-III). El As(V) aparece como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} ; pK_{a1} : 2,3; pK_{a2} : 6,8 y pK_{a3} : 11,6), mientras que el As(III) aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes derivados protolíticos dependiendo del pH (H_4AsO_3^+ , H_2AsO_3 , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} ; pK_{a1} : 9,2; pK_{a2} : 12,7) [3; 6; 7].

El estado de oxidación del As y, por lo tanto, su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (Figura 2.1). Tanto el As(V) como el As(III) son móviles en el medio, aunque este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad.

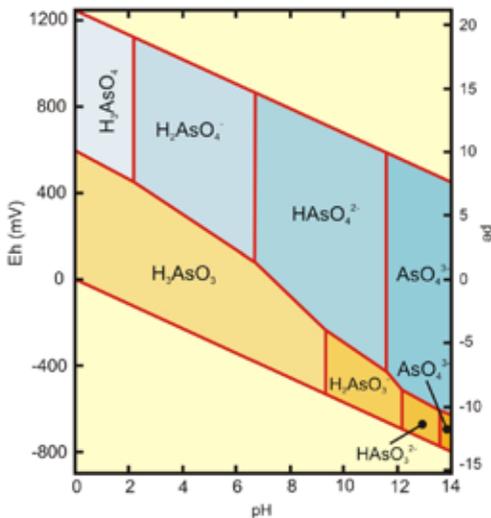


Figura 2.1. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O.

El As es un elemento particular entre los elementos traza por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5). En términos generales, bajo condiciones oxidantes, el estado As(V) predomina sobre el As(III), encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH menores que 6,9, mientras que, a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} . En condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4 , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-} . En condiciones reductoras, a pH inferior a 9,2, predominará la especie neutra [8; 9]. En las Figuras 2.2 y 2.3 se muestra la especiación de As(III) y As(V) en función del pH.

En general, en aguas superficiales, el As(V) predomina sobre el As(III). En aguas subterráneas pueden encontrarse ambos estados de oxidación ya que las concentraciones de As(III) y As(V) dependen de la entrada de As en el sistema, de las condiciones redox y de la actividad biológica.

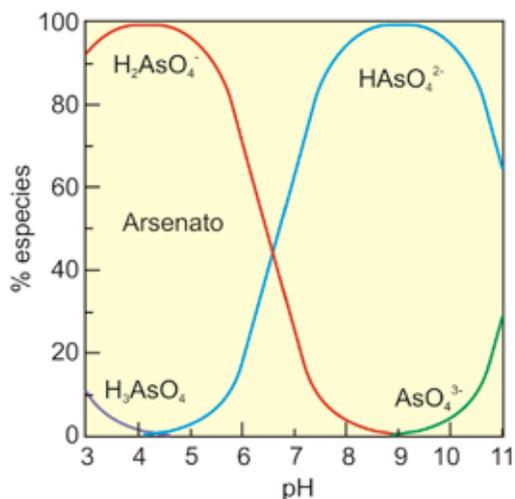


Figura 2.2. Especies de As(III) en función del pH.

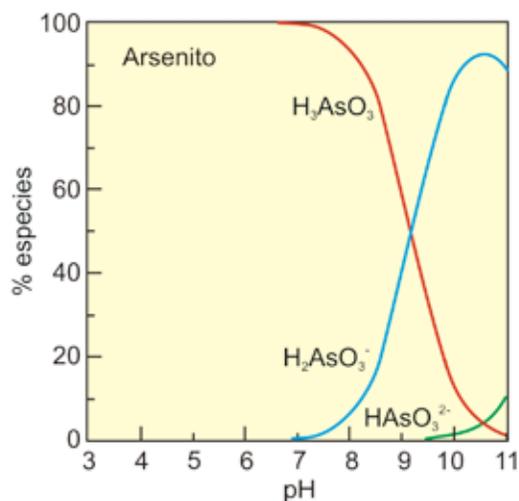


Figura 2.3. Especies de As(V) en función del pH.

Como después veremos, las formas orgánicas de As suelen aparecer en concentraciones menores que las inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación producidas por actividad microbiana [10].

2.1.1.2 Arsénico en agua superficial

En los ríos, el valor promedio de concentración de As informado en la literatura es, en general, inferior a $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$, aunque puede variar dependiendo de factores como recarga (superficial y subterránea), drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera y vertidos urbanos o industriales.

En los lagos, el contenido de As es similar al observado en los ríos, ya que los factores determinantes son similares [3]. En algunos casos, la circulación restringida de agua en los lagos tiene como consecuencia la intensificación de los procesos de evaporación (p.ej., lagos de climas áridos), o la estratificación de la columna de agua, que genera la aparición de un ambiente oxigenado en el epilimnio (capa superior) y otro de condiciones anóxicas en el hipolimnio (capa inferior). Por lo tanto, también se produce una estratificación relativa de las especies de As, con tendencia al predominio de As(V) en el epilimnio y As(III) en el hipolimnio, además de una variación de la concentración de As con la profundidad [11; 12]. Sin embargo, la especiación de As en los lagos no siempre sigue las pautas descritas [13].

En el agua de mar, el valor medio de concentración de As es de aproximadamente $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ [6; 14]. Sin embargo, las concentraciones en zonas de estuarios son variables, como resultado del aporte de aguas continentales y sedimentos continentales, y de variaciones locales de salinidad y gradientes redox. De todas maneras, en la mayor parte de los casos no afectados antropogénicamente, siguen estando por debajo de $4 \mu\text{g L}^{-1}$.

2.1.1.3 Arsénico en agua subterránea

En los valores típicos de pH de las aguas subterráneas, las formas estables de As son As_2O_5 y $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s})$, sólidos que son suficientemente solubles para sobrepasar las concentraciones permitidas en agua de bebida. Bajo condiciones oxidantes, las especies estables de As son: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . En condiciones medianamente reductoras, H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- y HAsO_3^{2-} son predominantes.

A bajos valores de pE en aguas con concentraciones de azufre moderadas o elevadas, los sulfuros As_2S_3 y AsS son estables. Bajo estas condiciones, el As total disuelto está limitado por la solubilidad de las fases minerales en cuestión muy por debajo de los niveles requeridos para agua de bebida. A altos valores de pE, sin embargo, las especies de As disueltas pueden dar lugar a concentraciones claramente superiores a los niveles establecidos. El hecho de que las especies disueltas predominantes estén cargadas negativamente o bien no posean carga, sugiere que los fenómenos de sorción y de intercambio iónico no causarán un retraso importante, puesto que las especies serán mayoritariamente transportadas por el flujo del agua subterránea.

La concentración de As en aguas subterráneas varía en un rango de $< 0,5$ a $5.000 \mu\text{g L}^{-1}$. Si bien las concentraciones elevadas no se restringen a determinadas condiciones, y se registran en acuíferos con condiciones oxidantes y de pH alto, acuíferos con condiciones reductoras, acuíferos con circulación geotermal, acuíferos relacionados con depósitos minerales, y acuíferos ligados a procesos antropogénicos (actividad industrial, minera, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria, etc.), la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de As se originan, sin embargo, a partir de procesos geoquímicos naturales [3].

A diferencia de la contaminación debida a actividades humanas, que producen en general una problemática de carácter localizado, las concentraciones elevadas de As de origen natural afectan a grandes áreas. Los numerosos casos de presencia de As en agua subterránea en el mundo están relacionados con ambientes geológicos diferentes: formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias [3; 15; 16].

Se han identificado un gran número de áreas en distintos lugares del mundo con

aguas subterráneas que presentan contenidos de As superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Las concentraciones más altas y, consecuentemente, los problemas más importantes citados en la literatura se localizan en Argentina, Bangladesh, Nepal, Chile, China, Hungría, India, México, Rumania, Taiwan, Vietnam y Estados Unidos (Figura 2.4).

En las regiones mencionadas, la presencia de As es consecuencia del ambiente geoquímico y de las condiciones hidrogeológicas particulares, hallándose elevadas concentraciones de As en agua tanto en condiciones reductoras como en condiciones oxidantes, en acuíferos sobreexplotados de zonas áridas o zonas húmedas, en acuíferos superficiales libres y en acuíferos profundos confinados.

Los minerales de sulfuro son una de las fuentes naturales más importantes de As en agua subterránea. La oxidación de la arsenopirita puede contribuir con altas concentraciones de As en solución [17].

La especiación del As inorgánico soluble, es decir, como formas no disociadas de oxianiones de los ácidos H_3AsO_3 y H_3AsO_4 , dependerá del Eh y pH



Figura 2.4. Distribución mundial de los principales acuíferos con altos contenidos de arsénico [3; 15].

prevalente. La sorción de As, especialmente el pentavalente, sobre hidróxido férrico producido bajo condiciones oxidantes puede, sin embargo, restringir su movilidad y disponibilidad. El As(III), especialmente como H_3AsO_3 , la forma predominante bajo condiciones reductoras a $\text{pH} < 9,2$, es mucho menos fuertemente adsorbido.

2.1.1.4 Fuentes naturales de arsénico en aguas

La presencia de As de origen natural en el agua está controlada principalmente por tres factores: la fuente primaria de As (geosfera y atmósfera), los procesos de movilización y retención de As en la interacción fase sólida/fase líquida y el transporte de As en el agua.

Respecto del primer factor, una de las características comunes en la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de As no asociados a procesos geotermales, a depósitos minerales, o a origen antrópico, es que los materiales que lo forman tienen contenidos de As en niveles considerados como medios ($0,5\text{-}1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ en areniscas,

13 mg kg⁻¹ en arcillas y 1-1,5 mg kg⁻¹ en carbonatos). Esto significa que los contenidos elevados de As en aguas subterráneas no se asocian, por lo general, a materiales parentales con contenidos altos de As [3; 15].

Las concentraciones de As en rocas ígneas son, en general, inferiores a 5 mg kg⁻¹ [3]. Determinados materiales de naturaleza muy reactiva, como las cenizas volcánicas, pueden liberar cantidades elevadas al agua. Los materiales sedimentarios más ricos en As son los carbones, en los cuales se encontró un nivel máximo de 35.000 mg kg⁻¹ [18]. Los contenidos de As en sedimentos son similares a aquéllos de su equivalente en rocas, con tendencia a ser más elevados en limos y arcillas.

Los procesos geoquímicos de interacción agua-fase sólida, que controlan la movilización de As en el agua, son las reacciones de sorción-desorción y las reacciones de precipitación-disolución de la fase sólida.

Las reacciones de sorción-desorción se describen mediante isoterma que relacionan la concentración de un determinado componente en solución con su concentración en la superficie de la partícula.

Tanto el As(III) como el As(V) pueden adsorberse en la superficie de una gran variedad de óxidos metálicos, sobre todo óxidos de hierro, manganeso y aluminio [19; 20], materia orgánica y arcillas.

Al igual que la mayoría de los metales traza, la concentración de As en aguas naturales está controlada en gran parte por la interacción entre los sólidos y la solución. Este fenómeno es más notable en el caso de los suelos, el agua intersticial y el agua subterránea, donde la relación sólido/solución es alta. Sin embargo, también puede ocurrir en los cuerpos de agua superficial, donde la concentración de partículas, si bien es menor, sigue siendo significativa. En el agua superficial, las partículas pueden tener origen mineral o biológico. Es probable que en la mayor parte de los suelos y acuíferos la interacción del As con los minerales domine sobre la interacción con la materia orgánica; sin embargo, la materia orgánica puede interactuar a través de reacciones sobre la superficie mineral. La importancia de conocer estas interacciones radica en que determinarán las modificaciones en los niveles de As que podría ocasionar un cambio en la química del agua.

Las reacciones de oxidación-reducción pueden controlar indirectamente la adsorción-desorción de As por sus efectos sobre la especiación. La adsorción del As también puede estar condicionada por la presencia de otros iones. En particular, el fosfato tiene un comportamiento geoquímico similar al del As(V), y ambos competirán por los lugares de intercambio. Otros oxianiones como el Mo, Se y V también pueden competir con el As(V).

Las reacciones de precipitación-disolución implican la formación de una fase mineral y su destrucción y, teóricamente, sólo estarán involucrados en estos procesos aquellos elementos incluidos en la fórmula química del mineral.

La coprecipitación es un proceso natural donde constituyentes menores se incorporan a la estructura mineral que se forma, como es el caso del As, que coprecipita con la pirita. De la misma manera, P y As coprecipitan con los óxidos de hierro.

El proceso inverso, la codisolución, dará lugar a la movilización del As al agua, y estará condicionada por la estabilidad del mineral con el que ha coprecipitado. Si tiene lugar la disolución de la fase mineral que contiene al As (p.ej., óxidos), este mecanismo, en términos de As movilizado, puede ser mucho más efectivo que la desorción [21]. Los procesos de disolución/codisolución más importantes en cuanto a movilización de As en aguas son la oxidación de sulfuros y la disolución reductiva de óxidos.

Aunque los materiales de la geosfera no presenten grandes concentraciones de As en la fase sólida, una pequeña cantidad relativa de As liberado por procesos de desorción o disolución puede elevar la concentración de As en el agua por encima de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

2.1.1.5 Transporte de arsénico en el agua

La presencia de elevadas concentraciones de As en el agua subterránea está estrechamente ligada a los fenómenos de transferencia de fase o dilución en el agua, que dependerán del régimen hidrogeológico y paleohidrogeológico del acuífero, así como de las condiciones geoquímicas (condiciones redox, pH, presencia de materia orgánica, iones competitivos con el As en los sitios de sorción, etc.).

El tiempo que tarda el arsénico en perderse por flujo depende de varios factores; uno de los más importantes es el tiempo de residencia del agua en el acuífero (a menor tiempo de residencia, mayor tasa de pérdida de arsénico por flujo) [7].

Desde el punto de vista geoquímico, el transporte de un elemento químico determinado en el agua está condicionado por la adsorción, ya que ésta produce un retardo en el transporte del elemento en comparación con el propio flujo del agua [3; 22].

La diferencia en la velocidad de transporte en el acuífero para As(III) y As(V) se explica por la estrecha relación entre el transporte de solutos, el grado de adsorción y la naturaleza de las isothermas de adsorción para estas especies arsenicales [3].

Estudios de movilidad de As(III) y As(V) [23] utilizando columnas de arena que contenían Fe (0,6%) y Mn (0,01%) y con diferentes valores de Eh y pH demostraron que:

- en condiciones oxidantes ligeramente ácidas (pH 5,7) el As(III) se mueve 5-6 veces más rápido que el As(V);
- en condiciones de pH neutro (6,9), el As(V) se mueve más rápidamente que en las condiciones anteriores, pero siempre más lentamente que el As(III);
- en condiciones reductoras y alcalinas (pH 8,3), tanto As(III) como As(V) se mueven rápidamente;
- cuando las concentraciones de As que pasan a través de la columna disminuyen, la movilidad de las especies arsenicales baja sustancialmente.

Estos fenómenos podrían explicar la elevada variabilidad en la relación As(III)/As(V) observada en gran cantidad de acuíferos donde predominan las condiciones reductoras.

En la literatura, estudios experimentales de adsorción de As informan valores de coeficiente de partición (K_d) para distintos tipos de óxidos y arcillas. Los valores informados, generalmente a pH 7, varían dentro de un amplio rango de 21 a $2.100.000 \mu\text{g kg}^{-1}$. En condiciones controladas de laboratorio, el valor de K_d tiende a disminuir cuando se incrementa la concentración de As, lo que refleja que la isoterma de adsorción se aparta de la linealidad. Generalmente, en condiciones experimentales semejantes, los valores de K_d son mayores para As(V) que para As(III). Los valores más altos de K_d se han obtenido al utilizar oxihidróxidos de Fe, lo que indica la alta capacidad de sorción de estos materiales. También se han obtenido valores elevados de K_d para óxidos de Mn. La información respecto de la sorción de As(III) y As(V) cuando las concentraciones de As son bajas ($1-100 \mu\text{g kg}^{-1}$) es más escasa, así como los ensayos en presencia de iones que compiten con el As o utilizando sólidos naturales, provenientes del acuífero, en lugar de minerales sintéticos. Distintos estudios han

informado valores de K_d para As en condiciones de campo en zonas de acuíferos con concentraciones elevadas de As [20; 24-26]. Estos estudios han sugerido que valores bajos de K_d traen como consecuencia elevados niveles de As disuelto más que elevadas concentraciones absolutas de As en los sedimentos, y sugieren que los coeficientes de partición calculados experimentalmente han sido por alguna razón sobrestimados [3].

2.1.1.6 Principales mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de As a las aguas

La presencia de elevados niveles de As en agua está directamente relacionada con su liberación desde la fase sólida, con fenómenos de transporte y de transferencia a otros medios y a procesos de dilución por mezcla. Esos factores juegan un papel fundamental en la existencia de aguas con contenidos altos de arsénico.

Otro factor a tener en cuenta es la naturaleza de las aguas superficiales y subterráneas. Las primeras constituyen sistemas abiertos donde los factores ambientales varían continuamente, mientras que las aguas subterráneas se pueden considerar, en la mayoría de los casos, sistemas semicerrados, donde las condiciones pueden variar, pero de forma discontinua en el tiempo, permitiendo que el sistema solución-fase sólida pueda reequilibrarse [3].

Uno de los problemas fundamentales respecto a las aguas subterráneas y el arsénico radica en que la explotación de aquéllas puede introducir cambios importantes en las condiciones originales del acuífero. Se han informado variaciones temporales de las concentraciones de As en agua subterránea atribuidas a las variaciones en el régimen de explotación de los pozos [27].

De acuerdo con la información publicada [3; 7; 15], los principales mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico a las aguas son:

- Oxidación de sulfuros: se trataría de un mecanismo importante sólo localmente y en áreas mineras con abundancia de sulfuros, aunque también puede involucrar piritita autigénica en sucesiones sedimentarias. La oxidación de sulfuros tiene lugar cuando el medio se halla en condiciones oxidantes. El Fe disuelto tiende a precipitar como sulfato de Fe y óxidos y oxihidróxidos de Fe, con readsorción y coprecipitación de As. La readsorción del As hace que el mecanismo de movilización de arsénico por oxidación de piritita no sea considerado un mecanismo eficiente de movilización de arsénico.
- Disolución de minerales: los óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn se disuelven en condiciones fuertemente ácidas. El As presente en ellos, tanto adsorbido como coprecipitado, será movilizado durante la disolución. A diferencia de la desorción, la disolución es eficaz en la movilización de As incorporado en la estructura del mineral. Esto explica, en parte, las elevadas concentraciones de As presentes en el drenaje ácido de minas o en agua subterránea bajo condiciones fuertemente reductoras.
- Desorción a pH elevado bajo condiciones oxidantes: bajo las condiciones aerobias y de pH variable, entre condiciones neutras a ácidas de muchos ambientes naturales, el As está fuertemente adsorbido a óxidos minerales. La marcada naturaleza no lineal de la isoterma de adsorción para As(V) determina que la cantidad de As adsorbido sea relativamente elevada aún cuando las concentraciones de As disuelto sean bajas. Sin embargo, en condiciones oxidantes, se produce la desorción del As si se alcanzan valores de pH mayores a 8,5. Normalmente, el incremento de pH se produce como consecuencia de los procesos de meteorización e intercambio iónico,

combinado con los efectos de un incremento en salinidad en climas áridos y semiáridos. El proceso de desorción en condiciones alcalinas es considerado como uno de los mecanismos más efectivos en cuanto a movilización de As en condiciones oxidantes.

Los procesos de desorción liberan, además, gran variedad de oxianiones como vanadatos, fosfatos, uranilos y molibdatos. El papel del HCO_3^- en relación a los procesos de desorción de As no está claro.

En agua con elevados niveles de As también se han registrado altas concentraciones de carbono orgánico disuelto en la forma de ácidos fúlvicos y húmicos, aunque no se ha establecido una relación directa entre estos componentes y la desorción de As. La presencia de cationes como Ca y Mg puede facilitar la adsorción de especies de As(V) cargadas negativamente sobre la fase sólida. Un efecto similar puede tener el Al en aguas ácidas y el Fe^{2+} en aguas reductoras. Los procesos evaporativos en ambientes áridos permiten el mantenimiento de valores altos de pH, así como concentraciones altas en Cl, F y U. Sin embargo, este mecanismo no explicaría las altas concentraciones de As observadas en ambientes reductores, ya que éstos suelen tener valores de pH próximos a la neutralidad.

- Desorción y disolución de As relacionadas con cambios a condiciones reductoras: la aparición de condiciones fuertemente reductoras capaces de producir la reducción del Fe(III) y probablemente los sulfatos, constituye otro mecanismo importante de movilización de As hacia la fase acuosa. La causa más común de este fenómeno es la acumulación y enterramiento de sedimentos (p.ej., cuencas de ríos que transportan cargas elevadas de sedimentos), donde la cantidad de materia orgánica determinará la rapidez con que se alcanzarán las condiciones reductoras. Estas condiciones son mantenidas cuando la entrada de oxígeno al sistema es baja, hecho muchas veces favorecido por la existencia de un depósito de material particulado de baja granulometría que forma una capa aislante cerca de la superficie. En estas condiciones, la transformación de As(V), fuertemente adsorbido en condiciones oxidantes, a As(III), más débilmente adsorbido sobre la superficie de los óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn, sería una de las primeras reacciones que se producirían. Sin embargo, este fenómeno por sí solo no es suficiente para explicar los niveles de As que se encuentran en agua subterránea en condiciones reductoras. Por otra parte, en ambientes reductores, el agua tiene generalmente valores de pH próximos a la neutralidad y, por tanto, en este caso, el pH no parece ejercer un control importante sobre la desorción de arsénico.
- Desorción por reducción de superficie específica en la fase sólida: este mecanismo tiene incidencia especialmente en el caso de óxidos e hidróxidos de Fe, donde se produce una mayor adsorción de As en las etapas iniciales de su formación, generalmente como oxihidróxidos formados por agregados de micropartículas de pequeño tamaño. Al evolucionar y transformarse en fases de mayor cristalinidad, las partículas y agregados aumentan su tamaño, reduciendo así su superficie específica y, por tanto, los sitios de intercambio donde se halla el As adsorbido, con la consiguiente movilización de éste hacia la fase acuosa. Debido al carácter no lineal de la isoterma de adsorción de As(V), más acusado que en el caso de As(III), la desorción mediante este mecanismo es mucho más probable para esta especie arsenical que para As(III).
- Desorción por reducción en la carga de superficie de la fase sólida: los cambios de carga neta de superficie en los óxidos de Fe pueden traer aparejadas modificaciones en la adsorción del As. Estos fenómenos incluyen cambios estructurales en los

óxidos de Fe, que tienen lugar al pasar de condiciones oxidantes a condiciones reductoras que pueden producir cambios netos en la carga de superficie.

2.1.1.7 Impacto de la cinética redox sobre la especiación de arsénico

Los cálculos termodinámicos de equilibrio predicen que las concentraciones de As(V) deberían ser mayores que las de As(III) en todos los casos salvo en condiciones fuertemente reductoras, de lo cual ya se han dado algunos ejemplos. Sin embargo, este comportamiento teórico no se produce cuantitativamente en aguas naturales, donde puede existir desequilibrio. Se informa en varios casos la existencia de As(III) bajo condiciones oxidantes.

Por otra parte, las relaciones molares As(V)/As(III), que deberían ser del orden de 10^{15} - 10^{26} , suelen ser afectadas por transformaciones biológicas, habiéndose encontrado valores tan bajos como 0,1-250. La oxidación de As(III) por el oxígeno disuelto es una reacción particularmente lenta, que puede tener lugar en ambientes naturales en períodos de días, meses e incluso años, dependiendo de las condiciones. Se ha sugerido que las relaciones As(V)/As(III) medidas, especialmente en aguas subterráneas, podrían ser usadas como un indicador de las condiciones redox de estos ambientes. Sin embargo, esto no es totalmente cierto en muchos casos y, a lo sumo, podría decirse que la existencia de As(III) implicaría condiciones reductoras en alguna parte del sistema en consideración. La presencia de especies como los óxidos de manganeso puede aumentar la velocidad de oxidación de As(III). En ambientes naturales, las velocidades de oxidación de As(III) y de reducción de As(V) pueden estar controladas por microorganismos y ser órdenes de magnitud mayores que en condiciones abióticas ([3] y referencias allí citadas).

2.1.2 El arsénico en suelos

El principal origen del As en el suelo es el material parental del cual deriva [6]; sin embargo, la utilización de compuestos de As inorgánico como pesticidas y herbicidas en la agricultura, especialmente durante el siglo XX, ha contribuido, junto con otras actividades antrópicas como la minería, a la dispersión de este contaminante en el medio ambiente [28-37].

El contenido de As en suelos es, por lo general, entre 5 y 10 mg kg⁻¹ [3; 6], y es constituyente principal de más de 200 minerales (As nativo, arseniuros, sulfuros, óxidos, arseniatos y arsenitos) cuyas formas más frecuentes se presentan en la Tabla 2.1. También se encuentra en concentraciones variables formando parte de otros minerales (Tabla 2.2). Las mayores concentraciones aparecen en sulfuros como piritita, calcopiritita, galena y marcasita, donde sustituye al azufre en la estructura; el contenido de As puede en estos minerales superar el 10% en peso [38].

La piritita es el sulfuro más frecuente en la naturaleza, ya que, además de formarse en ambientes hidrotermales, también se forma en medios sedimentarios bajo condiciones reductoras. Esta piritita autigénica juega un importante papel en el ciclo geoquímico del As, al encontrarse en una gran variedad de ambientes, incluyendo ríos, lagos, fondos marinos y acuíferos, donde al formarse puede incorporar As en su estructura, y, al variar las condiciones del medio, oxidarse y liberar el As.

Otros minerales donde puede encontrarse As son los óxidos y oxihidróxidos de hierro y, en menor proporción, los de manganeso y aluminio, donde el As puede estar

Tabla 2.1. Minerales de arsénico más frecuentes en suelos (adaptado de [7]).

| Mineral | Composición | Ocurrencia |
|-----------------|---|---|
| Arsénico nativo | As | Venas hidrotermales |
| Niccolita | NiAs | Filonos y noritas |
| Realgar | AsS | Generalmente asociado con oropimente, arcillas y carbonatos |
| Oropimente | As ₂ S ₃ | Venas hidrotermales y producto de sublimación de emanaciones volcánicas |
| Cobaltita | CoAsS | Depósitos de rocas metamórficas |
| Arsenopirita | FeAsS | Mineral de As más abundante |
| Tennantita | (Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃ | Venas hidrotermales |
| Enargita | Cu ₃ AsS ₄ | Venas hidrotermales |
| Arsenolita | As ₂ O ₃ | Mineral secundario formado por oxidación de arsenopirita, As nativo y otros minerales de As |
| Claudetita | As ₂ O ₃ | Mineral secundario formado por oxidación de realgar, arsenopirita, y otros minerales de As |
| Escorodita | FeAsO ₄ ·2H ₂ O | Mineral secundario |
| Annabergita | (Ni,Co) ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O | Mineral secundario |
| Hoernesita | Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O | Mineral secundario |
| Hematolita | (Mn,Mg) ₄ Al(AsO ₄)(OH) ₈ | Mineral en fisuras de rocas metamórficas |
| Conicalcita | CaCu(AsO ₄)(OH) | Mineral secundario |
| Farmacosiderita | Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ ·5H ₂ O | Producto de oxidación de arsenopirita y otros minerales de As |

formando parte de la estructura o adsorbido en su superficie. La adsorción de As(V) en oxihidróxidos de hierro es el mecanismo más efectivo de retención de As en la fase sólida. Los fosfatos son otro grupo de minerales que pueden tener contenidos relativamente altos de As (p.ej., apatita). El As puede sustituir al Si(IV), Al(III), Fe(III) y Ti(IV) en muchas estructuras minerales, encontrándose de esta manera en numerosos minerales formadores de rocas, aunque en concentraciones muy bajas. La mayoría de los silicatos contienen alrededor de 1 mg kg⁻¹ [38]. Los carbonatos (calcita, dolomita y siderita) tienen normalmente menos de 10 mg kg⁻¹ [39].

Tabla 2.2. Concentración de arsénico en los minerales más comunes [38-40].

| Mineral | As (mg kg ⁻¹) | Mineral | As (mg kg ⁻¹) |
|-------------------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| Sulfuros | | Silicatos | |
| Pirita | 100-77.000 | Cuarzo | 0,4-1,3 |
| Pirrotina | 5-100 | Feldespato | < 0,1-2,1 |
| Galena | 5-10.000 | Biotita | 1,4 |
| Esfalerita | 5-17.000 | Anfibol | 1,1-2,3 |
| Calcopirita | 10-5.000 | Carbonatos | |
| Óxidos | | Calcita | 1-8 |
| Hematites | Hasta 160 | Dolomita | < 3 |
| Óxidos de Fe | Hasta 2.000 | Siderita | < 3 |
| Oxihidróxido de Fe(III) | Hasta 76.000 | Sulfatos | |
| Magnetita | 2,7-41 | Yeso/anhidrita | < 1-6 |
| Fosfatos | | Barita | < 1-12 |
| Apatita | < 1-1.000 | Jarosita | 34-1.000 |

El arsénico es un elemento ampliamente distribuido en la corteza terrestre. La concentración del As en suelo varía ampliamente, aunque en general se sitúa entre aproximadamente 0,1 y 40 mg kg⁻¹ en suelos no contaminados, con un promedio de 3 a 4 mg kg⁻¹ [3; 4; 6; 41]. En la Tabla 2.3, se muestran los niveles de concentración de As

en suelos no contaminados informados por distintos autores. Estos valores son mayores en suelos de áreas mineralizadas o formados a partir de materiales ricos en pirita u otros sulfuros, o alternativamente, en suelos que se hallan contaminados antropogénicamente (vertidos industriales, actividades mineras, combustión de carburantes, fertilizantes, pesticidas, escombreras y balsas mineras). La contaminación puede ser muy acusada en el caso de explotaciones mineras, donde tienen lugar procesos de oxidación de sulfuros como la pirita (que provoca la movilización del As) y precipitación de óxidos y oxihidróxidos de Fe (que provoca la adsorción del As). En el ambiente edáfico, el elemento está presente como As(-III), As (0), As(III) o As(V), tanto en especies orgánicas como inorgánicas, que están sujetas a procesos de oxidación-reducción, precipitación-disolución, adsorción-desorción y metilación bioquímica y orgánica. La forma de As presente depende del pH, del tipo y cantidad de sorbentes, del potencial redox y de la actividad microbiana [42]. La forma metálica del As es poco frecuente y el As (-III) sólo se encuentra en ambientes extremadamente reductores. El As(V) es la forma más común en la zona más superficial del suelo por sus condiciones aerobias y, en ensayos de laboratorio en condiciones de aireación, se ha observado que es la forma más estable [43; 44]. En condiciones naturales de pH, el As(V) se encuentra en disolución en forma de H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y, en este estado, el As es retenido por el suelo [44; 45]. El As(III) es más soluble que el As(V) y, en solución, se encuentra en forma de H_3AsO_3 y H_2AsO_3^- . Además, los compuestos de As(III) son 4 a 10 veces más móviles que los de As(V), hecho que aumenta su biodisponibilidad para los cultivos. A pesar de esta diferencia, como ya se dijo, las cinéticas de oxidación-reducción son relativamente lentas y pueden hallarse en el suelo ambos estados de oxidación. El mecanismo de adsorción es específico, y es el mismo que controla la adsorción de los fosfatos, siendo afectado por el pH y por las condiciones redox del suelo. Ante un alto potencial redox, predomina el As(V), y la movilidad del As es baja; a medida que aumenta el pH y el potencial redox disminuye, predomina el As(III). La forma reducida de As está más sujeta a la lixiviación porque tiene mayor movilidad [46].

Tabla 2.3: Concentración de As en suelos no contaminados.

| Fuente | Arsénico (mg kg^{-1}) | |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------|
| Vinogradov, 1959 [47] | Rango | 1-10 |
| Selby y col., 1974 [48] | Promedio | 8,7 |
| Shacklette y col., 1974 [49] | Promedio | 7,4 |
| Bowen, 1979 [50] | Mediana | 6 |
| | Rango | 0,1-40 |
| Schacklette y Boerngen, 1984 [51] | Promedio | 7,2 |
| | Rango | < 0,1-97 |
| Kabata-Pendias y Pendias, 1992 [41] | Rango | 0,07-197 |
| | Promedio | 5 |
| Mclean y Bledsoe, 1992 [46] | Rango | 1-50 |
| Alloway, 1995 [52] | Rango | 0,1-50 |
| Rosas y col., 1999 [53] | Rango | 1-30 |
| López Alonso y col., 2002 [54] | Promedio | < 1-20 |
| Xiaoping, 2002 [55] | Promedio | 18,7 |
| Lavado y col., 2004 [56] | Rango | 3,07 |
| Pérez Carrera, 2006 [57] | Promedio | 4,2 |
| | Rango | 2,1-8,2 |

En el suelo y los sedimentos, el As se encuentra habitualmente asociado con óxidos y oxihidróxidos de Fe, Al o Mn, con arcillas y con sulfatos, fosfatos y carbonatos, que

constituyen un importante depósito de As en el suelo [58; 59]. El tamaño de partícula también juega un papel importante en el control, movilidad y distribución del As, ya que las partículas más pequeñas, al presentar una mayor superficie por unidad de volumen, pueden adsorber mayor cantidad de As. Las arcillas y los oxihidróxidos de Fe, Al o Mn son un componente principal de este tipo de partículas y, por eso, tienen un papel fundamental en el comportamiento del As en el suelo [59]. La adsorción del As a este tipo de partículas condiciona su disponibilidad que, en el suelo, es generalmente baja [4; 60-63]. La biodisponibilidad del As del suelo está determinada, además, por las propiedades del mismo, principalmente por la composición mineral, el contenido de materia orgánica, el pH, el potencial redox y la concentración de fosfatos [4; 6; 63-66].

2.2 FORMAS ORGÁNICAS DE ARSÉNICO

Los compuestos orgánicos arsenicales contienen arsénico unido a un átomo de carbono por medio de uniones covalentes; el arsénico puede estar tanto en su forma trivalente como pentavalente. Estas especies están ampliamente distribuidas en la atmósfera, en sistemas acuáticos, suelos, sedimentos y tejidos biológicos. Además, un número elevado de alquil- y arilderivados son sintetizados para uso comercial como biocidas en agricultura. Sin embargo, salvo por descargas localizadas, la cantidad de los compuestos antropogénicos es pequeña. De mayor relevancia son los compuestos orgánicos producidos dentro del ciclo biogeoquímico.

Las reacciones de metilación mediadas biológicamente que ocurren en organismos terrestres y marinos convierten el arsenito y arseniato inorgánico en compuestos metilados de toxicidad moderada como el monometilarsonato [MMA(V)] o ácido monometilarsónico [MMAA, $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$], el dimetilarseniato [DMA(V)] o ácido dimetilarsínico [DAMA, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$] [10], el óxido de trimetilarsina (TMAO) y el ion tetrametilarsonio (TMA^+). Estos compuestos son precursores de formas orgánicas más complejas y prácticamente no tóxicas, los arsenolípidos, como la arsenobetaina (AB) y la arsenocolina (AC) [67], y los arsenozúcares (AsAz) [68]. Los organismos bioacumulan As generalmente como compuestos orgánicos no tóxicos, hecho que sugiere que podrían tratarse de productos finales del metabolismo como forma de detoxificación del As ingerido.

En la Tabla 2.4 se resumen los principales compuestos orgánicos arsenicales detectados y algunas de sus características.

En el ácido monometilarsónico, uno de los grupos hidroxilo del As inorgánico ha sido sustituido por un grupo metilo. Se encuentra ampliamente distribuido como especie minoritaria en el medio ambiente y en seres vivos. El ácido monometilarsenioso [MMA(III)] es una forma reducida monometilada, producto del metabolismo de As inorgánico, encontrada recientemente en muestras biológicas (orina y células). En la actualidad, está considerada como la especie arsenical con mayor grado de toxicidad. Sus sales sódicas se emplean como herbicidas.

En el ácido dimetilarsínico [DMA(V)], dos de los grupos hidroxilo del arsénico inorgánico han sido sustituidos por grupos metilo. El compuesto está ampliamente distribuido en el medio ambiente y seres vivos y, en algunos casos, puede ser la especie mayoritaria. Es el metabolito mayoritario del arsénico inorgánico. Se emplea como herbicida y preservante de madera. Se lo considera teratogénico y genotóxico *in vitro* a dosis elevadas.

Tabla 2.4. Distribución y propiedades de compuestos arsenicales orgánicos de importancia ambiental [69].

| Compuesto | Reactividad | | Comentarios |
|---------------------------|-------------|-----------|---|
| | $^c/O_2$ | $^c/H_2O$ | |
| $(CH_3)_4As^+$ | no | no | Ion tetrametilarsonio (TMA ⁺), hallado en tejidos, probablemente más ampliamente distribuido |
| $(CH_3)_3AsO$ | no | no | Óxido de trimetilarsina (TMAO), detección limitada debido a la fácil reducción a $(CH_3)_3As$; reacciona con H_2S para dar $(CH_3)_3AsS$ |
| $(CH_3)_3As$ | sí | no | Trimetilarsina, fácilmente oxidada a $(CH_3)_3AsO$ y $(CH_3)_2AsO(OH)$ |
| $(CH_3)_2AsO(OH)$ | no | no | Ácido dimetilarsínico (DAMA). Estable e hidrosoluble, reducido a $(CH_3)_2AsH$, reacciona con RSH para dar $(CH_3)_2As(SR)$ |
| $(CH_3)_2AsH$ | sí | no | Dimetilarsina (DMA), fácilmente oxidada a $(CH_3)_2AsO(OH)$ |
| $(CH_3)_3AsO(OH)_2$ | no | no | Ácido monometilarsónico (MMAA). Estable e hidrosoluble, reducido a CH_3AsH_2 , reacciona con RSH para dar $CH_3As(SR)_2$ |
| CH_3AsH_2 | sí | no | Metilarsina. Fácilmente oxidada a $CH_2AsO(OH)_2$ |
| $(CH_3)_2AsSR$ | sí | no | Puede formarse en suelos anóxicos y sedimentos; reacciona con O_2 para dar $(CH_3)_2AsO(OH)$ |
| $CH_3As(SR)_2$ | sí | no | Puede formarse en suelos anóxicos y sedimentos; reacciona con O_2 para dar $CH_3AsO(OH)_2$ |
| arsenoazúcares | no | no | AsAz. Detectados principalmente en algas, estables a pH neutro, reaccionan con ácidos/bases dando $(CH_3)_2AsO(OH)$ |
| $(CH_3)_2As(O)CH_2CH_2OH$ | no | no | Dimetilarsinoiletanol |
| $(CH_3)_3As^+CH_2CH_2OH$ | no | no | Arsenocolina (AC), fácilmente convertida a arsenobetaina |
| $(CH_3)_3As^+CH_2COO^-$ | no | no | Arsenobetaina (AB), puede dar $(CH_3)_3AsO$ y $(CH_3)_3AsO(OH)$ |

El ácido dimetilarsinoso [DMA(III)] es la forma reducida dimetilada, una especie muy inestable, de difícil conservación. Producto del metabolismo del As inorgánico, ha sido encontrado recientemente en muestras biológicas (orina y células). Es una de las especies más tóxicas y de mayor capacidad genotóxica.

En el óxido de trimetilarsina [TMAO(V)], todos los grupos hidroxilo del As inorgánico han sido sustituidos por grupos metilo. Es el metabolito final del As inorgánico en animales como ratas y ratones, aunque este hecho no se ha evidenciado en el hombre. Está presente en forma minoritaria en algunos tipos de organismos, especialmente marinos. Sus efectos tóxicos no se conocen aún.

La arsenocolina (AC) es el catión trimetil-2-hidroxietilarsonio. Ha sido encontrada en algunos animales marinos, principalmente en pescados blancos (pescados con contenido en grasa cercano al 1%, como la merluza o la pescadilla), camarones [70] y crustáceos. Es el precursor de la especie arsenical mayoritaria en animales marinos, la arsenobetaina (AB). Su toxicidad es baja.

La arsenobetaina es el zwitterión trimetil-(carboximetil)arsonio. Es la especie mayoritaria en organismos superiores marinos: peces y moluscos [71]. Está presente en organismos de agua dulce y terrestre en cantidades variables, pero no en forma

mayoritaria. Se descompone por acción microbiana a compuestos de menor grado de metilación (DMA, MMA y As inorgánico) tras la muerte de los organismos marinos. Posee baja toxicidad en sistemas celulares y no es tóxico *in vivo* en mamíferos. De allí que el consumo moderado de productos pesqueros no conlleve riesgo toxicológico.

El catión tetrametilarsonio está presente en organismos marinos (principalmente bivalvos y crustáceos) y en plantas terrestres. Se ha observado su formación en productos pesqueros a partir de la descomposición térmica de la AB. Tiene cierto carácter tóxico: se ha evidenciado daño del ADN en cultivos celulares humanos.

Los arsenoazúcares dimetilados están presentes en organismos terrestres y marinos; en éstos últimos, se han identificado hasta un total de 15 AsAz dimetilados. Los más comunes son los dimetilarsinoilribósidos, mayoritarios en algas y en algunos bivalvos. No presentan toxicidad *in vitro*, aunque pueden ser tóxicos *in vivo* por su metabolismo (transformación a DMA). Se postula la existencia de AsAz trivalentes, aunque todavía no han sido aislados, los cuales serían más tóxicos que sus análogos pentavalentes.

Los AsAz trimetilados (trimetilarsonorribósidos) están presentes también en organismos marinos. En algas pardas, se ha encontrado el derivado sulfonado y, en gasterópodos, el hidroxilado. Se consideran posibles precursores de la AB y no existen estudios de su toxicidad.

Bajo el término arsenolípidos, se engloban diferentes compuestos, algunos de ellos hidrosolubles. Se han detectado recientemente 6 arsenolípidos mayoritarios (90% del As total) en aceites de pescado, cuya estructura se desconoce en su mayoría. No existen estudios sobre su toxicidad.

Con respecto al dimetilarsinoiletanol (DMAE), se lo considera un posible precursor de la AB y un producto de la biodegradación de los AsAz. Ha sido detectado en orina de ovejas y de humanos expuestos a AsAz [72].

El acetato de dimetilarsinilo (DMAA) está presente en muestras marinas (se lo ha encontrado en hígado de almeja). Es un producto de la degradación de AB y está presente en la orina de ovejas expuestas a AsAz [73] y en orina de humanos [74].

El propionato de trimetilarsonio (TMAP) es una betaína de reciente descubrimiento, encontrada en diferentes órganos de animales marinos [67] y en orina de humanos [74].

Como ya se ha dicho, el arsenito y el arseniato son las principales especies arsenicales detectadas en aguas naturales superficiales y subterráneas. La especie predominante es el As(V); el As(III), resultante de la reducción biológica del As(V), predomina en zonas cercanas a industrias con efluentes ricos en As(III), aguas geotermales y ambientes reductores. En aguas marinas, la especie predominante es el As inorgánico pentavalente, que es transformado por el fitoplancton a las formas orgánicas MMA(V) y DMA(V) o reducido biológicamente a As(III) [75]. Como se ha dicho también, las formas orgánicas de As suelen aparecer en aguas naturales en concentraciones menores que las especies inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación por actividad microbiana. Las formas dominantes son el DAMA y el MMAA [10]. Las mayores concentraciones de formas metiladas se encuentran a nivel superficial, en la zona fotosintéticamente activa y con una mayor carga microbiana y presencia de fitoplancton, originando una mayor transformación del As inorgánico a sus especies metiladas. La AB se detectó sólo en aguas superficiales [76]. Su presencia puede deberse a una intensa actividad biológica en este tipo de ambientes, aunque es degradada casi en su totalidad a As inorgánico a través de DMA(V). La AB fue identificada esencialmente en la biota marina [77] o en sedimentos marinos [78].

Las algas macroscópicas y el fitoplancton (principalmente diatomeas y algas

unicelulares), tanto en ambientes marinos como dulceacuícolas, son bioacumuladores de As debido a la similitud que presentan el arseniato y el fosfato (Figura 2.5), nutriente esencial para estos microorganismos. En la etapa inicial de un metabolismo que da lugar a una gran diversidad de estructuras arsenicales, las algas utilizan arseniato en condiciones de déficit de fósforo.

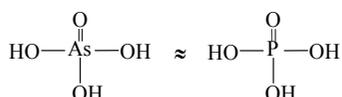


Figura 2.5. Similitud estructural entre el ácido arsénico y el fosfórico.

La composición arsenical de las algas está dada mayoritariamente por AsAz dimetilados [79] conteniendo el grupo 5-desoxi-5-dimetilarsinilribofuranósido, como se presenta en la Figura 2.6. Existen derivados de los AsAz que contienen diferentes sustituyentes ocupando la posición anomérica del azúcar, pudiendo estar relacionada la distribución de cada especie arsenical a la especie de alga. No se detecta AB como en el resto de los organismos marinos [80].

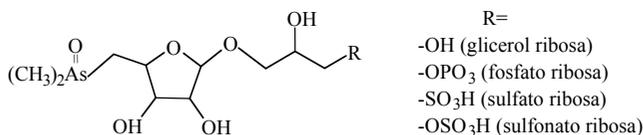


Figura 2.6. Estructura química general de los arsenozúcares dimetilados.

Cuando el alga muere, los microorganismos presentes en el agua y en los sedimentos provocan la descomposición y liberación de los AsAz, degradándose en su mayor parte a dimetilarsinoiletanol (DMAE), y luego a DMA, MMA, As(III) y As(V); esta última es la especie final más abundante (Figura 2.7).

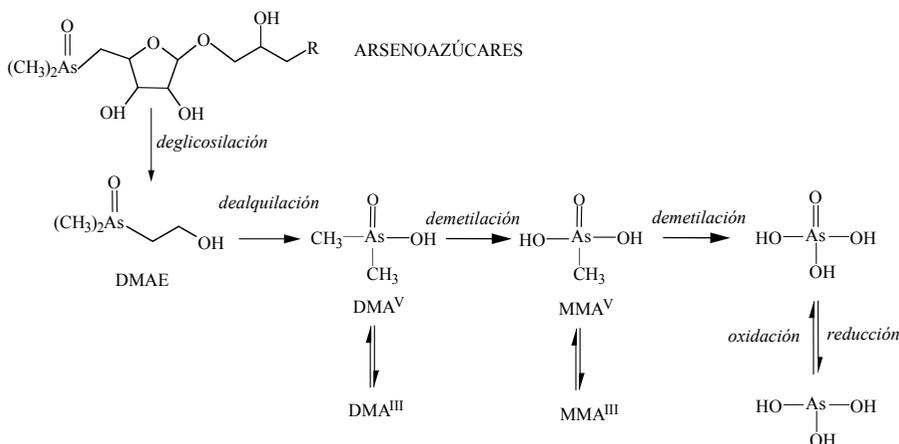


Figura 2.7. Posible ruta degradativa de los arsenozúcares.

El fitoplancton y las algas macroscópicas, en la base de la cadena trófica, representan el alimento del zooplancton. En el zooplancton carnívoro y omnívoro, la

especie mayoritaria es la AB, si bien en los omnívoros la cantidad de AsAz presente es mayor que en los carnívoros puros, ya que éstos también ingieren fitoplancton. En cambio, en los herbívoros, la especie mayoritaria son los AsAz, componentes arsenicales de su alimento básico, las algas.

La presencia de AsAz en las primeras etapas de la cadena trófica marina y de arsenobetaina en algunos animales sugiere que los AsAz podrían ser precursores de la AB en un proceso biogenerativo que se esquematiza en la Figura 2.8 [81]. La actividad de microbios aeróbicos presentes en ambientes marinos convierte rápidamente los AsAz presentes en las algas a DMAE, precursor de la AB.

Tras la muerte de los organismos marinos, la AB es degradada y sus metabolitos actúan como precursores de especies arsenicales más complejas. En la Figura 2.9 se

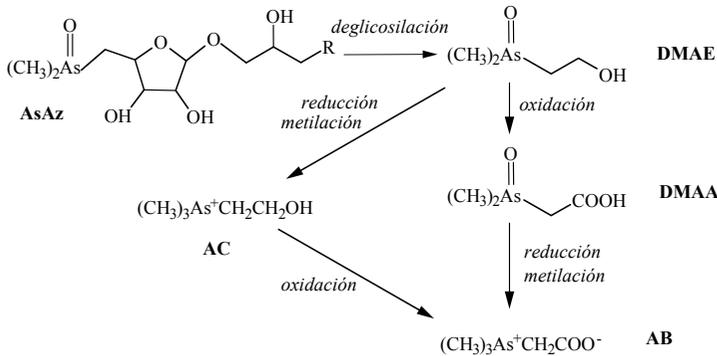


Figura 2.8. Posible ruta de formación de la arsenobetaina. AsAz: arsenoazúcar, DMAE: dimetilarsenoiletanol, DMAA: acetato de dimetilarsenoilo, AC: arsenocolina, AB: arsenobetaina.

presenta un esquema de la degradación de la AB a arsénico inorgánico vía óxido de trimetilarsina o DMAA, que ocurre a través de microorganismos presentes en ambientes aerobios como la superficie de los sedimentos o como columnas de agua [82]. Este resultado difiere del obtenido para microorganismos vinculados a las algas marinas, donde la arsenobetaina se transforma en óxido de trimetilarsina o ácido dimetilarsínico pero no en As inorgánico [83].

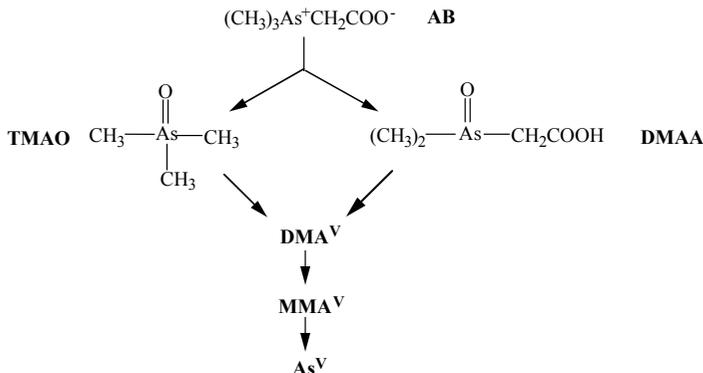


Figura 2.9. Rutas de degradación de la arsenobetaina, AB. TMAO: óxido de trimetilarsina, DMAA: acetato de dimetilarsenoilo.

En niveles superiores de la cadena trófica marina, la AB es el compuesto arsenical más abundante [84]; el ion tetrametilarsonio, la arsenocolina y el óxido de trimetilarsina también se encuentran en animales marinos, pero generalmente con menor frecuencia. La AB constituye la especie mayoritaria excepto en bivalvos, donde el AsAz fosfatado es la especie mayoritaria. En este caso, el perfil arsenical es diferente al del resto de los organismos marinos, porque éstos se nutren de partículas orgánicas microscópicas que se encuentran suspendidas en el agua (fitoplancton y zooplancton), donde las especies mayoritarias son los AsAz y la AB.

En ambientes dulceacuícolas, los contenidos de As disminuyen hasta en un orden de magnitud al aumentar la complejidad del nivel trófico, y existe una menor transferencia de As del medio a la cadena trófica que en el medio marino. El perfil arsenical es semejante al marino en algas, plantas y bivalvos.

Se postula que posiblemente la AB posee una función osmorreguladora en el medio marino y no en el dulceacuícola debido a su similitud estructural con la glicinabetaína (Figura 2.10), la cual mejora y mantiene la homeóstasis iónica y osmótica en la adaptación a los ambientes salinos [80].

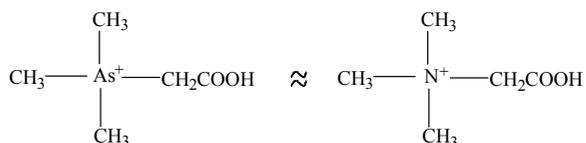


Figura 2.10. Similitud estructural entre la arsenobetaina y la glicinabetaína.

La AB y el DMA(V) fueron los compuestos mayoritarios detectados en sedimentos, aunque la concentración de los mismos decrece con la profundidad. Además, se determinó que los detritos encontrados en la superficie de los lagos se consumían por la respiración anaeróbica de las bacterias. Las especies metiladas son productos de degradación y/o el resultado de metilación bacteriana *in situ*, y son degradadas a As inorgánico bajo condiciones anóxicas por anaerobios facultativos u obligados [85].

El MMAA y el DMAA forman, al igual que los compuestos inorgánicos, complejos muy insolubles por la interacción con óxidos hidratados depositados en las arcillas de los sedimentos. Su adsorción está ligada a la concentración, pH y el tipo de arcillas, pero, generalmente, a mayor contenido de hierro, mayor la adsorción. Se presume que la presencia de compuestos organoarsenicales en los sedimentos es similar al comportamiento de los compuestos inorgánicos en suelos. Esto se observa para compuestos organoarsenicales sintéticos utilizados en agricultura, que se adsorben en los suelos y lixivian del mismo modo que los arseniatos; la adsorción es menor cuanto mayor es el número de sustituyentes metilo unidos al átomo de arsénico.

La presencia de compuestos arsenicales orgánicos en el suelo ha sido extensamente estudiada debido a la aplicación de estos compuestos en la agricultura [86]. Las sales de los ácidos metil- y dimetilarsínico fueron utilizadas como herbicidas y pesticidas. Además, existen numerosos compuestos arsenicales sintéticos usados como aditivo alimentario animal, por ejemplo, la Roxarsona, ácido 3-nitro-4-hidroxifenilarsénico (Europa prohibió su uso en 1998), que promueve el crecimiento de los pollos y controla la infección coccidial. Este compuesto es luego transformado por los microorganismos en ácido 4-hidroxi-3-aminofenilarsónico, que contamina suelos y aguas. El arseniato de cromo y cobre (ACC) se utiliza comúnmente como agente preservante de la madera

contra la degradación biológica; por ello, ha sido muy estudiada la capacidad de los hongos ligninolíticos para metabolizar As [69].

Las reacciones de metilación-desmetilación mediadas biológicamente son importantes en la distribución de dichos compuestos, ya que estos mecanismos se deben exclusivamente a los microorganismos presentes en suelos, ya sean hongos, levaduras o bacterias (*Methanobacterium*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptococcus*, *Staphylococcus*, *Aspergillus*, *Penicillium*) ([69] y referencias allí citadas). Las especies arsenicales detectadas en suelos son principalmente inorgánicas y, en menor medida, orgánicas como el MMA, DMA, TMAO, AB, TMA^+ , AC. Las especies metiladas del suelo también pueden proceder de la liberación de compuestos arsenicales a partir de los vegetales o de la acción de microorganismos capaces de metilar el As del suelo.

Las plantas absorben el As a través de las raíces, en un proceso que está influenciado por las características del suelo (pH, materia orgánica, condiciones redox, biodisponibilidad) y de la propia planta. El As(V) es captado del suelo utilizando el transportador de membrana del fósforo, mientras que para el As(III) se utiliza un canal transportador de glicerol (acuoporinas). El As(V) se reduce a As(III) que posteriormente se une a las fitoquelatinas.

La especiación de As en vegetales depende de la especie de planta analizada, si bien las especies encontradas en los vegetales son fundamentalmente inorgánicas.

Las plantas tienen capacidad para metilar el As, aunque, debido a las bajas concentraciones de especies orgánicas halladas en los vegetales, no se trata de una vía relevante para la transformación de las especies arsenicales captadas desde el suelo.

En las plantas encontramos arsénico inorgánico y, en menor medida, especies orgánicas como el MMA, DMA, TMAO, AB, TMA^+ , AC y AsAz.

En hongos y líquenes se detectó AB y AC, siendo la primera la especie mayoritaria en muchas especies de hongos y líquenes. Se detectaron, además, trazas del AsAz glicerol ribosa [69].

En el caso de invertebrados terrestres, la capacidad de supervivencia en suelos con elevados contenidos de As depende de las metalotioneínas que posean. El arsénico ingerido o absorbido por vía dérmica en su estado trivalente se une a proteínas ricas en grupos tiol, siendo luego metilado a sus formas orgánicas.

En el caso de animales vertebrados, se detectó DMA en sangre como especie mayoritaria y, en orina, DMA en su mayoría y luego MMA, As(V), DMAE, TMA^+ . Otras especies detectadas fueron DMAA, DMAAS (acetato de dimetilarsinotioilo) y DMAS (monosulfato dimetilarsínico).

2.3 TRANSFORMACIÓN ENTRE ARSÉNICO ORGÁNICO E INORGÁNICO

Las diferentes características físicas y químicas de las formas químicas del As presentes en el medio ambiente [As(V), As(III), MMA, DMA, TMA^+ , AC, AB, AsAz, etc.], dan como resultado diferentes grados de movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los compuestos. Como ya se ha visto, las especies orgánicas se encuentran predominantemente en organismos marinos. En ambientes terrestres, prevalecen las especies de As inorgánicas, aunque pueden ser identificadas pequeñas concentraciones de especies orgánicas, debido a la actividad microbiana [87]. El arsénico puede ser biotransformado tanto en animales de laboratorio como en seres humanos. En mamíferos, el arsénico pentavalente se acopla a la oxidación del glutatión (GSH) a su disulfuro (GSSG) formando arsénico trivalente, el cual es metilado dando lugar al

metil- y dimetilarsenito, que son eliminados fácilmente por el organismo (Figura 2.11) [88].

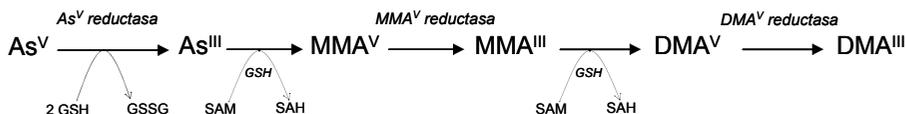


Figura 2.11. Metabolismo del arsénico en mamíferos: reducción, metilación oxidativa, reducción, metilación oxidativa, reducción. GSH: glutatión reducido, GSSG: glutatión oxidado, SAM: S-adenosilmetionina, SAH: S-adenosilhomocisteína.

Aunque el As es metabolizado por gran cantidad de organismos, existe limitada evidencia de que esto ocurra en las plantas [89]. En algunos microorganismos, el metabolismo ocurre típicamente a través de la biometilación dando como resultado MMA, DMA, etc. Posteriores procesos metabólicos forman AC, AB y AsAz en un número de organismos. Estos mismos compuestos han sido hallados en algunas plantas terrestres; sin embargo, no ha sido probado si estos componentes son metabolizados por la planta o simplemente han sido asimilados en estas formas desde la solución del suelo. Si bien la reducción de arseniato a arsenito ha sido concluyentemente demostrada en plantas, no lo ha sido la metilación. Las especies orgánicas de As presentes en muestras de plantas en campo pueden haber sido asimiladas desde la solución del suelo, y pueden también estar presentes en el suelo originadas por la actividad microbiana. Esta hipótesis ha sido verificada para MMA y DMA, ya que se demostró su asimilación desde soluciones hidropónicas en un número de plantas. Se encontró que ciertas especies de plantas contenían MMA, DMA, TMA^+ y TMAO, pero no se halló ninguna evidencia de metilación externa en el suelo y agua [90]. Otros autores sugieren que las plantas pueden haber crecido en un microambiente específico donde estos compuestos estaban disponibles [91]. Estos procesos se muestran en la Figura 2.12.

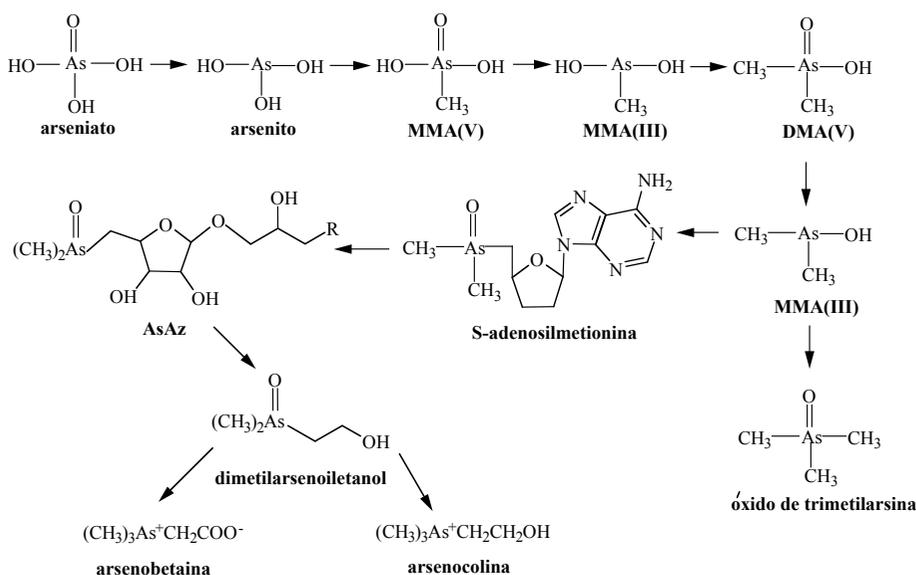


Figura 2.12. Vías potenciales para la reducción y metilación de As en plantas terrestres basadas en vías en organismos acuáticos y hongos [91].

El proceso de destoxificación produce compuestos inocuos tales como AB, AC y algunos arsenorribósidos, que representan los principales compuestos arsenicales presentes en organismos vivos [92].

Hay poca evidencia de que las uniones As-C se formen en el ambiente por medios simplemente químicos. Más bien, la síntesis de compuestos organoarsenicales tiene lugar en las rutas metabólicas de ciertos organismos [93]. Los compuestos organometálicos son termodinámicamente inestables respecto de sus elementos constituyentes y sus productos de degradación, pero muchos de ellos son cinéticamente estables, lo cual permite su presencia en condiciones ambientales normales [93]. La ruptura de uniones As-C es poco frecuente en presencia de reactivos presentes en el ambiente. La irradiación UV intensa de compuestos organoarsenicales bajo condiciones oxidantes da lugar a la formación de arseniato, habiéndose observado un comportamiento similar para los compuestos organofosforados [69]. Este comportamiento, de importancia significativa en la alta atmósfera, no constituye una ruta de degradación importante en los suelos. La desmetilación bacteriana es, probablemente, la ruta de degradación más importante en la troposfera.

La estabilidad de las uniones As-C no excluye la oxidación, reducción, hidrólisis, y reacciones con compuestos sulfurados de compuestos organoarsenicales. En la Figura 2.13 se esquematizan las diversas transformaciones entre compuestos arsenicales.

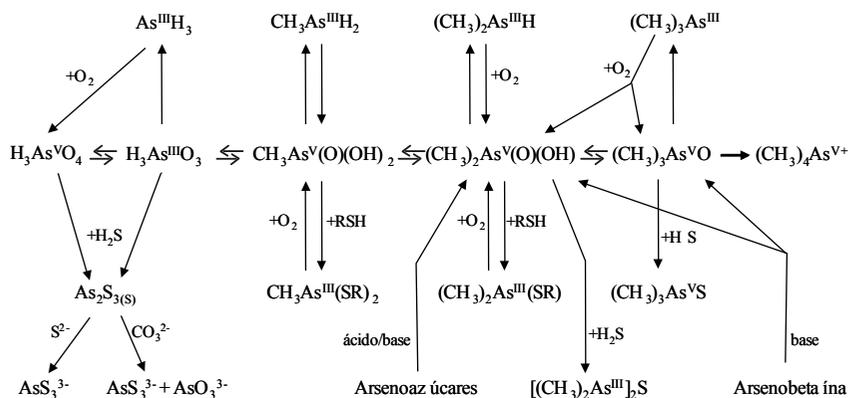


Figura 2.13. Transformaciones entre compuestos arsenicales inorgánicos y orgánicos [69].

El H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , MMA y DMA son los compuestos más abundantes exocelularmente; sufren, además, reacciones pH-selectivas, y con NaBH_4 forman compuestos volátiles que pueden detectarse mediante cromatografía gaseosa acoplada con absorción atómica. Las arsinas, MMA(III)- $\text{CH}_3\text{As(III)H}_2$ -, DMA(III)- $(\text{CH}_3)_2\text{As(III)H}$ - y TMA(III)- $(\text{CH}_3)_3\text{As(III)}$ -, han sido detectadas como productos de biometilación, pero su distribución está limitada por su alta reactividad con el oxígeno.

La oxidación de trimetilarsina da lugar a una conversión parcial a DMA(V). Además el DMA(V) y el TMAO pueden producirse por la hidrólisis de compuestos endocelulares o como consecuencia de la degradación de la materia orgánica.

En ambientes anóxicos, ricos en sulfuro de hidrógeno y otros compuestos sulfurados, la materia orgánica en los sedimentos reacciona con H_2S dando lugar a la formación de tioles. Esto es de particular importancia en ambientes marinos, donde la concentración de sulfatos es mayor que en agua dulce. De esta manera, el DMA puede convertirse a $[(\text{CH}_3)_2\text{As(III)}]_2\text{S}$, y una reacción similar se obtiene para MMA. Los

tioles promueven la formación de $(\text{CH}_3)_2\text{AsSR}$ y $(\text{CH}_3)\text{As}(\text{SR})_2$.

El TMAO es menos frecuente que el MMA(V) y el DMA(V), probablemente debido a su rápida degradación que da lugar a trimetilarsina o $(\text{CH}_3)_3\text{As}(\text{V})\text{S}$, dependiendo de las cantidades relativas de H_2S , y tioles o ditiones (cisteína, glutatión y ácido lipoico) junto con numerosos organismos aeróbicos y anaeróbicos.

Tabla 2.5. Transformación de especies arsenicales mediadas por hongos y levaduras [69].

| Microorganismo | Transformación |
|---|---|
| <i>Scopulariopsis brevicaulis</i> , <i>Aspergillus glaucus</i> , <i>A. versicolor</i> , <i>Candida humicola</i> | $\text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{As}$ |
| <i>S. brevicaulis</i> , <i>C. humicola</i> | $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{Me}_3\text{As}$ |
| <i>S. brevicaulis</i> , <i>C. humicola</i> , <i>G. roseum</i> , <i>Penicillium</i> sp, <i>P. chrysogenum</i> , <i>P. notatum</i> , <i>A. niger</i> , <i>A. fisheri</i> , <i>A. glaucus</i> , <i>A. versicolor</i> | $\text{MeAsO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Me}_3\text{As}$ |
| <i>S. brevicaulis</i> , <i>A. niger</i> | $\text{EtAsO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{EtMe}_2\text{As}$ |
| <i>P. notatum</i> | $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{AsO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Me}_3\text{As}$ |
| <i>S. brevicaulis</i> , <i>P. notatum</i> | $\text{PrAsO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PrMe}_2\text{As}$ |
| <i>S. brevicaulis</i> , <i>P. chrysogenum</i> | $\text{Alil-AsO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{alil-Me}_2\text{As}$ |
| <i>C. humicola</i> , <i>S. Brevicaulis</i> , <i>G. roseum</i> | $\text{BuAsO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BuMe}_2\text{As}$ |
| <i>C. humicola</i> | $\text{PhAsO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PhMe}_2\text{As}$ |
| <i>C. humicola</i> | $4\text{-NH}_2\text{-2-OHC}_6\text{H}_3\text{AsO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Me}_3\text{As}$ |
| <i>S. brevicaulis</i> , <i>C. humicola</i> , <i>G. roseum</i> , <i>Penicillium</i> sp, <i>P. chrysogenum</i> , <i>P. notatum</i> , <i>A. niger</i> | $\text{Me}_2\text{AsO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Me}_3\text{As}$ |
| <i>S. brevicaulis</i> , <i>A. niger</i> | $\text{EtPrAsO}(\text{OH}) \rightarrow \text{EtPrMeAs}$ |
| <i>C. humicola</i> | $\text{PhMeAsO}(\text{OH}) \rightarrow \text{PhMe}_2\text{As}$ |
| <i>C. humicola</i> , <i>S. brevicaulis</i> | $\text{PhMe}_2\text{AsO} \rightarrow \text{PhMe}_2\text{As}$ |
| <i>C. humicola</i> | $\text{Me}_3\text{AsO} \rightarrow \text{Me}_3\text{As}$ |
| <i>C. humicola</i> | $(\text{MeAsS})_x \rightarrow \text{Me}_3\text{As}, \text{MeAsH}_2$ |
| <i>C. humicola</i> , <i>S. brevicaulis</i> | $(\text{MeAsO})_x \rightarrow \text{Me}_3\text{As}, \text{MeAsH}_2, \text{Me}_2\text{AsO}(\text{OH})$ |
| <i>C. humicola</i> | $\text{Me}_2\text{AsSR} \rightarrow \text{Me}_3\text{As}, \text{Me}_2\text{AsH}$ |

La metilación biológica es la transferencia enzimática de un grupo metilo previamente formado desde un átomo donador a uno aceptor dentro de un organismo vivo. Las enzimas involucradas en este proceso se conocen como metiltransferasas. La metilación del arsénico involucra la participación de S-adenosilmetionina como donador de grupos metilo.

En la Tabla 2.5 se listan diversas transformaciones de compuestos arsenicales en las que participan hongos y levaduras. Datos análogos para bacterias se presentan en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Metilación bacteriana de arsénico [69].

| Bacteria | Substrato | Productos |
|-----------------------------|------------------------------|--|
| <i>Methanobacterium</i> MoH | NaH_2AsO_4 | $\text{Me}_2\text{AsH}?$ |
| <i>Corynebacterium</i> sp | NaH_2AsO_4 | $\text{As}(\text{III}), \text{Me}_2\text{AsH}, \text{Me}_3\text{As}$ |
| <i>Pseudomonas</i> sp | NaH_2AsO_4 | $\text{As}(\text{III}), \text{MeAsH}_2, \text{Me}_2\text{AsH}, \text{Me}_3\text{As}$ |
| | $\text{MeAsO}(\text{Na})_2$ | $\text{As}(\text{V}), \text{MeAsH}_2, \text{Me}_2\text{AsH}$ |
| <i>Flavobacterium</i> sp | NaH_2AsO_4 | $\text{As}(\text{III}), \text{Me}_2\text{AsH}$ |
| | $\text{MeAsO}(\text{ONa})_2$ | $\text{As}(\text{V}), \text{MeAsH}_2, \text{Me}_2\text{AsH}$ |
| <i>Proteus</i> sp | NaH_2AsO_4 | $\text{As}(\text{III}), \text{MeAsH}_2, \text{Me}_2\text{AsH}$ |
| <i>E. coli</i> | NaH_2AsO_4 | $\text{As}(\text{III}), \text{MeAsH}_2, \text{Me}_2\text{AsH}$ |
| <i>Achromobacter</i> sp | $\text{MeAsO}(\text{Na})_2$ | $\text{As}(\text{V}), \text{MeAsH}_2, \text{Me}_2\text{AsH}$ |

| | | |
|--|--------------------------------|--|
| <i>Aeromonas</i> sp | MeAsO(Na) ₂ | MeAsH ₂ , Me ₂ AsH ₃ , Me ₃ As |
| <i>Enterobacter</i> sp | MeAsO(Na) ₂ | MeAsH ₂ , Me ₂ AsH |
| <i>Norcardia</i> | MeAsO(Na) ₂ | As(V), MeAsH ₂ , Me ₂ AsH, Me ₃ As |
| <i>B. coli communis</i> | As ₂ O ₃ | No arsina |
| <i>E. lactis aerogenes</i> | As ₂ O ₃ | No arsina |
| <i>Veillonella alcalescens</i> , <i>Streptococcus</i> <i>sanguis</i> , <i>Fusobacterium nucleatum</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Staphylococcus</i> <i>aureus</i> , <i>E. coli</i> K12 | Me ₃ AsO | Me ₃ As |

2.4 CONCLUSIONES FINALES

La amplia distribución de As en el medio ambiente se explica a través de las distintas fuentes de las cuales puede originarse este elemento y de la gran variedad de especies, tanto inorgánicas como orgánicas, en las cuales puede existir. Por ello, los factores ambientales regulan su distribución en los distintos medios, desde los cuales pueden movilizarse y transportarse. En este sentido, el As es enormemente problemático para el medio ambiente pues su movilidad es relativamente amplia en un amplio rango de pH y condiciones redox, incluyendo las reductoras. La movilización ocurre a través de una combinación de procesos naturales como meteorización, actividad biológica y emisiones volcánicas, así como por acciones antropogénicas. Es especialmente importante enfatizar que las concentraciones elevadas de As de origen natural en aguas subterráneas no están localizadas sino que afectan a grandes áreas en el mundo.

La presencia de As de origen natural en aguas está controlada por la fuente primaria, los procesos de movilización y retención en la interfaz sólido/líquido y el transporte. Se lo encuentra principalmente como oxianión de As(III) o As(V). El As(III) es el más móvil y a su vez el más tóxico. Los potenciales redox y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación, y ocasionan la elevada movilidad del elemento y la profunda variación en su concentración en los distintos cuerpos de agua (subterráneas, lagos, mar, aguas profundas, ríos, etc.). Aunque la termodinámica predice que las concentraciones de As(V) deberían siempre superar a las de As(III), salvo en condiciones fuertemente reductoras, en aguas naturales existe un importante desequilibrio que hace variar la relación As(V)/As(III). Existe un alto impacto de la cinética redox sobre la especiación de As, y las reacciones de oxidorreducción suelen ocurrir en tiempos muy largos. En condiciones naturales, las mayores concentraciones de As se encuentran en aguas subterráneas como resultado de la fuerte influencia de las interacciones de aguas y rocas y las condiciones favorables para la movilización y acumulación. El As atmosférico, originado a partir de la erosión por vientos, emisiones volcánicas, volatilización de suelos, aerosoles marinos y contaminación, vuelve a la superficie de la tierra por deposición y, desde los minerales (principalmente arsenopirita), a las aguas naturales.

Los compuestos orgánicos arsenicales, tanto pentavalentes (mayoritarios) como trivalentes, están ampliamente distribuidos en la atmósfera, aguas, suelos, sedimentos marinos y dulceacuícolas y tejidos biológicos; se encuentran principalmente en organismos marinos. Las reacciones de metilación mediadas biológicamente que ocurren en los organismos convierten el arsenito y el arseniato inorgánicos en compuestos metilados de toxicidad moderada como MMA(V), MMAA, DMA(V), DAMA, TMAO y TMA⁺, precursores de formas orgánicas más complejas y prácticamente no tóxicas, como arsenolípidos, AB, AC y AsAz.

La presencia de compuestos arsenicales orgánicos en el suelo proviene generalmente de su uso extendido en la agricultura y como aditivo alimentario animal. Por otro lado, las plantas absorben As a través de las raíces, en un proceso influenciado por las características del suelo y de la propia planta.

En los organismos animales, incluyendo al ser humano, existe una elevada transformación entre especies arsenicales inorgánicas y orgánicas, regulada por las condiciones ambientales. Las diferentes características físicas y químicas de las formas químicas presentes en el medio ambiente [As(V), As(III), MMA, DMA, TMA⁺, AC, AB, AsAz, etc.], dan como resultado diferentes grados de movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los compuestos.

REFERENCIAS

1. Nicolli, H., Suriano, J., Gomez Peral, M., Ferpozzi, L., Baleani, O.: Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.* 14 (1989), págs.3-16.
2. Korte, N., Fernando, Q.: A review of arsenic(III) in groundwater. *Critical Rev. Environ. Control* 21 (1991), págs.1-39.
3. Smedley, P., Kinniburgh, D.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17 (2002), págs.517-568.
4. Mandal, B., Suzuki, K.: Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58 (2002), págs.201-235.
5. Ng, J., Wang, J., Shraim, A.: A global problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere* 52 (2003), págs.1353-1359.
6. Adriano, D.: *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*: Cap. 7: Arsenic. 2a. ed., Springer-Verlag, Berlín, Alemania, 2001, págs.220-256.
7. Lillo, J.: Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. *Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos*. www.ucm.es, Madrid, España, 2003.
8. Brookins, D.: Eh-pH diagrams for geochemistry. En: C.R. (ed): *Arsenic exposure and health*. Science and Technology Letters. Springer-Verlag, Berlín, Alemania, 1988, págs.91-100.
9. Yan, X., Kerrich, R., Hendry, M.: Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in pore-waters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000), págs.2637-2648.
10. Hasegawa, H., Matsui, M., Okamura, S., Hojo, M., Iwasaki, N., Sohrin, Y.: Arsenic speciation including "hidden" arsenic in natural waters. *Appl. Organomet. Chem.* 13 (1999), págs.113-119.
11. Maest, A., Pasilis, S., Miller, L., Nordstrom, D.: Redox geochemistry of arsenic and iron in Mono Lake, California, USA. En: Y. Kharaka, y A. Maest (eds): *Proc. 7th Internat. Symp. Water-Rock Interaction*. A.A. Balkema, Róterdam, Holanda, 1992, págs.507-511.
12. Azcué, J., Nriagu, J.: Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *J. Geochem. Exploration* 52 (1995), págs.81-89.
13. Newman, D., Ahmann, D., Morel, F.: A brief review of microbial arsenate respiration. *Geomicrobiol. J.* 15 (1988), págs.255-268.
14. Navarro, M., Sánchez, M., López, H., López, M.: Arsenic contamination levels in waters, soils, and sludges in southeast Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50 (1993), págs.356-362.
15. BGS y DPHE: Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. En: D. Kinniburgh y P.L. Smedley (eds): *Vol. 1: Summary, BGS Technical Report WC/00/19*, British Geological Survey, Londres, Reino Unido, 2001.
16. Boyle D., Turner R., Hall, G.: Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. *Environ. Geochem. Health* 20 (1998), págs.199-212.
17. Smedley, P.L., Edmunds, W.M., Pelig-Ba, K.B.: Environmental geochemistry and health. En: J.D. Appleton, R. Fuge y G.J.H. Ball (eds): *Geol. Soc. Spec. Publ. 113. Geological Society*, Londres, Reino Unido 1997, pág.163.
18. Belkin, H., Zheng, B., Finkelman, R.: Human health effects of domestic combustion of coal in rural China: a causal factor for arsenic and fluorine poisoning. En: *2nd World Chinese*

- Conference of Geological Sciences*, Stanford University, California, EE.UU., 2000, págs.522-524.
19. De Vitre, R., Belzile, N., Tessier, A.: Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnol. Oceanog.* 36 (1991), págs.1480-1485.
 20. Sullivan, K., Aller, R.: Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996), págs.1465-1477.
 21. Guo, T., De Laune, R., Patrick, W.: The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environ. Intern.* 23 (1997), págs.305-316.
 22. Appelo, C.A.J., Postma, D.: *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Róterdam, Holanda, 1994.
 23. Gulens, J., Champ, D.R., Jackson, R.E.: Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water. En: E.A. Jenne (ed): *Chemical modeling in aqueous systems*. ACS Symposium Series 93, Am. Chem. Soc., Washington DF, EE. UU., 1979, págs.81-95.
 24. Baes, C., Sharp, R.: A proposal for estimation of soil leaching constants for use in assessment models. *J. Environ. Qual.* 12 (1983), págs.17-28.
 25. Manning, B., Goldberg, S.: Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils. *Soil Sci.* 162 (1997), págs.886-895.
 26. Smedley, P., Macdonald, D., Nicolli, H., Barros, A., Tullio, J., Pearce, J.: Arsenic and other quality problems in groundwater from northern La Pampa province, Argentina. *British Geological Survey*, British Geological Survey Technical Report, WC/99/36, Keyworth, Reino Unido, 2000.
 27. USGS: *United States Geological Survey*, 1998. Arsenic in groundwater of the United States: Groundwater Atlas of the United States. Madison, Wisconsin, EE. UU.
 28. Moore, J., Ficklin, W., Johns, C.: Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988), págs.432-437.
 29. Nriagu, J. (ed): *Arsenic in the environment. Part 1: Cycling and Characterization*. John Wiley & Sons, Nueva York, EE.UU., 1994.
 30. Davis, A., Ruby, M., Bloom, M., Schoof, R., Freeman, F., Bergstrom, P.: Mineralogic constrains on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), págs.392-399.
 31. La Force, M., Hansel, C., Fendorf, S.: Arsenic speciation, seasonal transformations and co-distribution with iron in a mine waste-influences Palustrine emergent wetland. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), págs.3937-3943.
 32. Lombi, E., Slettem, R., Wenzel, W.: Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils. *Water Air Soil Pollut.* 124 (2000), págs.319-332.
 33. Matera, V., Le Hecho, I., Laboudigue, A., Thomas, P., Tellier, S., Astruc, M.: A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environ. Pollut.* 126 (2003), págs.51-64.
 34. Filippi, M., Golia, V., Pertold, Z. Arsenic in contaminated soils and anthropogenic deposits at the Mokrsko, Roundy and Kasperske Hory gold deposits, Bohemian Massif (CZ). *Environ. Geol.* 45 (2004), págs.716-730.
 35. Ghosh, A., Sarkar, D., Nayak, D., Bhattacharya, P.: Assessment of a sequential extraction procedure for fractionation of soil arsenic in contaminated soils. *Archiv. Agron. Soil Sci.* 50 (2004), págs.583-591.
 36. Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz Barriga, F., Monroy, M.: Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water Air Soil Pollut.* 152 (2004), págs.129-152.
 37. Ongley, L.K., Sherman, L., Armienta, A., Concilio A., Ferguson Salinas, C.: Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. *Environ. Pollut.* 145:3 (2007), págs.793-799.
 38. Baur, W., Onishi, B.: Arsenic. En: K.H. Wedepohl (ed): *Handbook of geochemistry*. Springer-Verlag, Berlín, Alemania, 1969, págs.33-A-1-33-0-5.
 39. Boyle, R.W., Jonasson, I.R.: The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.* 2 (1973), págs.251-296.
 40. Pichler, T., Veizer, J., Hall, G.: Natural input of arsenic into a coral reef ecosystem by hydrothermal fluids and its removal by Fe(III) oxyhydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999), págs.1373-1378.
 41. Kabata Pendias, A., Pendias, H.: *Trace elements in soils and plants*. 2a. ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, EE. UU., 1992, págs.203-209.

42. Yong, R., Mulligan, C.: *Natural attenuation of contaminants in soils*. CRC Press, Boca Raton, Florida, EE. UU., 2004.
43. Onken, B., Hossner, L.: Determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 60 (1996), págs.1385-1392.
44. Alvarez Benedí, J., Bolado Rodríguez, S., Cancillo Carro, I., Calvo Revuelta, C.: Dinámica de adsorción — desorción de arsénico (V) en suelos de cultivo en Castilla y León. En: Álvarez-Benedí J. y Marinero P. (eds): *Estudios de la zona no saturada del suelo*, Valladolid, España, 2003, págs.VI: 331-338.
45. Calvo, C., Alvarez-Benedí, J., Andrade, M., Marinero, P., Bolado, S.: Contaminación por arsénico en aguas subterráneas en la Provincia de Valladolid: variaciones estacionales. En: Álvarez-Benedí J. y Marinero P. (eds): *Estudios de la zona no saturada del suelo*, Valladolid, España, 2003, págs.VI: 91-98.
46. McLean, J., Bledsoe, B.: Behavior of metals in soils. Environmental Protection Agency (EPA)/540/S-92/018, 1992.
47. Vinogradov, A.: *The Geochemistry of rare and dispersed chemical elements in Soils*. 2nd ed. , Consultants Bureau, Nueva York, EE.UU., 1959.
48. Selby, L., Case, A., Dam, C., Wagstaff, D.: Public health hazards associated with arsenic poisoning in cattle. *J. Amer. Veterin. Med. Assoc.* 165 (1974), págs.1010-1022.
49. Shacklette, H., Boerngen, J., Keith, J.: Selenium, fluorine and arsenic in superficial materials of the conterminous. US Geol. Surv., Circ. 692, US Government Printing Office, Washington DF, EE.UU., 1974.
50. Bowen, H.: *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, Nueva York, EE. UU., 1979.
51. Shacklette, H., Boerngen, J.: Elements concentration in soils and other surficial materials of the conterminous. US Geol. Surv., paper 1270, 1984.
52. Alloway, B.: *Heavy metals in soils*. 2nd ed., Blackie Academic & Professional, Chapman and Hall, Glasgow, Reino Unido, 1995.
53. Rosas, I., Belmont, R., Armienta, A., Baez, A.: Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, Mexico. *Water Air Soil Pollut.* 112 (1999), págs.133-149.
54. López Alonso, M., Benedito, J.L., Miranda, M., Castillo, C., Hernandez, J., Shore, R.F.: Cattle as biomonitors of soil arsenic, copper and zinc concentrations in Galicia, (NW Spain). *Archiv. Environ. Contamin. Toxicol.* 43 (2002), págs.103-108.
55. Xiaoping, Z., Wei D., Xueming Y. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. *J. Asian Earth Sci.* 21 (2002), págs.167-174.
56. Lavado, R., Zubillaga, M., Alvarez, R., Taboada, M.: Baseline levels of potentially toxic elements in Pampas soils. *Soil & Sedim. Contam.* 13 (2004), págs.329-339.
57. Pérez-Carrera, A.: *Elementos traza en agua, suelo, forraje y leche*. Trabajo de tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 2006.
58. Foster, A.L.: Spectroscopic investigation of arsenic species in solid phases. En: A.H. Welch y K.G. Stollenwerk (eds): *Arsenic in groundwater: geochemistry and occurrence*. Kluwer Academic Publishers, Boston, EE.UU., 2003.
59. Wang, S., Mulligan, C.: Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Sci. Total Environ.* 366 (2006), págs.701-721.
60. Fordham, A., Norrish, K.: The nature of soils particles particularly those reacting with arsenate in a series of chemically treated samples. *Aust. J. Soil Res.* 21 (1983), págs.455-477.
61. Voigt, D., Brantley, S., Hennet, R.: Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. *Appl. Geochem.* 11 (1996), págs.633-643.
62. Hale, J., Foos, A., Zubrow, J., Cook, J.: Better characterization of arsenic and chromium in soils: a field scale example. *J. Soil Contamin.* 6 (1997), págs.371-389.
63. Huang, R., Gao, S., Wang, W., Staunton, S., Wang, G.: Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, southeast China. *Sci. Total Environ.* 368 (2006), págs.531-541.
64. Caetano, M., Vale, C.: Retention of arsenic and phosphorous in iron-rich concretions of Tagus salt marshes. *Mar. Chem.* 79 (2002), págs.261-271.
65. Warren, G., Alloway, B., Lepp, N., Singh, B., Bochereau, F., Penny, C.: Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides. *Sci. Total Environ.* 311 (2003), págs.19-33.
66. Cao, X., Ma, L.: Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils

- near pressure-treated wood. *Environ. Pollut.* 132, págs.435-442.
67. Dembitsky, V.M., Levitsky, D.O.: Arsenolipids. *Progress Lipid Res.* 43 (2004), págs.403-448.
 68. Gebel, T.W.: Genotoxicity of arsenical compounds. *Int. J. Hygiene Environ. Health* 203 (2001), págs.249-262.
 69. Cullen, W.R., Reimer, K.J.: Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89 (1989), págs.713-764.
 70. Norin, H., Ryhage, R., Christakopoulos, A., Sandstrom, M.: New Evidence for the presence of arsenocholine in shrimps (*Pandalus borealis*) by use of pyrolysis gas chromatography-atomic absorption spectrometry/mass spectrometry. *Chemosphere* 12 (1983), págs.299-315.
 71. Lawrence, J.F., Michalik, P., Tam, G., Conacher, H.B.S.J.: Identification of arsenobetaine and arsenocholine in Canadian fish and shellfish by high-performance liquid chromatography with atomic absorption detection and confirmation by fast atom bombardment mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 34:2 (1986), págs.315-319.
 72. Francesconi, K.A., Tanggaard, R., McKenzie, C.J., Goessler, W.: Arsenic metabolites in human urine after ingestion of an arsenosugar. *Clin. Chem.* 48 (2002), págs.92-101.
 73. Hansen, H. R., Raab, A., Francesconi, K.A., Feldmann, J.: Metabolism of arsenic by sheep chronically exposed to arsenosugars as a normal part of their diet. 1. Quantitative intake, uptake, and excretion. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), págs.845-851.
 74. Sloth, J.J., Larsen, E.H., Julshamn, K.: Selective arsenic speciation analysis of human urine reference materials using gradient elution ion-exchange HPLC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004), págs.973-978.
 75. Das, A.K., de la Guardia, M., Cervera, M.L.: Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions. *Talanta* 55 (2001), págs.1-28.
 76. Ronkart, S.N., Laurent, V., Carbonnelle, P., Mabon, N., Copin, A., Barthélemy, J.-P.: Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAA^V, DMAA^V and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS. *Chemosphere* 66 (2007), págs.738-745.
 77. Hanaoka, K., Gössler, W., Irgolic, K.J., Ueno, S., Kaise, T. Occurrence of arsenobetaine and arsenocholine in microsuspended particles. *Chemosphere* 35 (1997), págs.2463-2469.
 78. Takeuchi, M., Terada, A., Nanba, K., Kanai, Y., Owaki, M., Yoshida, T., Kuroiwa, T., Nirei, H., Komai, T. Distribution and fate of biologically formed organoarsenicals in coastal marine sediment. *Appl. Organomet. Chem.* 19 (2005), págs.945-951.
 79. Morita, M., Shibata, Y.: Chemical form of arsenic in marine macroalgae. *Appl. Organomet. Chem.* 4 (1990), págs.181-190.
 80. Shibata, Y., Morita, M., Fuwa, K.: Selenium and arsenic in biology: Their chemical forms and biological functions. *Adv. Biophys.* 28 (1992), págs.31-80.
 81. Ritchie, A.W., Edmonds, J.S., Gössler, W., Jenkins, R.O.: An origin for arsenobetaine involving bacterial formation of an arsenic-carbon bond. *FEMS Microbiol. Lett.* 235 (2004), págs.95-99.
 82. Hanaoka, K., Tagawa, S., Kaise, T.: The degradation of arsenobetaine to inorganic arsenic by sedimentary microorganisms. *Hydrobiologia* 235/236 (1992), págs.623-628.
 83. Hanaoka, K., Ueno, K., Tagawa, S., Kaise, T.: Degradation of arsenobetaine by microorganisms associated with marine macro algae, *Monostroma nitidium* and *Hizikia fusiforme*. *Comp. Biochem. Physiol.* 94:B (1989), págs.379-382.
 84. Francesconi, K.A., Gössler, W., Panutrakul, S., Irgolic, K.J.: A novel arsenic containing riboside (arsenosugar) in three species of gastropod. *Sci. Total Environ.* 221 (1998), págs.139-148.
 85. Hasegawa, H.: The behavior of trivalent and pentavalent methylarsenicals in Lake Biwa. *Appl. Organomet. Chem.* 11 (1997), págs.305-311.
 86. Woolson, E.A.: Fate of arsenicals in different environmental substrates. *Environ. Health Perspect.* 19 (1977), págs.73-81.
 87. Quaghebeur, M., Rengel, Z.: Arsenic speciation governs arsenic uptake and transport in terrestrial plants. *Microchim. Acta* 151 (2005), págs.141-152.
 88. Vasken Aposhian, H., Zakharyan, R.A., Avram, M.D., Sampayo-Reyes, A., Wollenberg, M.L.: A review of the enzymology of arsenic metabolism and a new potential role of hydrogen peroxide in the detoxication of the trivalent arsenic species. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 198 (2004), págs.327-335.
 89. Nissen, P., Benson, A.A.: Arsenic metabolism in freshwater and terrestrial plants. *Physiologia Plantarum* 54:4 (1982), págs.446-450.
 90. Koch, I., Wang, L., Ollson, C.A., Cullen, W.R., Reimer, K.J.: The predominance of inorganic arsenic species in plants from Yellowknife, Northwest Territories, Canada. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), págs.22-26.

91. Meharg, A., Hartley-Whitaker, J.: Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytol.* 154 (2002), págs.29-43.
92. Gómez Ariza, J.L., Morales, E., Sánchez-Rodas, D. Giráldez, I.: Stability of chemical species in environmental matrices. *Trends Anal. Chem.* 19:2/3 (2000), págs.200-209.
93. Craig, P.J. (ed): *Organometallic compounds in the environment: Principles and reactions*. Longman, Nueva York, EE.UU., 1985, págs.1-58.

Capítulo 3

Fuentes geogénicas de arsénico y su liberación al medio ambiente

JOCHEN BUNDSCHUH, ELENA GIMÉNEZ FORCADA, ROSARIO GUÉRÈQUÍZ, ALEJO PÉREZ CARRERA, MARÍA EUGENIA GARCIA, JAIME MELLO Y ELEONORA DESCHAMPS

3.1 ARSÉNICO GEOGÉNICO

Como se indicó en el Cap. 2, el arsénico es un elemento muy común en la atmósfera, litosfera, hidrosfera, así como en la biosfera. Su presencia en el medio ambiente se relaciona fundamentalmente con su origen natural y procesos naturales como la meteorización de rocas y sedimentos, menas minerales de origen hidrotermal, erupciones volcánicas, actividad geotermal, incendios forestales, partículas de polvo y *spray* marino [1].

Teniendo en cuenta la distribución de elementos realizada por Goldschmidt en las distintas zonas de la Tierra según su naturaleza y afinidad, el arsénico está considerado como elemento calcófilo, por su tendencia a concentrarse en la fase sulfurada [2-4].

Respecto a las fuentes geogénicas, se debe tener en cuenta que el arsénico es un constituyente natural de la corteza terrestre, con un contenido medio que oscila entre 2 y 3 mg As kg⁻¹ [5; 6], aunque la abundancia media en la corteza queda establecida en 1,5 mg kg⁻¹ [4]. En relación con los 88 elementos que de forma natural se encuentran en la naturaleza, el arsénico ocupa el lugar 47 en abundancia [4], y el vigésimo lugar si se tienen en cuenta los elementos que componen las rocas de la corteza [6].

Las concentraciones mayores de arsénico se encuentran en las áreas mineralizadas asociadas a los metales de transición como Ag, Au, Cd, Mo, P, Pb, Sb y W [7; 8]. Es además un componente ubicuo en sistemas geotermales tanto activos como fósiles, donde aparece junto a Hg, Sb, Se, Tl, B, Li, F y H₂S, todos ellos reconocidos actualmente como contaminantes de origen geotermal [9].

Se estima que del total de arsénico contenido en los diferentes reservorios naturales (rocas, océanos, suelos, biota, atmósfera), más del 99% está asociado con rocas y minerales. Hay, sin embargo, una gran variedad de concentraciones, dependiendo del tipo de roca, y las rocas sedimentarias contienen generalmente niveles de arsénico más elevados que las rocas ígneas [10]. Respecto a los minerales, en los sulfuros se encuentran concentraciones de arsénico superiores a 10⁵ mg kg⁻¹ y en los óxidos de hierro pueden superarse concentraciones de 7,6×10⁴ mg kg⁻¹. Los óxidos de hierro, manganeso y aluminio son seguramente las fuentes y sumideros de arsénico más importantes en los acuíferos, debido seguramente a su amplia presencia, su química y su tendencia a cubrir otras partículas [8; 11].

3.1.1 Minerales

El arsénico aparece en la naturaleza como arsénico nativo y también como arseniato, sulfuro, óxido, sulfato, sulfosal, arseniuro y arsenito. Los arseniatos, con un comportamiento similar al de los fosfatos, son los más frecuentes, con un 60% del total. Le siguen en este orden los sulfatos y sulfosales, con un 20%. Los arseniuros, arsenitos, óxidos, mezclas y polimorfos de arsénico elemental constituyen el 20% restante [4; 12]. Cuando está presente bajo estas formas, así como en forma de óxido, su conducta es equivalente a la del antimonio y bismuto. Los arseniuros, a menudo, son análogos a los sulfuros en su modo de comportarse [12].

El arsénico puede encontrarse en mayor o menor proporción en más de doscientas especies minerales, aunque llega a ser un constituyente importante sólo en un 10% de ellos. En la Tabla 3.1 se recogen los principales minerales que contienen arsénico en su estructura [8].

Tabla 3.1. Principales minerales de arsénico (en [8]).

| Mineral | Composición | Mineral | Composición |
|-----------------|--|-----------------|--|
| Annabergita | $(\text{Ni,Co})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Farmacosiderita | $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Arsénico nativo | As | Hematolita | $(\text{Mn,Mg})_4\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_8$ |
| Arsenolita | As_2O_3 | Hoernesita | $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Arsenopirita | FeAsS | Niquelita | NiAs |
| Claudetita | As_2O_3 | Oropimente | As_2S_3 |
| Cobaltita | CoAsS | Pirita arsénica | $\text{Fe}(\text{S,As})_2$ |
| Conicalcita | $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | Realgar | AsS |
| Enargita | Cu_3As_4 | Tennantita | $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ |
| Escorodita | $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | | |

Entre los minerales más comunes se encuentra la pirita arsénica $[\text{Fe}(\text{S,As})_2]$ que puede contener más del 10% de arsénico [4], la arsenopirita (FeAsS), el realgar (AsS), el oropimente (As_2S_3), la cobaltita (CoAsS), la niquelita (NiAs) y la escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Respecto a los sulfoarseniuros, probablemente la fuente más importante de arsénico en zonas mineralizadas sea la pirita [13]. Por su parte, el realgar (As_4S_4) y el oropimente (As_2S_3), que pueden aparecer asociados a depósitos de oro y metales de base, son las formas reducidas de arsénico más frecuentes. El arsénico es un componente también de algunos sulfuros complejos, como la enargita (Cu_3As_4) y la tennantita $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. En cualquier caso, la fuente primaria más importante de arsénico son los sulfuros [4].

En la Tabla 3.2 se recogen los rangos típicos de las concentraciones de As en minerales formadores de rocas.

La química del arsénico sigue muy de cerca de la del azufre y por ello podemos encontrarlo en la estructura cristalina de muchos sulfuros. Las mayores concentraciones tienden a localizarse en sulfuros tales como la pirita, calcopirita, galena y marcasita. Sin embargo, en estos casos se aprecia que la cantidad de arsénico puede ser muy variable, incluso dentro del mismo grano mineral [8]. La arsenopirita (FeAsS) parece ser el mineral con arsénico más abundante [14].

Cuando estos minerales entran en contacto con la atmósfera, se oxidan rápidamente dejando libre el arsénico, tanto en las aguas naturales como en otros minerales secundarios, especialmente los óxidos de hierro. En el proceso parecen estar involucrados tanto procesos microbiológicos como abióticos.

Tabla 3.2. Rangos típicos de las concentraciones de arsénico en los minerales formadores de roca (en [8]).

| Mineral | Arsénico (mg kg ⁻¹) | Mineral | Arsénico (mg kg ⁻¹) |
|---------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|
| Sulfuros | | Silicatos (con.) | |
| pirita | 100-77.000 | anfíboles | 1,1-2,3 |
| pirrotita | 5-100 | olivinos | 0,08-0,17 |
| marcasita | 20-126.000 | piroxenos | 0,05-0,8 |
| galena | 5-10.000 | Carbonatos | |
| esfalerita | 5-17.000 | calcita | 1-8 |
| calcopirita | 10-5.000 | dolomita | < 3 |
| Óxidos | | siderita | < 3 |
| hematites | Hasta 160 | Sulfatos | |
| oxi-hidróxidos de Fe(III) | Hasta 76.000 | yeso/anhidrita | <1-6 |
| magnetita | 2,7-4,1 | barita | < 1-12 |
| ilmenita | < 1 | jarosita | 34-1.000 |
| Silicatos | | Otros minerales | |
| cuarzo | 0,4-1,3 | apatita | < 1-1.000 |
| feldespato | < 0,1-2,1 | halita | < 3-30 |
| biotita | 1,4 | fluorita | < 2 |

La oxidación del FeAsS puede entenderse como modelo de estas reacciones y puede ser descrita por la reacción:



que libera al medio acidez, arsénico y sulfatos. Además se libera acidez por la oxidación del Fe²⁺ y precipitación de HFO o schwertmanita. Estos minerales secundarios son capaces de adsorber el arsénico liberado en el proceso, reduciendo la concentración de arsénico disuelto y eventualmente inducir a la formación de FeAsO₄·2H₂O [4]. Lo que parece cierto es que los óxidos de hierro juegan un papel crucial en los procesos de adsorción-desorción de especies de arsénico, controlando de este modo la concentración de arsénico en sedimentos y aguas naturales.

El arsénico es un elemento utilizado en la prospección de yacimientos, principalmente de oro [15; 16]. Es un componente también habitual en yacimientos relacionados con granitos, donde se presenta como arsenopirita u otros sulfoarseniuros, asociado con W y/o Sn, además de otros elementos, en *skarns*, pegmatitas y principalmente filones de cuarzo y *stockworks*, tanto en los mismos granitos como en las rocas metamórficas encajantes [17].

En los yacimientos de sulfuros asociados a yacimientos de oro, puede apreciarse una secuencia en la formación de los sulfoarseniuros y arsénico nativo [18]. La arsenopirita se corresponde con las etapas de formación más tempranas, seguida de la formación de arsénico nativo y de pirita arsénica. La secuencia paragenética continúa con la formación de realgar y oropimente. Los óxidos y sulfatos se formarían en los últimos estadios de la formación del yacimiento mineral [8].

En los minerales comunes formadores de roca, no es extraño encontrar diferentes concentraciones de arsénico, tanto en minerales primarios como en secundarios. Se halla en muchos silicatos como cuarzo, feldespato, plagioclasa, biotita, anfíboles, piroxenos, hiperstena y olivino, así como en la magnetita, ilmenita, pirrotina y apatita. Al respecto, la alteración de la biotita puede ser importante y justificar la correlación existente entre las concentraciones de Mg y As en algunas zonas [19].

La magnetita y la ilmenita muestran una relativamente alta concentración de arsénico. Es probable que esta presencia se relacione con el hecho de que pueda existir sustituciones entre el As y el Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} y Ti^{4+} por la similitud entre los radios iónicos [12].

En la Tabla 3.2 se recogen las concentraciones de arsénico en algunos de los minerales más frecuentes en la corteza, según distintos autores.

En el ambiente sedimentario, también encontramos arsénico asociado a óxidos e oxihidróxidos de hierro y manganeso y, en menor proporción, de aluminio. En estos casos, el arsénico puede localizarse tanto dentro de la estructura como estar adsorbido en forma de oxianión en la superficie mineral.

La adsorción de arseniatos a los óxidos de hierro es muy fuerte y puede ser apreciable incluso a concentraciones muy bajas de arsénico en la solución [20-22].

En el caso de los óxidos de manganeso y aluminio, la adsorción puede ser también importante si existen cantidades importantes [23; 24], aunque la adsorción de As por óxidos de Al y Mn y arcillas ha sido estudiada mucho menos [25]. El arsénico también puede ser sorbido en los bordes de arcillas [26]. El As(III) enlaza significativamente con la montmorillonita y caolinita [27]. Por su parte, el As(V) a altos valores de pH muestra la misma afinidad para las arcillas que para los óxidos hidratados de hierro, pero, en el caso de las arcillas, el declive puede darse en torno a pH 7 [4]. También puede haber adsorción sobre la superficie de la calcita, un mineral frecuente en muchos sedimentos. Sin embargo, en estos casos, las cargas son mucho más pequeñas que en el caso de los óxidos de hierro [8].

Existen dudas sobre si la disolución de los minerales carbonatados (calcita, dolomita, siderita), puede contribuir significativamente a la liberación de arsénico al agua [8]. La concentración de arsénico en la calcita está fijada entre 1 y 8 mg kg^{-1} , mientras que en la dolomita y siderita es inferior a 3 mg kg^{-1} . Las rocas carbonatadas normalmente tienen bajas concentraciones de arsénico, reflejando las bajas concentraciones de sus minerales constituyentes [7]. El arsénico puede ocupar las posiciones del carbono en la red de la calcita, a través de la sustitución de CO_3^{2-} por AsO_3^{3-} , y este mecanismo de incorporación de arsénico en la red de la calcita puede ser un límite efectivo para la movilización de arsénico en condiciones en las que la inmovilización debida a la sorción por oxihidróxidos de hierro y/o manganeso no es efectiva [28].

3.1.2 Rocas y sedimentos

En la Tabla 3.3 se muestra un resumen de los contenidos de arsénico en las rocas más importantes. Generalmente, las concentraciones de arsénico en las rocas ígneas son del mismo orden que las encontradas para la corteza y poco variables en las diferentes variedades de rocas. Tal como recoge la Tabla 3.3, los valores medios para las rocas ácidas y básicas refieren concentraciones por lo general por debajo de 5 mg kg^{-1} [29; 30]. Hay referencias de un valor medio de 1,5 mg kg^{-1} para todos los tipos de rocas ígneas [12; 31].

Respecto a las rocas básicas, los basaltos y diabasas contienen una media de 2,0 mg kg^{-1} , mientras que aportan una cantidad ligeramente inferior (1,5 mg kg^{-1}) en los gabros [32]. Sin embargo, también se informan valores medios de 1,0 mg kg^{-1} de arsénico en 48 muestras de basaltos de seis áreas de EEUU [33]. Podemos considerar que el valor medio para las rocas basálticas es de 1,5 mg kg^{-1} [12].

Para las rocas intermedias, se citan valores medios de $2,1 \text{ mg kg}^{-1}$ y de $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para las rocas graníticas, de modo que apenas existe diferencia entre los valores correspondientes a las rocas ácidas y básicas [12].

Tabla 3.3. Rangos típicos de las concentraciones de arsénico en rocas, sedimentos, suelos y otros depósitos superficiales (en [8]).

| Roca/ tipo de sedimento | Arsénico (mg kg^{-1}) |
|---|----------------------------------|
| Rocas ígneas | |
| ultrabásicas | 0,03-15,8 |
| básicas | 0,06-113 |
| intermedias | 0,09-13,4 |
| ácidas | 0,2-15 |
| Rocas metamórficas | |
| cuarcita | 2,2-7,6 |
| corneanas | 0,7-11 |
| filitas y pizarras | 0,5-143 |
| esquistos/gneis | < 0,1-18,5 |
| anfíbolita y greenstone | 0,4-45 |
| Rocas sedimentarias | |
| lutitas marinas/fangolitas | 3-15 (hasta 490) |
| lutitas (dorsal atlántica) | 48-361 |
| lutitas no-marinas | 3-12 |
| areniscas | 0,6-120 |
| calizas/dolomias | 0,1-20,1 |
| fosforitas | 0,4-188 |
| formaciones de Fe y sedimentos ricos en Fe | 1-2.900 |
| evaporitas (yeso/anhidrita) | 0,1-10 |
| carbones | 0,3-35.000 |
| Sedimentos no consolidados | |
| arenas aluviales (Bangladesh) | 1,0-6,2 |
| arcillas aluviales (Bangladesh) | 2,7-14,7 |
| sedimentos de lago | 0,5-44 |
| till glaciales | 1,9-170 |
| promedio mundial sedimentos en río | 5 |
| limos de ríos y lagos | < 1-72 |
| limos loésicos (Argentina) | 5,4-18 |
| sedimentos de margen continental | 2,3-8,2 |
| Suelos | |
| mezcla de suelos | 0,1-55 |
| turba y pantanos | 2-36 |
| turba | hasta 9 |
| suelos ácidos sulfatados | 1,5-45 |
| suelos cercanos a depósitos de sulfuros | 2-8.000 |
| Depósitos superficiales contaminados | |
| sedimentos de lago contaminados (minería) | 80-1.104 |
| sedimentos del tanque de relave (minería) | 396-2.000 |
| suelos contaminados por los relaves | 120-52.600 |
| sedimentos contaminados por la industrias | 0,38-1.260 |
| suelos debajo de fábricas de productos químicos | 1,3-4.770 |

Las riolitas y los vidrios silicatados [32] son ricos en arsénico, especialmente estos últimos. Generalmente, los vidrios volcánicos muestran valores medios cercanos a 6 mg kg^{-1} . En estudios realizados en La Pampa Argentina, se invoca la disolución directa de vidrio volcánico para justificar, al menos en parte, las elevadas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas [34]. Las concentraciones de arsénico halladas en las

aguas se relacionan con la alteración de silicatos primarios (biotita, vidrio volcánico) en loess y cenizas [35]. Existe una correlación positiva entre el As y Mo, U y V en las aguas subterráneas de un área de la Llanura Chaco-Pampeana (Argentina), siendo una posible fuente el vidrio volcánico [36].

A pesar de no tener concentraciones excepcionales de arsénico, las rocas volcánicas y sobre todo las cenizas suelen tener elevadas concentraciones de arsénico, circunstancia que se puede relacionar con la naturaleza reactiva del material volcánico reciente, las cenizas (especialmente las de tamaño fino) y su capacidad para generar aguas subterráneas de alto pH y ricas en sodio [37].

No parece inapropiado en esta sección que se haga mención sobre los procesos relacionados con el magmatismo. Los sulfuros volcánicos a veces contienen cantidades apreciables de arsénico [12]. En relación con la secuencia de la mineralización y distribución de arsénico en un área de Yukon (Canadá), se encontró que el arsénico se concentra en la arsenopirita durante el segundo estadio de la mineralización [38; 39]. En la tercera etapa, marcada por la formación de la siderita, la galena, la esfalerita y la freibergita, pequeñas cantidades de arsénico se concentran en la pirita y la freibergita. En general, los sulfuros, como se ha visto, contienen cantidades variables, pero bastante elevadas de arsénico.

Respecto a las rocas metamórficas, el contenido en arsénico está controlado por las concentraciones en las rocas matriz, aunque probablemente el arsénico se pierde en la transformación de la roca matriz en su derivado metamórfico [12]. La mayoría de las rocas metamórficas contienen cantidades no superiores a 5 mg kg^{-1} . Las rocas pelíticas son las que ofrecen valores más elevados, con una media de 18 mg kg^{-1} [8].

La concentración de arsénico en las rocas sedimentarias se sitúa en el rango de $5\text{-}10 \text{ mg kg}^{-1}$ [40]; son, por consiguiente, las rocas que albergan mayores concentraciones del metaloide, aunque los valores pueden ser muy variables [4]. Las mayores concentraciones ($20\text{-}200 \text{ mg kg}^{-1}$) se hallan en *shales* ricas en sulfuros y materia orgánica, rocas ferruginosas, rocas fosfatadas y algunos carbones [8].

Los limos y arcillas son las rocas que contienen mayores cantidades de arsénico, con valores medios en torno a 13 mg kg^{-1} [31; 37]. Los valores más altos reflejan la importancia de los sulfuros, óxidos, arcillas y materia orgánica en el control de la cantidad de arsénico presente en la roca. También el tamaño del grano parece controlar estos valores, siendo más alta la concentración en los sedimentos de grano fino [37].

Los materiales sedimentarios más ricos en arsénico son los carbones, donde se ha llegado a encontrar valores de hasta $3,5 \times 10^4 \text{ mg kg}^{-1}$ [4; 41], aunque la concentración media está comprendida en el rango $1\text{-}17 \text{ mg kg}^{-1}$ [4].

Las concentraciones en carbones y depósitos bituminosos son variables, pero a menudo altas, seguramente debido a su relación de sulfuros. Hay referencias de valores de 100 a 900 mg kg^{-1} en ciertos esquistos de Alemania [42] y valores medios de $2,5$ a 17 mg kg^{-1} [43] para los carbones [8]. El promedio mundial se estableció en un valor de 10 mg kg^{-1} de arsénico [44; 45].

Los carbones de distintas cuencas geológicas tienen cantidades de arsénico comprendidas entre $0,5$ y 80 mg kg^{-1} , estableciéndose la media mundial en 10 mg kg^{-1} [44; 45]. En la República Checa se han encontrado concentraciones superiores a 3.245 mg kg^{-1} en lignitos, mientras que pueden identificarse concentraciones de hasta 8.300 mg kg^{-1} en un yacimiento de carbón bituminoso asociado a un área mineralizada de oro, en la provincia de Guinzhou, SW de China [46; 47].

Algunas de las mayores concentraciones de arsénico han sido encontradas en rocas ricas ferruginosas o *ironstones* y fosforitas, con contenidos de arsénico de varias

centenas de mg kg^{-1} [8].

Las arenas y areniscas tienden a tener las concentraciones más bajas, reflejando el bajo contenido de los minerales dominantes, cuarzo y feldespatos. La concentración media de arsénico en estas rocas es de 4 mg kg^{-1} , aunque hay referencias de un valor medio bastante inferior, de 1 mg kg^{-1} [31]. Las arenas aluviales, los *tills* glaciares y los sedimentos lacustres contienen entre 1 y 15 mg kg^{-1} de arsénico [4].

Por lo general, las rocas carbonatadas muestran contenidos bajos de arsénico, con valores medios inferiores a 5 mg kg^{-1} [12], si bien ya se ha comentado que pueden darse sustituciones en la red de la calcita entre los grupos CO_3^{2-} y AsO_3^{3-} [28].

En sedimentos sueltos, las concentraciones de arsénico son similares a las encontradas para sus equivalentes consolidados. Por lo general, las elevadas cantidades de arsénico reflejan importantes proporciones de pirita y óxidos de hierro o bien pueden relacionarse con áreas mineralizadas y yacimientos tipo placer cuando existe abundancia de minerales sulfurosos. Usualmente, existe una correlación positiva significativa entre las concentraciones de hierro y el arsénico en los sedimentos.

La cantidad de arsénico en los suelos no contaminados dependerá en gran medida de su concentración en la roca madre y de las condiciones redox en el suelo [4; 48]. Los valores son generalmente del orden de $5\text{-}15 \text{ mg kg}^{-1}$, aunque en suelos de áreas pantanosas y turberas las concentraciones de arsénico son mayores, con un valor promedio de 13 mg kg^{-1} [8].

El arsénico geogénico derivado de procesos geoquímicos naturales debe encontrar su origen en los materiales terrestres, que constituyen la fuente de la que puede liberarse y movilizarse el arsénico bajo determinadas condiciones. No es necesario que estos materiales contengan elevadas concentraciones del metaloide para dar concentraciones muy elevadas a las aguas subterráneas. Un sedimento con una concentración de As de 1 mg kg^{-1} puede dar concentraciones en el agua subterránea de $6.000 \mu\text{g L}^{-1}$ o más [7].

3.1.3 Agua

En muchas aguas naturales es probable que el arsénico derive de la disolución de fases minerales [4].

En el agua, el arsénico se encuentra como especie disuelta en forma de oxianiones, en dos estados de oxidación: arsénico trivalente As(III) y arsénico pentavalente As(V). El primero predominará en los ambientes reductores, mientras que el arsénico pentavalente será la especie más importante en ambientes oxidantes [49]. Menos frecuentes son las especies arsénico(0), arsénico(-I) y arsénico(-II).

El potencial redox y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación de As inorgánico [4]. En condiciones oxidantes, el arsénico pentavalente aparece generalmente como H_2AsO_4^- ($\text{pH} < 6.9$) o HAsO_4^{2-} ($\text{pH} > 6.9$). En ambiente reductor, el arsénico trivalente se encuentra como H_3AsO_3^0 ($\text{pH} < 9.2$) y H_2AsO_3^- ($\text{pH} > 9.2$). El arsénico nativo es estable en condiciones fuertemente reductoras [4].

Bajo condiciones anóxicas, la actividad microbiana en los suelos y sedimentos puede producir formas metiladas que se incorporarán a la atmósfera para volver a reincorporarse más tarde como formas inorgánicas. Estas especies orgánicas, como monometilarsenio, dimetilarsenio, dimetilarsina, etc., carecen generalmente de importancia en el medio acuoso.

La concentración de arsénico en las aguas naturales está controlada principalmente

por los procesos de interacción agua-roca, especialmente los fenómenos de adsorción/desorción que dependen en gran medida del ambiente redox y del pH.

En general, en las aguas superficiales domina la forma pentavalente del arsénico arsénico(V), al estar más oxigenadas que las aguas subterráneas.

En el agua de mar los valores medios se sitúan normalmente en torno a $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ [8].

En las aguas fluviales los contenidos de arsénico son relativamente bajos, inferiores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ aunque pueden variar en función de varios factores como el clima, el tipo de materiales que conforman la cuenca, la recarga, etc. En las aguas de lagos estos valores son todavía más bajos, pudiendo ser mayores en el caso de que exista influencia de procesos geotermales o de actividades mineras [8].

La concentración de arsénico en las aguas subterráneas está fundamentalmente controlada por las interacciones agua-roca en el seno del acuífero. En condiciones naturales los valores varían mucho de un entorno a otro, desde $< 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ a $5.000 \mu\text{g L}^{-1}$ [8]. En los acuíferos, la alta relación sólido/solución hace que la contaminación del agua subterránea sea sensible a un imperceptible cambio en la especiación de arsénico. Un pequeño cambio en la repartición de arsénico entre el sedimento y el agua es suficiente para crear un problema significativo en el agua subterránea [7].

Las cantidades mayores pueden hallarse tanto en ambiente oxidante y altos pH como en condiciones reductoras y áreas afectadas por actividades geotermales o mineras [8].

Parece no existir un número suficiente de datos sobre el contenido de arsénico en las aguas de salmueras y aguas asociadas a yacimientos petrolíferos, si bien las cantidades son bastante elevadas [50].

En las aguas calientes ligadas a procesos geotermales, también se encuentran elevadas cantidades de arsénico. En estos casos, parece existir una buena correlación entre la salinidad y el contenido en arsénico [51].

3.1.4 Arsénico geogénico: procesos y ambientes

La presencia de arsénico natural en las aguas subterráneas y su concentración varían considerablemente de unas zonas a otras, dependiendo en general de las características litológicas de las rocas en contacto con el agua y de las condiciones redox de las aguas subterráneas [52; 53]. Tanto un factor como otro son sin duda de gran importancia, de modo que no se puede establecer una relación directa entre el contenido de arsénico en la roca y la concentración en el agua, sin tener en cuenta las condiciones redox del ambiente y otros factores que controlan la movilización de arsénico, como las condiciones hidrogeológicas propias del acuífero, la velocidad de flujo, etc.

Se puede afirmar que los factores que en definitiva controlan la concentración de arsénico en las aguas subterráneas son la fuente original (atmósfera, rocas, minerales y/o agua), los procesos de interacción agua-roca (incluyendo ambiente redox y pH), y las condiciones del flujo subterráneo.

Aunque el primer factor debe considerarse necesario si queremos iniciar el ciclo del arsénico, muchas veces no es el más importante. Queda demostrado que las concentraciones de arsénico en los materiales de la corteza terrestre no son generalmente altas y que las elevadas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas no siempre están asociadas a materiales con altos contenidos en el metaloide [4; 8].

Además hay que tener en cuenta que existe un equilibrio entre la fase sólida y líquida en el sistema acuífero, de manera que una vez alcanzado deja de haber transferencia de arsénico al agua. Si se modifican las condiciones de explotación del acuífero, pueden reiniciarse los procesos de movilización de arsénico al agua que vienen provocados por la búsqueda de un nuevo equilibrio [8].

Las fuentes de arsénico son de tipo primario y secundario. Por una parte, responden a su carácter calcófilo, ya que se encuentra en la red cristalina de muchos sulfuros de la que es liberado cuando se produce la oxidación del mineral. En Wisconsin (EEUU), las altas concentraciones de Fe, Cd, Zn, Mn, Cu y SO_4 han hecho pensar que el arsénico y estos elementos fueron liberados por la oxidación de minerales sulfurosos (pirita y marcasita) en un horizonte cementado, y los bajos pHs serían coherentes con la oxidación de sulfuros de Fe. Esta oxidación habría estado favorecida por la extracción de aguas subterráneas, y las altas concentraciones de As podrían relacionarse con el hecho de que el nivel piezométrico haya alcanzado el horizonte sulfuroso [54].

La principal fuente secundaria de arsénico son los óxidos de hierro, manganeso y aluminio que pueden tener adsorbidos en su superficie importantes cantidades de arsénico. La formación de óxidos de hierro puede relacionarse con la alteración de minerales primarios [19]. Las superficies sólidas de estos minerales, muy sensibles a cambios redox, pueden jugar un importante papel en las relaciones redox. La birnesita [Mn(IV)O_2] asiste la oxidación del As(III) al As(V), mientras se produce paralelamente la reducción de Mn(IV) a Mn(II) [55; 56]. Los minerales de la arcilla también pueden ser capaces de oxidar As(III) [11].

El óxido hidratado de hierro (HFeO) es una forma de grano fino y gran superficie específica de los óxidos de Fe, que se forma a menudo en ambientes ricos en Fe como respuesta a cambios rápidos en el ambiente redox o en el pH [4].

Los óxidos de Mn también adsorben cantidades significativas de As, aunque en mucho menor grado que los óxidos de Fe, por otra parte más abundantes. Además, juegan un papel en la oxidación de As(III) a As(V) [4].

La relevancia de estos procesos estriba en que las reacciones de adsorción/desorción son muchas veces las que controlan las concentraciones de arsénico en las aguas. Ambos procesos pueden estar asociados, de manera que la oxidación de los sulfuros y la liberación de arsénico pueden preceder la formación de óxidos que en su superficie adsorban las especies arsenicales correspondientes a las condiciones redox y valor de pH.

Los óxidos hidratados de hierro están frecuentemente involucrados en el ciclo As(III)-As(V) [4]. A valores de pH en torno a 8 y superiores, tienen lugar significativas desorciones [57], y este proceso ha sido sugerido como importante en la génesis de aguas ricas en arsénico [58; 59]. El As también puede ser cedido en condiciones reductoras. La movilidad del arsénico puede estar limitada en ambientes anaerobios por su coprecipitación como sulfuro y más generalmente por arcillas [4]. Un ejemplo de ello puede ser la pirita, que puede formarse a bajas temperaturas en ambientes sedimentarios y bajo condiciones reductoras, en sedimentos ricos en materia orgánica, pizarras negras, carbón, depósitos de turba, y fosforitas [60-62]. Esta pirita autigénica puede albergar una importante cantidad de arsénico. En condiciones oxidantes, la pirita no es una fase mineral estable, y se oxida para formar óxidos de hierro y liberar grandes cantidades de sulfato y de otros elementos traza constituyentes como el arsénico. Es así como encontramos altas concentraciones de arsénico en muchos óxidos e hidróxidos minerales, bien formando parte de su estructura mineral o bien como especies sorbidas [8].

El proceso se debe a que las superficies de óxidos e hidróxidos de hierro, manganeso y aluminio están cargadas positivamente y, por tanto, pueden adsorber los oxianiones del As trivalente y pentavalente. Estas reacciones de adsorción y desorción regulan muchas veces las concentraciones de arsénico en las aguas naturales y especialmente en el agua subterránea. La adsorción es una relación compleja entre las propiedades de la superficie del sólido, el pH, la concentración de As y los iones competidores, así como la especiación de arsénico [11].

El comportamiento preciso del As en ambientes sedimentarios no se comprende totalmente, pero es probable que los cambios que se producen durante la diagénesis tengan una gran importancia. Un cambio en la superficie de los óxidos de hierro durante la diagénesis temprana puede ser un importante factor en la desorción de As [35]. Durante la diagénesis, el As adsorbido en la superficie de los minerales puede ser sensible a los cambios en las propiedades superficiales (carga y área superficial) de los minerales sobre los que está adsorbido [4]. Una pequeña transferencia de masa del sólido a la solución puede conducir a un gran cambio en la concentración de As e inducir altas concentraciones del metaloide en las aguas [4].

La adsorción del arsénico puede estar condicionada por la presencia de iones competitivos. Por ejemplo, altas concentraciones de fosfato, bicarbonato, silicato y materia orgánica pueden ayudar a desorber As [8]. Las adsorciones de As(V) y de P en los óxidos hidratados de hierro son bastante similares, aunque hay usualmente una ligera preferencia por el fósforo. No sorprende que el As(V) esté mucho más afectado por la competición con el fosfato que el As(III) [63].

La adsorción de arseniatos por los hidróxidos de hierro puede ser apreciable incluso a bajas concentraciones de arsénico en solución, mientras que en hidróxidos de aluminio y manganeso la adsorción puede ser importante si estos óxidos se encuentran en cantidades importantes [20]. El arsénico puede ser también adsorbido en los bordes de las arcillas y en la superficie de la calcita [26]; sin embargo, estos enlaces son mucho más débiles que los que se producen en los óxidos de hierro.

Evidentemente, las condiciones redox controlan los procesos de adsorción-desorción, por su influencia sobre la especiación y, por tanto, tienen una influencia decisiva sobre la movilidad del arsénico.

En general, el As(V) es más fuertemente adsorbido y el proceso de adsorción afecta principalmente a sus oxianiones H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} . El As(III), sin embargo, está mucho menos afectado por los procesos de adsorción, pues se presenta con estado de oxidación neutro en la mayoría de los casos. En los procesos de adsorción, tienen gran importancia los estados de oxidación arseniato *vs.* arsenito, y el pH. Las especies orgánicas tienden a ser menos fuertemente adsorbidas por los minerales que las formas inorgánicas [4].

Las especies oxidadas y reducidas de arsénico se comportan de forma muy distinta en los óxidos hidratados de hierro. Esto, junto con la influencia del pH, al menos en parte, da cuenta del distinto comportamiento con óxidos y arcillas y, por tanto, de su comportamiento en las aguas naturales [4].

El As(V) es muy fuertemente adsorbido por los óxidos hidratados de hierro, especialmente a bajo pH y bajas concentraciones, pero es desorbido cuando el pH se incrementa debido al aumento de las fuerzas electroestáticas de repulsión. La isoterma de adsorción para el arseniato es, por tanto, claramente no lineal, y puede ser aproximadamente representada por la isoterma pH-dependiente de Freundlich. Según esto, la pendiente de la adsorción decrece marcadamente con el incremento de la concentración de arsénico [4].

Por el contrario, en el rango de pH 4-9, el As(III) está principalmente presente como especie neutra $\text{As}(\text{OH})_3$, y sus interacciones electrostáticas no llegan a ser importantes. Por tanto, el arsenito es adsorbido en un amplio rango de pH y, ya que las especies no están cargadas, la adsorción del arsenito tiende a seguir la isoterma de Langmuir [4].

El hecho de que la adsorción del As(V) sea muy débil a altos valores de pH tiene importantes consecuencias medioambientales; aunque el valor preciso de pH en el que se produce la desorción y liberación de arsénico depende de varios factores, como la concentración total de arsénico o la presencia de otros aniones competidores, se sitúa en la región de pH 8-9. En estas condiciones, el arsenito puede, sin embargo, estar más fuertemente retenido [4].

El factor tiempo es también importante ya que, en general, la cinética de las reacciones redox es muy lenta para las especies de arsénico, que responden muy lentamente a los cambios en el potencial redox [64], de forma que no es extraño encontrar ambos estados de oxidación [As(V) y As(III)] en la naturaleza. Por ello, muchas veces los datos que se obtienen en campo no se corresponden con los datos teóricos de las especies en equilibrio en las condiciones de estudio, y la tasa de oxidación de As(III) en aguas subterráneas es difícil de cuantificar en campo [4].

Luego de producida la adsorción, cualquier cambio en la superficie de los óxidos o en la química de la solución puede conducir a la liberación de As adsorbido y al aumento de su concentración en el agua subterránea [4]. La extremadamente alta relación sólido/solución en suelos y acuíferos hace a estos sistemas muy sensibles a estos cambios, y los cambios redox son particularmente importantes [65; 66].

En este proceso juegan un importante papel las condiciones redox. En un ambiente reductor, la disolución de óxidos de hierro presentes en sedimentos y suelos puede conducir a la liberación de arsénico adsorbido y co-precipitado [4]. La reducción y cesión del arsénico puede preceder cualquier disolución de óxidos de hierro [67]. Estos procesos son probablemente los responsables de las altas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas de la Cuenca de Bengala [68-70] y otros acuíferos aluviales de ambiente reductor [71]. Con relación a este aspecto, es muy importante tener en cuenta la importancia de la presencia de materia orgánica en el ambiente. La materia orgánica utiliza inicialmente el oxígeno disuelto en el agua y, posteriormente, cuando el oxígeno se agota, su oxidación continúa utilizando el oxígeno de otros agentes oxidantes.

La oxidación total de los componentes orgánicos por reducción de los oxihidróxidos de hierro presentes en la fase sólida del acuífero dará como resultado la formación de CO_2 y el consiguiente incremento del carbono orgánico disuelto y de la concentración de ión bicarbonato, unido a un descenso del pH. Bajo estas circunstancias, el arsénico contenido en los oxihidróxidos de hierro será liberado al ambiente y movilizado. En la Cuenca de Bengala, la fuente de carbono orgánico, responsable de las condiciones reductoras, ha sido atribuida a la presencia de carbono disperso en el sedimento [7], turba [72] o carbono soluble llevado por una contaminación superficial y agua de riego [73].

Uno de los problemas que plantea la teoría de la disolución en un ambiente reductor es cuál es el origen del reductor que reacciona con el óxido hidratado de hierro. En estos ambientes, la materia orgánica es el reductor más plausible, pero en ambientes oxidados, donde la materia orgánica es escasa o refractaria, se cree que ésta puede ser aportada por el agua subterránea o por difusión [19].

3.2 CONCLUSIONES FINALES

La extendida presencia natural del arsénico en el ambiente, tanto en la atmósfera, litosfera, hidrosfera, como en la biosfera se relaciona fundamentalmente con su origen mineral y procesos de meteorización o actividades volcánicas o geotermales. Las mayores concentraciones se encuentran en áreas mineralizadas asociadas a metales de transición como Ag, Au, Cd, Mo, P, Pb, Sb y W.

Aparece en la naturaleza como As nativo, como arseniato, sulfuro, óxido, sulfato, sulfosal, arseniuro y arsenito, pero los arseniatos son los más frecuentes. Puede encontrarse en más de 200 especies minerales, de las cuales al arsenopirita es la más frecuente. El valor medio presente en la corteza terrestre y en los minerales es $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$.

En aguas naturales el arsénico puede derivar de la disolución de fases minerales. El As(III) predominará en los ambientes reductores, mientras que el As(V) será la especie más importante en ambientes oxidantes; las respectivas concentraciones estarán reguladas por el potencial redox y el pH, así como por los procesos de interacción agua-roca, especialmente los fenómenos de adsorción /desorción (principalmente sobre óxidos de hierro), muy controlados por iones competitivos. Bajo condiciones anóxicas, la actividad microbiana en los suelos y sedimentos puede producir formas metiladas que se incorporan a la atmósfera para volver a reincorporarse más tarde como formas inorgánicas. Las especies orgánicas son poco frecuentes en el medio acuoso.

En el agua de mar los valores medios de As están en alrededor de $1,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, en aguas fluviales y lagos son inferiores a $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ y en aguas subterráneas son muy variables, dependiendo del entorno, oscilando entre menos de $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ y $5.000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ [8].

REFERENCIAS

1. Nriagu, J.O., Pacyna, J.M.: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature* 333 (1988), págs.134-139.
2. Mason, B.: *Principles of geochemistry*. 3ª. ed., John Wiley and Sons, Nueva York, NY, EE. UU., 1966.
3. Faure, G.: *Principles and applications of geochemistry*. 2ª. ed., The Ohio State Un. Prentice Hall, Englewood Cliffs, Nueva Jersey, EE. UU., 1998.
4. Plant, J.A., Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L., Fordyce, F.M., Klinck, B.A.: Arsenic and selenium. En: Lollar, B.S., Holland, H.D., Turekian, K.K. (eds): *Treatise on geochemistry*. Elsevier Ltd., San Diego, CA, EE. UU., 2004, págs.17-66.
5. Tanaka, T.: Distribution of arsenic in the natural environment with an emphasis on rocks and soils. *Appl. Organomet. Chem.* 2 (1988), págs.283-295.
6. Cullen, W.R., Reimer, K.J.: Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89 (1989), págs.713-764.
7. BGS, DPHE: Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. En: D.G. Kinniburgh y P.L. Smedley (eds): *British Geological Survey Technical Report, WC/00/19*. 4 Volumes. British Geological Survey, Keyworth, Reino Unido, 2001.
8. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17 (2002), págs.517-568.
9. Webster, J.G., Nordstrom, D.K.: Geothermal arsenic. En: A.H. Welch y K.G. Stollenwerk (eds): *Arsenic in ground water: Geochemistry and occurrence*. Kluwer, Boston, MA, EE. UU. 2003, págs.101-125.
10. Bhumbra, D.K., Keefer, R.F.: Arsenic mobilization and bioavailability in soils. En: J.O. Nriagu (ed): *Arsenic in the environment, Part I: Cycling and characterization*. John Wiley & Sons, Nueva York, NY, EE. UU., 1994, págs.51-82.
11. Stollenwerk, K.G.: Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: A

- review of adsorption. En: A.H. Welch y K.G. Stollenwerk (eds): *Arsenic in ground water: Geochemistry and occurrence*. Kluwer, Boston, MA, EE. UU., 2003, págs.67-100.
12. Baur, W.H., Onishi, B.M.H.: Arsenic. En: K.H. Wedepohl (ed): *Handbook of geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Alemania, 1969, págs.33-A-133-0-5.
 13. Nordstrom, D.K.: An overview of arsenic mass poisoning in Bangladesh and West Bengal, India. En: C. Young (ed): *Minor elements 2000: Processing and environmental aspects of As, Sb, Se, Te, and Bi*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, CO, 2000.
 14. Leonard, A.: Arsenic. En: E. Merian (ed): *Metals and their compounds in the environment*. Weinheim, VCH, 1991, págs.751-774.
 15. Wells, Y.D., Stoiser, L.R., Elliot, J.E.: Geology and geochemistry of the Cortez gold deposit, Nevada. *Econ. Geol.* 64 (1969), págs.526-537.
 16. Rose, A.W., Hawkes, H.E., Webb, Y.S.: *Geochemistry in mineral exploration*. Rose, A.W., Hawkes, H.E., Weebb, Y.S.: *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press, Londres, Reino Unido, 1979.
 17. García Sánchez, A., Saavedra, J., Pellitero, E.: Distribución de As en granitoides del centro-oeste de España y sus relaciones metalogénicas (Sn, W). *Cuad.Lab.Xeol. Laxe* 9 (1985), págs.191-202.
 18. Arehart, G.B., Chryssoulis, S.L., Kesler, S.E.: Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits-implications for depositional processes. *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol.* 88 (1993), págs.171-185.
 19. Appelo, C.A.J., Postma, D.: *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd ed., AA Balkema, Róterdam, Holanda, 2006.
 20. Goldberg, S.: Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50 (1986), págs.1154-1157.
 21. Manning, B.A., Goldberg, S.: Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60 (1996), págs.121-131.
 22. Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H.: A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution, CD. Model. *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996), págs.488-508.
 23. Peterson, M.L., Carpenter, R.: Biogeochemical processes affecting total arsenic and arsenic species distributions in an intermittently anoxic fjord. *Mar. Chem.* 12 (1983), págs.295-321.
 24. Brannon, J.M., Patrick, W.H.: Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987), págs.450-459.
 25. Inskepp, W.P., McDermott, T., Fendorf, S.: Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and microbiological processes. En: W. Frankenberger (ed): *Environmental chemistry of arsenic*. Dekker, Nueva York, EE. UU., 2002, Cap. 8, págs.183-215.
 26. Goldberg, S., Glaubig, R.A.: Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soilarsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52 (1988), págs.1297-1300.
 27. Manning, B.A., Goldberg, S.: Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), págs.2005-2011.
 28. Di Benedetto, F., Costagliola, P., Benvenuti, M., Lattanzi, P., Romanelli, M., Tanelli, G.: Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from electron spin echo spectroscopy. *Earth Planet. Sci. Lett.* 246 (2006), págs.458-465.
 29. Goldschmidt, V.M.: The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc.* 1937 (1937), págs.655-672.
 30. Jacks, G., Bhattacharya, P.: Arsenic contamination in the environment due to the use of CCA-wood preservatives. En: *Arsenic in wood preservatives, Part I*, Kemi Report 3/98, 1998, págs.7-75.
 31. Ure, A., Berrow, M.: Chapter 3. The elemental constituents of soils. En: Bowen, H.J.M. (ed): *Environmental chemistry*. Royal Society of Chemistry, Londres, Reino Unido, 1982, págs.94-203.
 32. Onishi, H., Sandell, E.B.: Geochemistry of arsenic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 7 (1955), págs.133.
 33. Bartel, A.J., Fennelly, E.J., Huffman, C., Rader, L.F.: Some new data on the arsenic content of basalt. *US Geol. Surv., Profess. Papers* 475 -B, 20, 1963.
 34. Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Peral, M.A.G., Ferpozzi, L.H., Baleani, O.A.: Groundwater contamination with arsenic and other trace-elements in an area of the Pampa, province of Cordoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.* 14 (1989), págs.316.
 35. Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J., Tullio, J.O.: Hydrogeochemistry

- of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* 17 (2002), págs.259-284.
36. Bundschuh, J., Farias, B., Martin, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortes, J., Bonorino, G. and Albouy, R.: Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem.* 19 (2004), págs.231-243.
37. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G.: Source and behaviour of arsenic in natural waters. *U.N. Synthesis Report on Arsenic in Drinking Waters*. World Health Organization, Ginebra, Suiza, 2001, págs.1-61.
38. Boyle, R.W.: Geology, geochemistry, and origin of the lead-zinc-silver deposits of the Keno Hill-Galena Hill area, Yukon territory. *Geol Surv. Canada Bull.* 111, 1965.
39. Boyle, R.W.: The geochemistry of arsenic, Keno Hill-Galena Hill area. Yukon Canada. D.N. Wadia Commem. Vol., *Mining, Geol. Met. Inst. India* 757, 1965.
40. Webster, J.G.: Arsenic. En: C.P. Marshall y R.W. Fairbridge (eds): *Encyclopaedia of geochemistry*. Chapman Hall, Londres, Reino Unido, 1999, págs.21-22.
41. Belkin, H.E., Zheng, B., Finkelman, R.B.: Human health effects of domestic combustion of coal in rural China: a causal factor for arsenic and fluorine poisoning. Extended Abstract *2nd World Chinese Conf. Geological Sciences*, August 2000, Stanford University, Stanford, CA, 2000, págs.522-524.
42. Riedel, F.N., Eikmann, T.: Natural occurrence of arsenic and its compounds in soils and rocks. *Wissensch. Umwelt* 3:4 (1986), págs.108-117.
43. Palmer, C.A., Klizas, S.A.: The chemical analysis of Argonne premium coal samples. *US Geol. Surv. Bull.* 21-44, US Geological Survey, Reston, VA, 1997.
44. Clarke, L.B., Sloss, L.L.: Trace elements - emissions from coal combustion and gasification. *IEA Coal Research*, IEACR 49, Londres, Reino Unido, 1992, pág.111.
45. Yudovich, Y.E., Ketris, M.P.: Arsenic in coal: a review. *Int J.Coal Geol.* 61 (2005), págs.141-196.
46. Zheng, B., Ding, Z., Huang, R., Zhu, J., Yu, X., Wang, A., Zhou, D., Mao, D., Su, H.: Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China. *Int. J. Coal Geol.* 40 (1999), págs.119-132.
47. Finkelman, R.B.: Potential health impacts of burning coal beds and waste banks. *Int. J. Coal Geol.* 59 (2004), págs.19-24.
48. Yan-Chu, H.: Arsenic distribution in soils. En: J.O. Nriagu (ed): *Arsenic in the environment*. John Wiley & Sons, Nueva York, NY, EE. UU., 1994, págs.17-49.
49. Pokrovski, G., Gout, R., Schott, J.: Thermodynamic properties and stoichiometry of As(III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60:5 (1996), págs.737-749.
50. White, D.E., Hem, J.D., Waring, G.A.: Chemical composition of sub-surface waters. En: M. Fleischer (ed): *Data of geochemistry*. 6^a. ed., US Geol. Surv. Prof. Pap. 440-F, 1963.
51. Welch, A.H., Lico, M.S., Hughes, J.L.: Arsenic in ground-water of the Western United States. *Ground Water* 26 (1988), págs.333-347.
52. Bhattacharya, P., Welch, A.H.: Arsenic in groundwater of sedimentary aquifers. En: V. Subramanian (ed): *Proceedings of Brain Storming Session on "The Arsenic Problem"*. UNESCO-ENVIS Publication, Jawaharlal Nehru University, Nueva Delhi, India, 2000, págs.29-41.
53. Bhattacharya, P., Jacks, G., Ahmed, K.M.: Arsenic in groundwater of the Bengal Delta Plain aquifers in Bangladesh. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 69 (2002), págs.538-545.
54. Schreiber, M.E., Simo, J.A., Freiberg, P.G.: Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. *Hydrogeol. J.* 8 (2000), págs.161-176.
55. Oscarson, D.W., Huang, P.M., Liaw, W.K., Hammer, U.T.: Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47 (1983), págs.644-648.
56. Scott, M.J., Morgan, J.J.: Reactions at oxide surfaces. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), págs.1898-1905.
57. Lumsdon, D.G., Meeussen, J.C.L., Paterson, E., Garden, L.M., Anderson, P.: Use of solid phase characterisation and chemical modelling for assessing the behaviour of arsenic in contaminated soils. *Appl. Geochem.* 16 (2001), págs.571-581.
58. Smedley, P.L.: Arsenic in groundwater - south and east Asia. En: A.H. Welch and K.G. Stollenwerk (eds): *Arsenic in ground water: Geochemistry and occurrence*. Boston, EE. UU., Kluwer, 2003, págs.179-209.

59. Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R., Wanty, R.B.: Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *Ground Water* 38 (2000), págs.589-604.
60. Minkkinen, P., Yliruokanen, I.: The arsenic distribution in Finnish peat bogs. *Kemia-Kemi*, Finland 7-8, 1978, págs.331-335.
61. Finkelman, R.B.: *Modes of occurrence of trace elements in coal*. PhD Dissertation, University of Maryland, Baltimore, MD, EE. UU., 1980.
62. Nordstrom, D.K.: Arsenic, antimony, selenium, tellurium and bismuth. En: C. Young (ed): *Minor elements 2000*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, CO, 2000, págs.21-30.
63. Jain, A., Loeppert, R.H.: Effect of competing anions of the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *J. Environ. Qual.* 29 (2000), págs.1422-1430.
64. Manning, B.A., Suarez, D.L.: Modeling arsenic(III) adsorption and heterogeneous oxidation kinetics in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64 (2000), págs.128-137.
65. Meng, X.G., Korfiatis, G.P., Jing, C.Y., Christodoulatos, C.: Redox transformations of arsenic and iron in water treatment sludge during aging and TCLP extraction. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), págs.3476-3481.
66. Zobrist, J., Dowdle, P.R., Davis, J.A., Oremland, R.S.: Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), págs.4747-4753.
67. Masscheleyn, P.H., DeLaune, R.D., Patrick, W.H.: Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991), págs.1414-1419.
68. Bhattacharya, P., Chatterjee, D., Jacks, G.: Occurrence of As-contaminated groundwater in alluvial aquifers from the Delta Plains, eastern India: option for safe drinking water supply. *Int. J. Water Res. Dev.* 13 (1997), págs.79-92.
69. Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L., Davies, J., Milne, C., Gaus, I., Trafford, J.M., Burden, S., Huq, S.M.I., Ahmad, N., Ahmed, K.M.: The scale and causes of the ground water arsenic problem in Bangladesh. En: A.H. Welch and K.G. Stollenwerk (eds): *Arsenic in groundwater: Occurrence and geochemistry*. Kluwer, Boston, MA, EE. UU., 2003, págs.211-257.
70. Nickson, R., McArthur, J. M., Ravenscroft, P.: Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Appl. Geochem.* 15 (2000), págs.403-413.
71. Korte, N.E., Fernando, Q.: A review of arsenic(III) in groundwater. *Crit. Rev. Environ. Control* 21 (1991), pág.139.
72. McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Safullah, S.: Arsenic in groundwater: testing pollution mechanism for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resour. Res.* 37 (2001), págs.109-117.
73. Harvey, C.F., Swartz, C.H., Badruzzaman, A.B.M., Keon-Blute, N., Yu, W., Ali, M.A., Jay, J., Bechie, R., Niedan, V., Brabander, D., Oates, P.M., Ashfaq, K.N., Islam, S., Hemond, H.F., Ahmed, M.F.: Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. *Science* 298 (2002), págs.1602-1606.

Capítulo 4

Ambientes afectados por el arsénico

HUGO B. NICOLLI*, MARÍA DEL C. BLANCO*, JUAN D. PAOLONI Y
CARMEN E. FIORENTINO

4.1 AGUAS SUPERFICIALES Y SUS SEDIMENTOS

4.1.1 Introducción

La geología, la geomorfología y las relaciones suelo-paisaje permiten definir geoambientes en los que se distinguen grandes unidades hidrológicas organizadas en redes de aguas superficiales y reservorios de agua subterránea, las cuales se hallan interrelacionadas en sus respectivas cuencas, condicionando, por consiguiente, el funcionamiento hidrológico regional [1-5]. La circulación de las aguas superficiales a través de diferentes formaciones geológicas transmite su impronta a la composición hidroquímica [6] y la dispersión del ión As a través de los escurrimientos es un aspecto significativo en la expansión de su toxicidad ($<10 \mu\text{g L}^{-1}$, valor guía de la OMS [7] y del Código Alimentario Argentino [8]). El objetivo de este capítulo es analizar la calidad de las aguas superficiales en relación con sus sedimentos en todos los territorios iberoamericanos, poniendo énfasis en las concentraciones y grados de afectación por arsénico en la sección meridional de la Llanura Chaco-Pampeana de la Argentina.

4.1.2 Sistemas hídricos superficiales de la Argentina y su relación con la toxicidad por arsénico, con énfasis en la sección meridional de la Llanura Chaco-Pampeana

4.1.2.1 Puna y norte de la Llanura Chaco-Pampeana

En el Altiplano y en la Puna, las aguas superficiales con elevadas concentraciones de As (p.e. $50 \mu\text{g L}^{-1}$, Laguna Pozuelos, Jujuy) desaguan generalmente en grandes cuencas endorreicas y, frecuentemente, están afectadas por manifestaciones geotermales (p.e. en el río San Antonio de los Cobres); este contexto se extiende a la mayor parte del NO argentino [6]. Asimismo, se identificaron valores anómalos de As ($>100 \mu\text{g L}^{-1}$) en algunos sectores septentrionales de la cuenca del río Salí en la llanura tucumana [9]. El origen del As en las zonas cordilleranas ha sido adjudicado al vulcanismo e hidrotermalismo [10]. La Llanura Chaco-Pampeana integra una unidad mucho más extensa, a escala continental, afectada por procesos de erosión y sedimentación [11] vinculados a cambios paleoclimáticos del Cuaternario y particularmente del Holoceno, los que han ejercido influencia en el modelado de las cuencas y en los regímenes hídricos [12; 13]. Las aguas superficiales de la Llanura Chaco-Pampeana norte (p.e. los ríos Juramento y Bermejo) presentan, a distancias crecientes de las áreas de vulcanismo

* ex aequo

y termalismo, decrecimientos de los contenidos de As en el sentido del flujo. En las secciones orientales de esta región, el principal aporte provendría del escudo brasileño, y las aguas tienen concentraciones de $As < 50 \mu\text{g L}^{-1}$, cuyos valores más bajos corresponden al río Paraná [6].

4.1.2.1.1 *Sur de la Llanura Chaco-Pampeana*

Los sistemas hidrológicos superficiales del sur de la región Chaco-Pampeana de la Argentina se caracterizan por períodos de excesos hídricos, seguidos por períodos de déficit de humedad y pronunciadas sequías, cuya distribución responde a características climáticas, particularmente a los valores promedio de precipitación y a su variabilidad espacio-temporal, con marcada estacionalidad de las precipitaciones que afectan las concentraciones de As en las aguas superficiales [14]. La topografía del Sistema de Ventania, al sudoeste de la provincia de Buenos Aires, ejerce una notable influencia sobre la precipitación y la temperatura en la periserranía determinando un clima subhúmedo con pequeño o nulo déficit hídrico (Sierra de la Ventana: 867 mm; 13,4 °C) en transición al semiárido templado (Bahía Blanca: 615 mm; 15,5 °C) en las posiciones distales de la llanura este, próxima a la costa del Océano Atlántico. La última década corresponde a un ciclo más húmedo con eventos extremos en sectores urbanos y rurales [15]. En la región periserrana, se identifican dos sectores con diferentes comportamientos hidrológicos, uno de ellos con desembocadura en la costa atlántica y otro con descarga en el sistema de lagunas endorreicas del oeste bonaerense. En el SE-SO de la región, la suma de factores climáticos, geomorfología y suelos definen escurrimientos superficiales constituidos por los cursos principales, encauzados, y con escorrentía permanente originados en el Sistema de Ventania, el cual actúa como divisoria de aguas, es centro dispersor de flujos y constituye el basamento impermeable [16; 17].

Las aguas superficiales de la vertiente del Atlántico circulan a través de las cuencas de los ríos Sauce Grande, Sauce Chico y los arroyos Napostá Grande, Saladillo Dulce y Saladillo de García, y sus afluentes, cuyos valles separados por interfluvios planos disectan longitudinalmente la Llanura Subventánica Occidental Bonaerense (LSO), extensa geoforma plana (pendiente $< 0,5\%$) a suavemente ondulada desarrollada entre el piedemonte y la costa atlántica [18]. El arroyo Pillahuincó, procedente del Sistema de Ventania, es un afluente principal del río Quequén Salado, el cual, con nacientes en el Sistema de Tandilla y con rumbo S-SE, drena la planicie que adquiere carácter medianoso en cercanías de la costa atlántica. Algunas cuencas se inician en las serranías, otras como alumbramientos en la llanura, y sus caudales están relacionados con excedentes hídricos generados por los aportes pluviales. En general, escurre el 4% de la precipitación media anual incluido el aporte subsuperficial en el período de acuífero influente, en tanto, el caudal escurrido en cada acontecimiento de tormenta oscila entre 5 y 80%, dependiendo de las lluvias, del estado de humedad y espesor de la zona no saturada [19]. Por otra parte, las redes de drenaje con cauces definidos, en parte con barrancas y niveles aterrazados, muestran la incidencia de paleoclimas húmedos del Holoceno medio, denotada a través de numerosos cañadones no funcionales, de rasgos de poligénesis y de suelos enterrados en las secuencias de llanuras de inundación [13]. La tendencia general muestra una evolución de aguas bicarbonatado-cálcico-magnésicas en las cabeceras a bicarbonatado sódicas en las cuencas inferiores, excepto en el río Quequén Salado, donde se transforman en sulfatado sódicas, en coincidencia con el deterioro de la calidad y con el incremento de

las concentraciones de As, B y F en la misma dirección [14].

Situada al oeste, se halla la cuenca de las Encadenadas del Oeste, con drenaje centrípeto parcialmente endorreico, receptora de las aguas del derrame de la vertiente norte del Sistema de Ventania (Sierras de Curamalal y Bravard) encauzadas en un sistema fluvial, y de las derivadas del drenaje subsuperficial, ambas con descarga en lagunas interconectadas y de carácter salino, situadas en su tramo final [20]. No existe acuerdo respecto del origen complejo de la depresión continente de las lagunas; en parte, se le atribuye un control estructural profundo y un modelado fluvial antiguo relacionado con cambios paleoclimáticos y períodos más húmedos que el actual, a los que sucede el retrabajo eólico más moderno, ex hondando los cuerpos lacunares debido a la acción de procesos erosivos. La dirección de las escorrentías es, en general, S-N, con numerosos arroyos de diseño aproximadamente radial en el sector oriental, los cuales desaguan en ese sistema: el Pigué y el Pull en Epecuén, el del Venado en la laguna del mismo nombre, el Guaminí y su afluente Malleo-Leufú en la del Monte, el Cochicó y una derivación del Curamalal Grande en la laguna Cochicó y en la Alsina los arroyos Curamalal Grande y del Pescado. La concentración de las aguas después de las precipitaciones es rápida, estimada en 10,6-16,4 horas, manifestándose eventuales crecidas [21]. En el sector occidental, el drenaje es de carácter subsuperficial y mucho más lento. Como consecuencia de un período de años húmedos que tuvo gran continuidad se ha producido una elevación de los niveles freáticos, provocando desbordes de algunas lagunas hacia áreas consideradas críticas. Esto ha generado riesgos medioambientales y afectado la calidad de las tierras de cultivo por deterioro del drenaje de los suelos. Además, en los tramos próximos a sus desembocaduras en lagunas, se han producido aumentos en las concentraciones de As en las aguas de ríos y arroyos superando los valores guías de la OMS.

4.1.2.1.1.1 Características hidroquímicas y calidad de las aguas en la vertiente del Atlántico: cuencas de los ríos Sauce Grande, Sauce Chico, Quequén Salado y Napostá Grande

En la vertiente atlántica, la concentración salina y del arsénico es baja, y las aguas son de buena calidad en las nacientes. El incremento de la salinidad, asociado en ese caso al ión sulfato, es mucho más acusado en el río Quequén Salado, pues supera hasta en 22 veces las concentraciones registradas en las nacientes. La propensión hacia una mayor salinidad y alcalinidad, asociado a aguas bicarbonatado-sódicas y al deterioro de la calidad por la presencia de As, F y B, se incrementa paulatinamente hacia el curso inferior de los ríos, conservándose esta tendencia aún en épocas de precipitaciones. [14; 22; 23]. Las Tablas 4.1 y 4.2 son un resumen de las principales características hidroquímicas de los ríos de la vertiente atlántica en las estaciones lluviosa y seca, respectivamente [14].

4.1.2.1.1.2 Cuenca endorreica Encadenadas del Oeste

La eliminación de los excedentes de agua está supeditada a la evaporación, y en los frecuentes ciclos secos evolucionan procesos de salinización y/o alcalinización que influyen sobre las variables hidrogeoquímicas (pH, conductancia eléctrica específica, concentración salina, cationes y aniones) incrementando las concentraciones de contaminantes. Para la cuenca del arroyo Guaminí, se determinaron coeficientes de almacenamiento totales de 6,81 y de encostramiento de 0,6-0,8, densidades de drenaje 1 km km^{-2} que expresan la relación entre la longitud total de los cauces de la cuenca y

Tabla 4.1. Características hidroquímicas superficiales en las nacientes.

| Cuenca | CEE $\mu\text{S cm}^{-1}$ | pH | As $\mu\text{g L}^{-1}$ | F mg L^{-1} | B mg L^{-1} | PO_4^{3-} mg L^{-1} |
|-------------------|------------------------------|-----|----------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| Estación lluviosa | | | | | | |
| Sauce Grande | 100 | 7,2 | - | 0,01 | 0,10 | - |
| Sauce Chico | 120 | 7,5 | - | 0,1 | 0,14 | - |
| Napostá Grande | 200 | 6,3 | - | - | 0,09 | - |
| Quequén Salado | 230 | 7,9 | - | 0,2 | 0,40 | 0,10 |
| Estación seca | | | | | | |
| Sauce Grande | 150 | 7,8 | - | 0,01 | 0,15 | - |
| Sauce Chico | 400 | 7,9 | - | 0,1 | 0,10 | 0,10 |
| Napostá Grande | 500 | 7,7 | - | - | 0,10 | - |
| Quequén Salado | 410 | 8,4 | 10 | 0,5 | 0,19 | <0,10 |

Tabla 4.2. Características hidroquímicas superficiales en la cuenca inferior.

| Cuenca | CEE $\mu\text{S cm}^{-1}$ | pH | As $\mu\text{g L}^{-1}$ | F mg L^{-1} | B mg L^{-1} | PO_4^{3-} mg L^{-1} |
|-------------------|------------------------------|-----|----------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| Estación lluviosa | | | | | | |
| Sauce Grande | 200 | 8,4 | 50 | 3,7 | 0,90 | 0,10 |
| Sauce Chico | 800 | 8,4 | 10 | 0,9 | 0,85 | - |
| Napostá Grande | 1.200 | 7,9 | 50 | 2,1 | 0,25 | 0,30 |
| Quequén Salado | 3.600 | 8,5 | 20 | 2,9 | 0,90 | 0,20 |
| Estación seca | | | | | | |
| Sauce Grande | 2.250 | 8,7 | 100 | 3,9 | 1,0 | 0,20 |
| Sauce Chico | 870 | 7,9 | 20 | 1,0 | 1,0 | 0,10 |
| Napostá Grande | 900 | 8,0 | 60 | 1,8 | 2,0 | 0,25 |
| Quequén Salado | 6.120 | 8,8 | 100 | 3,0 | 1,0 | 0,30 |

su superficie, valores de conductancia eléctrica específica (CEE) entre 600 y 900 $\mu\text{S cm}^{-1}$, pH 7,5-9,3; CO_3^{2-} 4-8 meq L^{-1} , Cl^- 1,5-3 meq L^{-1} , SO_4^{2-} hasta 1 meq L^{-1} , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 1-5 meq L^{-1} ; Na^+ 3,5-4,5 meq L^{-1} , K^+ 0-0,25 meq L^{-1} [21]. Para las lagunas del oeste (CEE: lagunas Alsina 2.400 $\mu\text{S cm}^{-1}$, Cochicó 9.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$, del Monte 10.800 $\mu\text{S cm}^{-1}$, Epecuén 80.300 $\mu\text{S cm}^{-1}$) se informan incrementos en la concentración salina 30 veces superiores y aguas de tipo bicarbonatado sódicas ($\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K}$) [24]. Las principales limitantes edáficas son el anegamiento, la inundación, la salinidad y la alcalinidad, la baja capacidad de almacenamiento, el encostramiento y la erosión hídrica. La interconexión entre las lagunas, generada por trasvases de excedentes hídricos mediante la construcción de obras de ingeniería, es determinante del comportamiento de la cuenca receptora como una unidad funcional y de la variabilidad espacial en la salinidad, más elevada hacia el oeste de la cuenca [25]. En general, los incrementos en los niveles de salinidad (CEE: 2.900 $\mu\text{S cm}^{-1}$ en arroyo Malleo-Leufú; 1.100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ en arroyo Guaminí) y alcalinidad (pH: 8,1, RAS: 15,1 en arroyo Guaminí; pH 8,8, RAS: 15,8 en arroyo Malleo-Leufú) están correlacionados con elevadas concentraciones y toxicidad por arsénico ($>10 \mu\text{g L}^{-1}$) y/o flúor ($>1,5 \text{mg L}^{-1}$), particularmente en los tramos de las cuencas media e inferior próximas a la desembocadura en las lagunas. El RAS se refiere a la relación de adsorción del sodio y expresa el riesgo de sodicidad de los suelos, calculado a partir de $\text{RAS} = \text{Na}^+ / (\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})^{1/2}$ con sus concentraciones expresadas en meq L^{-1} . La calidad de las aguas para consumo humano y agricultura presenta restricciones en la misma dirección, con elevadas concentraciones de As en un rango de 50-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ [25; 26].

4.1.2.1.2 Relación geomorfología-litologías en los valles aluviales de la región pampeana sur

El Sistema de Ventania, integrado en su mayoría por rocas cuarcíticas paleozoicas cubiertas por loess del Holoceno, con espesores variables, opera como divisoria de aguas. La mayoría de los ríos han desarrollado sus cauces a través de la Formación Pampeano (Plio-Pleistoceno superior) constituida por un espeso depósito de loess eólico o loess derivado por retrabajo eólico y/o aluvial, razón por la cual no se presenta la capa de tosca (calcreta) en el fondo de los valles. Sus características son: alto contenido de carbonato (pseudomicelios, venas, calcitanes, rellenos en poros, concreciones), desarrollo de un horizonte petrocálcico al tope de la secuencia (capa de tosca), variabilidad textural, estratificación grosera, superficies cóncavas relacionadas con cuerpos lacunares, paleosuelos, discontinuidades litológicas y paleosuperficies intrasecuenciales, indicando una sedimentación en pulsos. En los interfluvios disectados por los valles de los ríos extraserranos, la secuencia de loess pre-pampeano coronada por el manto de tosca se continúa con sedimentos loésicos holocenos de similar origen, superpuestos en clara discontinuidad temporal, los cuales han sido homologados a la Formación Saavedra [27] y constituyen los materiales parentales de los suelos más productivos (Paleudoles, Argiudoles, Hapludoles, Paleustoles y Haplustoles). El manto de tosca conforma un relicto paleoclimático de climas más áridos que el presente. Lateralmente, los sedimentos aluviales que suceden a la Formación Pampeano, en los valles, corresponden a la Formación Agua Blanca (Holoceno) que incluye suelos enterrados y psefitas en la base. Los sedimentos de las laderas (Formación Matadero Saldungaray) son eólicos, con textura gruesa y edad reciente. Los suelos, poco evolucionados, son Psammentes en laderas y Fluventes en terrazas y llanuras de inundación [26]. En las barrancas de la cuenca media e inferior del arroyo Chasicó, se identifica la Formación Chasicó, más antigua (Plioceno inferior). En el área de la desembocadura de los ríos de la vertiente atlántica, los sedimentos de la Formación Pampeano están superpuestos por sedimentos marinos del Querandinense a los que continúan sedimentos marinos más jóvenes de la Formación Las Escobas (Holoceno). La variabilidad espacio-temporal de las litofacies y suelos asociados en las secuencias pedo-sedimentarias desempeña un rol importante en cuanto a: (1) la posición de los niveles impermeables; (2) el tiempo de residencia del agua; (3) la escorrentía y distribución de los caudales dentro de las cuencas; (4) la densidad de drenaje; (5) la infiltración, la capacidad de retención y almacenamiento subterráneo; y (6) el enriquecimiento en As de los ambientes ácuos [1; 23; 28-30].

4.1.2.1.3 Aguas superficiales y sus sedimentos en relación con la toxicidad por arsénico

En los interfluvios planos y estables de la Llanura Subventánica Occidental, las texturas de los sedimentos loésicos pre-holocenos y holocenos son heterogéneas, afectando la permeabilidad, la infiltración, la capacidad de almacenamiento, la velocidad de flujo y el tiempo de residencia del agua en el suelo e influyendo en la variabilidad de las concentraciones de As. El loess holoceno varía desde arcilloso a arcillo limoso en las nacientes (Sierra de la Ventana, sector proximal) hasta franco limoso y franco arenoso en el área de Bahía Blanca (sectores distales) con un tamaño de arena muy fina predominante que los diferencia de otros loess mundialmente reconocidos [31]. En las posiciones inestables de laderas de valle, las texturas son gruesas (arenoso francas/franco arenosas) con alta capacidad de infiltración y baja retención hídrica. En las llanuras de inundación, los sedimentos se presentan

estratificados, con texturas disímiles, incluyen paleosuelos de texturas finas, son imperfectamente drenados y tienen elevada salinidad y/o alcalinidad. La secuencia sedimentaria en la región costera de la desembocadura de los ríos está integrada por sedimentos loésicos de la Formación Pampeano en el subsuelo, continúan sedimentos arenosos y permeables yuxtapuestos por finas laminaciones de arcilla de origen marino y con baja permeabilidad, producto de las transgresiones querandinense y más jóvenes, en la Formación las Escobas [32]. Las nacientes no evidencian contaminación por As; ésta se inicia en las cuencas medias y alcanza los valores de máxima toxicidad en las cuencas inferiores y desembocadura de los cursos de agua (Tablas 4.1 y 4.2).

4.1.2.1.4 Mineralogía del sedimento loésico y su relación con la contaminación natural por arsénico

El origen geogénico del As ha sido considerado en la explicación de los excesos en algunos de los denominados “puntos calientes” de esta contaminación en las Planicies Indogangéticas Centrales, el valle del Brahmaputra y otras regiones de India, Nepal, Australia, México, Bolivia, Brasil, Nicaragua, Estados Unidos de América, Canadá y sectores de la Argentina [33].

La hipótesis del vidrio volcánico como fuente de provisión de arsénico a cuencas superficiales y acuíferos de la región pampeana sigue siendo fundamental [9; 34; 35]. No obstante, su origen es aún controvertido y se han formulado distintas propuestas para explicar la magnitud de la contaminación. El origen del As en la región cordillerana del norte, entre los 14 y 28° S de la Argentina, se ha asociado con el vulcanismo andino y el hidrotermalismo subsidiario [6]. Se considera que la dispersión del As hacia las vertientes del Atlántico habría ocurrido a través de aguas superficiales, luego de la deglaciación y del cambio climático posterior al último período glaciario. Por otra parte, los cambios paleoclimáticos del Holoceno de la región pampeana habrían afectado la distribución de las aguas superficiales y los acuíferos freáticos, aspectos que, asociados a la escasa pendiente regional, habrían determinado la persistencia del As en los sistemas hídricos.

Generalmente, se ha aceptado una relación causal entre los excesos de arsénico en las aguas y la constitución mineral del sedimento loésico, en particular el vidrio volcánico, como fuente de aporte [22; 34-36; y referencias allí citadas]. Los loess de la Formación Pampeano (Plio-Pleistoceno) y post-Pampeano (Holoceno) presentan similitud en su composición mineral; no obstante, presentan diferencias cuantitativas surgidas de una sedimentación ocurrida en varios pulsos eólicos procedentes de una fuente similar, localizada en la Cordillera de los Andes y Patagonia extrandina. La mineralogía de la fracción arena en las planicies de interfluvios indica la presencia de: cuarzo (11-29%), feldespato (11-27%), plagioclasa (7-12%), vidrio volcánico (9-19%), fítolitos (3-14%), biotita (1-5%), muscovita (1-2%) y fragmentos líticos (15-30%). En tanto, la subfracción pesada contiene opacos (20-30%), escasos turmalina, zircón y rutilo, olivino (5-7%), epidoto (5-17%), augita (5-20%), hipersteno (1-9%), fragmentos líticos (12-28%) y hornblenda verde (18-40%), hornblenda basáltica, biotita y muscovita escasas. La fracción arcilla incluye illita e interstratificados illita/esmectita y clorita/esmectita y otros silicatos con tamaño $<2 \mu\text{m}$ (cuarzo, microclino, ortosa, plagioclasa y probables piroxeno y anfíbol). El contenido más bajo de As se registró en los sedimentos más antiguos del loess Pampeano ($6,4 \text{ mg kg}^{-1}$) y el máximo en sedimentos aluviales holocenos (22 mg kg^{-1}). Los sedimentos de relleno de los valles son loess derivados por retransporte aluvial, eólico y coluvial de la Formación

Pampeano; por consiguiente, la heterogeneidad vertical y espacial es más acusada. Los contenidos variables de As en los sedimentos loésicos pampeanos y aquéllos retrabajados por acción eólica, aluvial y/o coluvial, permiten destacar su geodisponibilidad en las secuencias sedimentarias y enfatizar en el condicionamiento impuesto por los medios geoquímicos locales en sus concentraciones biodisponibles, en su movilidad y acumulación en el agua. La comparación entre los sedimentos pampeanos y pos-pampeanos de interfluvios, suelos aluviales de diferentes cuencas y de distintas geoformas, dentro de las cuencas pampeanas meridionales, demostró la existencia de grupos de sedimentos diferenciados por su asociación mineral, sus características geoquímicas y su variabilidad en el contenido de As, atribuidas a la incidencia de factores locales de selección sedimentaria [26]. La partición del As en las fracciones granométricas del loess es un factor crítico relacionado con su fuente de aporte y su transferencia desde la fase sólida a las aguas; está controlada por el tiempo de residencia y por las variables geoquímicas relevantes a escala local (pH-Eh, salinidad-alcalinidad, competencia con otros iones). Por otra parte, los procesos subsecuentes (adsorción-desorción, competencia por sitios de retención, óxido-reducción) acontecidos en la fracción fina (arcillas, sesquióxidos, amorfos) inciden en la adquisición de As, en su persistencia en la extensión de los cursos y en la concentración en las cuencas inferiores y desembocadura de los ríos y las áreas de descarga de los acuíferos asociados.

4.1.3 Contaminación por arsénico en aguas superficiales de Latinoamérica

La contaminación de las aguas superficiales por arsénico de origen natural y antrópico tampoco es ajena al resto de los países de Latinoamérica. Desde la década de 1960 se ha informado sobre la incidencia del consumo de aguas con altas concentraciones de As en Antofagasta (Chile) lo que ha derivado en el desarrollo, en la población expuesta, de problemas dermatológicos y diversos tipos de cáncer (tráquea, bronquios y pulmones) cuya frecuencia se ha reducido a partir de la instalación de una planta de tratamiento del agua. Los antecedentes de As en el rango 120-800 $\mu\text{g L}^{-1}$ en las aguas superficiales y subterráneas en la II Región chilena (Antofagasta, Calama, Tocopilla y Mejillones) se hallan asociados a los sulfuros de As aportados mediante la actividad volcánica de la Cordillera de Los Andes [37] y/o a través de la lixiviación de rocas extrusivas e incorporado a los ríos mediante su movilización por las precipitaciones y el deshielo.

Un proceso similar explica la contaminación con As de los recursos hídricos superficiales de Perú y el Altiplano boliviano; en Perú, los ríos Colazas y Salado, contaminados por As-geogénico, alimentan el lago Aricota creando un problema medioambiental [38].

El Altiplano boliviano constituye un plateau intermontano situado a elevada altitud, dominado por metasedimentitas de la Cordillera Oriental y rocas volcánicas de la Cordillera de los Andes. Generalmente, las aguas superficiales que lo atraviesan son alcalinas, con material en suspensión de tamaño $>0,45 \mu\text{m}$, en contenidos variables con la estacionalidad de las precipitaciones, y con As $>10 \mu\text{g L}^{-1}$ en la fase soluble, más elevado en la estación seca a raíz de su concentración por evaporación [39]. Un 85% del As transportado por el agua superficial al lago Poopó es de origen geogénico, producto de la meteorización de las vulcanitas del Mioceno en la cuenca del río Mauri y del Mioceno tardío/Plioceno en la meseta Los Frailes en las cuencas de los ríos

Márquez y Sevaruyo (As: 10-2.460 $\mu\text{g L}^{-1}$); esos valores se incrementan por actividades mineras y sus pasivos ambientales (As: 600-11.140 $\mu\text{g L}^{-1}$) [40]. En esas regiones, el geotermalismo tiene impacto en el aporte de As a los sistemas hídricos de superficie, en tanto la evaporación ejerce un papel importante en su concentración y acumulación hasta niveles tóxicos.

Por el contrario, en las áreas muy húmedas tropicales de Brasil, la lixiviación intensa contribuye a la incorporación de As y otros oligoelementos asociados a las aguas infiltradas y superficiales de la cuenca del Amazonas en niveles no perjudiciales para la salud humana. Por otra parte, la profunda ferralitización con acusada concentración secundaria de Fe y Al en petroplintita previene la acumulación de As en aguas superficiales y subterráneas, razón por la cual no se generan contaminaciones difusas con arsénico de origen natural. No obstante, la activa explotación de Au, Pb-Zn y rocas portadoras de minerales de As es causa de importantes contaminaciones puntuales en Minas Gerais (Cuadrángulo de Hierro), valle Ribera y sectores de la cuenca del Amazonas [41].

El estudio del problema del arsénico, la evaluación de las concentraciones en los acuíferos y la distribución en relación con la interacción geología-toxicología es aún muy incipiente en Uruguay: unos pocos estudios abarcan la evaluación del riesgo ambiental por presencia de arsénico en aguas subterráneas del acuífero Raigón [42].

Probablemente, las cuencas de los ríos Tambo y Sucus (As: 62-698 $\mu\text{g L}^{-1}$) y también sus sedimentos lacunares (As: 60-613 mg kg^{-1}) aportan a la contaminación de la laguna Papallacta, en Ecuador (As: en verano 220-369 $\mu\text{g L}^{-1}$; en invierno 85-130 $\mu\text{g L}^{-1}$). El As (1.090-7.853 $\mu\text{g L}^{-1}$) en aguas termales de la cuenca del río Tambo tiene origen en la lixiviación de vulcanitas; en tanto, sus sedimentos aluviales portan As en el rango 20-128 mg kg^{-1} y manifiestan menores concentraciones en las llanuras de inundación [43] determinado un origen geogénico para este contaminante.

La contaminación con As de las aguas superficiales y subterráneas de los departamentos Tolima, Caldas y Nariño (Colombia) enclavados en las Cordillera Central y Occidental, se ha originado a causa de la actividad volcánica neoterciaria y a la circulación de los ríos a través de rocas con elevadas proporciones de minerales portadores de As (p.e. arsenopirita). La meteorización de sedimentos cuaternarios conformando abanicos aluviales, los materiales de aluvionamiento con texturas finas y de edad reciente, así como los aportes de materia orgánica, también contribuyen a la contaminación natural con arsénico en esas áreas [44].

El contacto entre las placas del Caribe y del Coco determina en El Salvador un área con volcanes, fumarolas y fuentes termales que descargan fluidos hidrotermales a las aguas superficiales de los lagos Ilopango (As 200-780 $\mu\text{g L}^{-1}$) y Olomega (As >1.000 $\mu\text{g L}^{-1}$) y ríos diversos cuya magnitud y distribución no está aún suficientemente estudiada. Los sedimentos del lago Ilopango portan As en el rango 5,6-103 mg kg^{-1} hospedado probablemente en la ceniza volcánica [45].

La actividad industrial contamina las aguas superficiales en la bahía de Manzanillo (Cuba) cuyos sedimentos son portadores de As (20 g kg^{-1}) y se elevan notoriamente en la desembocadura de los ríos Yara (35 g kg^{-1}), Felipe (22,5 g kg^{-1}) y Guá (25-85 g kg^{-1}) [46].

Altas concentraciones de arsénico natural caracterizan los sistemas hidrológicos de la cuenca del Duero (España) constituidos por sedimentos cenozoicos y rocas coherentes de litologías diversas [47]. En la provincia de Salamanca, la contaminación de aguas y suelos por As es de carácter puntual. Generalmente, las aguas presentan concentraciones de As inferiores al valor guía; no obstante, existen sectores donde se

han determinado hasta $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de As a raíz del contacto con rocas graníticas y metamórficas alteradas. En la misma área, se han detectado hasta $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de As en aguas superficiales y en adyacencias de embalses, originados por la interacción agua/litologías y por las actividades mineras [47]. Adicionalmente, en el sur de España, el drenaje ácido de mina, originado por lixiviación de sulfuros, es una importante componente de la contaminación con As de ríos, embalses y pozos. Por otra parte, los cauces de los ríos Tinto y Odiel, de la vertiente atlántica y con desembocadura en la ría de Huelva, adquieren As al atravesar la Faja Pirítica Ibérica [48]. El vertido de lodo pirítico de la mina de Aznalcóllar afectó el río Guadiamar, con su cauce desarrollado en limos calcáreos y mármoles, elevando la concentración de As en el agua a valores en el rango $10\text{-}100 \mu\text{g L}^{-1}$ [49].

4.1.4 Consideraciones finales

Los estudios antecedentes indican una asociación entre As inorgánico y efectos carcinogénicos y no carcinogénicos. En poblaciones que consumen aguas As-tóxicas, sean ellas superficiales o subterráneas, el riesgo de contraer distintos tipos de cáncer asciende al 1%, a raíz de la ingesta de niveles de As promedio de $50 \mu\text{g}$ en la dieta diaria, traducándose en un número significativo de individuos que justifican, con el compromiso del estado, el desarrollo de programas de monitoreo, de prevención, de minimización de riesgos y de reducción de efectos adversos para la salud [50]. El riesgo de intoxicación incrementa como función del tipo de exposición, de los niveles de As y del tiempo, observándose una incidencia del 9%, 16% y 44% en el desarrollo de síntomas de intoxicación con respectivas concentraciones de 50 , $50\text{-}100$ y $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de As en el agua de bebida. El tiempo estimado de desarrollo inicial de lesiones cutáneas con hipopigmentación es aproximadamente 8 años las que, con el transcurso del tiempo, se agudizan en su expresión alcanzando el estadio de lesiones ulcerosas entre los 25-38 años de As-exposición [51-53]. Las futuras investigaciones deberían dirigirse hacia la prevención de los efectos toxicológicos del arsénico en las aguas de bebida y a la reducción del impacto sobre la salud humana. Las áreas de trabajo claves que requieren profundizar las investigaciones son: evaluación de las fuentes y la trayectoria del As hasta el ser humano, determinación de la especiación del As en las litologías y en las aguas, evaluación de los riesgos sobre la base de modelos de distribución en el paisaje y estrategias de remediación a varias escalas.

4.2 AGUAS SUBTERRÁNEAS Y MATERIALES DE ACUÍFEROS

4.2.1 Introducción

Como se vio en el Cap. 2, el mapa global del hidroarsenicismo (HACRE) muestra áreas contaminadas con arsénico en unos 20 países, con los niveles más severos de afectación en Bangladesh, Bengala Oeste (India), Mongolia Interior (China) y Taiwán. La expansión del conocimiento reporta nuevas áreas en riesgo en todos los continentes incluyendo los países latinoamericanos con consecuencias sobre la salud humana cuya gravedad es más acusada con períodos prolongados de utilización de aguas con $\text{As} > 10 \mu\text{g L}^{-1}$ para consumo humano [54]. El mayor impacto deriva de fuentes naturales a raíz de la acumulación de As-biodisponible en los recursos hídricos por transferencia al agua del As-geodisponible en las litologías de los acuíferos. El As se hospeda en la fase

sólida de innumerables materiales geológicos [22; 34; 55-58, y referencias allí citadas].

La extensión del problema involucra, a escala global, distintos tipos de materiales así como diversos grados de magnitud en cuanto a la extensión y a la afectación de la población en los distintos continentes [59]. A continuación, se presenta una revisión de la relación entre As en aguas subterráneas y materiales hospedantes. Por ello, se efectúa, en esta presentación, una síntesis acerca de las litologías aportantes a la contaminación natural con As en aguas subterráneas, particularmente en Latinoamérica, con énfasis en la Argentina.

4.2.2 Latinoamérica y España

Argentina y Chile: Elevadas concentraciones de As biodisponible, procedente de capas geológicas no necesariamente enriquecidas en ese oligoelemento, se presentan en aguas subterráneas de una amplia región ($1,7 \times 10^6$ km²) del sur de Sudamérica, la que comprende el norte y centro-sur de la Argentina y el norte de Chile. Se extiende, de NO a SE, como un continuo espacialmente variable entre las costas del Atlántico y del Pacífico [6]. En esta faja, la toxicidad con As $\gg 10$ $\mu\text{g L}^{-1}$ afecta el agua subterránea de las regiones del Altiplano y la Puna, el área pericordillerana y la Llanura Chaco Pampeana [6; 26; 36; 60]. La diversidad geológica en el Altiplano y la Puna determina la complejidad en la constitución de los acuíferos del norte de Chile y de la Argentina en los cuales las asociaciones As-B y/o F están vinculadas a vulcanismo y procesos geotermales de elevadas temperaturas (As en agua subterránea: 470-770 $\mu\text{g L}^{-1}$; en fuentes termales: 50-9.900 $\mu\text{g L}^{-1}$ y extremos de hasta 21.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ p.e. en Campo El Tatio [61]). La hidroquímica se correlaciona con pH neutros a ligeramente alcalinos y As(V) dominante, potenciados por intensa aridez y salinidad en cuencas endorreicas. Las aguas con altas concentraciones de As en la región pericordillerana se concentran en un área hiperárida y procedente de aportes de las áreas cordilleranas y de mineralizaciones locales [6]. La moderada a severa toxicidad por As en la Llanura Chaco-Pampeana de la Argentina deteriora la calidad de los acuíferos Pampeano (Formación Pampeano: loess eólico, Terciario-preHoloceno) y de limitados sectores del acuífero Puelche (Formación Puelche: continental, Plioceno superior-Pleistoceno inferior). La marcada heterogeneidad en las concentraciones de As en el agua subterránea (As del acuífero Pampeano: 10-400 $\mu\text{g L}^{-1}$ [16], 1-125 $\mu\text{g L}^{-1}$ [9], As del acuífero Puelche: usualmente < 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ con sectores en el rango 37-200 $\mu\text{g L}^{-1}$ [60; 61]) y en el As-geodisponible en sedimentos de los acuíferos (As de la Formación Pampeana: 6,4 -22 mg kg^{-1} [26; 35], As de la Formación Puelche: 1,2-2,2 mg kg^{-1} [62-63]) está controlada por la litología, la geomorfología, el clima-paleoclima, la dinámica sedimentaria y el tiempo de residencia del agua. En los valles del sur pampeano, el acuífero está constituido por sedimentos fluviales derivados del loess cuya distribución acusa la variabilidad espacial de los sedimentos portadores de As en sus fracciones granulométricas [64]. El vidrio volcánico de composición riolítica (As: 6,8-10,4 mg kg^{-1}) presente en el loess, ha sido postulado como una importante fuente de provisión de As al agua [34]. Se ha demostrado más recientemente que otros constituyentes minerales de la fracción arena (As: 4,3-7,8 mg kg^{-1}) y de la fracción arcilla (As: 8,9-29,8 mg kg^{-1}) de los acuíferos aportan As al agua subterránea de la Pampa argentina [64].

Uruguay: El alcance de la contaminación con As y su relación con el HACRE en la población uruguaya es aún desconocida. Se han determinado altas concentraciones relativas de As en los acuíferos Chuy (0,1-41,9 $\mu\text{g L}^{-1}$), Raigón (3,1-18,9 $\mu\text{g L}^{-1}$) y

Mercedes (9,9-58 $\mu\text{g L}^{-1}$). El acuífero Chuy se aloja en la Formación Chuy (Pleistoceno) constituida por sedimentos clásticos litorales de ciclos interglaciales transgresivos. El acuífero Raigón se halla en una secuencia granodecreciente de ambiente fluvial y deltaico homologable a la Formación Raigón (Plio-Pleistoceno). El acuífero Mercedes se encuentra en la Formación Mercedes (Cretácico Superior), producto de sedimentación continental (conglomerados, areniscas y pelitas) [65].

Brasil: No se ha descrito contaminación natural con As; el clima tropical muy húmedo contribuye a la dilución del As en el agua infiltrada y la intensa ferruginación en profundidad con concentración secundaria de Al y Fe previenen la acumulación de As en los acuíferos. La minería prolongada, relacionada con la explotación de minerales de Au, Pb-Zn y rocas portadoras de minerales de As generan contaminaciones puntuales en el Cuadrángulo de Hierro (Minas Gerais), el valle Ribera y la región amazónica ($\text{As} \gg 100 \mu\text{g L}^{-1}$ [41]).

Paraguay: La secuencia que hospeda el acuífero Guaraní está conformada, en la base, por areniscas (Pérmico); continúan areniscas de la Formación Misiones y un basalto de la Formación Alto Paraná. La calidad del agua es, en general, buena, pues sólo se identificó $\text{As} > 50 \mu\text{g L}^{-1}$ asociado a F elevado en aguas subterráneas extraídas de las areniscas pérmicas. La Formación Misiones actúa como área de recarga y la descarga ocurre en el río Paraná [66]. El acuífero Yrenda, transfronterizo, compartido por Paraguay, la Argentina y Bolivia, se encuentra en una secuencia de sedimentos paleozoicos de plataforma estable superpuestos por depósitos continentales y marinos (Eoceno hasta el Presente). En la frontera con Bolivia, el agua es de buena calidad, pero manifiesta incrementos en la salinidad en la Argentina y Paraguay [67].

Bolivia: Existe riesgo de hidroarsenicismo en comunidades de las ciudades El Alto y Oruro. No se ha reportado información acerca de los materiales de los acuíferos contaminados.

Perú: El As procede de fuentes mixtas (natural y antrópica) y perjudica aguas superficiales y subterráneas de cuencas de la región cordillerana que fluyen hacia el Océano Pacífico. Se ha registrado As (200-400 $\mu\text{g L}^{-1}$) en las cuencas de los ríos Locumba y Rimac. En Puno se encontraron concentraciones de 180 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As sin casos de hidroarsenicismo en pobladores [68]. No se ha informado acerca de la hidrogeología ni de la geometría de los acuíferos.

Ecuador: Concentraciones de As en aguas subterráneas han sido detectadas recientemente en Quito, Tumbaco y Guayllabamba; por esa razón, se desconocen su magnitud, distribución espacial y relaciones hidroquímicas en aguas superficiales y acuíferos.

Colombia: La contaminación por arsénico en acuíferos de Colombia es de origen mixto (antrópico y natural) y afecta a departamentos del sur de Tolima, Caldas y Nariño en Cordillera Central y Occidental. En áreas de vulcanismo neo-Terciario, el As proviene de yacimientos que contienen arsenopirita u otros minerales portadores de trazas de As. Los sedimentos cuaternarios y más jóvenes de abanicos aluviales, las cenizas volcánicas (sur de Tolima) y los materiales finos de aluvio reciente con materia orgánica aportan As, el que en Ibagué y Roma redundan en una contaminación natural de los acuíferos [44].

Venezuela: Existe una escasa información dispersa y no publicada referida especialmente a la contaminación de aguas superficiales de lagos y lagunas del centro-este con una concentración media de As de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Las aguas del lago de Carabobo carecen de As y son aptas para el consumo humano [69].

Costa Rica: El geotermalismo activo en contacto con lodos volcánicos contaminan

con As los sistemas de drenaje superficial y acuíferos de Costa Rica, alcanzando valores en el rango $10\text{-}200\ \mu\text{g L}^{-1}$ [33]. Al presente, se desconocen las litologías de los acuíferos, así como la variabilidad de las concentraciones de As en el agua subterránea.

Nicaragua: Se atribuye origen geológico a la contaminación con As ($\text{As}>10\ \mu\text{g L}^{-1}$) en El Zapote (valle Sébaco), Santa Rosa del Peñón, Cerro Mina de Agua, Kimura, Ciudad Darío, San Isidro y Las Pilas. Las investigaciones son aún incipientes y no existe información acerca de la litología de los acuíferos.

Guatemala, El Salvador y Honduras: Se han registrado elevadas concentraciones de As ($\text{As}>10\ \mu\text{g L}^{-1}$) en aguas subterráneas de Mixto, Chimantla y la periferia de Guatemala, en el departamento Santa Ana (El Salvador) y en el valle de Siria (Honduras) cuyo origen se atribuye a la explotación de minerales de Au y Ag. No se ha hallado información referente a las litologías de los acuíferos.

Cuba: El As naturalmente elevado en el agua subterránea ($\text{As}>20\ \mu\text{g L}^{-1}$) se incrementa por actividades mineras ($\text{As}\ 25\text{-}250\ \mu\text{g L}^{-1}$) a partir de oxidación de sulfuros en las escombreras (nordeste de Isla de la Juventud). No se hallaron referencias respecto de la caracterización hidrogeológica de los acuíferos [70].

República Dominicana: Es muy incipiente la información referida al contenido de As en los recursos hídricos de la República Dominicana. Se identificó As en las cuencas del río Magauca (en el rango $<1\text{-}100\ \mu\text{g L}^{-1}$) y en el arroyo Margajita ($13\text{-}690\ \mu\text{g L}^{-1}$); este último se asocia a rocas volcánicas de la Formación Las Lagunas.

México: Diversas áreas de México como Durango, Zacatecas, Morelos, Puebla, Guanajuato, Sonora, San Luis de Potosí, Comarca Lagunera, Andocutín, Salamanca y el valle de Zimapán manifiestan hidroarsenicismo. La Comarca Lagunera es un área crítica a raíz de concentraciones de As en los acuíferos excediendo en varias decenas de veces el valor guía aceptado ($\text{As}<10\ \mu\text{g L}^{-1}$). Se atribuye un origen antrópico (minería y actividades agropecuarias) que desarrolla contaminaciones puntuales, y natural, aportado por hidrotermalismo y/o secuencias sedimentarias portadoras. En el valle de Zimapán, la ocurrencia de As se debe a la presencia de minerales portadores de As (realgar, arsenopirita) de origen metamórfico, causado por intrusión de monzonitas y diques de basalto en secuencias complejas, los que por meteorización liberan arsénico [71].

España: Elevadas concentraciones de As natural caracterizan los sistemas hidrológicos de la cuenca del Duero, constituidos por sedimentos cenozoicos y rocas coherentes de litologías diversas. En la provincia de Salamanca, el As se relaciona con la geología de los acuíferos constituidos por rocas graníticas alteradas ($\text{As}<10\ \text{mg kg}^{-1}$), metamórficas ($\text{As}\ 10\text{-}20\ \text{mg kg}^{-1}$) y sedimentarias con proporciones menores de As que las anteriores [47]. El acuífero detrítico terciario de Madrid es otra área donde el As tiene un origen magmático y es también un producto lixiviado de rocas que hospedan aguas termales. En otras regiones de España, el vulcanismo e hidrotermalismo introducen As en el agua subterránea. En el sudeste de España, los sedimentos marinos de ambientes costeros contienen As (media $1,5\ \text{mg kg}^{-1}$; rango $0, 5\text{-}3,7\ \text{mg kg}^{-1}$ [72]), el que se incorpora al acuífero.

4.2.3 Sud y sudeste de Asia y Australia

El panorama de los ambientes afectados por altas concentraciones de As en aguas en el contexto latinoamericano se inserta en un escenario de alcance mundial, por esta razón, la inclusión de este apartado pretende referenciar la magnitud de la arsenotoxicidad y

su incidencia en el HACRE en el marco global.

Bangladesh: La ocurrencia de As en la planicie del delta Bengalí es de fuente geogénica, identificada en sedimentos aluviales holocenos de llanura de inundación de depósitos de meandros y deltaicos de los ríos Padma, Jamuna, Ganges y Meghna. La planicie del delta Bengalí (bahía de Bengala) consiste en tierras altas del Pleistoceno y tierras bajas del Holoceno donde converge un enorme aporte sedimentario con clastos gruesos en relleno de canales y finos en depósitos de aluvionamiento. Durante el Holoceno tardío, decreció el avance transgresivo formándose áreas pantanosas y turberas. El agua subterránea conforma un sistema multicapa en el que se observan concentraciones de As en el rango $10\text{-}335\ \mu\text{g L}^{-1}$ en el acuífero libre y concentraciones variables hasta $439\ \mu\text{g L}^{-1}$, con un mínimo, $<10\ \mu\text{g L}^{-1}$, en el acuífero profundo, asociado con Fe^{2+} , Mn^{2+} y S^{2-} . El potencial redox, junto con la materia orgánica, controla la movilización biogeoquímica del As desde los sedimentos hacia la fase acuosa. Los niveles de As alcanzados en el agua son sitio-específicos [73].

Bengala Oeste, India: Los excesivos niveles de As en el agua subterránea que afectan gran parte de la India (West Bengal, Utta Pradesh, Bihar, planicie del Bramaputhra y otras regiones) son considerados como un desastre ambiental. Su origen se atribuye a los sedimentos aluviales holocenos, arenas, limos y arcillas de la cuenca de Bengala, ricos en As, constituidos por cuarzo, feldspatos, illita y kaolinita, los que han desarrollado una planicie deltaica con abundante materia orgánica. Las reacciones biogeoquímicas transfieren As al agua ($0,8\text{-}267\ \mu\text{g L}^{-1}$), el que se adsorbe en la superficie de óxidos de hierro. La movilización del As se desencadena por disolución reductiva y desorción, así como por competencia con el ión fosfato en los sitios de intercambio [74].

China: El origen de las altas concentraciones de As ($<10\text{-}1.680\ \mu\text{g L}^{-1}$) en el agua subterránea es mixto: (1) As geogénico en Inner Mongolia, cuenca del Yangtze Kiang y provincias Shaanxi y Xinjiang, derivado de sedimentos aluviales y lacustres en tierras bajas, caracterizados por elevados contenidos de As, y de suelos con materiales parentales ricos en As ($167\text{-}3505\ \text{mg kg}^{-1}$) sometidos a inundación permanente (*paddy soils*); y (2) As introducido por actividades mineras y metalúrgicas (p.e provincia de Guizhou) hasta alcanzar valores de $207\ \mu\text{g L}^{-1}$. Aproximadamente 2,6 millones de personas están en riesgo potencial de adquirir hidroarsenicismo [75].

Taiwán: Las aguas subterráneas contaminadas con As se hospedan en secuencias marinas de textura fina y edad holocénica (As en agua: $<50\ \mu\text{g L}^{-1}$; As en sedimentos: hasta $590\ \text{mg kg}^{-1}$) bioacumulado por organismos y en secuencias de llanura de inundación (Pleistoceno) afectadas por intrusión marina (As en agua: $20\text{-}1.200\ \mu\text{g L}^{-1}$); la movilización del As ocurre por meteorización de estos sedimentos [76; 77]. La contaminación de los acuíferos con As se extiende a Tailandia y Vietnam, exponiendo a la población al HACRE.

Australia: Los materiales parentales (As: $0,6\text{-}3,9\ \text{mg kg}^{-1}$) y los procesos pedogénicos son la fuente principal de provisión de As al agua subterránea (As $<10\text{-}2.830\ \mu\text{g L}^{-1}$), con más del 50 % de las muestras con niveles de As $>7\ \mu\text{g L}^{-1}$. Las actividades antrópicas (minería, agricultura, metalurgia, etc.) también suman su aporte a la contaminación con As. Se conoce la variabilidad espacial del arsénico en el agua subterránea, aunque en algunos sitios la identificación de la fuente de procedencia es aún incierta, probablemente en virtud del conocimiento reciente del problema [78].

4.2.4 Consideraciones finales

La dimensión global del hidroarsenicismo y la utilización de aguas subterráneas contaminadas con As como agua de bebida por una gran parte de la población implica un riesgo grave de desarrollo de patologías ambientales. Este hecho requiere dar continuidad a los estudios geohidrológicos con la finalidad de interpretar la movilidad, la distribución y la acumulación del As en el sistema hídrico, así como su variabilidad temporal. Esa información será valiosa como sustento de las campañas de prevención del hidroarsenicismo y del conocimiento de la susceptibilidad individual al desarrollo de síntomas del HACRE.

4.3 SUELOS Y SEDIMENTOS DE LA ZONA NO SATURADA

4.3.1 Introducción

La zona no saturada (ZNS) ha adquirido relevancia geo-ambiental, entre otras razones, en virtud de la ocurrencia, a través de ella, del transporte y redistribución de la mayor parte de los contaminantes de origen natural y antrópico hacia los acuíferos. La naturaleza y la magnitud de la contaminación originada por la presencia de arsénico en el agua subterránea están controladas, al menos parcialmente, por el espesor y la anisotropía de la ZNS extendida entre la superficie terrestre y el nivel freático. Esta zona está conformada por el tramo de la columna estratigráfica integrado por los niveles edáficos más las unidades geológicas identificables en esta distancia vertical. La principal característica es la variabilidad espacio-temporal de sus propiedades; también funciona como el medio poroso en el que ocurren la infiltración, la transferencia del flujo hídrico y los procesos bio-físicoquímicos en la interfase agua-constituyentes minerales que afectan la calidad de las aguas subterráneas [26; 79; 80]. El conocimiento surgido de investigaciones de carácter geodafológico, efectuadas en la zona no saturada, contribuye a la comprensión del problema de la toxicidad por arsénico y otros iones en el recurso hídrico subterráneo. No obstante, los estudios acerca de las propiedades físicas determinantes de las características hidrodinámicas de los suelos son aún escasos, siendo la perspectiva similar a aquéllos relacionados con la mineralogía de suelos y sedimentos y su influencia en la calidad de las aguas subterráneas. El objetivo de este punto es efectuar un resumen del conocimiento del tema en Latinoamérica y enfatizar en la región pampeana sur de la Argentina.

4.3.2 Arsénico en la zona no saturada de acuíferos de Latinoamérica

La zona no saturada no contiene agua disponible para el consumo; sin embargo, es hidrológicamente un factor de control de infiltración desde el *topsoil* hasta la superficie del acuífero. Por ende, la determinación de los espesores, las litologías, la porosidad, la estructura y los contenidos de agua en los poros son inherentes a la interpretación de la circulación desde la superficie hasta la capa de agua, y a la evaluación de la contaminación con As a escala continental. Comparado con el tratamiento conferido a las regiones de Asia y del Pacífico, esta información es, actualmente, casi inexistente para los acuíferos latinoamericanos, o bien la que se halla es escasa y muy dispersa en trabajos sobre temas distintos de la geoquímica o la geohidrología. En general, los antecedentes se refieren a la concentración de As en el agua y/o en los sedimentos saturados de los acuíferos arseníferos [6; 81].

La intensa lixiviación de los suelos, desarrollada en clima tropical muy húmedo, es determinante del transporte del As en bajas concentraciones en la fase acuosa. Adicionalmente, la pedogénesis incide con una fuerte segregación de sesquióxidos de Fe y Al que previenen la acumulación del As en la ZNS y en los acuíferos de los estados de San Pablo y Río Grande do Norte (Brasil). En la cuenca intracratónica Paraná, la secuencia está conformada por el manto pedológico subyacente por areniscas, cuarcitas, esquistos micáceos y rocas de basamento (basaltos y metamorfitas) fracturadas [82]. El acuífero productivo se aloja en las areniscas Botucatu, y únicamente se ha informado la presencia de F como limitante de la calidad del agua [83] incorporado por el ascenso desde litologías subyacentes. Se mencionan focos puntuales de afectación por arsénico antropogénico ($As > 10 \mu\text{g L}^{-1}$) introducido al agua subterránea por actividades mineras e industriales en Minas Gerais y la región Amazónica [41].

El vulcanismo reciente con sus depósitos de cenizas y los sedimentos del Cuaternario en abanicos aluviales, más aluviones recientes, se yuxtaponen a sedimentos Terciarios y Cretácicos en el departamento de Tolima (Colombia); el As es provisto al agua subterránea a partir de las litologías más jóvenes de la ZNS y de la ocurrencia de eventos volcánicos durante el Cuaternario [44].

La Depresión Central de Chile, inserta entre el piedemonte andino y la Cordillera de la Costa, presenta vulnerabilidad natural a la contaminación; está constituida por depósitos de relleno cuaternarios (arenas, gravas con clastos de vulcanitas y niveles limosos y arcillosos) sucedidos por facies mixtas sedimentarias y volcanoclásticas impermeables, con una ZNS que alcanza espesores de 1 a 30 m en la Depresión Central hasta 10 a 30 m en el piedemonte [84]. Esos autores no informan acerca de las concentraciones de As en los acuíferos; no obstante, sus litologías hospedantes permiten sospechar su presencia en el agua.

La ZNS de la región Lagunera (México) incluye sedimentos aluviales y depósitos lacunares hacia el NE con frecuentes manifestaciones hidrotermales, origen probable del As en niveles tóxicos ($> 30 \mu\text{g L}^{-1}$) en el acuífero aluvial. La evaporación también puede haber contribuido a su enriquecimiento desde concentraciones de 3 hasta $443 \mu\text{g L}^{-1}$. En México central (eje neovolcánico; Terciario a Reciente) el acuífero es de tipo multicapa con gravas, arenas y arcillas en la formación superficial no saturada e intermedia semiconfinada; la sección profunda, confinada, está conformada por material volcánico y la distribución vertical del As es consistente con esta variabilidad litológica [85]. Los sedimentos superficiales, no saturados, de áreas costeras de Sonora presentan contenidos de As en sus fracciones finas intercambiables, ligado a la materia orgánica, en el rango $0,10$ a $6,59 \text{ g kg}^{-1}$. Se le atribuye un origen geogénico tras su movilización desde depósitos volcánicos e incorporación posterior al agua subterránea [86].

Los contenidos de As en suelos ($14,98 \text{ g kg}^{-1}$) y rocas ($57,19 \text{ g kg}^{-1}$) asociados a niveles tóxicos en aguas subterráneas [$As(V) 12,15 \mu\text{g L}^{-1}$] de la depresión de Nicaragua, en la faja de la placa Cocos subductada en la placa del Caribe, se adjudican a singénesis, epigénesis e hidrotermalismo. El control estructural E-O de fallas y fracturas determina el espesor de la ZNS, del acuífero y la profundidad del basamento [87].

Finalmente, puede generalizarse que sedimentos portadores de As en las zonas no saturada y saturada de los acuíferos, los cuales no necesariamente incluyen minerales de As (p.e., arsenopirita, scorodita) así como la actividad volcánica, son causa de la incorporación de arsenotoxicidad a los acuíferos freáticos y profundos de la Argentina,

Chile, Bolivia, Nicaragua, México y El Salvador. Adicionalmente, la minería y sus pasivos ambientales afectan con elevados aportes de As las zonas no saturadas y saturadas de los acuíferos determinando el enriquecimiento en As del agua subterránea, exponiendo al hidroarsenicismo crónico a vastos sectores poblacionales de Chile, Bolivia, México y Perú.

En Brasil, además de las explotaciones metalíferas, debe considerarse la utilización de insumos agrícolas que contienen arsénico como principales causas de incorporación de As a las aguas superficiales y subterráneas [88].

4.3.3 Geoambientes en la sección meridional de la Llanura Chaco-Pampeana de la Argentina

La estructura geológica del extremo meridional de la Llanura Chaco-Pampeana argentina permite establecer dos amplios dominios morfoestructurales denominados Positivo de Ventania (PV, Dominio I) y cuenca del Colorado (CC; Dominios IX, X, XI y XII, excluido este último del presente estudio), diferenciados dentro y entre sí en geoambientes cuyas características de relieve superficial controlan el escurrimiento y la infiltración [18; 89]. Adicionalmente, la interrelación entre el agua infiltrada y las secuencias de las formaciones superficiales incide en la pedogénesis, en algunos casos, con desarrollo de densipanes y capas cementadas limitantes de permeabilidad, con restricción en el drenaje interno e influyente en la variabilidad espacial de los contenidos de As en el acuífero freático [26]. Las sierras del Sistema de Ventania (SV, Dominio I) constituyen la única elevación que con rumbo NO-SE se destaca en la Llanura Subventánica Occidental bonaerense (LSO) extendida desde el piedemonte hasta la costa atlántica (Dominio XIII) en una amplia planicie (Dominios II y III; gradiente <0,5 %) disectada por los principales ríos que drenan el sistema serrano (Sauce Grande, Sauce Chico, Napostá y Saladillo Dulce y Saladillo de García). La calidad de las aguas es óptima en las cabeceras, pues el As está por debajo del límite de detección en aguas superficiales y subterráneas. Por el flanco norte (Llanura Norventánica, Dominio V) se reconocen las Lagunas Encadenadas del Oeste (Dominio VII) como depresiones cerradas de carácter salino orientadas NE-SO y conectadas con una planicie arenosa (Dominio VIII). En tanto, hacia el centro-este, el relieve es subnormal en la depresión de Laprida y en la Pampa Interserrana (Dominio IV). Hacia el SE, la Pampa Sudatlántica (Dominio XIII) se presenta chata a suavemente ondulada, en conexión con las planicies costeras del Atlántico, determinando lentas condiciones de flujo, drenajes impedidos y concentraciones de As superiores al valor guía de la OMS, $10 \mu\text{g L}^{-1}$. El dominio costero, zona de descarga de los acuíferos, es una plataforma de abrasión muy llana elaborada por las intrusiones marinas del Holoceno en los sedimentos pampeanos. Al oeste, el área ha sido disectada por paleocanales de drenaje donde la erosión hídrica ha generado mesas intercaladas ocasionalmente con lagunas y planos chatos salinos. La configuración del relieve superficial establece una relación general entre la geomorfología y las concentraciones de arsénico en el agua subterránea. El dominio SV determina un flujo centrífugo de aguas desprovistas de arsénico desde las sierras hasta las áreas de circulación y de descarga en el dominio costero y en las depresiones locales, donde se han registrado las máximas concentraciones de As en un rango 50 a $400 \mu\text{g L}^{-1}$.

4.3.3.1 Litologías y propiedades de la zona no saturada de las vertientes del sudoeste pampeano

Regionalmente, la ZNS de los acuíferos freáticos en las planicies meridionales pampeanas comprende una secuencia compleja, de varios metros de espesor, constituida por loess eólico (Plio-Pleistoceno) con gruesa estratificación, heterogeneidad textural, discontinuidades litológicas intrasecuencia y fuerte cementación con carbonato de calcio (calcitanes, nódulos y concreciones, rellenos en poros, venas, láminas y cementación continua) en la potente capa de tosca (horizonte petrocálcico-2Ckm) culminante de la sección basal, y a la que se yuxtaponen sedimentos loésicos post-pampeanos de edad holocena [17; 20; 26; 90-92]. A causa de la erosión de los suelos pre-existentes, la capa de tosca es una paleosuperficie, luego sepultada por el pulso de loess más joven que nivela la planicie y actúa como material parental de los suelos [12]. Esta capa, ausente en el fondo de los valles aluviales, es masiva, tiene permeabilidad secundaria adquirida por bioturbación, disolución, fracturas y/o microfisuras y funciona como un pan cementado (horizonte 2Ckm) limitante de la infiltración de las precipitaciones. En el ambiente serrano de Ventania, el loess post-pampeano sepultó las rocas cuarcíticas paleozoicas generando contactos líticos. Esas litologías configuran el basamento impermeable donde la infiltración acontece también a través de permeabilidad secundaria, generada por microfracturas y diaclasamiento.

Adicionalmente a la geomorfología, las litologías de los sedimentos pampeanos controlan la hidrodinámica regional de los acuíferos más superficiales. El área de recarga corresponde al Sistema de Ventana que, durante la estación lluviosa (primavera, verano, otoño) recibe 672,1 mm correspondientes al 75,1% de la precipitación media anual (896,2 mm; período 1961-76). El agua infiltra en el piedemonte serrano por encima de los 300-350 m s.n.m. y alimenta los acuíferos alcanzando los niveles freáticos a profundidades de entre 2 y 3 m hasta aproximadamente 30 a 38 m, variables con la estacionalidad de las precipitaciones. En las planicies interfluviales y en las laderas de algunos valles, la infiltración está restringida por la capa de tosca, excepto en las zonas afectadas por permeabilidad secundaria. La descarga regional del acuífero está localizada en la costa atlántica y localmente en áreas planas chatas, depresiones y lagunas.

4.3.3.2 Propiedades y clasificación de los suelos en el segmento superior de la zona no saturada

Los suelos de la planicie Subventánica, en sus sectores proximales al Sistema de Ventania, están afectados por un edafoclima údico-mésico con una estación seca limitada; evolucionan en material parental loésico, tienen un horizonte A espeso oscuro, bien provisto de materia orgánica (epipedón mólico) al que sucede un horizonte Bt de acumulación de arcilla iluvial (endopedón argílico) que permite su clasificación como Argiudoles típicos (A-Bt-BC-C) y líticos (A-Bt-BC-C-R) con la roca cercana a la superficie. En el segmento del piedemonte de Ventania, son más someros, tienen un epipedón mólico, presentan un horizonte subsuperficial AC de carácter transicional y en la base subyacen horizontes cálcicos y petrocálcicos (capa de tosca) o contactos líticos que permiten clasificarlos como Hapludoles típicos (A-AC-C), líticos (A-AC-C-R) y Paleudoles petrocálcicos (A-AC-C-Ck-2Ckm) cuando presentan tosca subsuperficial. En algunos sectores, la intensa melanización generó horizontes A sobredesarrollados (>50 cm de espesor) y bien estructurados en Mollisoles del

subgrupo páchico; en las cubetas, los Argiudolles ácuicos presentan hidromorfismo en la base del perfil. Hacia el SO, el edafoclima es transicional al ústico-térmico, con pronunciada estacionalidad en las precipitaciones e inviernos secos. En el área de Bahía Blanca la melanización ha desarrollado un horizonte A que califica como mólico y en subsuperficie la calcificación secundaria ha generado horizontes Ck cálcicos y petrocálcicos relicto (2Ckm), los que permiten clasificar los suelos como Haplustoles típicos y énticos (A-C-Ck-2Ckm) y Paleustoles petrocálcicos (A-AC-C-Ck-2Ckm) en el área de Bahía Blanca. Los suelos de las terrazas y llanuras de inundación de los valles extraserranos -Udifluventes típicos y mólicos, Hapludoles ácuicos, Ustifluventes típicos y ácuicos- evolucionan en materiales aluviales, muy heterogéneos, y conforman complejos con un intrincado patrón de distribución espacial. En la cuenca inferior, son frecuentes los Ustifluventes típicos y ácuicos; los suelos de las laderas de valle (Ustipsammentes típicos) constituyen espesas secuencias poco diferenciadas en materiales parentales eólicos de textura gruesa uniforme con una alta permeabilidad y una escasa capacidad de retención hídrica. En la faja litoral, los suelos de los paleoniveles marinos (Aquisalides típicos) están mal drenados, presentan rasgos hidromórficos en una secuencia Ayz-2Cgyz-3Cgyz-4Cgz-5Cgz con discontinuidades litológicas, tienen alta salinidad-alcalinidad, hifas salinas y eflorescencias, e incluyen bioclastos de moluscos y gasterópodos [32].

4.3.3.3 Correlaciones suelos-sedimentos-formaciones geológicas

La ZNS del área de recarga (posiciones proximales del Sistema de Ventania) y en las áreas de circulación (planos bien drenados de la llanura) se correlaciona con el loess de la Formación Pampeano (Plio-Pleistoceno) coronado por la capa de tosca y sepultado por el loess eólico post-pampeano de la Formación Saavedra [27; 93] en la que evolucionan los suelos zonales. La presencia de paleosuperficies indica que la depositación loésica ocurrió en pulsos, generando discontinuidades temporales y litológicas intrasecuencia, traducidas en complejidades verticales y laterales de las secuencias geo-pedogenéticas resultantes de la evolución geología-geomorfología-suelo/paisaje [32]. Lateralmente, la ZNS en terrazas y llanura de inundación de los valles aluviales se homologa a la Formación Agua Blanca, Miembro Limo Arenoso Superior de edad holocénica media [27; 94] cubierta por sedimentos eólicos de textura gruesa de la Formación Matadero Saldungaray de edad holocena tardía. En la faja litoral del área de Bahía Blanca, área de descarga, el acuífero freático está albergado en depósitos constituidos por sedimentos marinos con bioclastos del Querandinense (Pleistoceno tardío/Holoceno) superpuestos por niveles sedimentarios de la última ingresión del Holoceno, correlacionados con la Formación Las Escobas, estratificada en capas de texturas arenosa y franco limosa a franco arcillosa, con arcillas expandibles en el tope de la secuencia. La hidrodinamia subterránea en esta sección está condicionada por los niveles arcillosos, por el poder evaporante de la atmósfera y por el bombeo del sector industrial y suburbano determinantes de subsidencia del suelo, asociada al abatimiento de la capa freática. Hacia la localidad costera de Monte Hermoso, el acuífero libre está hospedado en la Formación Punta Médanos [95]

4.3.3.4 Propiedades hidráulicas en la zona no saturada

En las planicies interfluviales de la Llanura Subventánica (Dominios II, III) el acuífero se aloja en sedimentos loésicos con texturas franco arenosa muy fina hasta franco limosa/franco arcillosa. En los valles, consiste en estratificaciones aluviales del

Holoceno texturalmente heterogéneas, las que están sepultadas por sedimentos arenosos recientes determinando variabilidad en las permeabilidades que condicionan el funcionamiento hidrológico. Hacia la faja litoral, el agua subterránea se halla en una secuencia compleja y granodecreciente, organizada en niveles de texturas contrastantes y artificialmente modificada por rellenos en los sectores industriales. El retrabajo marino en este geoambiente ha modelado la topografía en una planicie costera llana con escasa pendiente (2-3‰), presenta hidromorfismo, y tiene una capa freática cercana a la superficie que ha requerido la construcción de drenajes artificiales. El espesor del acuífero alcanza unos 6 m de arena en la base, más 4 m de arcilla hacia el tope con desarrollo de grietas a causa de procesos de argilopedoturbación por arcillas expandibles [32; 91]. En general, el tránsito desde la recarga con dirección NNO-SSE hacia las secciones de circulación y descarga es lento. La permeabilidad en el acuífero loésico oscila entre 5 y 10 m/día [25]. En la cuenca del Arroyo Napostá, esta propiedad presentó cierta variabilidad alcanzando 0,5 m/día [19], 0,08-2 m/día [92], 0,08-3 m/día y 0,3-5 m/día [96; 97]. La transmisividad osciló en el rango 54-240 m/día, incrementándose en los niveles arenosos, y el rendimiento específico o porosidad efectiva fue 0,07-0,128 [90]; la capacidad de almacenaje de agua en función del espesor edáfico, determinada en la cuenca del arroyo del Aguila, afluente del Napostá Grande, arrojó valores entre 220 y 400 mm [98]. La transferencia hídrica en flujo no saturado a través de las litologías descritas ocurre mediante el avance del frente de humectación durante los movimientos de infiltración, flujo gravitacional y flujo capilar. La capilaridad, variable con las condiciones climáticas, alcanzó en los materiales franco-arenosos unos 68 cm [99].

4.3.3.5 Relaciones hidroquímicas y arsénico en el acuífero freático

Las aguas freáticas son bicarbonatado calcico-magnésicas en la recarga a bicarbonatado sódicas en la descarga. Menos del 20% de las aguas localizadas en la recarga y áreas adyacentes, en un limitado sector al E y en unas pocas áreas a lo largo de una franja al NO de la región estudiada tienen As por debajo del límite de detección y presentan una composición similar al agua de lluvia [26]. Las pronunciadas pendientes y gradientes hidráulicos determinan rápida infiltración en la recarga, un flujo divergente NO-N-NE y SW-S-SE, desde las sierras, y un limitado tiempo de residencia del agua en contacto con la fase mineral, liberándose muy poco As al acuífero. Acompañando el flujo, la concentración de As aumenta progresivamente hacia la descarga en función de un prolongado tiempo de residencia y consecuente meteorización de minerales (disolución, decalcificación e hidrólisis de silicatos) en la interfase loess-agua. Las concentraciones de As mayores que el valor guía de la OMS comienzan en los sectores medios de la Llanura Subventánica, y la calidad del agua está comprometida por arsénico en un 79% de las muestras de las posiciones distales, al NE y SE, con niveles máximos (100-300 $\mu\text{g L}^{-1}$) en la costa atlántica, en las depresiones salinas de las Encadenadas del Oeste (50-100 $\mu\text{g L}^{-1}$), en depresiones cerradas al noroeste de la región (100 $\mu\text{g L}^{-1}$) y en las planicies chatas de la depresión de Laprida (50-500 $\mu\text{g L}^{-1}$). La disminución de la calidad está asociada a una CEE > 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$, HCO_3^- , alcalinización, salinización y/o procesos hidromórficos en ambientes geoquímicos locales, susceptibles de promover liberación y severo enriquecimiento en As, preservado en el sistema por el flujo lento del agua. Con posterioridad a su incorporación al agua subterránea, los factores geomorfología, clima-edafoclima, tiempo de residencia del agua, las variables pH, Eh, OD, CEE, competencia con otros

iones y adsorción-desorción controlan su concentración en equilibrio dinámico con las condiciones hidro-geoquímicas locales. Las partículas menores que 2 μm promueven la autorganización del sistema y contribuyen a la movilidad del As, existiendo una correlación entre la acumulación de As en áreas tóxicas, la evolución hacia aguas bicarbonatado sódicas y los pH alcalinos (7,7-8,5), generando fenómenos de desorción; la fracción fina actúa como sumidero o fuente de As en ambientes oxidantes. Estudios más detallados, utilizando una mayor densidad de controles, no reflejan estrictamente la tendencia de unas elevadas concentraciones de As coincidentes con la descarga regional del acuífero. En este sentido, la distribución de As en las aguas freáticas del partido de Coronel Dorrego presenta parches y zonaciones [100] aparentemente anárquicas, con toxicidad moderada y severa, que no manifiestan una correspondencia con el sentido general del flujo subterráneo y que responden a las condiciones locales de autorganización del acuífero [30]. La alta variabilidad espacial de las concentraciones de As es una característica común en las aguas freáticas de los sectores húmedos y semiáridos pampeanos; los rasgos concordantes en los puntos de más alta toxicidad son constituyentes minerales en las fracciones arena y arcilla que incluyen As en su estructura, aguas bicarbonatadas sódicas que transitan y se hospedan en sedimentos loésicos, asociadas a CEE y pH altos, y condiciones oxidantes o moderadamente reductoras [33]. Los mecanismos de movilización del As y su entrada al agua subterránea en esta región difieren sustancialmente de los propuestos en el modelo de disolución reductiva para el delta de Bengala.

4.3.3.6 Contaminación con arsénico en el agua subterránea y mineralogía de los suelos en la zona no saturada

El menor contenido de As ($6,4 \text{ mg kg}^{-1}$) se halló en los sedimentos más antiguos de la Formación Pampeano del Plio-Pleistoceno, con valores máximos (22 mg kg^{-1}) hallados en los materiales parentales holocenos de los suelos del arroyo Malleo-Leufú. La comparación entre los sedimentos de la Formación Pampeano (a 2 m: $8,9 \text{ mg kg}^{-1}$; a 3 m: $6,4 \text{ mg kg}^{-1}$) y los suelos aluviales de la ZNS de los arroyos Malleo-Leufú y Las Mostazas ha demostrado heterogeneidad espacial en los contenidos de As. Por otra parte, el cotejo entre los contenidos de As intercuenas presentó una distribución vertical disimilar, pues el suelo Malleo-Leufú es heterogéneo en profundidad (0-30 cm: $8,6 \text{ mg kg}^{-1}$; 30-60 cm: $8,3 \text{ mg kg}^{-1}$; 60-90 cm: 12 mg kg^{-1} ; 90-110 cm: 22 mg kg^{-1}), mientras que el suelo Las Mostazas (0-30 cm: 12 mg kg^{-1} ; 30-60 cm: 12 mg kg^{-1} ; 60-90 cm: 13 mg kg^{-1}) es más homogéneo. Adicionalmente, la composición geoquímica elemental varía espacialmente, identificándose tres grupos de materiales: Grupo Malleo-Leufú, Grupo Las Mostazas y sedimentos de la Formación Pampeano.

Estos agrupamientos expresan diferencias en el patrón sedimentario ocurridas durante el Pleistoceno tardío-Holoceno, las que se reflejan en la variabilidad observada en los contenidos de As geodisponible y, además, sugieren que el contenido de As en suelos y sedimentos es dependiente de factores locales de control de la selección de los constituyentes minerales continentales de As: tamaño de grano, densidad, humedad y vegetación de los suelos, distancia a la fuente de aporte y cambios en la velocidad del agente de transporte [26]. Los sedimentos y suelos loésicos de la ZNS muestran similitudes cualitativas y diferencias cuantitativas en su composición mineral [31]. La fracción arena está compuesta por plagioclasas y feldespato de K, vidrio volcánico y cuarzo, en su fracción liviana, y opacos, hornblenda, epidoto, augita e hipersteno, en su fracción pesada, con fragmentos rocosos escasamente meteorizados en ambas

fracciones. La mayoría presentan escasa meteorización, a excepción del feldespato de K, fuertemente meteorizado, antes de su transporte y depositación en la llanura pampeana. El vidrio volcánico postulado como fuente de provisión de As al agua subterránea [22; 58; 60] contiene 2-12 mg kg⁻¹ de As con 5,9 mg kg⁻¹ promedio, valores considerados no anormalmente altos y comparables con aquéllos obtenidos en ceniza volcánica (6 mg kg⁻¹) y en otros materiales piroclásticos (10-12 mg kg⁻¹) de la Argentina [35]. El contenido de As total en los materiales piroclásticos ha sido inferior al determinado en los sedimentos del sur pampeano y, entre ellos, los sedimentos loésicos han arrojado contenidos de As similares o ligeramente superiores respecto de la media en materiales de distinto origen. Otros sedimentos pampeanos con igual o menor contenido de vidrio volcánico contienen 9-11 mg kg⁻¹ y 12 mg kg⁻¹ de As, respectivamente, e indican que los niveles de As suministrados al agua subterránea no parecen relacionarse estrictamente con el total de vidrio volcánico integrante de la asociación mineral del loess [35]. Por otra parte, el ión As se ha identificado en las subfracciones liviana (8,8-29 mg kg⁻¹) y pesada (15-26 mg kg⁻¹) de la fracción 50-2.000 µm de sedimentos aluviales derivados de loess [26]. En la zona de circulación del acuífero, la fracción arcilla de los suelos evolucionados en sedimentos loésicos de la ZNS también contiene As en un rango 8,8-29,8 mg kg⁻¹, observándose una mayor heterogeneidad en su distribución vertical que en la fracción gruesa, atribuida a la mayor reactividad superficial de la fracción fina [64]. La identificación de As en las subfracciones liviana y pesada de las arenas sugiere que, además del vidrio volcánico, la mayoría de los silicatos son portadores de As. Su partición en las fracciones minerales de las zonas no saturada y saturada es un factor crítico relacionado con la fuente de aporte y con su capacidad de conservación o eliminación del acuífero. El As geodisponible se libera de la estructura cristalina mediante hidrólisis, disolución y óxido-reducción. Los procesos de superficie en la fracción <2µm (arcillas, sesquióxidos y amorfos) desarrollados en los diferentes ambientes hidrogeoquímicos altamente influenciados por la litología-mineralogía, la geomorfología-suelo, el clima-paleoclima, los parámetros hidráulicos-hidroquímicos y el tiempo de residencia del agua en el acuífero, median en su complejo comportamiento como As lábil o biodisponible, en su persistencia en el sistema y su concentración hasta niveles no aceptables en el agua subterránea [23; 30]. La fracción <2 µm constituida principalmente por minerales secundarios puede actuar como fuente de provisión de As al agua o bien como sumidero a través de reacciones superficiales de desorción-adsorción dependientes del pH y de las concentraciones de Na⁺ [101]. Se ha constatado heterogeneidad en los niveles de As geodisponible en los minerales precursores de As en las zonas no saturada y saturada, permitiendo interpretarlas como un reflejo de la variabilidad en la dinámica de la sedimentación del Cuaternario. No obstante, no se ha demostrado una relación recíproca entre elevados contenidos de As en sedimentos y minerales portadores y las concentraciones más altas en el acuífero freático. El agravamiento de la vulnerabilidad del acuífero naturalmente contaminado con As hacia su descarga regional y local se relaciona con: (1) la heterogeneidad espacial en la frecuencia de los minerales portadores de As; (2) las variables hidroquímicas locales; y (3) prolongados tiempos de residencia del agua en contacto con la fase sólida a raíz de condiciones de flujo lento o impedido. Las áreas urbanas de la región pampeana generalmente no se hallan comprometidas por toxicidad del As en el agua de bebida; usualmente este problema afecta las poblaciones suburbanas y rurales sin acceso al agua de red. Una gran proporción de las muestras de agua subterránea se colectaron en escuelas rurales por lo cual se entiende que es necesario el monitoreo regular de los

pozos, la exploración de fuentes alternativas de aguas aptas para el consumo y el desarrollo de programas de mitigación con la finalidad de atenuar, en el largo plazo, el impacto sobre la salud humana.

4.4 CONCLUSIONES FINALES

La geología/geomorfología y el suelo/paisaje definen unidades hidrológicas cuya hidroquímica incide en la distribución de ambientes arsenotóxicos. La calidad de las aguas superficiales en Iberoamérica está controlada por procesos volcánicos, sedimentarios y antropogénicos. El geo- e hidrotermalismo contribuyen a la contaminación natural ($As \gg 10 \mu\text{g L}^{-1}$) en aguas del NO argentino, la Puna y el Altiplano. A distancias crecientes de este vulcanismo, las aguas superficiales del norte de la Llanura Chaco-Pampeana manifiestan concentraciones de As decrecientes en el sentido del flujo. En la región Pampeana sur, la arsenotoxicidad está asociada a salinidad/alcalinidad; F y B incrementan hacia la desembocadura de los ríos en el Atlántico y en lagunas endorreicas. Se analizó el papel de las secuencias pedo-sedimentarias aluviales del sur pampeano en la distribución de caudales, el tiempo de residencia y el enriquecimiento del As en ambientes ácuos, el que responde a interrelaciones agua-sedimento loésico. Además, la partición del As en la granometría del loess es un factor crítico respecto de la transferencia de As al agua, contribuyendo mediante los procesos de adsorción-desorción en la fracción $< 2 \mu\text{m}$ a su incorporación y concentración hasta niveles tóxicos. Los estudios respecto de la contaminación natural y antrópica en aguas superficiales de diversos países iberoamericanos y su relación con el HACRE demostraron que en Bolivia, Chile y Perú está asociado a vulcanismo, geotermalismo y lixiviación de vulcanitas, atribuyéndose un origen similar en Ecuador, Colombia y El Salvador. Las actividades antropogénicas aportan As a los sistemas hídricos en Cuba, Brasil (Minas Gerais y Cuadrilátero de Hierro) y España (ríos Duero, Tinto, Guadiamar, Odiel). En Uruguay, la mayor concentración de As se halló en el acuífero Raigón. Se concluye que, independientemente del origen natural o antrópico, el riesgo de contraer distintos tipos de cáncer aumentaría en función del tiempo de exposición al consumo de aguas arsenotóxicas y de sus concentraciones de arsénico.

REFERENCIAS

1. Custodio, E., Galofré, A.: *Hidráulica de captaciones de agua subterránea. Sección 9.* Barcelona, Omega, 1976.
2. Farker, E., Vengosh, A., Gavrieli, I., Arner, M., Bullen, T.D., Mayer, B., Holtzman, R., Segal, M., Shavit, U.: The origin and mechanisms of salinization of Jordan River. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68:9 (2003), págs.1989-2006.
3. Marfia, A.R., Krishnamurti, V., Atekwana, E., Panton, W.: Isotopic and geochemical evolution of ground and surface waters in a karst dominated geological setting a case study from Belice, Central America. *Appl. Geochem.* 19:6 (2004), págs.937-946.
4. Krava, J., Dostal, T., Van Rampaey, A., Vaska, J., Vrana, K.: Reservoirs siltation and sediment transport assessment in the Czech Republic, the Vuhlice catchment study. *Catena* 2-3 (2005), págs.348-362.
5. Markou, D., Sylaios, G., Tshrintzis, V., Gikas, G.D., Haralambidou, K.: Water quality of Vistonis Lagoon, Northern Greece: seasonal variation and impact of bottom sediments. *Desalination* 210:1-3 (2007), págs.83-97.
6. Fernández Turiel, J.L., Galindo, G., Parada, M.A., Gimeno, D., García Vallés, M., Saavedra, J.: Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen,

- movilidad y tratamiento. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Congr. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.1-22.
7. WHO (World Health Organization): *Environmental Health Criteria 224: Arsenic*. www.who.int/pcs/ehc/summaries/ehc_224.html, 2003.
 8. CAA (Código Alimentario Argentino): modificación de los artículos 982 y 983, 22 de mayo de 2007, http://www.anmat.gov.ar/normativa/normativa/Alimentos/Resolucion_Conj_68-2007_196-2007.pdf.
 9. Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W., Falcón, C.M.: Caracterización hidrogeoquímica y presencia de arsénico en las aguas subterráneas de la cuenca del río Salí, provincia de Tucumán, Argentina. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada y D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Cong. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.93-102.
 10. MRA-UGAN (Minería de la República Argentina-Unidad de Gestión Ambiental): *Estudios ambientales de Base, Inventario de Recursos Naturales*, <http://www.mineria.gov.ar/ambiente/estudios/inicio.asp>, 2005.
 11. De Giovanni, S.: Geomorfología Regional. En: M. Blarasin, S. De Giovanni, A. Cabrera y M. Villegas (eds): *Aguas superficiales y subterráneas en el sur de Córdoba: Una perspectiva geoambiental*. Universidad Nacional de Río Cuarto, Argentina, 2006, págs.19-30.
 12. Amiotti, N., Blanco, M. del C., Sánchez, F.: Complex pedogenesis related to differential aeolian sedimentation in microenvironments of the southern part of the semiarid region of Argentina, *Catena* 43 (2001), págs.137-156.
 13. Blanco, M. del C., Amiotti, N., Aguilar Ruiz, J.: Reconstrucción paleoambiental de la evolución geo-pedogenética en una toposecuencia del sudoeste pampeano. *Ciencia del Suelo* 2:2 (2003), págs.59-70.
 14. Fiorentino, C.E.: *Evaluación y riesgo de contaminación de los recursos hídricos superficiales en las vertientes del Sistema de Ventania*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 1999.
 15. Sequeira, M.: Régimen pluviométrico. En: J.D. Paoloni y M. González Uriarte (eds): *Geoambiente y evaluación de las aguas freáticas del Partido de Coronel Dorrego, Prov. de Buenos Aires*. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2006, págs.15-26.
 16. Paoloni, J.D., Fiorentino, C.E., Sequeira, M., Echeverría, N.: Spatial variability and concentration of arsenic in the groundwater of a region in the southwest Buenos Aires province, Argentina. *J. Soil Water Conservation* 55 (2002), págs.436-438.
 17. González Uriarte, M., Navarro, E.: Geomorfología, relación suelo-paisaje y composición pedrial. En: J.D. Paoloni y M. González Uriarte (eds): *Geoambiente y evaluación de las aguas freáticas del Partido de Coronel Dorrego, Prov. de Buenos Aires*. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2005, págs.27-50.
 18. González Uriarte, M.: Geomorfología de la porción continental que rodea a la Bahía Blanca. *Actas IX Cong. Geológico Argentino*. S. C. de Bariloche, Argentina, 1984, págs.556-576.
 19. Sala, J., Rojo, A., Kruse, E.: Los excesos hídricos y la infiltración en la prov. de Buenos Aires. *Actas III Jornadas Geológicas Bonaerenses*. La Plata, Argentina, 1992, págs.171-174.
 20. González Uriarte, M.: Descripción regional. En: M. González Uriarte y G. Oriolli (eds): *Carta geoambiental del Partido de Guaminí, Prov. de Buenos Aires*. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 1998, págs.27-52.
 21. Puricelli, M.: *Funcionamiento hidroedáfico y sostenibilidad ambiental en la cuenca del Arroyo Guaminí, prov. de Buenos Aires*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 1996.
 22. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17:4 (2002), págs.517-568.
 23. Szramek, K., Walter, L.M., Mc Call, P.: Arsenic mobility in ground/surface waters systems in carbonate rich Pleistocene glacial drift aquifers (Michigan). *Appl. Geochem.* 19 (2004), págs.1137-1135.
 24. Peinemann, N., Zalba, P., Villamil, M.B.: *Procesos de salinización en el Partido de Guaminí*. Edición Depto. de Agronomía, Universidad Nacional del Sur, Trascender Impresiones, Bahía Blanca, Argentina, 1997.
 25. Paoloni, J.D., Sequeira, M., Fiorentino, C.E., Puricelli, M., Vázquez, R.: Recursos hídricos. En: M. González Uriarte y G. Oriolli (eds): *Carta geoambiental del Partido de Guaminí, Prov. de Buenos Aires*. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 1998, págs.121-172.

26. Blanco, M. del C., Paoloni, J.D., Morrás, H., Fiorentino, C.E., Sequeira, M.: Content and distribution of arsenic in soils, sediments and groundwater environments of the Southern Pampa region, Argentina. *J. Environ. Toxicol.* 21 (2006), págs.561-574.
27. Rabassa, J.: Geología de los depósitos del Pleistoceno Superior-Holoceno en las cabeceras del río Sauce Grande, Provincia de Buenos Aires. *Actas I Jornadas Geológicas Bonaerenses*. Tandil, Argentina, 1989, págs.765-790.
28. Bhattacharya, P., Jacks, G., Jana, J., Sracek, A., Gustafsson, J.P., Chatterjee, D.: Geochemistry of alluvial sediments of West Bengal Delta Plain from West Bengal, India: implications on arsenic contamination in groundwater. En: G. Jacks, P. Bhattacharya y A. Khan (eds): KTH special publication, Trita AMI Report 3084, KTH, Estocolmo, Suecia, 2001, págs.21-40.
29. Ahmed, K.M., Bhattacharya, P., Aziz Hasan, M., Akter, S.H., Mahbub Alam, S.M., Hossain Bhuyian, M.A., Badrul Imam, M., Khan, A.A., Sracek, O.: Arsenic in groundwater of sedimentary aquifers. *Appl. Geochem.* 19 (2004), págs.181-200.
30. Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J.P., von Brömssen, M.: Behaviour of arsenic and geochemical modelling of arsenic in aqueous environments. *Appl. Geochem.* 19 (2004), págs.169-180.
31. Blanco, M. del C., Sánchez, L.F.: Mineralogía de arenas en suelos loésicos del sudoeste pampeano, Argentina. *Turrialba* 44:3 (1994), págs.147-159.
32. Blanco, M. del C., Amiotti, N.: Field excursion guide book: Semiarid and humid soils of Buenos Aires province. *12th Int. Clay Conference and 3^r. Int. Symp. on Activated Clays*. Universidad. Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2001.
33. Bhattacharya, P., Alvar, G., Bundschuh, J.: Arsenic in geothermal waters in Costa Rica, Central America: A preliminary study on the sources, mobility controls and evaluation of environmental contamination and restoration, http://researchprojects.kph.se/index.php/kb_7830/lo_9338/html, 2007.
34. Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Gómez Peral, M.A., Ferpozzi, L.H., Baleani, O.M.: Groundwater Contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.* 14:1 (1989), págs.3-16.
35. Morrás, H., Blanco, M. del C., Paoloni, J.D.: Algunas observaciones sobre el origen del arsénico en sedimentos, suelos y aguas de la región Chaco-Pampeana de Argentina. *II Taller de Sedimentología y Medio Ambiente (Resúmenes)*, Buenos Aires, Argentina, 2002, págs.37-38.
36. Bundschuh, J., Farías, B., Martín, R., Stomiolo, A., Bhattacharya, P., Cortés, J., Bonorino, G., Albouy, R.: Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case-study from Robles County, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem.* 19:2 (2004), págs.231-243.
37. Cáceres Valencia, A.: Arsénico, normativas y efectos en la salud. *Actas del XIII Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS)*. Chile, 1999, págs.1-13.
38. Bundschuh, J.: Arsenic in groundwater of Latin America: A challenge for the 21st century. Distribution of arsenic and related metalloids in surface and groundwaters: controls and challenges III. *Philadelphia Annual Meeting, 22-25 Octubre 2006, Geological Society of America, Abstracts with programs* 38(7), 2006.
39. Banks, D., Markland, H., Smith, P., Méndez, C., Rodríguez, J., Huerta, A., Saether, O.M.: The effect of filtration on analysis of surface water samples: a study of the Salar Coipaxa and Uyuni, Bolivian Altiplano. *J. Geochem. Exploration* 86 (2005), págs.104-118.
40. Quintanilla, J., Ramos, O., Medina, H.: Arsénico: evaluación, contaminación, especiación: su incidencia ambiental en la cuenca del Altiplano boliviano y la ciudad de Oruro. En: M. Litter (ed): *Libro de Resúmenes del Taller de Distribución del As en Iberoamérica*. Buenos Aires, Argentina, 2006, págs.63-64.
41. Figueredo, B., Borba, R., Rómulo, A.: Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. *Environ. Geochem. Health* 29:2 (2007), págs.109-118.
42. Guèrèquiz, A.R., Mañay, N., Goso Aguilar, C., Bundschuh, J.: Evaluación del riesgo ambiental por presencia de arsénico en el sector oeste del acuífero Raigón, Depto. de San José, Uruguay. Presentación del proyecto. En: M. Litter (ed): *Libro de Resúmenes del Taller de Distribución del As en Iberoamérica*. Buenos Aires, Argentina, 2006, págs.103-104.
43. Cumbal, L., Aguirre, V., Mungueitio, E., Tipán, I., Chavez, C.: El origen del arsénico en las aguas y sedimentos de la Laguna Papallacta. En: M. Litter (ed): *Libro de Resúmenes del Taller de Distribución del As en Iberoamérica*. Buenos Aires, Argentina, 2006, págs.80-81.
44. Callejas, D.: Detección de arsénico de origen natural en el agua subterránea de Colombia. http://ciia.uniandes.edu.co/presentaciones_files/arsenico_Diana_Callejas.pdf, Bogotá, Colombia, 2007.

45. López, D., Ramírez, J., Renán Funes, C., Caballero, V.: Volcanismo, aguas termales y el arsénico en El Salvador. En: M. Litter (ed): *Libro de Resúmenes del Taller de Distribución del As en Iberoamérica*. Buenos Aires, Argentina, 2006, págs.83-84.
46. Amat, D., Pierra, A., Casals, I.: Arsénico en sedimentos y organismos en la Bahía de Manzanillo, Cuba. En: M. Litter (ed): *Libro de Resúmenes del Taller de Distribución del As en Iberoamérica*. Buenos Aires, Argentina, 2006, págs.67-68.
47. García Sánchez, A., Álvarez Ayuso, E.: Arsenic in soils and water and its relation to geology and mining activities (Salamanca province, Spain). *J. Geochem. Explor.* 80 (2003), pp.69-79.
48. de la Torre, M.L.: Análisis de rutas de arsénico y cadmio en aguas del entorno afectado por drenaje ácido de mina en la Faja Piritica Ibérica, http://andaluciainvestiga.com/español/noticias/10/arsenic_y_cadmio, 2007.
49. Ollas, M., Cerón, J.C., Moral, F., Ruiz, F.: Water quality of the Guadamar River after the Aznalcollar spill (SW Spain). *Chemosphere* 62:2 (2006), págs.213-225.
50. Morales, K.H., Ryan, L., Wu, M.M., Chen, C.J.: Risk of internal cancers from arsenic in drinking water. *Environ. Health Perspectives* 108 (2000), págs.655-661.
51. Centeno, J. A., Tchonwou P. B., Patlolla, A., Mullick A. K., Murakata, L., Meza E., Todrov T., Longfellow D., Yedjou C.: *Environmental pathology and health effects of arsenic poisoning*. En: *Managing arsenic in the environment: from soil to human health*. CSIRO publishing, Melbourne, Australia, 2006.
52. NRCC (Nacional Research Council of Canada): *Effects of arsenic in the environment*. NRCC Publication, 2006. págs.1-349.
53. Chapell, W., Beck, B., Brown, K. North D., Thornton, I., Chaney, R., Cothem, R., Cothem, C. R., North, W., Irgolic, K., Tsongas, T.: *Inorganic arsenic: a need and an opportunity to improve risk assesment*. Environmental Health Perspectives, 105, págs.1060-1067.
54. Rahman, M.M., Sengupta, M., Chowdbury, U.K., Lodh, D., Das, B., Ahamed, S., Mandal, D., Hossain, M.A., Mukherjee, S. Ch., Pati, S., Saha, K. Ch., Chakraborti, D.: Arsenic contamination incidents around the world. En: R. Naidu, E. Smith, G. Owens, P. Bhattacharya y P. Nadebaum (eds): *Managing arsenic in the environment: from soil to human health*. CSIRO publishing, Melbourne, Australia, 2006, págs.3-30.
55. O'nishi, H., Sandell, E.B.: Geochemistry of arsenic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 7 (1955), págs. 1-33.
56. Azcue, J.: Environmental significance of elevated levels of arsenic. *Environ. Rev.* 3 (1994), págs.212-221.
57. Chakraborti, D., Basu, G.K., Biswas, B.K., Chowdbury, U.K., Rahman, M.M., Paul, K., Chowdury, T.R., Chanda, C.R., Lodh, D., Ray, S.L.: Characterization of arsenic bearing sediments in Gangetic Delta of West Bengal, India. En: W.R. Chappell, C.O. Abernathy y R.L. Calderon (eds): *Arsenic exposure and health effects*. Elsevier, New York, 2001, págs.27-52.
58. Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J., Tullio, J.O.: Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* 17:3 (2002), págs.259-284.
59. Ng, J.C., Jiamping, W., Shraim, A.: A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere* 52(2003), págs.1353-1359.
60. Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W., Falcón, C.M., Merino, M.H.: Trace-element quality problems in groundwater from Tucumán, Argentina. En: R. Cidu (ed): *Water-Rock Interaction 2*. Balkema, Lisse, 2001, págs.993-996.
61. De Sastre, M.S., Varillas, A., Kirschbaum, P.: Arsenic content in water in the northwest area of Argentina. Arsenic in the environment and its incident on health. *International Seminar Proceedings*, Universidad de Santiago, Chile, 1992, págs.91-99.
62. Auge, M., Hirata, R., López Vera, F.: Vulnerabilidad a la contaminación por nitratos del acuífero Puelche en La Plata, Argentina, *Inf. Científico, CEAL*, 2004.
63. González, M.J.: Arsénico en aguas subterráneas y sedimentos de la provincia de Buenos Aires. <http://www.conicet.gov.ar/diarios/2006/febrero>, Buenos Aires, Argentina, 2006.
64. Blanco, M. del C., Paoloni, J.D., Morrás, H.: Geoquímica del ión arsénico y su partición en la fase sólida de suelos de la región pampeana sur, Argentina. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada y D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Cong. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.33-40.
65. Manganelli, A., Gosso, C., Gèrèquiz, R., Fernández Turiel, J.L., García Vallés, M., Gimeno, D.: Estudio preliminar del contenido de arsénico de las aguas subterráneas del suroeste de Uruguay. *Geogaceta* 41 (2007), págs.3-6.

66. Vassolo, S.: Resultados de los análisis hidroquímicos e isotópicos llevados a cabo en el marco del Proyecto SAG-PY, Secretaría de Medio Ambiente (SEMAM) y Dirección Nacional para la Protección de los Recursos Hídricos (DNPCRH), Paraguay, 2000, págs. 1-9.
67. Larroza, F., Fariña, S.: Caracterización hidrogeológica del sistema Yrenda en Paraguay: recurso compartido con Argentina y Bolivia. Hidrología subterránea y aspectos ambientales, T II. *IV Cong. Hidrogeológico Argentino*, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.125-134.
68. Castro de Esparza, M.L.: The presence of arsenic in drinking water in Latin America and its effect on public health. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Bhattacharya, J. Matschullat, P. Birkle, y R. Rodríguez (eds): *Natural arsenic in groundwaters of Latinamerica*. International Congress on Natural Arsenic in Groundwaters of Latinamerica (Resúmenes), México, 2006, págs.3-6.
69. Agreda, O., Rojas, M., Sarmiento, A.: Evaluación diagnóstica del contenido de arsénico en las fuentes de abastecimiento de agua potable del Estado de Carabobo, Venezuela. *Gaceta Médica de Caracas* 113:1 (2003), págs.58-64.
70. Reyes Verdecia, A., Miravet, B.L., Leal, R.M.: Arsénico y metales pesados en aguas del área Delita, Isla de la Juventud, Cuba. *Revista de Ciencias de la Tierra y el Espacio* 4 (2003), art. 5.
71. Rodríguez, R., Ramos, J.A., Armienta, M.A.: Groundwater arsenic variations: the role of local geology and rainfall. *Appl. Geochem.* 19 (2004), págs.245-250.
72. Navarro, M., Sánchez, M., López, H., López, M.C.: Arsenic contamination levels in waters, soils and sludges in southeast Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50 (1993), pp.356-362.
73. Bhattacharya, P., Ahmed, K., Aziz Hasan, M., Broms, S., Fogelström, J., Jacks, G., Sracek O., von Brömssen., Routh, J.: Mobility of arsenic in groundwater in part of Brahmanbaria district, NE Bangladesh. En: R. Naidu, E. Smith, G. Owens, P. Bhattacharya y P. Nadebaum (eds): *Managing arsenic in the environment: from soil to human health*. CSIRO publishing, Melbourne, Australia, 2006, págs.95-115.
74. Mukherjee, A., Bathacharya, P., Jacks, G., Banerjee, D., Ramanathan, A.L., Mahanta, Ch., Chandrashekharam, D., Chatterjee, D. Naidu, R.: Groundwater arsenic contamination in India: Extent and severity. En: R. Naidu, E. Smith, G. Owens, P. Bhattacharya y P. Nadebaum (eds): *Managing arsenic in the environment: from soil to human health*. CSIRO publishing, Melbourne, Australia, 2006, págs.553-593.
75. EHP (Environmental Health Perspectives): *Arsenic: In search of an antidote to a global poison*. Vol. 113, N°6, 2005. <http://ar.search.yahoo.com/search?-arsenic+and+mining+activities>.
76. Lin, Y.B., Lin, Y.P., Liu, Ch.W., Tan, Y.Ch.: Mapping a spatial multiscale sources of arsenic variation in groundwater on ChiaNan floodplain of Taiwan. *Sci. Total Environ.* 370:1 (2006), págs.168-181.
77. Lee, J.J., Jang, Ch.S., Wang, S.W., Liu, Ch.W.: Evaluation of the potential health risk of arsenic affected groundwater using indicator kriging and the dose-response model. *Sci. Total Environ.* 384:1-3 (2007), págs.151-162.
78. Smith, E., Owens, G., Naidu, R.: Arsenic in the Australian environment. En: R. Naidu, E. Smith, G. Owens, P. Bhattacharya y P. Nadebaum (eds): *Managing arsenic in the environment: from soil to human health*. CSIRO publishing, Melbourne, Australia, 2006, págs.627-638.
79. Tapias, J.C., Himi, M., Casas, A.: Estimación de los parámetros texturales de los suelos por tomografía eléctrica: principios y aplicaciones. En: F.J. Sammer Calvete y A. Paz González (eds): *Estudios de la zona no saturada del suelo VII. Actas de las VII Jornadas de Investigación de la zona no saturada del Suelo (ZNS'05)*, A Coruña, España, ISBN 84-9749-174-8, 2005, págs.191-196.
80. Tamoh, K., Maslouhi, A., Candela, L., Carrera, J.: Caracterización hidrodinámica de los suelos de MNSRA (Marruecos) mediante medidas infiltrométricas in situ. En: F.J. Sammer Calvete y A. Paz González (eds): *Estudios de la zona no saturada del suelo VII. Actas de las VII Jornadas de Investigación de la zona no saturada del Suelo (ZNS'05)*, A Coruña, España, ISBN 84-9749-174-8, 2005, págs. 215-220.
81. Naidu, R., Smith, E., Owens, G., Bhattacharya, P., Nadebaum, P.: *Managing arsenic in the environment: from soil to human health*. CSIRO publishing, Melbourne, Australia, 2006.
82. da Silva, R., Medeiros, W., Jardim de Sá, E.F.: Resistivity and groundpenetrating radar images of fracture in a crystalline aquifer: a case study in Caiçava farm-NE Brazil. *J. Appl. Geophysics* 56:4 (2004), págs.295-307.
83. Meng, S., Maynard, J.B.: Statistical analysis to formulate conceptual model of geochemical behaviour: water chemical data from the Botucatu aquifer in Sao Paulo state, Brazil. *J. Hydrology* 250:1-4 (2004), págs.78-97.

84. González, L., González, A., Mardones, M.: Evaluación y vulnerabilidad natural del acuífero freático en la cuenca del río Laja, centro-sur de Chile. *Rev. Geol. de Chile* 30:1 (2003), pp.3-22
85. Hernández, H., Rodríguez, R., Armienta, A.: Arsenic distribution in the multilayer aquifer of Salamanca, México. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Bhattacharya, J. Matschullat, P. Birkle y R. Rodríguez (eds): *Natural arsenic in groundwaters of Latinamerica*. International Congress on Natural Arsenic in Groundwaters of Latinamerica (Resúmenes), México, 2006, págs.36-37.
86. Jara-Marini, M.E., García Rico, L.: Distribution of arsenic in three geochemical fractions of surface sediments from coastal sites of Sonora. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Bhattacharya, J. Matschullat, P. Birkle y R. Rodríguez (eds): *Natural arsenic in groundwaters of Latinamerica*. International Congress on Natural Arsenic in Groundwaters of Latinamerica (Resúmenes), México, 2006, págs.40-41.
87. Altamirano Espinoza, M.: Distribución de la contaminación natural por arsénico en las aguas subterráneas de la subcuenca Suroeste del Valle de Sebaco-Matagalpa, Nicaragua. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Bhattacharya, J. Matschullat, P. Birkle y R. Rodríguez (eds): *Natural arsenic in groundwaters of Latinamerica*. International Congress on Natural Arsenic in Groundwaters of Latinamerica (Resúmenes), México, 2006, págs.35-36.
88. Bundschuh, J., García, M.E., Birkle, P.: Rural Latin America-a forgotten part of the global groundwater arsenic problem? En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Bhattacharya, J. Matschullat, P. Birkle y R. Rodríguez (eds): *Natural arsenic in groundwaters of Latinamerica*. International Congress on Natural Arsenic in Groundwaters of Latinamerica (Resúmenes), México, 2006, págs.16-17.
89. Paoloni, J.D., González Uriarte, M.: *Geoambiente y evaluación de las aguas freáticas del Partido de Coronel Dorrego, prov. de Buenos Aires*. Editorial de la Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2005.
90. Albouy, R., Carrica, J., Bonorino, G.: Identificación y análisis del fenómeno de flujo diferido en sedimentos pampeanos, cuenca del Arroyo Napostá Chico, provincia de Buenos Aires. *Hidrología Subterránea y Aspectos ambientales, T I. IV Cong. Hidrogeológico Argentino*, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.251-258.
91. Albouy, R., Carrica, J., Bonorino, G.: El acuífero libre del área industrial costera de Bahía Blanca: modelo preliminar de flujo. *Hidrología Subterránea y Aspectos ambientales, T II. IV Cong. Hidrogeológico Argentino*, Río Cuarto, Argentina, 2005, pp.161-170.
92. Lexow, C., Bonorino, G.: Hidrodinámica de la franja capilar de un acuífero loessico. *Hidrología Subterránea y Aspectos ambientales. IV Cong. Hidrogeológico Argentino*, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.55-64.
93. Bidart, S.: Caracterización textural de los sedimentos eólicos en el área de la Sierra de la Ventana, provincia de Buenos Aires. *Simposio internacional sobre loess: características, cronología y significado paleoclimático del loess*. Mar del Plata, Argentina, 1992, pp.43-47.
94. Borromei, A.M.: A braided fluvial system in Pleistocenic sediments in southern Buenos Aires province, Argentina. En: J. Rabassa (ed): *Quaternary of South America and Antarctic Peninsula* 6. Róterdam, 1988, págs.221-233.
95. CFI (Consejo Federal de Inversiones): Evaluación del recurso hídrico subterráneo de la región costera atlántica, región I: Punta Rasa-Punta Médanos. Informe final. Consejo Federal de Inversiones, Provincia de Buenos Aires, Argentina, inéd, 1990.
96. Torrente, R., Ruggiero, E., Bonorino, G.: Determinación de algunos parámetros hidráulicos en el loess de la región sudoccidental bonaerense. *Actas Primera Reunión de Geología aplicada a la Ingeniería*. Córdoba, Argentina, 1989, págs.110-115.
97. Carrica, J.: *Hidrogeología de la Cuenca del Napostá Grande, Prov. de Buenos Aires*. Tesis doctoral, Bahía Blanca, Argentina, Universidad Nacional del Sur, 1998.
98. Carrica, J., Lexow, C.: Estudio de la recarga a un acuífero loessico en una parcela experimental. Relación Aguas superficiales-Aguas subterráneas. *IV Cong. Hidrogeológico Argentino*, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.85-92.
99. Lexow, C., Bonorino, G.: Definición de la franja capilar en un acuífero freático loessico somero. *III Congreso Argentino de Hidrogeología y I Seminario Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea I*, Rosario, Argentina, 2003, págs.179-187.
100. Paoloni, J.D., Fiorentino, C.E., Sequeira, M.: Los recursos hídricos subterráneos: hidrodinámica, salinidad, contaminantes naturales y nutrientes. En: J.D. Paoloni y M. González Uriarte (eds): *Geoambiente y evaluación de las aguas freáticas del Partido de Coronel Dorrego, prov. de Buenos Aires*. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2005, págs.53-81.

101. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., Macdonald, D.J.M., Nicolli, H.B., Barros, A. J., Tullio, J.O., Alonso, M.S.: Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* 20:5 (2005), págs.989-1016.

Capítulo 5

Movilidad del arsénico y procesos de transporte

JOSÉ-LUIS CORTINA, MARÍA AURORA ARMIENTA, MIQUEL ROVIRA,
XAVIER MARTÍNEZ Y LOURDES BALLINAS

5.1 INTRODUCCIÓN

Como muchos de los metales y no metales traza, la concentración de arsénico en las aguas naturales está controlada por un conjunto complejo de interacciones sólido-líquido, ya que las formas gaseosas del arsénico no están termodinámicamente favorecidas en las condiciones esperadas más habituales. Esto es muy claro para el caso de las soluciones sólidas, aguas intersticiales y aguas subterráneas, donde la relación sólido/líquido es elevada; sin embargo, se ha comprobado que esto es válido también para depósitos abiertos de agua (lagos y océanos) en los que la concentración de la fase sólida es pequeña pero se puede considerar todavía como significativa. En la mayoría de estos cuerpos de agua, las partículas pueden tener un origen mineral o biológico. Así, en muchos de los suelos y acuíferos, las interacciones de las fases y especies que contienen arsénico están controladas por interacción con las superficies de los minerales presentes y, en muchos casos, con la materia orgánica o con interacciones más complejas de ambos tipos de componentes. En consecuencia, para llegar a la descripción de los procesos de movilización y transporte del As, ha sido necesario estudiar de manera detallada los principales procesos fisicoquímicos implicados. Entre ellos, los procesos de adsorción y de intercambio iónico son los que permiten llegar a una mejor descripción de muchos sistemas naturales estudiados en las últimas décadas.

Ahora bien, con el objeto de poder dar una descripción completa de los procesos de transporte y movilización del arsénico, no debe olvidarse la influencia y papel jugado por el transporte atmosférico. La influencia de la deposición atmosférica de elementos en concentraciones traza alcanza todas las áreas del ciclo hidrológico (p.ej., ríos, lagos, suelos y océanos). Así, la atmósfera juega un papel fundamental a pesar de que, en comparación con otras partes del ciclo hidrológico, los elementos traza, tanto especies metálicas como no metálicas, tienen un corto tiempo de residencia, estimado entre días y semanas. Sin embargo, en este corto tiempo de residencia, estos elementos traza son capaces de viajar largas distancias, es decir, si son transferidos desde otros compartimentos ambientales, podrán ser transportados a zonas distantes. Esto significa que la ruta atmosférica deberá considerarse también como una posible vía de movilización.

5.2 TRANSPORTE EÓLICO

Diferentes fuentes contribuyen al arsénico atmosférico. El arsénico entra en la atmósfera debido a los procesos de erosión del viento, las emisiones volcánicas, las emisiones en incendios forestales, los procesos de volatilización a baja temperatura desde el suelo, los aerosoles marinos y los procesos de contaminación antropogénicos. El arsénico es retornado a la corteza terrestre básicamente por procesos de deposición

seca y deposición húmeda, si bien existen otros procesos más complejos implicados en este proceso global de retorno. Las entradas de origen antrópico más importantes se deben a la industria de la fundición metalúrgica y mineralúrgica, así como a la combustión de combustibles fósiles. En este tipo de emisiones, el arsénico se encuentra en forma de partículas de $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s})$. Se estimó que las fuentes de arsénico atmosférico de origen antrópico son cercanas a $18,8 \times 10^9$ g As/año, alcanzando hasta un 30% del flujo de arsénico global [1]. Si bien está aceptado que estas fuentes de arsénico antropogénico tienen un importante efecto en la composición del arsénico en el aire, su influencia en el ciclo global del arsénico no está aún completamente establecida.

En la mayoría de estas fuentes, se originan partículas en forma de polvo que son arrastradas por el viento. Ejemplos típicos son el material particulado generado en los incendios de bosques o de vegetación o los aerosoles de agua de mar que influyen en la composición de las zonas inferiores de la troposfera. Las erupciones volcánicas inyectan partículas de arsénico a través de toda la troposfera hasta los límites de la estratosfera. Las partículas que contienen arsénico en la estratosfera están sujetas a una distribución a nivel global, mientras que las partículas en la troposfera son transportadas en las zonas de circulación no entiendo antes de ser retornadas a la superficie de la tierra. La estimación de los cálculos sobre las cantidades de elementos traza, como el arsénico, que se producen en la atmósfera se iniciaron en los años 80 [2-4]. Las estimaciones de las fuentes antrópicas y naturales emitidas a la atmósfera se fijaron en 62×10^9 g As/año. Dentro de las fuentes naturales, un 25% se asoció a las provenientes de la erosión del viento, 15% a las provenientes de los incendios forestales, 35% de las erupciones volcánicas, 10% de la vegetación y 15% de los aerosoles marinos dentro de las fuentes naturales. Las antropogénicas o industriales se estimaron en 19×10^9 g As/año; este dato debe considerarse como una estimación del orden de magnitud, ya que está basado en hipótesis muy genéricas o bien en datos de la literatura que fueron utilizados para la estimación de emisiones globales. Sin embargo, estos valores proveen una estimación de la importancia relativa de las distintas fuentes.

Los elementos traza, como el arsénico, presentes en la atmósfera, son eliminados de la misma por deposición húmeda y seca. La velocidad de deposición seca de particulado y de gases (V_{ds}) se puede definir como el flujo (F_a) dividido por la concentración en el aire ($V_{\text{ds}} = F_a/C$).

Las alturas de referencia para las concentraciones de aire son habitualmente entre 1 y 2 m para la superficie de tierra y entre 10-20 m para la superficie de los océanos. La velocidad de deposición no es la misma que la velocidad de sedimentación gravitacional, ya que es la suma de todos los procesos que causan el flujo a la superficie, y es igual o mayor que la de sedimentación gravitacional. Las medidas de velocidades de deposición en el campo varían órdenes de magnitud debido a la larga lista de factores que influyen en las velocidades de eliminación de deposición seca. Así, la velocidad de deposición en regiones polares se ha estimado en $0,5 \text{ cm s}^{-1}$ mientras que para áreas oceánicas las estimaciones son de $0,8 \text{ cm s}^{-1}$.

Los tres principales procesos que pueden causar la eliminación de partículas desde la atmósfera son sedimentación, transporte difusional e impacto inercial, e interceptación. La sedimentación es el proceso más común por el cual el particulado es eliminado desde la atmósfera por acción gravitacional. La velocidad de sedimentación cae drásticamente para partículas menores que unos pocos micrómetros. En el caso del transporte difusional, de la misma manera que las moléculas gaseosas son transportadas por procesos difusionales, las partículas más pequeñas migran por su propia agitación térmica o turbulenta a los límites o áreas del aire de menor concentración. La

deposición por este proceso es especialmente importante para partículas de diámetro menor que $0,3 \mu\text{m}$ diámetro. La deposición seca de contaminantes es un proceso continuo mientras que la deposición húmeda es un proceso intermitente.

Las concentraciones de arsénico en la atmósfera son habitualmente bajas, y sufren incrementos debido a las actividades naturales descritas anteriormente y a las antropogénicas, siendo las fundiciones y las plantas de producción de energía a partir de combustibles fósiles las más importantes. Las concentraciones continúan incrementándose al presente habiéndose medido valores de 10^{-5} - $10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$ en áreas no contaminadas, que se incrementan hasta 3×10^{-3} - $1,8 \cdot 10^{-1} \mu\text{g m}^{-3}$ en áreas urbanas y mayores de $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$ en las proximidades de áreas industriales [5].

La mayor parte del arsénico atmosférico está en forma particulada. Las velocidades de deposición que se han estimado varían en el rango <1 - $1.000 \mu\text{g m}^{-2}/\text{año}$ dependiendo de las proporciones relativas de deposición húmeda y deposición seca y de la proximidad a las fuentes de contaminación [6]. Así por ejemplo, se han estimado valores de entre 38 - $266 \mu\text{g m}^{-2}/\text{año}$ (30-55% como deposición seca) para las costas del Atlántico central [7].

Las concentraciones de arsénico en aguas de lluvia y nieve en áreas rurales son invariablemente bajas y típicamente menores que $0,03 \mu\text{g dm}^{-3}$. Las concentraciones en áreas afectadas por fundiciones, plantas de combustibles fósiles y emisiones volcánicas son generalmente mayores. Se encontró agua de lluvia potencialmente afectada por fundiciones y plantas que quemaban carbón con concentraciones de arsénico de cerca de $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ [8] a pesar de que se han llegado a determinar mayores concentraciones (media de $16 \mu\text{g dm}^{-3}$) en agua de lluvia recolectada hasta 35 km de distancia del punto de emisión. Idénticos valores se han llegado a medir en nieve de áreas alejadas de fuentes de emisión de arsénico, y que estaban por lo general por encima de los valores de la línea de base. En general, sin embargo, las fuentes de As en el aire en muchas naciones industrializadas están limitadas como resultado de las medidas de control de la contaminación atmosférica. Así, a no ser de que se trate de un área fuertemente contaminada con fuentes de arsénico de origen industrial, la precipitación atmosférica contribuye muy poco a los cuerpos de agua superficial y subterránea.

5.3 ADVECCIÓN

5.3.1 Transporte de solutos

5.3.1.1 Aguas superficiales

Las concentraciones de As en aguas naturales varían desde menos de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta valores superiores a $5.000 \mu\text{g L}^{-1}$. Aunque los valores típicos en aguas dulces son inferiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ y frecuentemente menores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$, se pueden encontrar concentraciones superiores. Además de los procesos naturales como las reacciones de erosión, la actividad biológica y las emisiones volcánicas, la actividad antropogénica también juega un papel importante en la movilización de As [9].

La contaminación de fuentes difusas es dirigida por fenómenos meteorológicos tales como la precipitación. Este tipo de contaminación empieza en el transporte atmosférico de contaminantes, estrechamente relacionado con el ciclo hidrológico. El agua de lluvia continental está compuesta, principalmente, de vapor oceánico, y se parece notablemente al agua marina diluida. No obstante, las partículas de polvo atmosféricas se pueden disolver en el agua, liberando As al ciclo hidrogeológico que

será responsable de su transporte a través de las aguas superficiales y subterráneas [10]. La primera etapa de la formación de la escorrentía es la condensación de la humedad ambiental en lluvia o nieve. Durante este proceso, el agua está en contacto directo con el As antropogénico liberado a la atmósfera, y que representa el 70% del flujo atmosférico de As.

La formación de la escorrentía empieza después de que las partículas de agua alcanzan la superficie. La energía de la lluvia libera las partículas del suelo y puede atrapar las sales y otros contaminantes depositados en las superficies. El agua remanente en la superficie, junto con la escorrentía del agua subterránea, movilizará el As disuelto y el particulado a través de los torrentes y ríos [11].

Las concentraciones de fondo de As en ríos, aunque pueden alcanzar $2 \mu\text{g L}^{-1}$, suelen ser inferiores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ [10]. En zonas con actividad geotermal, se presentan valores típicos alrededor de $10\text{-}70 \mu\text{g L}^{-1}$, aunque se pueden encontrar valores muy superiores. Por ejemplo, se observaron concentraciones de As natural entre 190 y $21.800 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas superficiales de la cuenca del río Loa, en el norte de Chile, correlacionadas con la salinidad [12]. La descomposición de la roca madre también juega un papel importante en las concentraciones de As en aguas superficiales. No obstante, las reacciones de oxidación y sorción en los sedimentos del río, juntamente con el efecto de dilución, minimizan su impacto.

No es tan insignificante el impacto de los efectos de la contaminación por efluentes industriales o residuales sobre las concentraciones de As en aguas de río. En aguas superficiales de los Estados Unidos, se encontraron concentraciones de As de hasta $1.100 \mu\text{g L}^{-1}$ aguas abajo de un complejo industrial en Carolina del Sur, mientras que las concentraciones aguas arriba no superaban el límite de detección de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [13]. Los residuos de la minería también pueden suponer una fuente importante de As en aguas superficiales, como el caso de ríos influenciados por escombreras en la Columbia Británica, donde se encontraron concentraciones superiores a $500 \mu\text{g L}^{-1}$ [14] o un accidente ocurrido en España, en la presa de Aznalcóllar, que liberó toneladas de residuos con altas concentraciones de As al parque natural de Doñana (ve capítulo 6).

Las aguas lacustres presentan concentraciones de As similares a las encontradas en los ríos. Así, las zonas influenciadas por la actividad geotermal y la minería muestran concentraciones superiores. No obstante, en condiciones neutras y ácidas, la retención mediante óxidos de Fe puede reducir la presencia de As en solución, incluso en zonas contaminadas [14; 15]. Las condiciones redox de las aguas lacustres pueden estratificar la concentración de As. Se observó un aumento de la concentración con la profundidad en lagos de Ontario [16], seguramente como consecuencia del incremento de la relación As(III)/As(V) y el influjo de aguas contaminadas en la interfaz sedimento-agua.

Las concentraciones de As en aguas marinas oscilan alrededor de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Aunque los estuarios también presentan concentraciones bajas, normalmente inferiores a $4 \mu\text{g L}^{-1}$, éstas presentan mayor variabilidad debido a la variación en las contribuciones de los ríos y las condiciones de salinidad o redox. Los lagos alimentados por aguas geotermales o afectados por efluentes industriales o de la minería muestran concentraciones superiores. No se han observado incrementos significativos en las concentraciones de As en zonas afectadas por la intrusión marina [9]. La floculación de óxidos de Fe como consecuencia de la variación de pH y salinidad puede ser la causa de esta disminución en el flujo de As hacia los océanos [17].

5.3.1.2 Flujo en la zona insaturada y en la zona saturada

Mientras que la problemática relacionada con la calidad de las aguas superficiales se centra en el control de las emisiones de contaminantes, en el caso de las aguas subterráneas, la clave de su protección radica en identificar las áreas y los mecanismos que pueden facilitar la entrada de compuestos indeseados en el flujo de las aguas y en el desarrollo de predicciones fiables del transporte de contaminantes [18]. Las aguas superficiales y subterráneas están interrelacionadas mediante la recarga de las primeras en los acuíferos y por la descarga de aguas subterráneas en cursos superficiales.

Para predecir la evolución de la concentración de As en un acuífero, es necesario conocer sus formas de movilidad. El As, como cualquier otro soluto, se moviliza en respuesta al flujo del agua subterránea y por su interacción con las fases sólidas del acuífero. Las reacciones de sorción y precipitación tienden a retrasar el movimiento del As relativo al agua subterránea, mientras que el co-transporte de compuestos que promueven la liberación de As puede resultar en un aumento de velocidad. Para entender y comprender la propagación del As en un acuífero, debe contarse con información adicional sobre los materiales del mismo y las respectivas interacciones roca-agua, así como los patrones de flujo del agua subterránea (velocidad y dirección de flujo)

En esta sección, se resume la movilidad del As en las zonas insaturada y saturada [10; 11; 19], considerando únicamente fenómenos de advección, difusión y dispersión, es decir, no se tiene en cuenta la interacción del As con las fases sólidas del suelo y del acuífero.

El movimiento de las aguas subterráneas y su ocurrencia son parte fundamental del ciclo hidrológico. Casi todas las aguas subterráneas se originan a partir de la infiltración de la precipitación, si bien cabe tener en cuenta las pérdidas por escorrentía, evapotranspiración y el movimiento lateral del agua.

El agua subterránea se halla en cuatro zonas, tal como describe la Figura 5.1:

- Zona insaturada, cerca de la superficie y en la que únicamente los poros más pequeños están saturados de agua.
- Zona intermedia, que se extiende desde la parte inferior de la zona insaturada hasta la parte superior de la zona capilar.
- Zona capilar, que se halla entre el nivel freático y la altura determinada por el ascenso capilar del agua en el suelo.
- Zona saturada, en la que los poros están completamente llenos de agua.

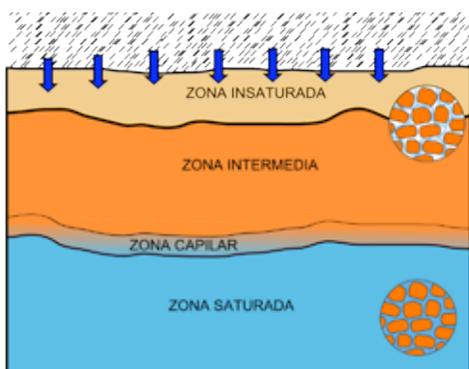


Figura 5.1. Modelo conceptual de las zonas del agua subterránea.

El suelo y las zonas intermedias constituyen la zona vadosa. En la zona vadosa, tienen lugar buena parte de las interacciones contaminante-suelo, siendo una zona de transición entre la contaminación superficial y la presente en los acuíferos. Como se verá más adelante, dependiendo de la composición del suelo, el As puede ser eficientemente adsorbido por las partículas del mismo.

El agua y el As disueltos en la zona insaturada, percolan verticalmente a través de la zona de máximo gradiente de la humedad del suelo cuando el relieve es moderado como consecuencia de la acción de la gravedad, excepto cuando la parte superior del suelo está saturada y cuando el agua se mueve lateralmente. La velocidad de percolación en un suelo insaturado se obtiene dividiendo el exceso de precipitación por la porosidad del suelo, lo que significa que el agua se comporta de modo similar a un flujo de pistón. Sin embargo, el movimiento del agua en acuíferos es principalmente horizontal y es resultado de diferencias de presión y elevación.

La ley de Darcy establece que el volumen de agua Q que atraviesa una columna de suelo es proporcional a la diferencia hidráulica ΔH entre la entrada y la salida, la sección de la columna, y el tiempo t , y es inversamente proporcional a la longitud de la columna z , de modo que:

$$Q = K \frac{\Delta H A t}{z}$$

donde K se denomina conductividad hidráulica, que es una función dependiente del medio poroso que se ve influida por el diámetro de grano, la porosidad y la distribución del material. La ecuación de Darcy se desarrolló originalmente en estado estacionario, en el que Q es constante en el tiempo. En muchas situaciones prácticas, el contenido de agua, la presión y el flujo cambian con el tiempo, de modo que en el transitorio se tiene que:

$$q = -K \frac{\partial H}{\partial z}$$

donde $q = Q/A$ es el flujo de Darcy y $\partial H/\partial z$ es el gradiente hidráulico. La velocidad de poro, que es la velocidad a la que muchos contaminantes viajan a través de los suelos y los acuíferos, es mayor que q , puesto que el agua se mueve a través de los espacios porosos y no a través de los materiales sólidos.

La ley de Darcy se puede emplear para describir el flujo de agua tanto en la zona saturada como en la insaturada. En la zona insaturada, la conductividad hidráulica decrece rápidamente al disminuir el contenido en agua, puesto que al bajar el contenido también lo hace el área disponible para el flujo, con los poros mayores drenando más fácilmente que los pequeños. Así pues, los suelos arenosos, que drenan más rápidamente, muestran una mayor disminución de la conductividad hidráulica al bajar el contenido en agua que los suelos arcillosos, que poseen poros de menor tamaño.

La advección es un proceso en el que los contaminantes solubles son transportados pasivamente por el agua. La velocidad de transporte se puede relacionar directamente con la media de la velocidad lineal de las aguas subterráneas definida por la ley de Darcy. El As, a menudo, se mueve a través del suelo mediante procesos de advección con una densidad de flujo (J_m), que es la velocidad de transporte químico por unidad de superficie y de tiempo:

$$J_m = qC$$

donde q es la velocidad de Darcy y C es la concentración de As en el agua de poro.

Asimismo, el As está sujeto a la difusión molecular, un proceso por el que se mueve como resultado del movimiento en la dirección de su gradiente de concentración; por lo tanto, se debe tener en cuenta el transporte difusivo (J_D) descrito por la ley de Fick:

$$J_D = -\theta D_m \frac{\partial C}{\partial z}$$

donde D_m ($\text{m}^2 \text{d}^{-1}$) es el coeficiente de difusión del medio poroso y z la distancia. Valores típicos de D_m en el suelo y en las aguas subterráneas están comprendidos en el rango aproximado de $10^{-4} \text{m}^2 \text{d}^{-1}$.

La velocidad de las aguas subterráneas no es uniforme, debido a la heterogeneidad y la anisotropía del acuífero, lo que es atribuible a la presencia de diferentes tamaños de poro y a los obstáculos en el camino del agua; esto implica la dispersión del As o de cualquier contaminante móvil en todas las direcciones, longitudinal y transversal, en un proceso denominado dispersión hidrodinámica. La dispersión longitudinal, consiste en la dispersión de los contaminantes en la dirección de las aguas subterráneas, mientras que la dispersión transversal es perpendicular a la dirección flujo principal. La dispersión mecánica se expresa como:

$$J_h = -\theta D_h \frac{\partial C}{\partial z}$$

donde J_h es el transporte dispersivo y D_h es el coeficiente de dispersión mecánico ($\text{m}^2 \text{d}^{-1}$). D_h está relacionado con la velocidad del agua como sigue:

$$D_h = \alpha v$$

donde α (m^{-1}) es la dispersividad.

Combinando J_m , J_D y J_h , se obtiene el flujo químico (J_s):

$$J_s = -\theta D \frac{\partial C}{\partial z} + qC$$

donde D es el coeficiente hidrodinámico de dispersión longitudinal, siendo $D = D_m + D_h$. Combinando esta expresión con la ecuación de continuidad, se obtiene la ecuación general que describe el transporte químico en una dirección:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - vC \right]$$

donde v es la velocidad lineal del agua en los poros. Cabe remarcar que esta ecuación es válida para compuestos que sufren reacciones químicas.

La fuente más común de As en las aguas subterráneas es la liberación de los materiales de los acuíferos, si bien las aportaciones antropogénicas representan una fuente importante en algunos casos. La cantidad de As presente en los materiales de los acuíferos es de tal magnitud en ocasiones que puede proporcionar concentraciones que pueden causar importantes problemas de salud. Por ejemplo, el contenido de As en sedimentos, asociado con las elevadas concentraciones de As en el Delta Bengalí, en

Bangladesh, y en la zona este de Bengala, no son anormalmente altas comparadas con sedimentos superficiales encontrados en diferentes partes del mundo [20].

5.4 FASE SÓLIDA-INTERACCIONES CON EL AGUA

Dentro de los procesos interfaciales que se establecen directamente entre el agua subterránea y los sedimentos con los cuales está en contacto, los factores más importantes que afectan la química del arsénico y, por tanto, su movilidad son: (1) los procesos químicos tales como disolución reductiva de óxidos y oxihidróxidos de hierro, la reducción de sulfato y la precipitación de pirita, que influyen en la evolución de los perfiles de concentración de arsénico; (2) las transformaciones biológicas (p.ej. oxidación microbiológica de materia orgánica); y (3) los procesos físico-químicos como la adsorción/desorción y el intercambio iónico [21; 22].

5.4.1 Adsorción

La retención de contaminantes traza sobre la fase sólida de los acuíferos es un proceso que puede ser muy relevante en su comportamiento en el agua subterránea. En el caso del arsénico, su movilidad está controlada principalmente por la adsorción y la formación de precipitados. La adsorción o retención superficial de los iones o especies moleculares en disolución puede deberse a interacciones físicas y/o a la formación de enlaces en la superficie del sólido. En el agua subterránea, este proceso se desarrolla en la superficie de los minerales de los acuíferos.

La adsorción de iones en los minerales depende de su carga superficial. La mayoría de los óxidos e hidróxidos son compuestos de carga variable, por lo que la misma es función de su respectivo pH de punto de carga cero (pH_{pcc}) así como del pH del agua. El pH_{pcc} es el pH al cual el sólido no posee carga neta sobre su superficie [23]. Cuando el agua posee un pH superior al pH_{pcc} del mineral, éste se carga negativamente, y si el pH es inferior, la carga es positiva. Por lo anterior, la adsorción de los aniones se favorece cuando el pH del agua es inferior al pH_{pcc} del mineral adsorbente, y se incrementa conforme el pH disminuye; la adsorción de los cationes sigue el comportamiento contrario. Como se había indicado en el Cap. 2, en el rango de pH más común en las aguas naturales, el arsénico pentavalente se encuentra principalmente en forma de especies aniónicas (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}), mientras que el arsénico trivalente existe en su mayoría como ácido arsenioso neutro (H_3AsO_3). La distribución de las especies de los sistemas del As(V) y del As(III) se describió en el Cap. 2, Figuras 2.2 y 2.3).

La proporción de la forma dibásica del arsénico trivalente, H_2AsO_3^- , es significativa (igual o mayor al 50%) a valores básicos de pH (alrededor de 9) [9; 17]. Así, la distribución de especies del arsénico en función del pH hace factible su adsorción en condiciones naturales sobre las superficies de minerales ampliamente distribuidos en los acuíferos, principalmente oxihidróxidos de Fe, de Al y Mn, arcillas y calcita [24-28]. Se observa una tendencia general de adsorción mayor para el arseniato seguida del ácido monometilarsónico, arsenito y ácido dimetilarsínico [29]. Se cuenta con bibliografía que proporciona un resumen de estudios experimentales y modelado de la adsorción de arsénico en diferentes óxidos metálicos [9].

Debido a su abundancia en los acuíferos, a los valores de pH_{pcc} (principalmente entre 7 y 9) y a su alta capacidad para la retención de arsénico, el desarrollo de los

procesos de adsorción en óxidos e hidróxidos de Fe ha sido muy estudiado [24; 30-33]. Los óxidos de hierro se han señalado como los adsorbentes más importantes del arsénico en acuíferos arenosos [9]. Se determinó una retención máxima de As(V) a un pH de alrededor de 6 en goethita y lepidocrocita, y a un pH entre 7 y 8 en hematina [25]. Por otro lado, la retención de As(III) es menor que la de As(V) y menos dependiente del pH, con máximos alrededor de 6, 7 y 8 para goethita, hematita y lepidocrocita, respectivamente. Los procesos de adsorción se han caracterizado por poseer cinéticas rápidas, en la escala de minutos, con lo que incluso para flujos de agua relativamente elevados, que proporcionarían reducidos tiempos de residencia, el proceso está muy favorecido cinéticamente [33].

Por otro lado, los hidróxidos amorfos de aluminio retienen el arsénico en un rango de pH similar al de los oxihidróxidos de hierro, ya que su pH_{pcc} es de alrededor de 8,6. Los experimentos de tratamiento de agua sugieren que, por debajo de un pH de 7,5, los hidróxidos de aluminio son igualmente efectivos que los de hierro para retener el As(V) [34].

Los oxihidróxidos de manganeso tienen un bajo pH_{pcc} (alrededor de 2); por lo tanto, su carga neta superficial es negativa en la mayoría de los ambientes naturales, lo que dificulta la adsorción del arsénico. Sin embargo, estos compuestos tienen la capacidad de retener otros cationes divalentes disueltos, con lo cual disminuyen su carga superficial negativa e incrementan la positiva, lo que posibilita la retención de los aniones de arsénico [35].

Los minerales arcillosos poseen carga variable debido a la protonación del oxígeno superficial y a la desprotonación del oxhidrilo. Para las arcillas, se ha reportado un amplio rango de pH_{pcc} que va de 4 a 8, lo que es favorable para la adsorción de As en medios ácidos [27; 36; 37]. Se ha encontrado una mayor adsorción de arseniato en la clorita y haloisita respecto de la caolinita, montmorillonita e illita [21]. Por otro lado, se reportó una mayor proporción de As(V) adsorbido en illita, seguido de caolinita y montmorillonita a valores de pH básicos [36].

Los valores de pH_{pcc} que han sido determinados para la calcita se encuentran en el rango de 7 a 10,8. Distintos resultados dentro de ese rango han sido producto de diferencias en el tipo de mineral, cristalinidad, hidratación, impurezas, precipitación de nuevas fases en la superficie de los cristales de calcita, diferentes condiciones experimentales y presión parcial de $CO_2(g)$ [27; 36-39]. El pH_{pcc} para la calcita indica que es posible la adsorción del As a valores básicos de pH [40], habiéndose determinado una adsorción máxima a pH 10 [41]. Se reporta también la retención de As(V) en material acuífero calizo en un rango de pH entre 7 y 9 debido a coprecipitación y adsorción en oxihidróxidos de Fe, calcita y arcillas [28].

Además de los procesos electrostáticos, en la superficie de fases minerales se desarrollan otro tipo de interacciones tales como la formación de complejos acuosos o de esfera interna con un enlace más fuerte. Estos enlaces pueden resultar de las atracciones covalentes entre el As y el ligando que corresponde a la superficie. En este caso, los electrones del orbital externo aceptan pares de electrones del ligando para formar un enlace covalente, y cada ligando reemplaza una de las moléculas de agua de la esfera de hidratación [42]. Este tipo de asociaciones permiten que el As(V) se adsorba a valores por encima del pH_{pcc} de los oxihidróxidos de Fe. La formación de complejos de esfera interna se favorece a mayores concentraciones de metales disueltos, mientras que la formación de complejos de esfera externa, es decir por adsorción electrostática, se lleva a cabo a menores concentraciones. Se han recopilado constantes de formación de complejos superficiales en oxihidróxidos de Fe para el

arseniato y arsenito con base en datos de la literatura, procedimientos estadísticos y de modelado [24]. Las especies de arseniato forman complejos de esfera interna en la superficie de los oxihidróxidos de hierro, y se adsorben fuertemente a valores alrededor de la neutralidad, mientras que el As(III) aparentemente no forma complejos de esfera interna ni es adsorbido fuertemente a ningún valor de pH [43].

Por otro lado, el arsénico puede removilizarse a partir del material acuífero debido a cambios en las condiciones fisicoquímicas o a la presencia de otros aniones competitivos como fosfato, bicarbonato o silicato [9; 44]. Se ha observado una desorción rápida del As retenido en hidróxido férrico al incrementarse el pH [45]. La transformación de los óxidos de hierro amorfos hacia formas más cristalinas provoca la liberación del arsénico retenido [24]. El cambio del medio hacia condiciones reductoras puede liberar también al As de la matriz acuífera debido a desorción y a la disolución de los óxidos de hierro y manganeso [9]. Esta disolución por procesos de reducción puede deberse a interacción con materia orgánica, contaminantes orgánicos o ácidos orgánicos [45]. El desarrollo de este fenómeno se ha observado, por ejemplo, en Bangladesh, donde la disolución de los oxihidróxidos de hierro como resultado de un ambiente reductor incrementó las concentraciones de As en el agua subterránea [46; 47].

La presencia de los minerales arriba mencionados en diversas proporciones en los acuíferos exige estudios específicos y detallados para establecer la importancia y las características de la adsorción en el desarrollo de la contaminación por arsénico en el agua subterránea. Este conocimiento es fundamental para el diseño de alternativas de explotación que protejan a las poblaciones potencialmente expuestas al agua contaminada. En la Tabla 5.1 se recoge un resumen de los trabajos más representativos de estudios de adsorción de especies de arsénico sobre distintas fases minerales, que se pueden considerar para explicar la movilidad del As en aguas subterráneas y superficiales.

Tabla 5.1. Minerales con capacidad para retener As en los acuíferos a los valores de pH comunes en las aguas naturales.

| Mineral | Referencia | Mineral | Referencia |
|---|-------------|--------------------|------------|
| Arcillas (caolinita, illita, montmorillonita) | [48-51] | Mackinawita | [64] |
| Óxidos y oxihidróxidos de Fe | [24; 52-59] | Galena, esfalerita | [65] |
| Calcita | [28; 60-63] | Troleíta, pirita | [66] |
| | | Feldespato | [56] |

5.4.2 Intercambio iónico

En el ambiente, la concentración, especiación, movilidad y toxicidad del arsénico depende del pH, de las reacciones redox de disolución-precipitación, adsorción-desorción y de intercambio iónico que se llevan a cabo [9; 67-74].

Como acabamos de ver en la sección anterior, la liberación del arsénico adsorbido en medios acuosos se puede promover a partir del contacto del agua con fuentes geogénicas, ya sea por efecto de pH elevados o por valores ligados a la disolución de carbonato, el intercambio catiónico y la disolución de los silicatos [75]. Por tanto, las condiciones fisicoquímicas de las fases involucradas, tales como pH, potencial redox y composición del suelo y del agua, son también determinantes en los procesos de movilización de arsénico en el agua subterránea.

Como se ha mencionado, la adsorción y, en consecuencia, su movilidad y la toxicidad de arsénico dependen de su estado de oxidación [25; 76]. Así, el arseniato es menos soluble, móvil y tóxico que el arsenito, debido principalmente a su fuerte interacción con los sólidos del suelo tales como los óxidos de hierro, aluminio y manganeso, el contenido de arcillas, y la materia orgánica. Si bien el proceso de adsorción/desorción por el que se produce la retención o liberación de las especies de arsénico es un proceso complejo, resultado de una serie de procesos fisicoquímicos, en el que participan fases minerales o combinaciones de fases minerales y especies disueltas, existe un mecanismo más simple que es el intercambio iónico.

En el proceso de intercambio iónico, una especie iónica presente en la fase acuosa se intercambia por un ion de su mismo signo y que está en la estructura de una fase mineral. Así, y si tenemos en cuenta que en las condiciones esperadas en las aguas subterráneas las formas más habituales del arsénico tanto trivalente como pentavalente son las aniónicas, los procesos de intercambio en los que puede participar el sistema del arsénico son reacciones de intercambio aniónico. Mientras que en la naturaleza existe un gran número de minerales muy habituales con propiedades de intercambiadores catiónicos, como la mayoría de las arcillas, el número de minerales con capacidad de intercambio aniónico es mucho menor. En el caso del arsénico, se han identificado procesos en los cuales minerales con capacidad de intercambio catiónico modifican sus propiedades superficiales por falta de compensación de carga, convirtiéndose en pseudo-intercambiadores aniónicos. En particular, existen procesos de intercambio iónico que se pueden establecer a nivel de la interfaz sedimento-agua subterránea, que pueden ubicarse en tres categorías:

- Procesos de intercambio de ligandos.
- Formación de complejos y puentes catiónicos de unión.
- Procesos de intercambio catiónico que modifican las propiedades fisicoquímicas del agua.

Los procesos de intercambio de ligandos y consecuente movilización de arsénico de los sedimentos al agua subterránea se incrementan en condiciones salinas o de gran cantidad de aniones. Estudios recientes sobre la desorción de arsénico han identificado que el arseniato es liberado principalmente de los sedimentos por reacciones competitivas de intercambio de ligandos, tal como describe la Figura 5.2.

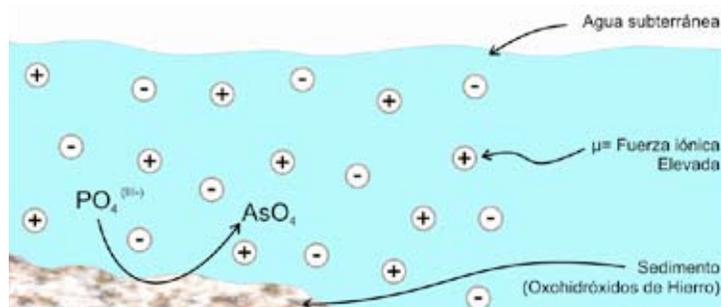


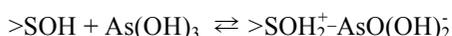
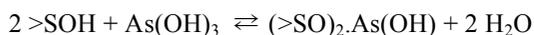
Figura 5.2. Esquema del proceso de intercambio de ligandos.

Por ejemplo, se ha observado que el fosfato reemplaza al arsénico rápidamente de las superficies de oxihidróxidos de hierro [77]. Este fenómeno ha sido caracterizado recientemente [78] en acuíferos con elevadas concentraciones de fosfato debido a la aplicación intensiva de fertilizantes en suelo. Los aniones del sistema del fosfato juegan un importante papel importante en la solubilidad de arsénico y su movilidad en el

ambiente debido a sus similitudes químicas. La adición de fosfato incrementa la liberación de arsénico y su movilidad [79-81].

Existe una fuerte competencia entre el fosfato y el arseniato por la complejación en los grupos activos en las superficies de los óxidos [82]. Ambos se adsorben en los componentes de los suelos formando complejos de coordinación de esfera interna. Se considera que el fosfato se adsorbe en mayor proporción que el arsénico en los sedimentos, sobre todo en aquéllos que son ricos en óxidos de hierro y aluminio [83]. La adsorción de los aniones arseniato y fosfato en goethita y gibbsita son similares en un rango amplio de pH [84]. Sin embargo, existe evidencia de que algunos grupos activos son selectivos para el intercambio de arseniato o de fosfato. Dado que la molécula de arseniato es más grande que la del fosfato, ésta interactúa más fuertemente con algunos de los grupos OH en la goethita no disponibles para ser intercambiados por fosfatos. El proceso de movilización de arsénico por intercambio de fosfato está también afectado por la concentración de fosfatos, el pH, el tiempo de reacción, que determina las velocidades de desorción y la velocidad de lixiviación [85-87].

Bajo las condiciones reductoras en las que se encuentra una gran cantidad de aguas subterráneas, el arsénico se encuentra principalmente en forma de especies trivalentes, las cuales se sorben fuertemente dependiendo del tipo de óxido presente y de la presencia de otros aniones [88]. Las reacciones de retención del arsénico trivalente fueron caracterizadas mediante técnicas espectroscópicas como EXAFS y XANES, y de aquí se identificaron especies bidentadas, binucleares de esfera interna y externa del arsénico y las arcillas (S). Se desarrolló un modelo predictivo llamado de la triple capa (ETLM) que permitió la elucidación de las siguientes reacciones principales [89]:



Dentro del proceso de formación de complejos con la participación de puentes catiónicos, hay estudios [90] de la complejación de As(V) con sustancias húmicas por diálisis y técnicas de intercambio iónico. Los estudios determinaron que los cationes como magnesio y calcio, y especialmente hierro, aluminio y manganeso actúan como enlaces de formación de cationes en la complejación de arseniato con las sustancias húmicas. El papel de los cationes en el proceso de complejación merece, por tanto, atención detallada. Un esquema de las reacciones implicadas en el proceso global se describe en la Figura 5.3.

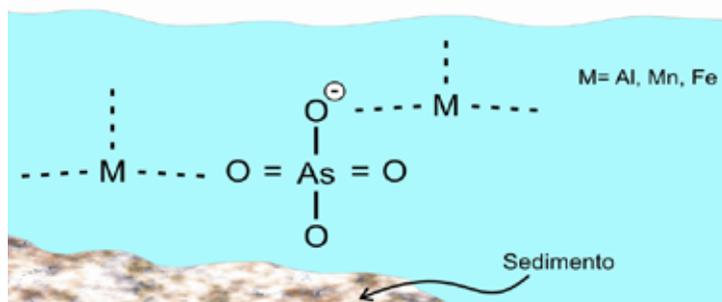


Figura 5.3. Esquema de la influencia de especies catiónicas (M^{n+}) en los procesos de intercambio en el proceso de movilización de As(V) y As(III).

Una investigación sobre la sorción de especies de arsénico trivalente y pentavalente por dos ácidos húmicos [91] mostró que ésta es dependiente del pH, la concentración de absorbato y del contenido de ceniza y de calcio en el sustrato. Aniones como el H_2PO_4^- , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} compiten con los aniones de arsénico en el proceso de sorción, y el fosfato asociado con las sustancias húmicas forma puentes con el hierro trivalente [92].

Por último, las condiciones de pH, determinan la carga catiónica y aniónica existente el agua subterránea. En un estudio, se mostró que las condiciones ácidas y alcalinas dan lugar a un cambio en la carga aniónica del medio acuoso, lo cual origina una liberación del arsénico unido electrostáticamente [93]. De forma similar, se demostró que el proceso de intercambio es inhibido a valores de pH que son cercanos al punto de carga cero de los materiales sorbentes como los mencionados anteriormente [94].

Finalmente, se ha de destacar que procesos de intercambio catiónico entre especies presentes en el agua subterránea y especies catiónicas presentes en fases minerales pueden producir cambios en el valor del pH que, de manera indirecta, pueden afectar la movilidad del arsénico. El proceso general se encuentra descrito en la Figura 5.4.

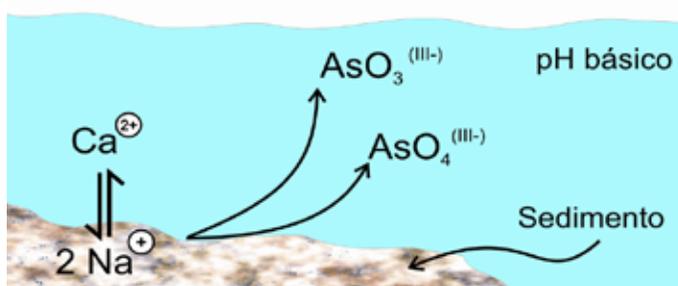


Figura 5.4. Esquema de la influencia de procesos de intercambio catiónico ($\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$) en el proceso de movilización de As(V) y As(III).

5.5 CONCLUSIONES FINALES

La concentración de arsénico en las aguas naturales está controlada por un conjunto complejo de interacciones sólido-líquido, por interacción con las superficies de los minerales presentes y, en muchos casos, con la materia orgánica o con interacciones más complejas de ambos tipos de componentes. Entre los procesos fisicoquímicos implicados, los procesos de adsorción y de intercambio iónico son los que permiten llegar a una mejor descripción de muchos sistemas naturales.

Aunque las concentraciones de arsénico en la atmósfera son habitualmente bajas, la atmósfera juega un papel fundamental porque los elementos traza son capaces de viajar largas distancias y transportados a zonas distantes. El arsénico entra en la atmósfera por procesos de erosión, emisiones volcánicas, emisiones en incendios forestales y otros procesos y retorna a la corteza terrestre por procesos de deposición seca y deposición húmeda.

Mientras que la calidad de las aguas superficiales se centra en el control de las emisiones de contaminantes, en el caso de las aguas subterráneas, la clave radica en identificar las áreas y los mecanismos que pueden facilitar la entrada de compuestos indeseados en el flujo de las aguas y en el desarrollo de predicciones fiables del

transporte de contaminantes. La fuente más común de As en las aguas subterráneas es la liberación de los materiales de los acuíferos. Los factores más importantes que afectan la química del arsénico y, por tanto, su movilidad son: (1) los procesos químicos tales como disolución reductiva de óxidos y oxihidróxidos de hierro, la reducción de sulfato y la precipitación de pirita, las transformaciones biológicas y los procesos físico-químicos como la adsorción/desorción y el intercambio iónico. La concentración, especiación, movilidad y toxicidad del arsénico dependen, por supuesto, del pH, de las reacciones redox de disolución-precipitación, adsorción-desorción y de intercambio iónico que se lleven a cabo.

REFERENCIAS

1. Nriagu, J.O., Pacyna, J.M.: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature* 333 (1988), págs.134-139.
2. Nriagu, J.O.: Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* 279 (1979), págs.409-411.
3. Lantzy, R.J., MacKenzie, F.T.: Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochim. Cosmoch. Acta.* 43:4 (1979), págs.511-525.
4. Weisel, C.J.: Atmospheric deposition of arsenic and association with acid precipitation. Soil Survey of Kootenai County Area, Idaho. US Government Printing Office, Washington, 1981.
5. Nriagu, O.J.: A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, (1989), págs.47 - 49.
6. Schroeder, W.H., Dobson, M., Kane, D.M., Johnson, N.D.: Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: A Review. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 37:11 (1987), págs.1267-1285.
7. Scudlark, J.R., Church, T.M.: Atmospheric environment. *ATENBP* 22:5 (1988), págs.937-943.
8. Andreae, M.O.: Arsenic in rain and the atmospheric mass balance of arsenic. *J. Geophys. Res.* 85 (1980), págs.4512-4518.
9. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17 (2002), págs.517-568.
10. Appelo, C.A.J., Postma, D.: *Geochemistry, groundwater and pollution*. Amsterdam, Ben Akkerman, 2005.
11. Novotly, V., Olem, H.: *Water quality. Prevention, identification and management of diffuse pollution*. Nueva York, Van Nostrand Reinhold, 1994.
12. Cáceres, L., Gruttner, E., Contreras, R.: Water recycling in arid regions—Chilean case. *Ambio* 21 (1992), págs.138-144.
13. Durum, W.H., Hem, J.D., Heidel, S.G.: Reconnaissance of selected minor elements in surface waters of the United States, October 1970. *US Geol. Surv. Circ.* 643, 1971.
14. Azcue, J.M., Murdoch, A., Rosa, F., Hall, G.E.M.: Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of Jack of Clubs Lake, BC. *Environ. Technol.* 15 (1994), págs.669-678.
15. Nimick, D.A., Moore, J.N., Dalby, C.E., Savka, M.W.: The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming. *Water Resour. Res.* 34 (1998), págs.3051-3067.
16. Asami, T.: Pollution of soil by cadmium. En: Nriagu, J.O. (ed): *Changing metal cycles and human health*. Berlín, Springer, 1984, págs.95-111.
17. Cullen, W.R., Reimer, K.J.: Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews* 89 (1989), págs.713-764.
18. Freeze, R.A., Cherry, J.A.: *Groundwater*. Prentice Hall Inc, 1979.
19. Wierenga, P.J.: Physical processes affecting contaminant fate and transport in soil and water. En: I.L. Pepper, C.P. Gerba y M.L. Brusseau (eds): *Pollution science*. Academic Press, 1996, págs.45-62.
20. Welch, A.H., Oremland, R.S., Davis J.A., Watkins S.A.: Arsenic in groundwater: a review of current knowledge and relation to the CALFED solution area with recommendations for needed research. *San Francisco Estuary and Watershed Science* Vol. 4:2, 2006.
21. Lin, Z., Puls, R.W.: Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals

- and aging process. *Environ. Geol.* 39 (2000), págs.753-759.
22. Purnendu, B., Archana, S.: Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. *Water Res.* 36 (2002), págs.4916-4926.
 23. Parks, G.A., De Bruyn, P.L.: The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.* 66 (1962), págs.967-973.
 24. Dzombak, D.A., Morel, F.M.: *Surface complexation modeling*. Nueva York, John Wiley & Sons, 1990.
 25. Bowell, R.J.: Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Appl. Geochem.* 9 (1994), págs.279-286.
 26. Van der Hoek, E., Bonouvrie, P., Commans, N.: Sorption of As and Se on minerals components on fly ash: Relevance for leaching process. *Appl. Geochem.* 9 (1994), págs.403-412.
 27. Sadiq, M.: Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air Soil Pollut.* 93 (1995), págs.117-136.
 28. Romero, F.M., Armienta, M.A., Carrillo-Chavez, A.: Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, Mexico, *Archiv. Environ. Contamin. Toxicol.* 47 (2004), págs.1-13.
 29. Holm, T.R., Anderson, M.A., Iverson, D.G., Stanforth, R.S.: Heterogeneous interactions of arsenic in aquatic systems. En: E.A. Jenne (ed): *Chemical modeling in aqueous systems, ACS Symposium Series* 93. American Chemical Society, Washington, DC, 1979, págs.711-736.
 30. Sigg, L., Stumm, W.: The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (α -FeOOH) surface. *Colloids Surfaces* 2 (1981), págs.101-117.
 31. Davies, J.A., Kent, D.B.: Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. En: M.F. Hochella y A.F.White (eds): *Mineral-water interface geochemistry. Rev. Mineral.* 23. Mineral Society of America, 1990, págs.177-260.
 32. Pierce, M.I., Moore, C.B.: Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* 16 (1982), págs.1247-1253.
 33. Fuller, C.C., Davis, J.A., Waychunas, G.A.: Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993), págs.2271-2282.
 34. Edwards, M.: Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *J. American Works Assoc.* 86 (1994), págs.64-78.
 35. Takamatsu, T., Kawashima, M., Koyama, M.: The role of Mn²⁺-rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. *Water Res.* 19 (1985), págs.1029-1032.
 36. Manning, B.A., Goldberg, N.: Adsorption and stability of As(III) at the clay-mineral water interface. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), págs.2005-2011.
 37. Frost, R.F., Griffin, R.A.: Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Science Society of America Journal* A1 (1976), págs.53-57.
 38. Stumm, W.: *Chemistry of the solid-water interface*. New York, John Wiley & Sons, 1992.
 39. Van Cappellen, P., Charlet, L., Stumm, W., Wersin, P.: A surface complexation model of carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993), págs.3505-3518.
 40. Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T.: Metal cation/anion adsorption on calcium carbonate: Implications to metal ion concentrations in groundwater. En: H.E. Allen, E.M. Perdue y D.S. Brown: *Metals in groundwater*. Chelsea, Lewis, 1993, págs.37-71.2.
 41. Goldberg, S., Glaubig, R.A.: Anion sorption on a calcareous montmorillonitic soil-As. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52 (1988), págs.1297-1300.
 42. Koretsky, C.: The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *J. Hydrol.* 230 (2000), págs.127-171.
 43. Drever, J.I.: *The geochemistry of natural waters*. New Jersey, Prentice Hall, 1997.
 44. Reynolds, J.G., Naylor, D.V., Fendorf, S.E.: Arsenic sorption in phosphate-amended soils during flooding and subsequent aeration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63 (1999), págs.1149-1156.
 45. Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J., Brömssen, M.: Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Appl. Geochem.* 19 (2004), págs.169-180.
 46. Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K.M., Ravenscroft, P., Rahman, M.: Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature* 395 (1998), págs.338
 47. Bhattacharya, P., Jacks, G., Ahmed, K.M., Khan, A.A., Routh, J.: Arsenic in groundwater of the Bengal Delta Plain aquifers in Bangladesh. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 69 (2002), págs.538-545.

48. Manning, B.A., Goldberg, N.: Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 31:7 (1997), págs.2005-2011.
49. Frost, R.F., Griffin, R.A.: Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* A1 (1976), págs.53-57.
50. Goldberg, S.: Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66 (2002), págs.413-421.
51. Saada, A., Breeze, D., Cruzet, C., Comu, S., Baranger, P.: Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes. Role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere* 51 (2003), págs.757-763.
52. Xu, H., Allard, B., Grimvall, A.: Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water Air Soil Pollut.* 57-58 (1991), págs.269-278.
53. Fuller, C.C., Davis J.A., Waychunas G.A.: Surface chemistry of ferrihydrite: Part 22. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1992), págs.2271-2282.
54. Bowell, R.J.: Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Appl. Geochem.* 9 (1994), págs.279-286.
55. Van Der Hoek, E., Bonouvie P., Comans, N.: Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes. *Appl. Geochem.* 9 (1994), págs.403-412.
56. Prasad, G.: Removal of arsenic (V) from aqueous systems by adsorption onto some geological materials. En: J.O. Nriagu (ed): *Arsenic in the environment, Part 1: Cycling and Characterization*. Nueva York, John Wiley & Sons, Inc., 1994, págs.133-154.
57. Manning, B.A., Fendorf, S.E., Goldberg, S.: Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), págs.2383-2388.
58. Sun, X., Doner, H.E.: Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Sci.* 163 (1998), págs.278-287.
59. Goldberg, S., Glaubig, R.: Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil e arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52 (1988), págs.1297-1300.
60. Dixit, S., Hering, J.G.: Sorption of Fe(II) and As(III) on goethite in single- and dual-sorbate systems. *Chem. Geol.* 228 (2006), págs.6-15.
61. Satish, C.B., Traina, S.J., Waychunas, G.A., Logan, T.J.: Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998), págs.3285-3300.
62. Cheng, L., Fenter, P., Sturchio, N., Zhong, Z., Bedzyk, M.: X-ray standing wave study of arsenite incorporation at the calcite surface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999), págs.3153-3157.
63. Di Benedetto, F., Costagliola, P., Benvenuti, M., Lattanzi, P., Romanelli, M., Tanelli, G.: Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from electron spin echo spectroscopy. *Earth Planetary Sci. Lett.* 246 (2006), págs.458-465.
64. Roman-Ross, G., Cuello, G.J., Turrillas, X., Fernández-Martínez, A., Charlet, L.: Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chem. Geol.* 233 (2006), págs.328-336.
65. Wolthers, M., Charlet, L., Van Der Weijden, C.H., Van Der Linde, P.R., Rickard, D.: Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: Sorption of arsenic(V) and arsenic(III) onto disordered mackinawite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (2005), págs.3483-3492.
66. Bostick, B.C., Fendorf, S.: Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂) *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003), págs.909-921.
67. Bostick, B.C., Fendorf, S., Manning, B.A.: Arsenic adsorption on galena (PbS) and sphalerite (ZnS). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003), págs. 895-907.
68. Welch, A.H., Lico, M.S., & Hughes, J.L.: Arsenic in groundwater of the western United States, *Ground Water* 26 (1988), págs.333-347.
69. Ahmann, D., Roberts, A.L., Krumholz, L.R., Morel, F.M.M.: Microbe grows by reducing arsenic. *Nature* 371 (1994), págs.6500.
70. Jain, A., Loeppert, R.H.: Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *J. Environ. Qual.* 29 (2000), págs.1422-1430.
71. Hering, J., Kneebone, P.: Biogeochemical controls on arsenic in water. En: W.T. Frankenberger Jr. (ed): *Environmental chemistry of arsenic*. New York, Marcel Dekker, 2002, págs.151-181.
72. Hamon, R.E., Lombi, E., Fortunati, P., Nolan, A.L., Mc Laughlin, M.J.: Coupling speciation and isotope dilution techniques to study arsenic mobilization in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004), págs.1794-1798.

73. Mc. Arthur, J.M., Banerjee, D.M., Hudson-Edwards, K.A., Mishra, R., Purohit, R., Ravenscroft, P., Cronin, A., Howarth, R.J., Chatterjee, A., Talukder, T., Lowry, D., Houghton, S., Chadha, D.K.: Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic groundwater: the example of West Bengal and its worldwide implications. *Appl. Geochem.* 19 (2004), págs.1255-1293.
74. O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., Root, R., Rivera, N.: The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *PNAS* 101 (2004), págs.12703-13708.
75. Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martin, R., Stormiolo, A., Thir, J.: Distribution and mobility of arsenic in the Rio Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Sci. Total Environ.* 358 (2006), págs.97-120.
76. Fendorf, S., Eick, M., Grossl, P., Sparks, D.L.: Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite 1. Surface Structure. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), págs.315-320.
77. Jackson, B.P., Miller, W.P.: Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. *J. Soil Sci. Am.* 64 (2000), págs.1616-1622.
78. Acharyya, S.K., Chakraborty, P., Lahiri, S., Raymahashay, B.C., Guha, S., Bhowmik, A.: Arsenic poisoning in the Ganges delta. *Nature* (1999), págs.401-545.
79. Gao, S., Fujii, R., Chalmers, A.T., Tanji, K.K.: Evaluation of adsorbed arsenic and potential contribution to shallow groundwater in Tulare Lake Bed Area, Tulare Basin, California. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 68 (2004), págs.89-95.
80. Melamed, R., Jurinak, J.J., Dudley, L.M.: Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an Oxisol. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 59 (1995), págs.1289-1294.
81. Peryea, F.J., Kammereck, R.: Phosphate enhanced movement of arsenic out of lead arsenate-contaminated topsoil. *Water Air Soil Pollut.* 93 (1997), págs.243-254.
82. Jain, A., Loeppert, R.H.: Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *J. Environ. Qual.* 29 (2000), págs.1422-1430.
83. Wauchope, R.D., Mc Dowell, L.L.: Adsorption of phosphate, arsenate, methanearsonate, and cacodylate by lake and stream sediments: Comparisons with soils. *J. Environ. Qual.* 13 (1984), págs.499-504.
84. Manning, B.A., Goldberg, S.: Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60 (1996), págs.121-131.
85. Barrow, N.J.: The effect of time on the competition between anions for sorption. *J. Soil Sci.* 43 (1992), págs.421-428.
86. Darland, J.E., Inskeep, W.P.: Effects of pH and phosphate competition on the transport of arsenate. *J. Environ. Qual.* 26 (1997), págs.1133-1139.
87. Loeppert, R.L., Inskeep, W.P.: Iron. En: D.L. Sparks et al. (eds): *Methods of soil analysis. Part 3. SSSA Book Series No. 5.* ASA and SSSA, Madison, WI. 1996, págs.639-664.
88. Dixit, S., Hering, J.G.: Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), págs.4182-4189.
89. Sverjensky, D., Fukushi, K.: A predictive model (ETLM) for As(III) adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (2006), págs.3778-3802.
90. Lin Haw-Tam, Wang, M.C., Li, Gwo-Chen Li.: Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost. *Chemosphere* 56 (2004), págs.1105-1112.
91. Thanabalasingam, P., Pickering, W.F.: Arsenic sorption by humic acids. *Environ. Pollut. Ser. B.* 12:78 (1986), págs.233-246.
92. Schnitzer, M., Khan, S.U.: *Humic substances in the environment.* New York, Marcel Dekker, 1972.
93. Shaw Darren: Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH conditions. *Eng. Geol.* 85 (2006), págs.158-164.

Capítulo 6

Distribución de arsénico en la región Ibérica

JORDI CAMA, MIQUEL ROVIRA, PAULA ÁVILA, MARÍA ROSARIO PEREIRA, MARÍA PILAR ASTA, FIDEL GRANDIA, XAVIER MARTÍNEZ-LLADÓ Y ESTER ÁLVAREZ-AYUSO

6.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de este capítulo es presentar, a modo de resumen, la distribución de arsénico en la Península Ibérica. Como ya se mencionó en capítulos anteriores, el arsénico puede encontrarse formando parte de sólidos, líquidos o gases. En medio sólido, puede formar parte de la estructura de ciertos minerales (sulfuros metálicos, oxihidróxidos de Fe y Al o arcillas), los cuales pueden estar formando rocas o estar presentes en suelos, escombreras de mina, sedimentos de río o partículas atmosféricas. En la fase acuosa, puede encontrarse, por ejemplo, como especie iónica [en distinto estado de oxidación, As(III) ó As(V)]. Así, podemos encontrar arsénico en aguas superficiales (ríos, charcas, torrentes, suministro doméstico de agua, etc.) o en aguas subterráneas (acuíferos). En este trabajo, se ha optado por considerar la presencia de arsénico en el medio, independientemente del riesgo contaminante, ya sea en formaciones rocosas, suelos, plantas, sedimentos de ríos, escombreras de minas, acuíferos, etc. Para ello, tener un mínimo conocimiento de la geología y de la metalogénia asociada al ámbito de la Península Ibérica ayuda a comprender mejor su distribución en la misma. Por ejemplo, en localidades con actividad minera asociada a la extracción de metales (Zn, Au, Wn, Sn, Au, Hg, Ag, As, etc.), ya sean minas activas o abandonadas, se producen drenajes ácidos que conllevan la movilización de arsénico en el sistema, llegando a afectar a la calidad de vida del entorno.

La información a partir de la cual se ha desarrollado esta síntesis pertenece esencialmente a artículos publicados en revistas científicas internacionales, así como informes elaborados por distintos organismos de la región como el Instituto Geológico y Minero de España (IGME), el Instituto Geográfico Portugués (IGP), la Agencia Catalana del Agua (ACA), el Instituto Geológico y Minero de Portugal (IGM) y otros, siendo fuentes de información de alta calidad y rigor científico.

A continuación, se dará primero una visión general de la geología y la metalogénia asociada de la Península Ibérica, seguida de una descripción de la distribución del arsénico en el estado portugués y en el estado español. Luego se describe muy brevemente la distribución del arsénico en la Península Ibérica y en el resto de Europa según el “Atlas Geoquímico Europeo”, elaborado por la Asociación de Servicios geológicos de la Unión Europea (EuroGeoSurveys), con el fin de comparar los niveles base de concentración de arsénico con los de otros estados desarrollados. Se intenta, como en el resto del libro, relacionar la presencia de arsénico con la contaminación que conlleva, ya sea natural o antropogénica, ligando la información mostrada a un enfoque medioambiental o de salud pública. La legislación actual, tanto en España como en Portugal, limita el contenido de arsénico total a 0,5 mg L⁻¹ en afluencias minero-industriales y a 0,1 mg L⁻¹ en el caso de aguas superficiales destinadas a la producción

de agua potable. Cabe mencionar que tanto la EPA como la Unión Europea han reducido el límite a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$.

Se ha tratado de compilar varios aspectos sobre el contenido de arsénico en distintos emplazamientos, contemplando, en cada caso, los mecanismos naturales (oxidación de sulfuros metálicos, adsorción/desorción de arsénico en óxidos y oxihidróxidos de Fe y de Al, absorción por plantas, etc.), y los mecanismos inducidos antropogénicamente (lixiviación de menas, escombreras, drenaje ácido de minas, etc.).

6.2 GEOLOGÍA Y METALOGENIA DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

6.2.1 Geología y metalogénia de la Península Ibérica

La presencia de arsénico en rocas, suelos y aguas es consecuencia de diversos factores fisicoquímicos en un determinado medio geológico, que permiten la lixiviación, transporte y retención de este metaloide. Estos factores van íntimamente ligados a las características geológicas de las zonas afectadas. Por ello, en este capítulo se incluye una breve síntesis de la geología de la Península Ibérica. Además, debido a la estrecha relación existente entre la presencia de arsénico y actividades mineras, en muchos casos, se ha incluido una descripción de la metalogénia de cada zona, indicando los principales yacimientos. Un ejemplo de esta relación entre minería y movilidad del arsénico es la explotación de metales (Au, Cu, Pb, Zn, etc.) asociados a los depósitos masivos de sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica (internacionalmente conocida como IPB, Iberian Pyrite Belt) en el sudoeste peninsular, que conlleva altos contenidos de arsénico en los entornos mineros locales.

La geología de la Península Ibérica es muy diversa (Figura 6.1). Incluye una de las sucesiones sedimentarias paleozoicas más completas de Europa, así como un excelente registro de los efectos de la orogenia Varisca en los márgenes del supercontinente inicial, Gondwana. Esta diversidad geológica se pone de manifiesto en la riqueza mineral de la Península (Figuras 6.2 y 6.3).

Las principales unidades geotectónicas que forman el Macizo Ibérico, donde se encuentran la mayoría de yacimientos metalíferos son:

- *Zona Cantábrica*: Esta zona se caracteriza por presentar potentes series de carbón, explotadas actualmente.
- *Zona Galicia-Trás-os-Montes*: Esta unidad se caracteriza por la existencia de dos macizos polimetamórficos, máfico y ultramáfico (Bragança y Morais). Las formaciones acompañantes se caracterizan por la existencia de rocas volcánicas ácidas y básicas. También se encuentra granito binario, “alkali”, granito porfírico y granito “calcalkali”. Cabe destacar el potencial de cromo, platino y, posiblemente, cobre, níquel y cobalto en los macizos de Morais y Bragança, así como el potencial de tungsteno, estaño, metales preciosos, uranio y, probablemente, sulfuros polimetálicos en las formaciones acompañantes.
- *Zona Central Ibérica*: Esta unidad se caracteriza principalmente por la predominancia del llamado complejo esquisto-grauváquico. También hay grandes áreas de granitoides “alkalino” y “calcoalkalino”. Cabe mencionar la existencia de varias minas de carbón que han sido explotadas en el Cinturón Carbonífero del Duero. En esta zona geotectónica hay importantes mineralizaciones de wolframio y estaño y existencia de metales preciosos, frecuentemente asociados con arsénico y antimonio (Cinturón de Oro-Antimonio, Valongo/Gondomar). También hay mineralizaciones importantes de uranio.

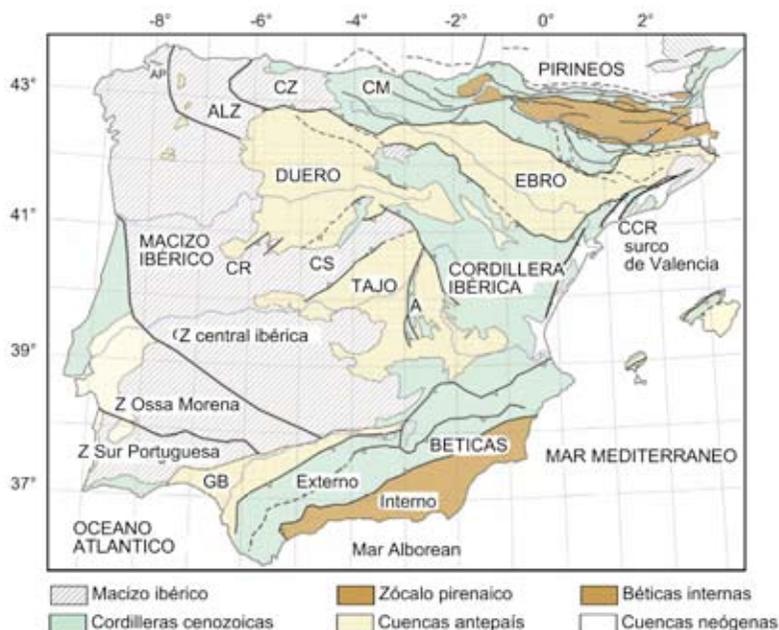


Figura 6.1. Cordilleras montañosas alpinas: Pirineos, Cordillera Cantábrica (CM), Cordilleras Costero Catalanas (CCR), Cordillera Ibérica, Sistema Central (CS) y las Béticas (adaptado de [1]). Cuencas de antepaís: Ebro, Duero, Tajo y Guadalquivir (GB). Macizo Ibérico: Zona Sur Portuguesa, Zona Ossa Morena, Zona Central Ibérica, Zona Asturiano Leonesa (ALZ) y Zona Cantábrica (CZ); AP, Cuenca de As Pontes, al NO de España; CR, Cuenca de Ciudad Rodrigo, al SO de la Cuenca del Duero; A, Sistema plegado de Altamira, formando el margen oeste de la Cordillera Ibérica

- *Zona Ossa-Morena*: Esta unidad es extremadamente compleja y diversa. En el sector NE predominan las rocas graníticas, principalmente “calcoalkalinas”, porfíricas y biotíticas, siendo similar en el norte y en el centro. Al sur, el carácter básico de las intrusiones se incrementa gradualmente con predominancia de gabros, dioritas, serpentinitas y anortositas, varios tipos de pórfiros y gabrodioritas, granodioritas, tonalitas y granitos. Las presencias minerales más importantes son los metales base y metales preciosos y en el Complejo granítico de Sta. Eulalia, el wolframio y el estaño, sin olvidarse del cromo, níquel, cobalto y platino en los márgenes norte y sur de esta zona.
- *Zona Sur Portuguesa*: Esta zona se caracteriza por la existencia de un complejo vulcano sedimentario. La formación más antigua (Formación “Pulo de Lobo”) incluye filitas, cuarcitas, así como rocas volcánicas ácidas y básicas. Las rocas volcánicas ácidas constituyen la metalogenia de los característicos sulfuros masivos polimetálicos de la Faja Pirítica Ibérica, que es el área metalogénica más importante de Portugal, donde se encuentran las minas de Lousal, Aljustrel, Neves Corvo y S. Domingos.

6.2.2 Complejos mineros en el estado portugués

A finales del siglo XIX, se habían otorgado unas 300 concesiones para explotar principalmente sulfuros polimetálicos (minas de Aljustrel y S. Domingos), tungsteno y

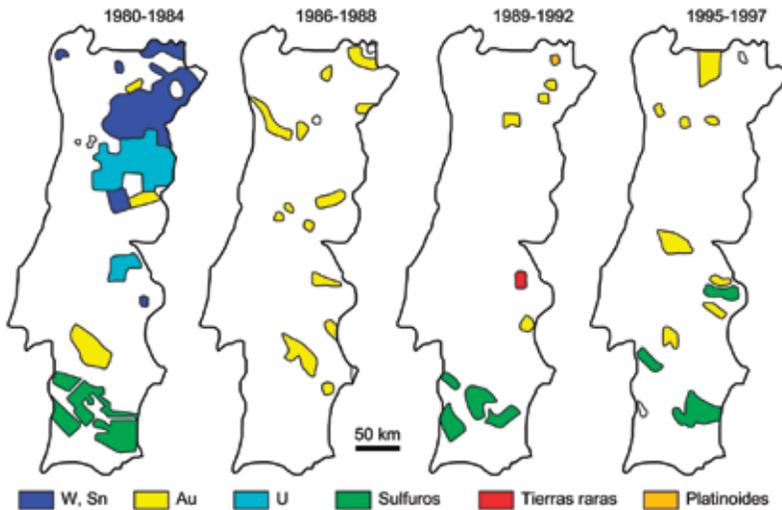


Figura 6.2. Localización de los principales depósitos metálicos del estado portugués.

estaño (mina de Panasqueira) y antimonio y oro (mina de Valongo/Gondomar). A principios del siglo XX, hubo un marcado incremento de producción anual de carbón. Durante las dos guerras mundiales hubo una fuerte demanda de tungsteno y estaño (minas de Panasqueira, Borralha, Argozelo, Montesinho, Vale das Gatas y Ribeira). Portugal, además, posee depósitos importantes de uranio (4.200 toneladas de U_3O_8 producido entre 1950 y 1990).

En los años ochenta (siglo XX), se descubrieron en la Faja Pirítica un buen número de masa minerales: Moinho (1955), Feitais (1963), Estação (1968), Gavião (1970), Salgadinho (1974), Neves Corvo (1977) y Lagoa Salgada (1992). El descubrimiento más importante fue el depósito de Neves Corvo: desde que la mina fue operativa, Portugal ha llegado a ser el mayor productor de cobre (1988) y estaño (1990) en Europa y de wolframio en la mina de Panasqueira [2].

Debido al descenso de los precios en el mercado en las últimas décadas del siglo XX, la mayoría de minas fueron abandonadas. Actualmente, sólo las minas de Neves Corvo y Panasqueira están abiertas. En su abandono, se han producido daños medioambientales alrededor de las minas por falta de gestión medioambiental. El Instituto Geológico y Minero de Portugal (IGM), junto con algunas universidades y empresas privadas, han desarrollado un extenso programa de estudios con el fin de: (1) caracterizar los sitios de mina; (2) valorar los síntomas de riesgo inherente en las últimas operaciones mineras y (3) promover las medidas que mejor se ajusten a la rehabilitación medioambiental de las áreas afectadas [3]. Se identificaron más de 100 minas esparcidas por el país [4]. Un grupo de estas minas se clasificó según los siguientes criterios: tipo y magnitud de las anomalías químicas en suelos, sedimentos fluviales y aguas; condiciones de seguridad minera; tamaño y estabilidad de las escombreras; impacto visual; grado de terreno y agua usados; relevancia museística de las estructuras mineras.

La Tabla 6.1 resume los resultados químicos de suelos y aguas en 30 localidades mineras estudiadas, destacándose en cuáles de ellos hay incidencia de As.

Tabla 6.1. Metales con altas concentraciones en suelos y aguas de minas abandonadas en Portugal (adaptado de [4]).

| Mina | Mena explotada | Química del suelo | Química del agua |
|-----------------|----------------|-----------------------------------|--|
| Covas | W | Mn, As, Zn, Cu, Cd, P, (Cr), (Fe) | Mn, Al, Fe, Zn, Pb, Cd, Ni |
| Argozelo | Sn, W | As, Cu, Zn, Cd, (Sb) | Mn, Zn, Al, Zn, Cu, Cd, Fe |
| Penedono | Au | As, (Mn), (Cd) | Mn, Al, Zn, Cu, (Ni) (Y), (Pb), (Sr), (Cd) |
| Freixeda | Au, Ag | As, Zn, Cd, (Pb) | Mn, Fe, Al, Zn, Cd, (Sr), (Ni) |
| Terramonte | Pb, Zn, Ag | Pb, Zn, Cd, As, Sb, (Cu), (Ag) | Fe, Mn, Zn, Ni, Cd, Co, (Al) |
| Vale Gatas | W, Sn | As, Pb, Zn, Cu, (Cd), (Bi), (Ag) | Zn, Mn, Cu, Cd, (Fe), (Pb) |
| Montesinho | Sn | As, Cu | Al, Mn, Zn, (Ni), (Co) |
| Pintor | W, As | As, (Zn) | As, Fe |
| Tuela | Sn | As, Pb, Zn, (Cd), (Ni) | Al, Mn, Zn, Cu, Fe, Cd, Ni, Sr |
| Chança | Py | Fe, Mn, Cr, V, Ba, As, Zn | - |
| Miguel Vacas | Cu | Cu, P, Mn, V, Cr, As | - |
| Ribeira | W, Sn | As, Cu, Zn, Cd, (Mn), (Be) | Zn, Sr |
| Barrigao | Cu | Cu, Sb, As, Mn, P, Ba, Zn, Cr | - |
| Mostardeira | Cu | As, Mn, Cu, Cr, Sb, Ag V, P | - |
| Fonte Santa | W | As | - |
| Bugalho | Cu | Cu, As, Mn, P, V, Cr, Au, Sb | - |
| Montinho | Py | As, Pb, Zn, Cu, Cr, P, Mn, Nb | - |
| Escádia Grande | Au, Ag | As, Zn, Ag | - |
| Carris | W, Mo | As, Mo, Pb, (Cu) | - |
| Regoufe | W, Sn | As, (Cd), (Zn) | - |
| Góis-Senhora da | W | - | - |
| Guia | | As, Mn, Cu, Zn | - |
| Caerinhia | Cu | Cu, Pb, Zn, As, Sb, Ag, Au, Mn | - |
| Freixo Numao | W, Sn | As, (Zn), (Cd) | - |
| Defesa Mercès | Cu | Cu, Mn, As, P, Cr | - |
| Argemela | Sn | As, Zn, Mn | - |
| Talhadas | Cu, Pb, Ag | Cu, Pb, As, Zn, Ag | - |
| França | Au, Ag | Pb, As, Cd, Zn | - |
| Vieiros | Sn | As, Mn, Zn, (P) | - |
| Segura | Ba, Pb, W, Sn | As, Zn, Mn | - |
| Algares | Zn, Pb | Pb, Zn, Mn, Ba, Fe, As (Cr, Cu) | - |

6.2.3 Metalogenia en el estado español

El estado español posee una gran variedad de rocas metálicas e industriales, de depósitos mineros y de importantes recursos energéticos y de agua (ver Tabla 6.2 y Figura 6.3). Es el estado con un mayor nivel de producción de materia prima en la Unión Europea para su propio uso [5]. Un legado de la larga tradición minera antes de la década de los 80 (siglo XX), fue considerar el daño medioambiental como inevitable. Esto ha producido problemas medioambientales asociados a polución de agua, aire, suelos con desafortunados ejemplos (Bahía de Portmán en La Unión en Murcia y el desastre de Aznalcóllar, Huelva) donde se registraron episodios de vertido de residuos de metales pesados. No obstante, en los últimos años la preocupación medioambiental ha crecido, y se ha impuesto desde 1986 una ley de estricto control de emisiones y de remediación de áreas dañadas. Los depósitos minerales incluyen complejos plutónicos y volcánicos, depósitos hidrotermales y depósitos estratificados de distintos tipos. Este

amplio espectro de mineralizaciones ha sido producido o influido por, como mínimo, una de las últimas orogenias (Varisca o Alpina) que han afectado la Península Ibérica. Así, los depósitos metálicos se clasifican en Variscos o Alpinos.

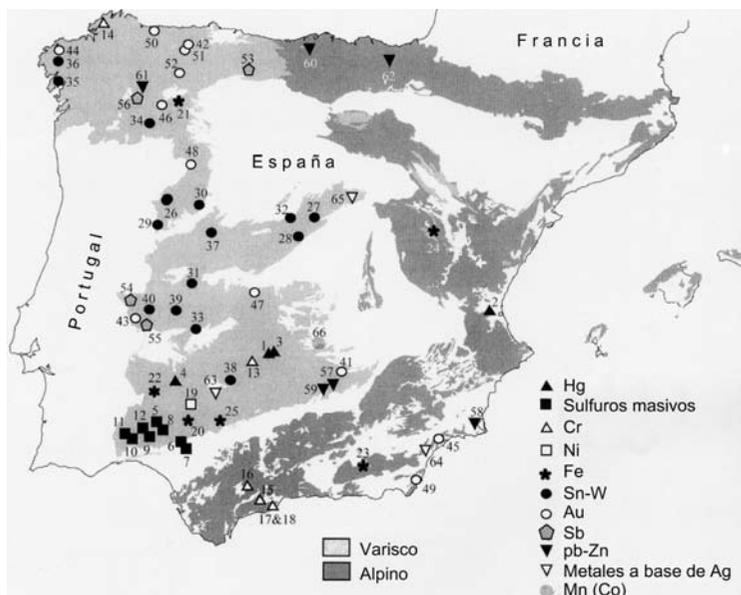


Figura 6.3. Localización de los principales depósitos del estado español (adaptado de [5]).

6.3 REVISIÓN REGIONAL DE LA PRESENCIA DE ARSÉNICO EN LA PENÍNSULA IBÉRICA

6.3.1 Estado portugués

6.3.1.1 Distribución geoquímica general de As en suelos y aguas de Portugal

Un estudio reciente con el fin de obtener líneas de base en suelos [6] efectuó un muestreo y análisis según las recomendaciones internacionales (IGCP Project 259 *International Geochemical Mapping*). Se recogieron muestras compuestas de horizonte orgánico y horizonte A de 652 sitios (i.e., densidad de 1 sitio/135 km²). Los lugares muestreados se seleccionaron para que representaran suelos “naturales” no afectados por contaminación alguna (cerca de fábricas, carreteras, minas) y se evitaron suelos arados. Según el protocolo establecido, se seleccionaron 19 elementos (Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Th, V y Zn) y se obtuvo el pH, la conductividad eléctrica y el contenido en materia orgánica.

Los patrones geoquímicos obtenidos de los mapas de distribución espacial se correlacionaron con diversos factores, tales como la naturaleza del material de origen, el tipo de suelo y algunos orígenes de contaminación antropogénica. Así, el valor de fondo de As en suelos es de 11 mg kg⁻¹, siendo un valor considerablemente más alto que otros valores usuales, según algunas referencias en la literatura. La distribución espacial de As (Figura 6.4a) refleja un fuerte enriquecimiento en la Zona Central Ibérica, que está relacionada con la presencia minera y, especialmente, a antiguas explotaciones, donde en la mayoría de los casos las escombreras son el foco principal

Tabla 6.2. Principales yacimientos de menas metálicas en España (adaptado de [5]).

| No Mina | Yacimiento | No Mina | Yacimiento |
|------------------------------------|---------------|---------------------------------------|------------------------|
| 1 Almadén | Hg | 36 Santa Comba | Sn-W |
| 2 Chovar | Hg | 37 Los Santos | Sn-W |
| 3 El Entredicho | Hg | 38 Oropesa | Sn-W |
| 4 Usagre | Hg | 39 El Trasquillón-Las Navas | Sn-W |
| 5 Aguas Teñidas | Sulf. masivos | 40 Tres Arroyos | Sn-W |
| 6 Aznalcóllar-Los Frailes | Sulf. masivos | 41 Almuradiel | Au |
| 7 Las Cruces | Sulf. masivos | 42 Carles | Au |
| 8 Rio Tinto | Sulf. masivos | 43 La Codosera | Au |
| 9 Sotiel-Migollas-Masa Valverde | Sulf. masivos | 44 Corcoesto | Au |
| 10 Tharsis | Sulf. masivos | 45 Lomo de Bas | Au+Ag+Sn |
| 11 Vallejín | Sulf. masivos | 46 Las Médulas | Au |
| 12 La Zarza | Sulf. masivos | 47 Nava de Ricomalillo | Au |
| 13 Calzadilla de los Barros | Cr | 48 Pino | Au |
| 14 Cabo Ortegal | Cr | 49 Rodalquilar | Au+Sn |
| 15 La Gallega | Cr+Ni | 50 Salave | Au |
| 16 Jarales | Cr | 51 El Valle-Boinas | Au |
| 17 Marbella | Cr | 52 Villamanín | Au |
| 18 Ronda | Cr | 53 Burón | Sb |
| 19 Aguablanca | Ni | 54 Mari Rosa | Sb+Au |
| 20 Cala | Ni | 55 San Antonio | Sb+W+Hg |
| 21 Cotos, Wagner-Vivaldi | Ni | 56 Villarbacú | Sb |
| 22 Monchi-La Berrona | Ni | 57 La Carolina | Pb-Zn |
| 23 Marquesado-Alquife | Ni | 58 La Crisoleja-La Unión- Mazarrón | Pb-Zn+Ag-Sn |
| 24 Ojos Negros | Ni | 59 Linares | Pb-Zn |
| 25 El Pedroso | Ni | 60 Reocín-La Florida- Novales | Pb-Zn |
| 26 Barruecopardo | Sn-W | 61 Rubiales | Pb-Zn |
| 27 Bustarviejo | Sn-W | 62 La Troya | Pb-Zn |
| 28 Cabeza Lijar | Sn-W | 63 Guadalcanal | Ag-metales básicos |
| 29 La Fregeneda | Sn-W | 64 Herrerías-Sierra | Ag- metales básicos |
| 30 Golpejas | Sn-W | 65 Hiendelaencina-Atienza | Ag- metales básicos |
| 31 Mina Teba | Sn-W | | |
| 32 Otero de Herrerros | Sn-W | | |
| 33 La Parrilla | Sn-W | | |
| 34 Penouta | Sn-W | | |
| 35 Sant Finx | Sn-W | | |

sulf: Sulfuros.

de arsénico en suelos. La fuerte relación entre el arsénico y las litologías graníticas también se manifiesta en el sur (Nisa, Portalegre). Es posible que la distribución espacial de As en sedimentos fluviales sea controlada por las estructuras tectónicas subyacentes a las rocas [7]. Altos contenidos de As, generalmente por encima de la media en todo el territorio (9 mg kg^{-1}), se encuentran también asociados a la zona geotectónica Central Ibérica. La media calculada en esta zona (13 mg kg^{-1}) es más del doble de la media del sur portugués (6 mg kg^{-1}), la Ossa-Morena (4 mg kg^{-1}) y los bordes Meso-Cenozoicos (4 mg kg^{-1}). Los valores por encima del rango esperado para el As (67 mg kg^{-1}) se pueden relacionar con las actividades mineras de los últimos 100 años. El Instituto Nacional del Agua (<http://snirh.inag.pt>) está confeccionando una base de datos de la distribución de As en aguas a partir de 439 puntos de agua subterránea (manantiales y pozos). En la Figura 6.4b se ilustra un primer esbozo.

Estos datos muestran que la concentración de arsénico varía entre <10 y $850 \mu\text{g L}^{-1}$. El valor más alto se encontró en un agua subterránea de la mina de oro de Freixeda, en

el norte. Otras concentraciones altas están también relacionadas con explotaciones mineras de Au, Sn y W con sulfuros en las paragénesis. En todo el estado, la mayoría de valores de As son bajos ($<10 \mu\text{g L}^{-1}$).

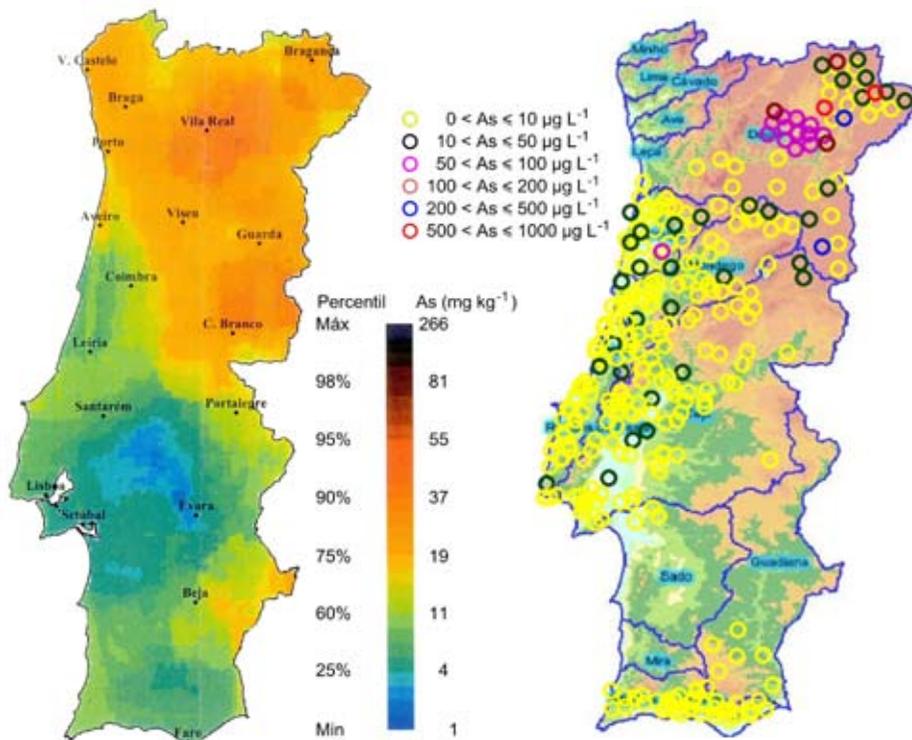


Figura 6.4. Distribución general de As de Portugal [7]: (a) en suelos; (b) en agua subterránea.

6.3.1.2 Estudios de detalle de la distribución de As en suelo y agua

Se han realizado varios estudios locales para caracterizar que camino sigue el As en áreas donde, desde el punto geológico, pudiera darse la liberación de metales traza y especies de As, y donde el uso de terreno y agua contaminada pudiera afectar la salud pública. A continuación, se muestra un resumen acorde a su localización en Portugal (Norte, Centro y Sur).

6.3.1.2.1 Norte de Portugal

Se estudió la geoquímica de los suelos próximos a antiguas minas [Jales (Au, Ag), Vale das Gatas (W, Sn) y Argoselo (Sn, W)] de la región Trás-os-Montes (Figura 6.5) [8].

Actualmente, grandes volúmenes de escombreras están expuestas en superficie, aunque algunas de éstas ya se han encapsulado. Se componen principalmente de minerales inertes y estériles (normalmente finos), aunque también se encuentran significativas cantidades de sulfuros metálicos (pirita, arsenopirita, pirrotita, galena, blenda, calcopirita). Las escombreras muestran concentraciones significativas de As, desde cientos a decenas de miles de mg kg⁻¹ (Tabla 6.3). Las escombreras de Argoselo parecen ser las más perjudiciales en términos de concentración total de As y de variedad de elementos anómalos existentes.

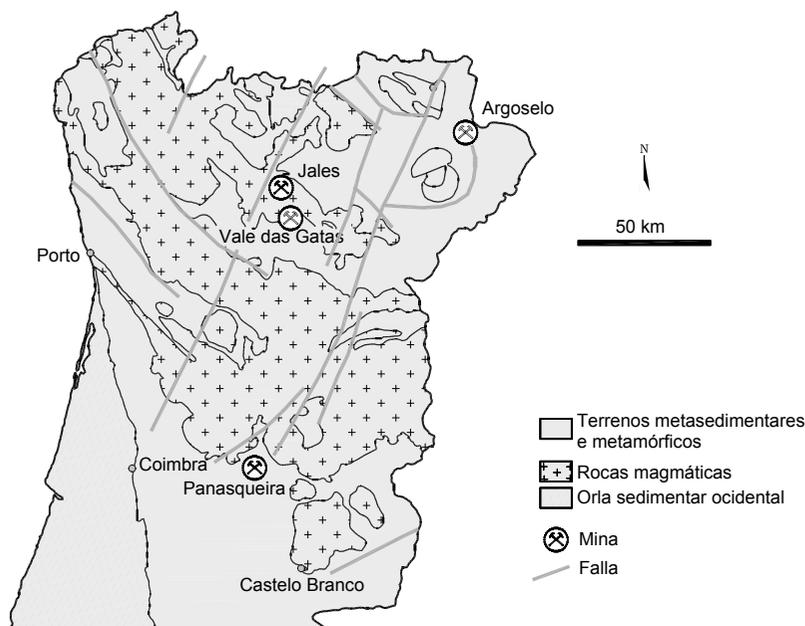


Figura 6.5. Geología del norte de Portugal mostrando la localización de las minas estudiadas (modificado de [8]).

Los datos de suelo (Tabla 6.4) muestran la evidencia de contaminación química asociada a la presencia de escombreras de mina y otros residuos mineros cercanos.

Tabla 6.3. Características de las escombreras de Jales, Vale das Gatas y Argoselo.

| Mina | Escombras (millones toneladas) | Tamaño de grano | As (mg kg ⁻¹) |
|----------|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Jales | ~3-4 | arcilla, limo | 2.960 |
| V. Gatas | ~0,5 | limo, arena, algo de arcilla | 7.857 |
| Argoselo | ~0,8 | arcilla, limo, algo de arena | 14.434 |

La aureola geoquímica de As en estos suelos es crítica cuando se considera la magnitud de los contenidos determinados, su extensión y gradientes de dispersión y sus propiedades toxicológicas. Los resultados de estos estudios sugieren que los metales se han movilizad desde las escombreras hasta los suelos, principalmente por erosión mecánica y transporte aéreo (cuando los materiales de la escombrera son de tamaño fino). Sin embargo, la percolación de agua de lluvia a través de las escombreras también es un agente dispersivo importante en suelos. Desde un punto de vista medioambiental, los contenidos que sobrepasan los valores tóxicos propuestos por algunos autores [10] o que exceden las concentraciones admisibles en suelos agrícolas [11], se encontraron en algunos lugares alrededor de las minas de Jales, Vale das Gatas y Argoselo (compárense estos valores con los de las Tablas 6.5 y 6.6).

A partir de este estudio, se puede decir que los suelos influidos por la presencia de escombreras están, en general, contaminados con arsénico con una clara relación con la paragénesis de la mena, recomendándose un control minucioso de estos suelos.

Tabla 6.4. Media del contenido de As (mg kg^{-1}) en suelos en las áreas de las minas de Jales, Vale das Gatas y Argoselo relacionado con la localización de las escombreras [8; 9].

| Distancia aproximada de la escombrera al suelo | As (mg kg^{-1}) |
|--|----------------------------|
| Jales <600 m | 440 |
| Jales 600-800 m | 258 |
| Jales >800 m | 74 |
| Vale das Gatas <200 m | 173 |
| Argoselo <200 m | 1.634 |
| Argoselo 200-500 m | 423 |
| Argoselo 500-700 m | 102 |
| Argoselo >700 m | 80 |

Tabla 6.5. As en suelos contaminados (contenido en mg kg^{-1} [10]).

| Contaminación leve (Gran Bretaña) | Contaminación severa (Gran Bretaña) | Límites tolerables (Alemania) |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| 30-50 | 50-100 | 20 |

Tabla 6.6. Propuesta de concentraciones aceptables para arsénico en suelos agrícolas (contenido en mg kg^{-1} [11]).

| Austria | Canadá | Polonia | Japón | Gran Bretaña | Alemania |
|---------|--------|---------|-------|--------------|----------|
| 50 | 25 | 30 | 15 | 20 | 40 (50) |

Se ha estudiado la mina de Tuela (Sn-As) al noreste de Portugal para identificar la distribución anómala de As en las pilas de escombreras y entender los mecanismos de movilización y transferencia de suelos a aguas subterráneas [12]. Esta mina está formada por venas de cuarzo-Sn que contienen casiterita y sulfuros y se explotan para la obtención de Sn y As_2O_3 desde 1969. La arsenopirita (AsFeS) es el sulfuro más abundante y contiene inclusiones de pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), bismuto (Bi), bismutinita (Bi_2S_3) y matildita (AgBiS_2). Otros sulfuros son pirita (FeS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y estannita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) [13]. Las 16 muestras tomadas alrededor de la mina dieron una media de contenido de arsénico de 1.153 mg kg^{-1} . Este valor está altamente influido por una muestra con un contenido de 1,7% de As, situada a 50 m de la planta de tratamiento. Esta contaminación está asociada al depósito de las espirales de la chimenea, que son un colector de arsénico volatilizado durante el proceso de calcinación. Los suelos alrededor de la planta mineral, en las escombreras y en la vecindad de las vetas mineralizadas contienen valores más altos de arsénico (contenido medio de 263 mg kg^{-1}) que los suelos aluviales del río Tuela (media de As: 32 mg kg^{-1}). La relativa inmovilidad del As que muestra estos datos puede relacionarse con la adsorción de arsénico en minerales arcillosos y/o óxidos/hidróxidos de Mn y de Fe. Según la Tabla 6.4 [10], es evidente que los suelos de Tuela no son aptos para ser usados para prácticas agrícolas. También se analizó el contenido de arsénico en aguas subterráneas y se vio que las concentraciones más altas se encontraron en aguas que circulaban a través de las vetas mineralizadas, alcanzando valores de $160 \mu\text{g L}^{-1}$. En cuanto a la especiación de arsénico acuoso, se detectó la presencia de As(III), asociado a altas concentraciones de Fe y Mn disueltos y potenciales redox reductores. Parece ser que los suelos ricos en materia orgánica actúan como un frente reductor que promueve

la disolución de óxidos de Fe y de Mn, liberando de esta manera el arsénico adsorbido al agua subterránea.

La mina de Freixeda es una mina de oro abandonada que se encuentra a 10 km del SE de Mirandela (Portugal NE) y pertenece a la provincia Aurífera Metalogénica del NO de la Península Ibérica. La paragénesis del yacimiento consiste en calcopirita, pirita, arsenopirita, esfalerita, sulfosales, galena y elementos nativos. Las escombreras de la mina son el principal foco de contaminación de los suelos y de los sedimentos de río en el área. Las concentraciones de arsénico en los suelos varían entre 6 y 7.663 mg kg⁻¹, con una media de 139 mg kg⁻¹ [14]. Además, la concentración de sulfato se incrementa debido a la oxidación de sulfuros; esta reacción a su vez decrece el pH, promoviendo la disolución de silicatos y carbonatos. Estas reacciones contribuyen a incrementar la mineralización del agua subterránea [15], especialmente en metales y As. La concentración de As puede alcanzar a 850 µg L⁻¹. El agua superficial de Ribeira de Freixeda, localizada aguas arriba de la mina de Freixeda, es de buena calidad química para agua potable. Después de la afluencia de los drenajes de mina, el agua queda contaminada con Zn, As y Mn. La precipitación de óxidos de Mn y de hidróxidos de Mn, Zn y de Pb, debida a la mezcla con aguas óxicas, disminuye la concentración de As, aunque el agua resultante no es apta ni para el consumo humano, ni para el riego, debido a la alta concentración de As (190 µg L⁻¹) [16].

Se efectuó un estudio sobre los efectos de las mineralizaciones de wolframio y estaño en la geoquímica del agua subterránea en la región de Sá-Santa Valha-Sonim, Valpaços [17]. Esta región fue un área explotada hasta 1964. Las mineralizaciones de Sn-W-As consisten en wolframita, casiterita, scheelita y algunos sulfuros (arsenopirita, pirita y calcopirita). Los datos de aguas de fuentes y pozos muestran un agua subterránea poco mineralizada ($13 \mu\text{S cm}^{-1} < \text{EC} < 517 \mu\text{S cm}^{-1}$) de pH cercano a la neutralidad ($5,1 < \text{pH} < 7,5$), pero que es inapropiada para el consumo humano por presentar concentraciones de Mn, Fe y As por arriba del límite aceptado. La concentración de arsénico es superior a 10 µg L⁻¹ en el 33% de las aguas analizadas, alcanzando 390 µg L⁻¹.

6.3.1.2.2 Centro de Portugal

El depósito de Panasqueira es el más grande de wolframita en el Oeste Europeo. Se identificaron secciones de esquistos alrededor de la mina, espacialmente asociados con la mayoría de mineralizaciones (Figura 6.5). El depósito mineral se compone de vetas ricas en ferberita (FeWO₄), siendo la wolframita [(Fe,Mn)WO₄], casiterita (SnO₂) y calcopirita minerales de mena. Algunos sulfuros y carbonatos se encuentran como minerales accesorios (arsenopirita, bismutinita, galena, esfalerita, pirrotita, marcasita y estannita), y otros se encuentran en cantidades menores (calcosina, covellita, cubanita, loellingita, molibdenita, pentlandita, antimonita y sulfosales de plata). La explotación económica se centra en wolframita, casiterita y calcopirita.

La escombrera Río, localizada al lado del río Zêzere al cual drena, tiene una altura de unos 90 metros, con pendientes de aproximadamente de 35°. El depósito de los residuos se clasifica en estériles gruesos de la mina, escombreras gruesas, arena, fango y lodos. Los tres primeros tipos de material se encuentran en la escombrera, mientras que los dos últimos se encuentran en una balsa al SE de la cabeza de la escombrera. En la escombrera, se halla una pila de arsenopirita. Las concentraciones de arsénico del material de la balsa muestran dos zonas dentro del cuerpo fangoso: desde la superficie hasta 17 m de profundidad, los contenidos de arsénico van desde el 5 al 24% y, por

debajo de esta profundidad, los valores son cercanos al 1%. Esta balsa es un estanque abierto y, consecuentemente, los sulfuros (arsenopirita, pirrotita y calcopirita) se oxidaron produciendo minerales secundarios tales como escorodita y natrojarosita. Las aguas superficiales tienen bajas concentraciones de cloro y altos contenidos de sulfato. La compañía lleva a cabo un tratamiento del agua con CaO-Ca(OH)_2 , que sube el pH y promueve la eliminación de hierro mediante la precipitación y, simultáneamente, la coprecipitación de As con oxihidróxidos de Fe.

Las muestras de agua residual recogidas tienen un pH que varía entre 2,9-3,2 y un contenido de As entre $146\text{-}2.138 \mu\text{g L}^{-1}$. La facies hidroquímica en la región es de tipo cloruro sódica, pero cambia a sulfato cálcica cerca de la influencia de la mina. Sin embargo, las muestras de agua superficial del río Zêzere no tienen concentraciones altas de As, debido, sobre todo, a la coprecipitación de óxidos y hidróxidos de Fe(III) en la base de la escombrera. El arsénico acuoso también se elimina vía precipitación de escorodita.

La conclusión principal con relación a esta zona es que la explotación minera y el proceso de enriquecimiento produce residuos ricos en arsénico que son responsables de los altos contenidos de arsénico alrededor del área minera, siendo el agua el medio principal de lixiviación de metales. Los minerales secundarios juegan un papel importante en la retención natural del oxianión (H_2AsO_4^-) debido a la captura de elementos por adsorción y precipitación.

La mina de Talhadas, cerca de Aveiro, en el centro de Portugal, es una de las áreas mineras de cobre y plomo abandonadas desde 1950. La extracción y procesamiento de cobre y plomo causó la polución por arsénico en el medio local. Los principales sulfuros primarios encontrados, en orden de concentración decreciente, son calcopirita, galena, esfalerita y pirita. La arsenopirita, que se encuentra en pequeñas cantidades, y se asocia a la mineralización de Cu-Pb, es el origen principal del As en la región. El As liberado a partir de la oxidación y meteorización de arsenopirita se retiene dentro de las escombreras de modo que no llega al sistema de agua superficial. La baja concentración de arsénico en las aguas de percolación refleja la eficiencia de los oxihidróxidos como secuestradores de arsénico [18].

Segura se encuentra en el centro de Portugal, cerca de la frontera portuguesa-española. Las vetas cuarcíticas de Sn-W contienen pirrotita, arsenopirita, calcopirita, esfalerita, estannita, matildita y escapbacita, y las vetas de cuarzo y Ba-Pb-Zn contienen cobaltita, pirita, esfalerita, calcopirita, galena y barita. La mina se explotó para Sn, W, Ba y Pb hasta 1953. Se evaluó el impacto geoquímico de los depósitos mineralizados en sedimentos fluviales, suelos y aguas [19]. Las concentraciones de arsénico llegaron a 350 mg kg^{-1} y están asociadas, principalmente, a cuarzo, casiterita, wolframita y a las actividades mineras abandonadas. Las aguas asociadas a las venas mineralizadas tienen un alto contenido de As, Fe y Mn, y no deberían usarse para el consumo humano o actividades agrícolas. El valor más alto de As ($1.190 \mu\text{g L}^{-1}$) en el agua se relacionó a las vetas cuarcíticas de Sn-W. No se encontró un drenaje ácido debido a los antiguos trabajos mineros.

6.3.1.2.3 Sur de Portugal

La Faja Pirítica Ibérica (Iberian Pyrite Belt, IPB) es una zona metalogénica con larga historia minera, debido a los yacimientos de sulfuros masivos excepcionales que presenta (Figura 6.6). La mina de Neves Corvo es una de las pocas minas de cobre y estaño activas en Europa. Esta mina es el yacimiento más significativo descubierto en

Portugal y uno de los más importantes de cobre en el mundo. Geológicamente, el área está formada por tres grupos principales de secuencias: el grupo filito-cuarcítico, el complejo vulcano-sedimentario y el grupo Flysch. Los depósitos de sulfuros masivos se encuentran en la formación Neves. Las ocurrencias minerales se encuentran en las formaciones vulcano-sedimentarias [20], y los minerales principales de las menas son pirita, calcopirita, esfalerita, tetraedrita, tennantita, casiterita, kesterita, estannita, galena, mawsonita, estannoidita, arsenopirita y pirrotita. En la mena de Neves Corvo, el arsénico puede alcanzar concentraciones que van desde $15,3 \text{ g kg}^{-1}$ en la pirita hasta 6 mg kg^{-1} en la casiterita de la mineralización [21]. En un estudio de 190 muestras de suelos de la región de Neves Corvo, se concluyó que el alto contenido de arsénico en la región viene determinado por la actividad minera [22]. Las concentraciones más altas de As (contenido medio: $20,3 \text{ mg kg}^{-1}$ y máximo: 97 mg kg^{-1}) parecen encontrarse, en general, en el complejo vulcano-sedimentario. Una valoración comparativa de arsénico total en suelos, teniendo en cuenta todas las especies de arsénico, incluyendo las especies orgánicas e inorgánicas, demuestra que todas las muestras de suelo superficial contienen más del 60% del arsénico orgánico e inorgánico.

Las muestras de agua y de suelo de la mina de S. Domingos deberían considerarse material peligroso [23]. La capacidad de la materia orgánica de lixiviar As y otros contaminantes de los sedimentos y suelos indica que la exposición a aguas ricas en materia orgánica, incluso a pH cercanos al neutro, podría suponer problemas asociados a concentraciones elevadas de As aguas debajo de la mina.

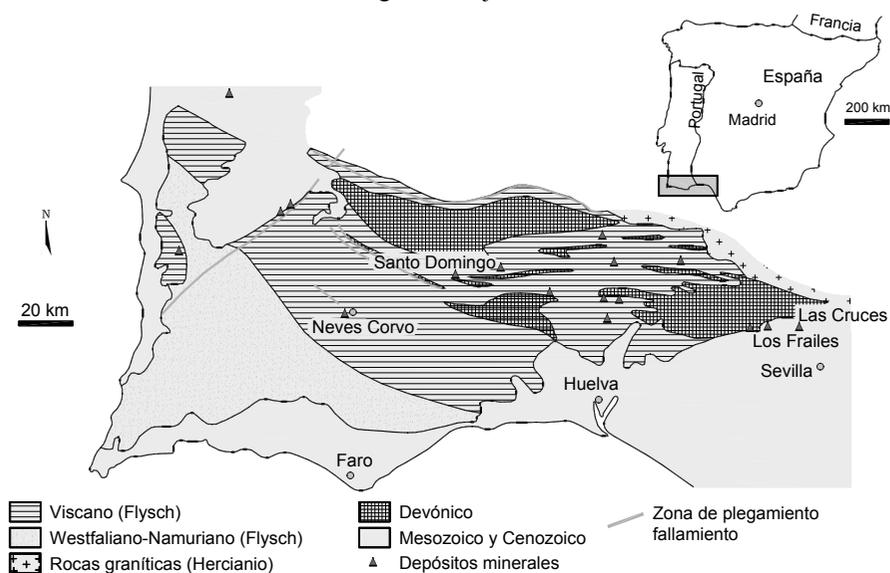


Figura 6.6. Geología general esquematizada de la Faja Pirítica Ibérica y localización de depósitos de sulfuros masivos (adaptado y modificado de [24]).

6.3.2 Estado español

6.3.2.1 Cuenca del Duero

Hay estudios [25; 26] que indican concentraciones de arsénico que sobrepasan el límite de potabilidad ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) en el agua subterránea suministrada en un área extensiva de

la cuenca cenozoica del Duero (España central) (mapa de contorno, Figura 6.7). La concentración de arsénico en el agua subterránea tiene un valor medio de $40,8 \mu\text{g L}^{-1}$ y se considera de origen natural (no antropogénico) (Figura 6.7). Las aguas superficiales no muestran concentraciones remarcables de arsénico, aunque algunas aguas de pozo, usadas para el consumo humano en varios municipios al sur de Valladolid, mostraron concentraciones altas (Figura 6.7). Concentraciones más altas que $50 \mu\text{g L}^{-1}$ se encuentran en el noreste de la región de Los Arenales, y las más altas, en la intersección de esta unidad con la de Cuellar Páramo y en el corredor de la región central. El análisis de la relación entre la concentración de arsénico y la profundidad de los pozos revela concentraciones más altas a una profundidad de 70-100 m y en pozos poco profundos excavados a una elevación de entre 700 y 800 m por encima del nivel del mar en la frontera sudoeste de Cuellar Páramo, coincidiendo con los afloramientos de la unidad arcillosa rica en materia orgánica. La distribución espacial del arsénico en el agua subterránea no es uniforme, ni en el mapa ni en profundidad.

Los análisis geoquímicos de 553 muestras de roca dan un valor medio 23 mg kg^{-1} . La coincidencia espacial entre la anomalía de arsénico en el agua subterránea y la distribución de arsénico en la facies arcillosa Zaratan, rica en materia orgánica, del Mioceno medio ilustra que las rocas de esta unidad son el principal origen de arsénico en el agua subterránea. Las ferricretas asociadas a los siliciclastos del Cretáceo tardío-Mioceno medio también constituyen un origen potencial de arsénico. A partir del estudio mineralógico, se identificó la presencia de arsénico en óxidos de hierro, pirita autigénica, óxidos de manganeso, óxidos de hierro-titanio, filosilicatos y compuestos organominerales. La movilidad del arsénico en el agua subterránea corresponde a la desorción del arsénico de los óxidos de manganeso y de la materia orgánica.

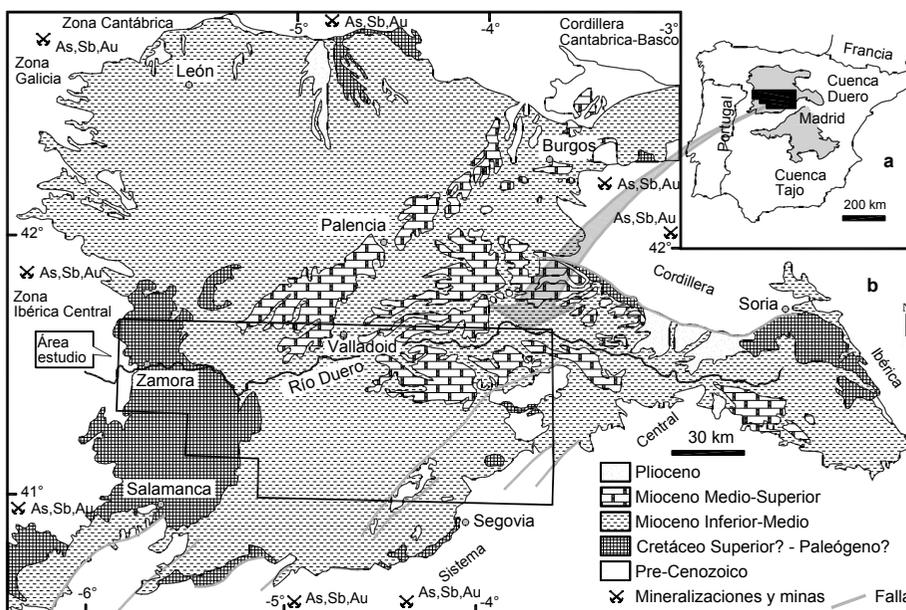


Figura 6.7. (a) Localización de las cuencas cenozoicas del Duero y del Tajo; (b) Mapa geológico simplificado de la cuenca del Duero y localización del área estudiada. Se indican los sistemas montañosos y yacimientos minerales que contienen arsénico. Modificado de [26].

Los datos de estos estudios avalan la hipótesis de que las concentraciones de arsénico en el agua subterránea no provienen de aguas regionales profundas con alto tiempo de residencia. La correlación de la concentración de arsénico con la de los carbonatos, nitratos y sulfatos es poca. La falta de correlación entre arsénico y nitratos y la distribución espacial observada sugieren que las anomalías de arsénico en el agua subterránea del área estudiada no corresponde a un modelo de polución por dispersión de origen difuso, localizado en la superficie, asociado a actividades agrícolas. Sin embargo, se han detectado variaciones abruptas de arsénico en diferentes tiempos de muestreo en algunos pozos de este estudio y de los de la red de monitoreo de la concentración de nitrato de aguas subterráneas de la cuenca del Duero [27]. Estas variaciones pueden estar ligadas a polución local antropogénica episódica, posiblemente debida al uso de compuestos de arsénico utilizados como paliativo intestinal en la alimentación de aves de corral. Una baja correlación de la concentración de arsénico con la de sulfato podría indicar alguna participación de la oxidación de sulfuros en la incorporación de arsénico en el agua subterránea.

Este mecanismo de movilización de arsénico también involucra la liberación de hierro y el descenso de pH (p.e., [28]). Dados los valores de pH (> 7) y la baja correlación observada entre arsénico y hierro en las muestras con alto contenido en sulfato, la disolución oxidativa de pirita no se puede considerar como el mecanismo responsable de la presencia de arsénico en el agua subterránea. Por otro lado, la baja correlación arsénico-hierro denota que la disolución reductora de los óxidos ricos en arsénico e hidróxidos es el mecanismo responsable de la movilización de arsénico. Así, el modelo hidroquímico registrado sugiere otros mecanismos, tales como la desorción de los óxidos de manganeso y de hierro, mecanismo relacionado con un ambiente alcalino y óxico [29].

Se estudió otra área en la parte sureste de la cuenca Terciaria del Duero de la meseta Norte Ibérica (Figura 6.8) [26]. Las sucesiones miocénicas de esta área se pueden agrupar en cuatro unidades litoestratigráficas (de base a techo): unidad margosa (Facies “Dueñas”); unidad lutítica (Facies “Tierra de Campos”); unidad margosa con yesos (Facies “Las Cuestas”) y una unidad carbonatada (Facies “Los Páramos”). Aunque el contenido de As en los estratos de los acuíferos es relativamente baja, con valores más altos en sedimentos ferrosos ($>10 \text{ mg kg}^{-1}$), algún grado de disolución de arsénico puede causar la contaminación del agua subterránea, puesto que el valor crítico sólo es de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. La concentración de bicarbonato se correlaciona significativamente con el As, y esto sugiere un posible mecanismo de disolución de arsénico de los sedimentos del acuífero al agua subterránea. En las condiciones óxicas encontradas en los acuíferos estudiados, el bicarbonato compite con el arseniato por los sitios superficiales de adsorción del mineral. Así, el bicarbonato puede ser que desplace al HAsO_4^{2-} adsorbido en los oxihidróxidos del acuífero. Sedimentos con un relativo contenido alto de As se depositan en medios con aguas superficiales con bajas concentración de carbonato. Consecuentemente, los sedimentos llegan a exponerse al agua subterránea con un contenido alto de carbonato disuelto, y el arsénico puede ser movilizado por desplazamiento de la superficie de los minerales y por valores altos de pH.

6.3.2.2 Asturias

Se ha estudiado la geoquímica ambiental en las áreas de Asturias donde ha habido minería de mercurio o metalurgia [30; 31]. Por este motivo, el área de La Peña-El

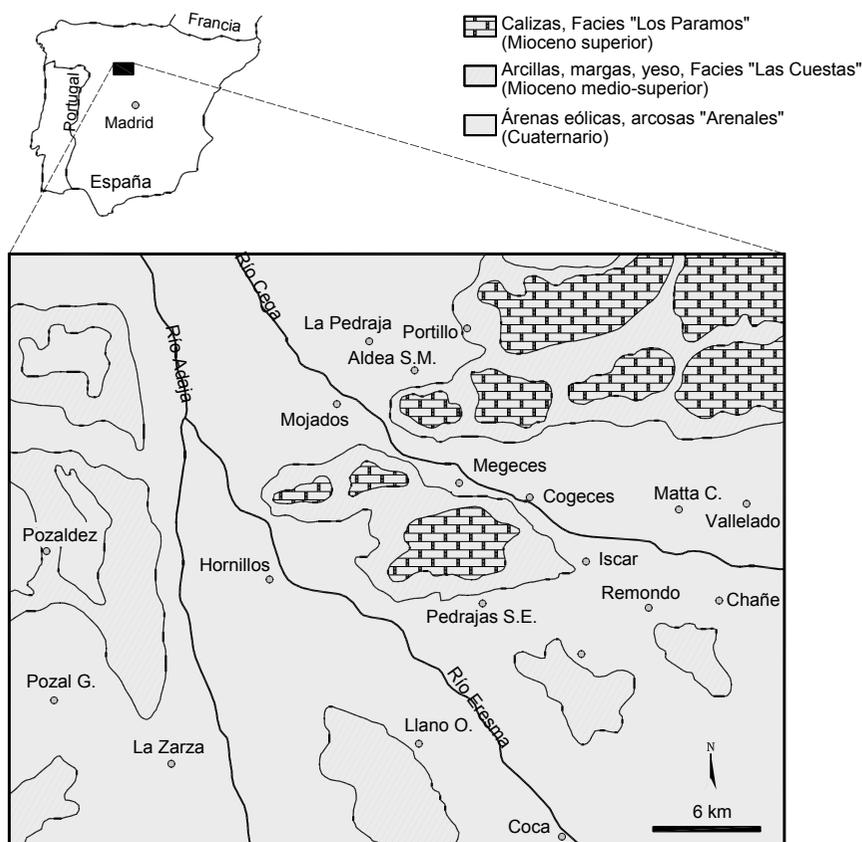


Figura 6.8. Mapa geológico esquematizado del área de estudio.

Terronal fue seleccionada para estudiar la geoquímica ambiental alrededor de antiguos trabajos mineros (Figura 6.9).

La producción de mercurio terminó en la década del 70 con el cierre de las explotaciones mineras. En esta área, hay varias pilas de residuos de distintas explotaciones mineras (La Peña, El Terronal, El Rucio, Los Rueldos). La mayoría son de la mina de La Peña-El Terronal, donde se encuentran grandes pilas de desechos a lo largo de las laderas del valle del río de San Tirso. Aunque la poca población está dispersa, el suelo sirve para el pasto de ganado y siembra, y la ciudad de Mieres (población de 30.000 habitantes) está a 4 km al sur de los antiguos trabajos mineros. La mineralogía de las pilas de desecho muestra la abundancia de sulfuros de hierro (pirita, marcasita y pirrotita), y, en general, la meteorización los ha alterado a hematites e hidróxidos de hierro. También se observa la presencia de cinabrio. En los Rueldos, son abundantes los sulfuros de hierro en un avanzado proceso de oxidación, y también son frecuentes los óxidos de hierro reemplazando a los sulfuros, así como la presencia de jamesonita y esfalerita. En El Rucio, se observa la existencia de pirita, marcasita y calcopirita, así como de óxidos de hierro. El pH de los suelos varía en el rango 3,42-5,93. Las muestras de las áreas mineras dan concentraciones de As entre 6 y 7.287 mg kg⁻¹ (506 mg kg⁻¹ de media). Cerca de las chimeneas, la concentración de arsénico llega a 7.287 mg kg⁻¹. En los residuos de Los Rueldos, las concentraciones de As varían en el rango 4.746-62.196 mg kg⁻¹ (36.540 mg kg⁻¹ de media). Estos valores locales de fondo

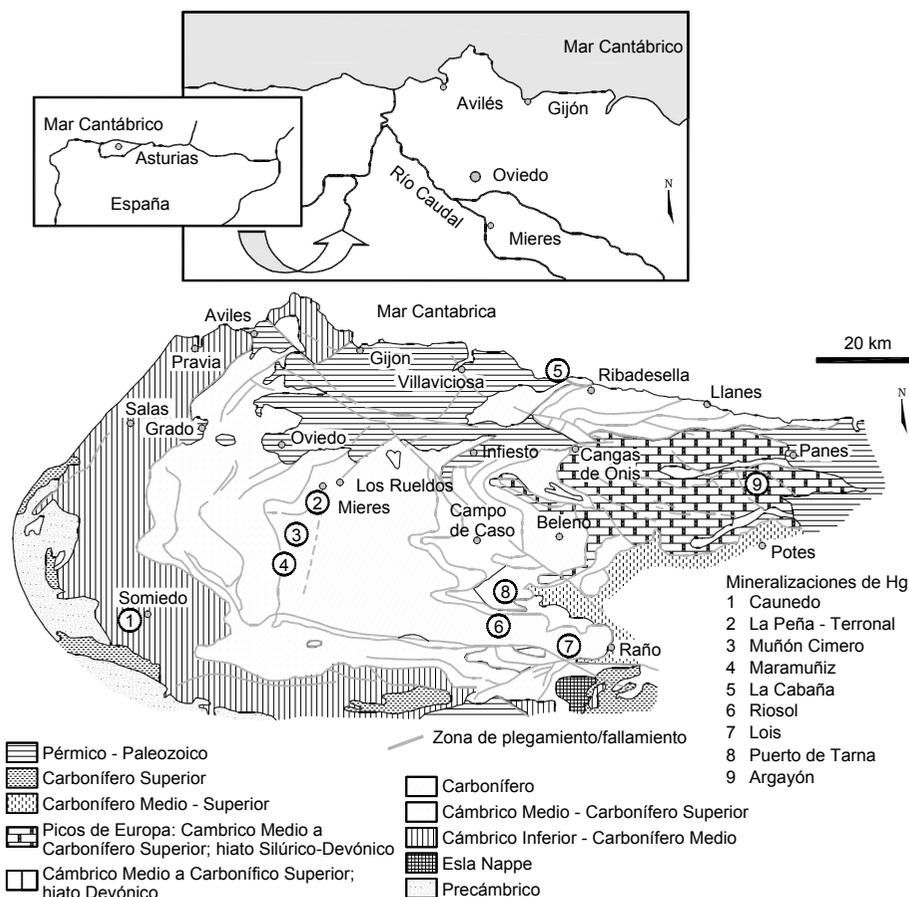


Figura 6.9. Mapa geológico esquematizado del área de estudio.

son útiles para evaluar el contenido y la distribución de concentraciones de metales encontrados en esta área. Las concentraciones de arsénico en suelos lejanos de los lugares mineros varían entre 6 y 20 mg kg⁻¹. La concentración de As en las aguas del río San Tirso se incrementa desde valores inferiores a 0,005 mg L⁻¹ (límite de detección analítico), en lugares aguas arriba de los trabajos mineros, a valores de entre 0,9 y 5,6 mg L⁻¹, aguas abajo. A menudo, el pasto recogido tiene un alto contenido de As con un valor máximo de 53 mg kg⁻¹ (16,3 mg kg⁻¹ de media). Otras especies cultivadas (por ejemplo, patatas) también tienen un alto contenido de As (3 mg kg⁻¹ de media), especialmente las especies próximas a las pilas de residuos y otros trabajos mineros. Por tanto, es evidente que la actividad minera es el origen de las anomalías geoquímicas de arsénico y mercurio. Estas anomalías tienen un efecto importante en el medioambiente local, y seguramente producen alteraciones en la cadena alimenticia. Cabe decir que las concentraciones de As acuoso son más altas en los períodos estivales, de modo que, ocasionalmente, las concentraciones de As en el agua subterránea exceden el límite de 0,01 mg L⁻¹.

6.3.2.3 Cantabria

Se recogieron sistemáticamente hojas secas de *Festuca ovina* L. (Gramineae) y

Chamaespartium tridentatum (L.) P. Gibbs. sub. sp. *cantabricum* (Spach.) Riv.-Mart., Izco & Costa (Leguminosae) en áreas de mineralización de oro en la parte sur de la Cordillera Cantábrica [32]. Se analizó el contenido de oro, arsénico y antimonio para determinar si la exploración biogeoquímica de oro en un área de las montañas de la Cordillera Cantábrica era adecuada y útil para ser adoptada, ya que el arsénico y el antimonio son indicadores útiles para oro. El área investigada comprende la Zona de Candín en el norte de la provincia de León (Figura 6.10). Se encuentra en la parte sur de la Cordillera Cantábrica (latitud 42°50' y longitud 3°). Las vetas de oro consisten en fisuras rellenas de cuarzo con una anchura media de 20 m. La arsenopirita y la piritita están asociadas en las vetas, y se han registrado niveles anómalos de arsénico y de oro en el área. Las minas de Candín se explotaron ya desde los tiempos del Imperio Romano. Se recogieron muestras de plantas distantes (100 m de las vetas) para determinar los valores de fondo en las plantas. Se registraron altas concentraciones de oro y de arsénico en todas las plantas, aunque se notaron marcadas diferencias según la especie. Se registraron valores altos de oro en muestras de *Festuca ovina*, *Halimium alyssoides*, *Simaethis planifolia* y *Chamaespartium tridentatum*, comparado con los valores de fondo. Aunque la concentración de arsénico en las plantas de las mineralizaciones era alta, comparada con el valor de las de áreas de fondo, las concentraciones altas de As no se correspondían con las concentraciones altas de oro. Por tanto, el uso del arsénico como una guía sobre el contenido de oro en esta provincia geoquímica es bastante limitado, siendo inadecuado para señalar la localización de niveles elevados de oro.

6.3.2.4 Castilla-León (provincia de León)

Se realizó un estudio para valorar las concentraciones de As en suelos y aguas superficiales alrededor de las minas y trabajos metalúrgicos abandonados de la mina Santa Águeda, cerca del pantano de Riaño, al noreste de la provincia de León (Figura 6.11.a, b) [33]. Se estudió la mineralogía de los residuos mineros y la geoquímica de los suelos contaminados y de los lixiviados con el fin de evaluar la influencia de los montones abandonados en la calidad del agua del pantano. La polución más peligrosa está causada por los montones abandonados, donde los residuos ricos en sulfuros metálicos están expuestos a los procesos de meteorización.

En el área de Riaño-Valdeburón (norte de España), se dan mineralizaciones de As, Sb, Hg, Cu, y ocasionalmente de Au y Ag. La mina de arsénico de Santa Águeda fue una explotación pequeña en el área donde la mena está constituida por arsenopirita, piritita rica en arsénico, marcasita, estibnita, bravoita, realgar, escorodita, ocre de Sb, y goethita, dentro de una ganga de cuarzo y carbonato. Los residuos mineros, con abundancia de arsenopirita y piritita y con minerales supergénicos (escorodita, ocre de Sb, goethita y pararealgar) están expuestos a procesos de oxidación y de meteorización. La oxidación de los sulfuros es seguida de la disolución, lixiviación y precipitación de minerales secundarios, originando una potencial producción de ácido con el agua de lluvia. Los lixiviados ácidos llegan a los cursos de agua y finalmente al pantano, o se infiltran en el suelo. Un aspecto importante de este lugar es que Riaño y otros pueblos de los valles de captaciones superiores de los ríos Esla, Yuso y Orza han sido inundados para construir un pantano para la generación de electricidad.

Se ha realizado un estudio del suelo en un área de 30.000 m² aguas abajo de los trabajos mineros y alrededor de los montones (pilas). Se ha valorado la distribución vertical en suelo superficial (0-80 cm de profundidad), aguas debajo de una pila de

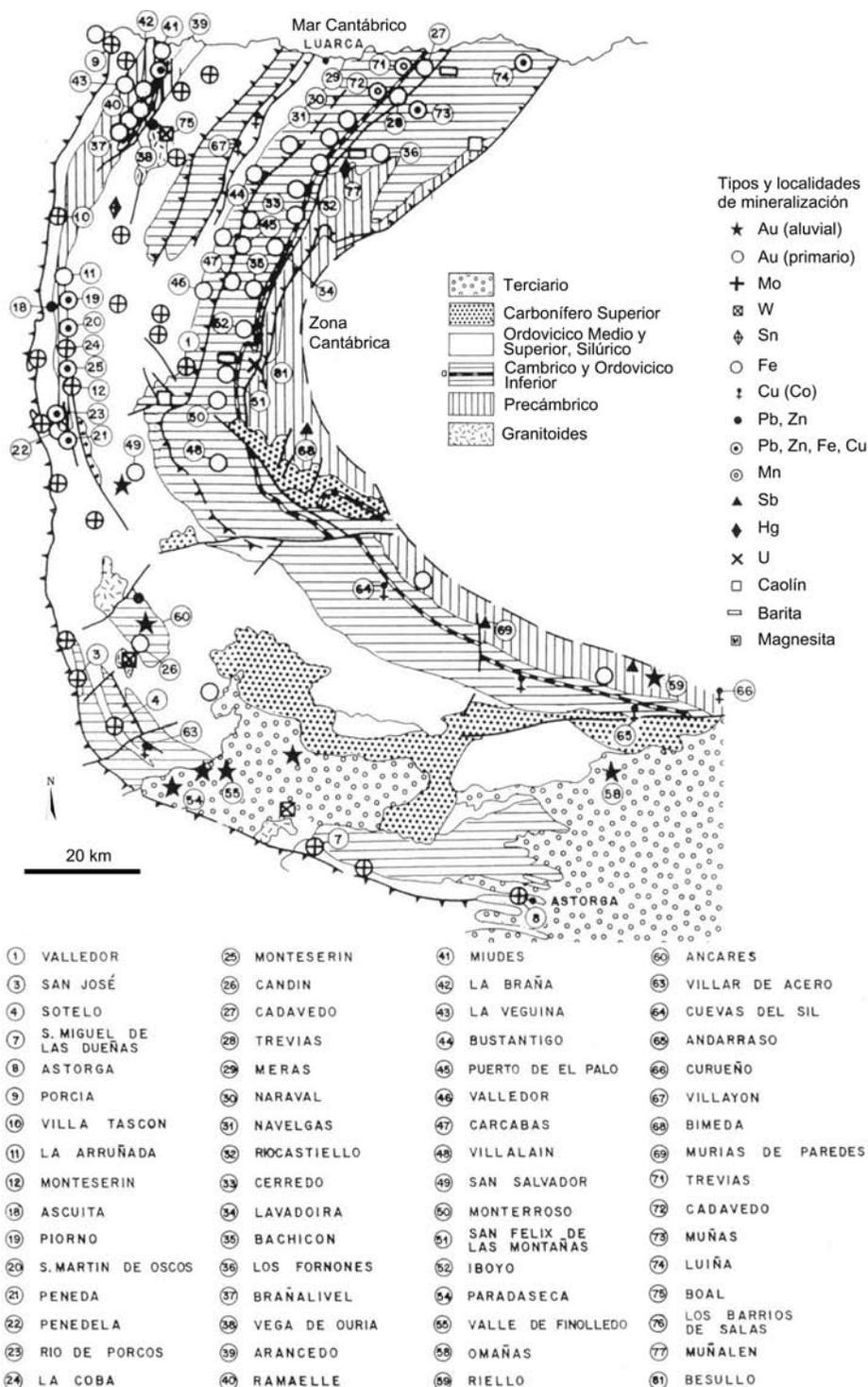


Figura 6.10. Mapa geológico esquematizado y localización de los principales yacimientos en el oeste de la zona Astur-Leonesa.

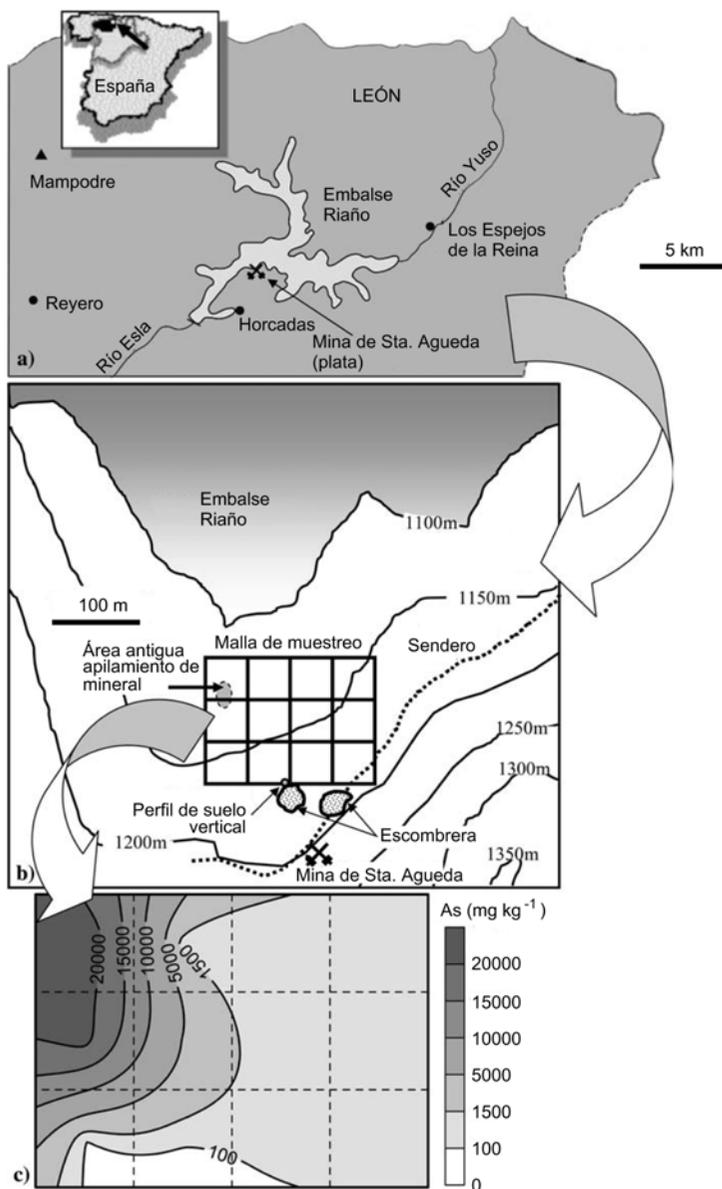


Figura 6.11. (a) Localización de la antigua mina y del pantano de Riaño; (b) Localización de los montones y de la malla de muestreo en relación con el pantano; (c) Contornos de concentración de As en las muestras de suelos.

desechos. Se han recogido muestras de agua superficial aguas arriba y aguas abajo de los montones de torrentes intermitentes que atraviesan el lugar.

En los montones, hay presencia abundante de arsenopirita en un estado bajo de alteración. Las concentraciones de As locales del fondo geoquímico en suelos del área son de 150 mg kg⁻¹. Las concentraciones de As de las muestras de suelo se utilizaron para realizar las líneas de contorno (Figura 6.11c). Las anomalías geoquímicas están bien relacionadas con el área donde se almacenó la mena antes del proceso de

concentración (el cual constituye un punto caliente), alcanzando $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$ de Hg, y $42.600 \text{ mg kg}^{-1}$ de As. Las concentraciones de As total a lo largo del perfil vertical de los suelos analizados muestran un incremento de la concentración con la profundidad para el arsénico [cuyo contenido es 2,8 superior a una profundidad de 40-80 cm que en capas superficiales (0-20 cm)], y para otros elementos, tales como Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Zn, etc. En particular, el contenido de As se incrementa desde 2.040 mg kg^{-1} en superficie hasta 5.690 mg kg^{-1} a 40-80 cm, y se cree que está relacionado con su afinidad por los óxidos de hierro, ya que el contenido de hierro aumenta del 3,6 al 4,1% en el mismo intervalo. El valor promedio de contenido de As en las aguas superficiales en la mina de Santa Águeda, ambos aguas arriba y aguas abajo de la mina, son 33 y $890 \mu\text{g L}^{-1}$. Como consecuencia, hay una importante migración contaminante, principalmente en forma de As soluble, desde la mina hasta el pantano de Riaño a 300 m aguas abajo. En el pantano, se practica la pesca, lo que incrementa el riesgo medioambiental potencial asociado a la incorporación de lixiviados contaminantes al agua almacenada en el pantano. Sin embargo, si bien el agua superficial aguas abajo de la mina muestra una polución significativa debido a la oxidación de pirita, la ausencia de depósitos mayores de este mineral o de sus productos de oxidación disminuyen el potencial riesgo medioambiental.

6.3.2.5 Castilla-La-Mancha- provincia de Salamanca

En algunas áreas de las provincias de Valladolid, Segovia y Ávila, el contenido de arsénico en aguas potables es superior a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ [34]. En esta región, también se han encontrado varios casos de contaminación de pasto y de enfermedades del ganado relacionadas [35]. Se estudió la provincia de Salamanca, que se encuentra en el centro oeste de la península y comprende un área de 12.340 km^2 [36]. Geológicamente, está situada en la Zona Central-Ibérica (Figura 6.12). Existen unas 200 zonas mineralizadas. Las menas explotadas en las minas son de wolframita y scheelita y/o de casiterita. La arsenopirita acompaña estas mineralizaciones, especialmente en las zonas donde hay wolframio. El contenido de arsénico en las vetas cuarcíticas varía del 2,1 al 17,3%. Las actividades mineras llevadas a cabo el siglo pasado produjeron grandes cantidades de residuos, compuestos de granitos, arsenopirita y pirita de grano fino y de productos de meteorización de la mena (oxihidróxidos de Fe, sulfatos y escorodita). Las pilas de residuos tienen un contenido alto de As y continúan siendo un punto de polución ambiental. En el caso de la mina de Barruecopardo, el volumen de las escombreras es de unos 5 millones de toneladas métricas (Mt) con un contenido de As que varía entre el 0,1 y el 0,9%. Las otras minas de la provincia de Salamanca han producido cantidades menores de residuo (0,2-1 Mt), pero presentan un contenido similar de As.

Se tomaron 627 muestras de tipos diferentes de roca, 22 muestras de sedimentos, 179 muestras de sedimentos fluviales, 104 muestras de suelo no cultivado, 871 muestras de suelos afectados por la actividad minera alrededor de presencias de As y 1.816 muestras de agua natural que incluyen aguas superficiales de río, torrentes, pozos no profundos, fuentes, agua subterránea y charcas influidas por las actividades mineras. La distribución de arsénico en granitos y rocas metamórficas (pizarras, filitas) está alrededor de $10\text{-}20 \text{ mg kg}^{-1}$, mientras que en las rocas sedimentarias (arcillas, arenas, limos, arcosas y conglomerados), la distribución de As presenta un rango más estrecho. En sedimentos fluviales, el rango es más amplio, con valores de hasta 100 mg kg^{-1} cerca de las minas. Este enriquecimiento de As en los sedimentos, así como alrededor

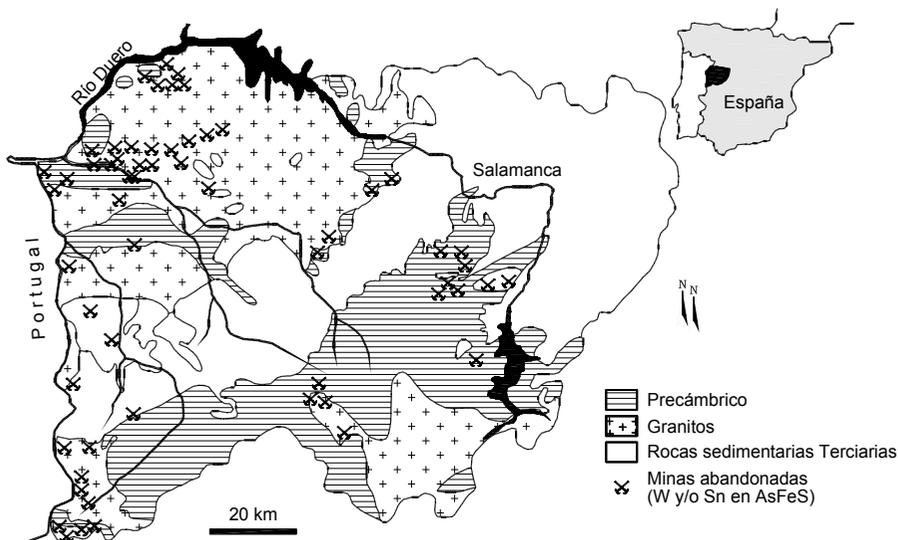
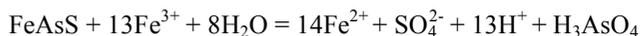


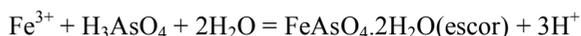
Figura 6.12. Esquema del mapa geológico de la provincia de Salamanca.

de las minas, puede que sea consecuencia de su baja movilidad supergénica debido a su adsorción en óxidos de hierro de los sedimentos. El contenido de As en sedimentos fluviales regionalmente distribuidos sin influencia minera refleja la distribución de As de sus materiales de origen (granitos, rocas metamórficas y rocas sedimentarias), con un promedio de As más alto debido a su acumulación en finos y fracciones arcillosas. Las distribuciones de As en diferentes tipos de suelos están influidas principalmente por la naturaleza del suelo de las rocas de origen. Así, sus rangos y promedios están en un orden tal como el contenido de As de la cobertura del Terciario y Cuaternario. Alrededor de las escombreras, los contenidos de As en suelos son muy altos debido al gran grado contaminante de los productos y procesos de la actividad minera, tales como la dispersión mecánica de minerales primarios y minerales secundarios formados por meteorización en las escombreras y efluentes de agua contaminada. La concentración de arsénico de estos suelos contaminados puede alcanzar valores de cientos de mg kg^{-1} .

El mecanismo principal de liberación de As es a través de la descomposición de arsenopirita, que puede expresarse con la siguiente reacción:

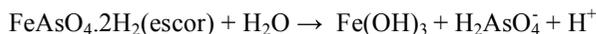


El catión férrico está regenerado por la bacteria *Ferroxidans*, que oxida Fe(II) usando O_2 . Estas bacterias pueden catalizar la oxidación de arsenopirita. Precipita escorodita a partir de la solución ácida, altamente concentrada en Fe^{3+} y AsO_4^{3-} :

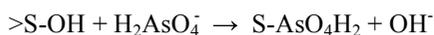


La íntima asociación entre escorodita y arsenopirita en desechos de mina, podría sugerir que la arsenopirita se oxida directamente a escorodita. Además, el pH del agua residual de la cantera es de aproximadamente 2. No obstante, la escorodita es metaestable por encima de pH 2, y tiende a disolverse incongruentemente, formando oxihidróxidos de Fe, liberando As a la solución. Así, después de la oxidación de pirita y

otros sulfuros de las escombreras, el pH incrementa y la escorodita se descompone en oxihidróxidos de Fe y arseniato acuoso:



El pH bajo (aprox. 4-5) de las muestras de suelo situadas cerca de los desechos de mina favorece la adsorción de As en los oxihidróxidos de Fe mediante el mecanismo de intercambio del ligando:



Como resulta evidente de la liberación de OH^- a la solución debido a la baja solubilidad de la escorodita a pH bajo, su persistencia en rocas con arsenopirita, y la alta capacidad de adsorción en oxihidróxidos de Fe a los pH de los suelos, la movilidad del As alrededor de los desechos de minas es baja y las áreas con suelos contaminados son zonas limitadas.

La mayoría de las concentraciones de As en ríos, fuentes y pozos poco profundos, distribuidos regionalmente, son bajas, y podría ser debido a la adsorción de As en sedimentos de río, así como a la dilución por recarga superficial. Hay unas pocas muestras de agua de río con relativamente alta concentración de As (hasta $20 \mu\text{g L}^{-1}$) (Figura 6.13), seguramente como resultado de altas entradas de As de algún punto de recarga superficial donde existen ocurrencias de As o actividades mineras, aunque tales anomalías se encuentran sólo cerca de focos de contaminación.

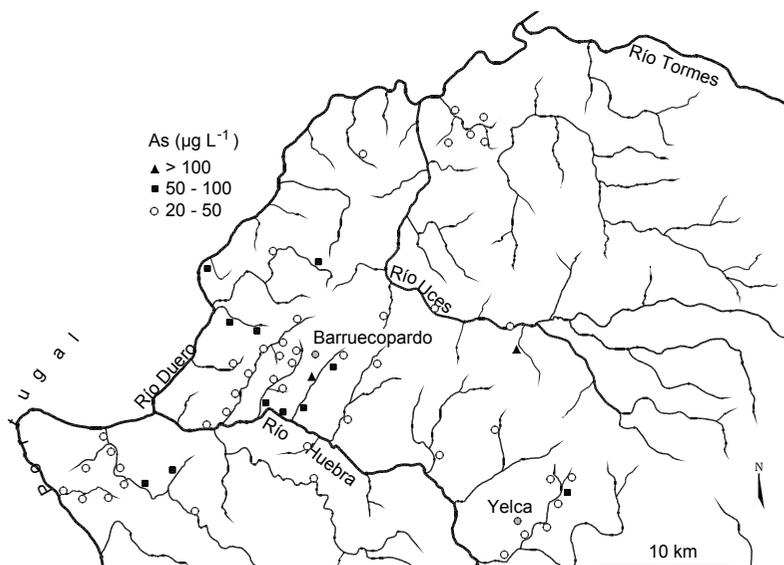


Figura 6.13. Localización de las muestras de agua de torrente con alto contenido de As en el área minera de Barruecopardo.

Otras muestras con presencia de As (fuentes y pozos) están influidas por las minas o por fuentes de aguas termales poco profundas. El contenido de As en aguas de torrentes, en un área de unos 2.500 km^2 con relativa abundancia de existencias de As y abundantes minas abandonadas, muestra un rango más amplio que el resto de aguas

superficiales de la provincia de Salamanca, siendo el rango de As de hasta $500 \mu\text{g L}^{-1}$. También se observó que los contenidos más altos de As se localizaron cerca de puntos de contaminación. Este hecho confirma que la baja movilidad supergénica del As, puede ser una consecuencia de la gran afinidad de los oxihidróxidos por el As a pHs ligeramente ácidos, cercanos al neutro, de esta agua. Las medias geométricas de las concentraciones de As de muestras de pozo situados en tres puntos geológicos distintos son muy bajas. La mayoría de los acuíferos están situados en granitos o rocas metamórficas, y muestran concentraciones de As por debajo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. No obstante, algunas muestras tienen contenidos de As relativamente altos de origen incierto. Un posible origen del As podrían ser los sulfuros contenidos en estas rocas (pirita y arsenopirita). Contrariamente, en los acuíferos no confinados situados en arcosas, areniscas o paleocanales de arenas y gravas de la cuenca del Duero (sedimentos del Mioceno), el origen del As podrían ser los oxihidróxidos de Fe con contenido de As que cubren los granos de cuarzo, feldespatos, etc. Éste es el caso de las otras áreas cercanas (provincias de Valladolid, Segovia y Ávila). Hay un proceso de liberación de As contenido en los oxihidróxidos de Fe.

6.3.2.6 *Acuífero detrítico del Terciario de Madrid*

Se ha trabajado en el acuífero detrítico de Madrid, uno de los mayores y más importantes de España [37]. La cuenca sedimentaria de Madrid es una gran depresión tectónica (6.000 km^2) rellena de depósitos continentales del Terciario. Los límites de cuenca (Figura 6.14) son el sistema central (sierra de Guadarrama y Somosierra) al nor-noroeste, las montañas de Toledo al sur, y la sierra de Altomira al este-sureste. Los ríos Jarama, Guadarrama y Alberche drenan la cuenca (todos son afluentes del río Tajo). El Manzanares y el Henares son también ríos importantes; ambos afluentes del Jarama. El sistema acuífero está formado por depósitos detríticos compuestos de lentejones casi horizontales de arenas arcosas envueltas de limos y arcillas. Los minerales más comunes de la formación arcillosa son esmectita, caolinita e illita [38].

En el año 2000, se tomaron 61 muestras de agua subterránea y 166 muestras sólidas en el área de Madrid para el proyecto europeo BaSeLiNe (EC EVK1-CT-1999-0006). El acuífero de Madrid contiene agua subterránea de alta calidad, con un volumen de agua almacenada de al menos 20.000 hm^3 y un tiempo de residencia muy largo. El pH varía entre 7 y 9. La mayoría de elementos traza analizados (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Cd, Sb, Se, Hg, Ag, Ba, Co, Sr, Tl y Al) están por debajo del límite de detección. Contrariamente, se detectan As, B, F, Li, Br y V en casi todas las muestras. Son notorias las concentraciones de As, excediendo el límite de potabilidad en la mayoría de los casos, con un 18 % de muestras analizadas con concentraciones superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y un 64% tendiente a valores más altos que $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

La Figura 6.15 muestra el mapa de contorno de As ($\mu\text{g L}^{-1}$). Se observa un incremento gradual de la concentración de As desde las áreas de recarga (valores $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$) hacia las áreas de descarga (valores de hasta $91 \mu\text{g L}^{-1}$). También son comunes las altas concentraciones de As en aguas subterráneas de pozo en las áreas de recarga. En general, concentraciones altas de As son frecuentes en aguas subterráneas con un tiempo de residencia elevado. Por tanto, se concluye que el arsénico en el agua subterránea del acuífero detrítico de Madrid es de origen geogénico.

Hay una correlación positiva entre el As y el pH (coeficiente de correlación = +0,5), y entre el As y la relación iónica alcalina y alcalino-térrea (coeficiente de correlación = +0,4). Aunque las correlaciones no son altas, son significativas, puesto que el número

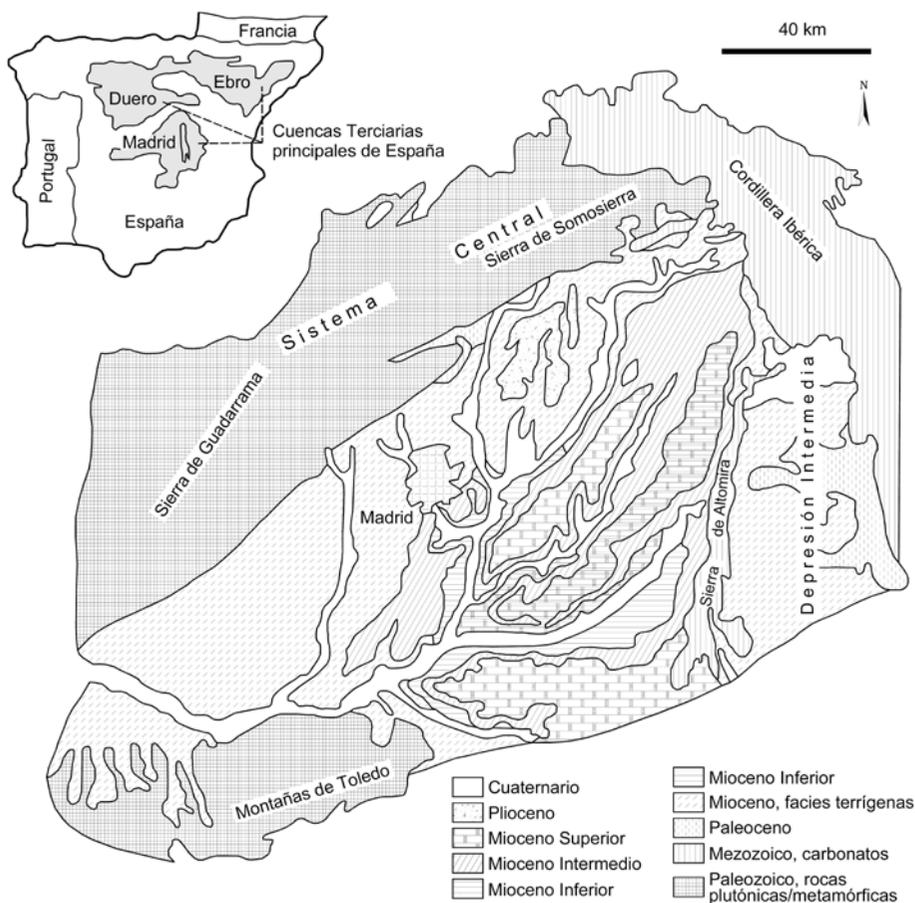


Figura 6.14. Cuenca sedimentaria de Madrid y sus límites (modificado de [39]).

de puntos es reducido y las muestras que se obtienen son de pozos *multirrejilla*. Según estas correlaciones positivas, es posible que la concentración y movilidad del arsénico puedan estar controladas por los mismos procesos que producen alcalinidad en el acuífero. No obstante, la correlación entre arsénico y la profundidad del pozo es casi cero. Parece ser que los valores de las dos variables no tienen ninguna relación, debido, posiblemente, a la naturaleza *multirrejilla* de las muestras de pozo, ya que no permiten asegurar con certeza la profundidad de las muestras de agua. A partir de los diagramas de *scatter* efectuados para analizar la asociación entre el As y constituyentes menores y elementos traza, sólo los diagramas de dispersión de As-V, As-F y As-B muestran una correlación positiva. Estos resultados son muy interesantes, porque, en sistemas acuosos, las formas dominantes de As, V, F y B son complejos aniónicos [41] que pueden intercambiarse fácilmente por OH^- [42]. La correlación entre As y V es especialmente notoria (coeficiente de correlación = +0,6). Así, la liberación de arsénico natural al agua subterránea puede que esté también controlada por los procesos de intercambio catiónico del As adsorbido. El mismo mecanismo podría controlar la movilidad del V. El origen más probable del arsénico son los sedimentos de relleno de la cuenca que derivan de las rocas metamórficas de las montañas circundantes. En las áreas mineralizadas de la cordillera central, el arsénico se encuentra en la arsenopirita.

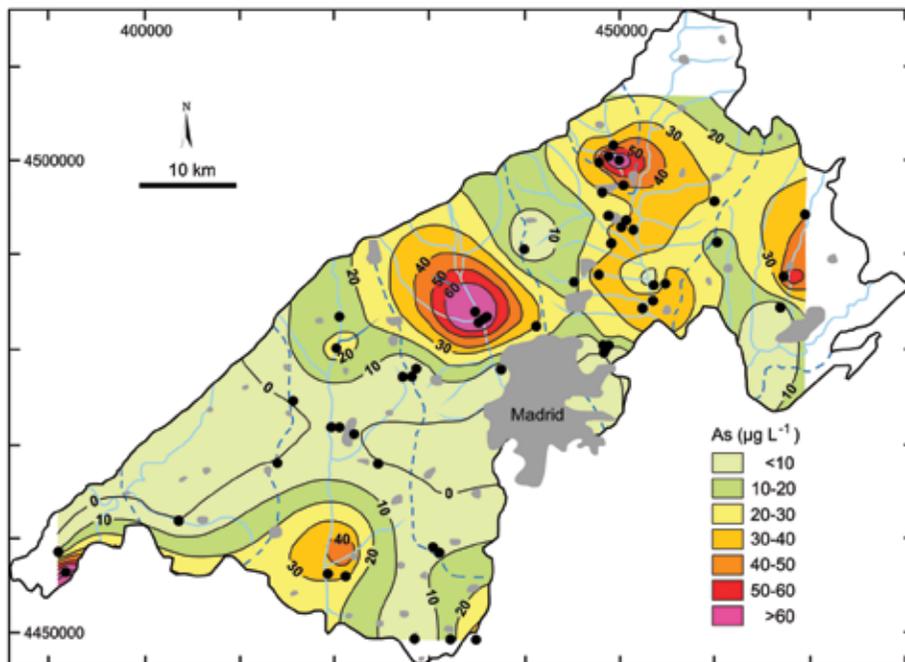


Figura 6.15. Mapa de isoconcentraciones de As ($\mu\text{g L}^{-1}$) en el agua subterránea de los pozos del acuífero detrítico de Madrid (modificado de [40]). Contornos rellenos de gris: contornos de As; línea límite: área estudiada; puntos negros: agua de pozos; áreas grises: áreas urbanas; línea seguida: ríos y torrentes; línea de puntos: interfluvios; números en el margen: coordenadas UTM.

El arsénico en las áreas de origen se oxidó presumiblemente a arsénico soluble antes del transporte a la cuenca. Si la oxidación ocurrió después del transporte, esta oxidación debió ocurrir, sin embargo, antes de ser enterrado. A los bajos pH que caracterizan la oxidación de los sulfuros que contienen arsénico, las arcillas tales como la caolinita y la esmectita y los oxihidróxidos de Fe y de Al son adsorbentes potentes de arsenito y arseniato. Esta hipótesis todavía está en estudio en los sedimentos del área de Madrid. Se espera un proceso parecido para el V, pero empezando desde un ambiente geoquímico distinto. La fracción fina de los sedimentos puede exceder los 20 mg kg^{-1} de As. Éste es un origen natural importante. En condiciones favorables, el arsénico puede ser movilizado y entrar en el sistema de agua natural. Cuando el pH sube en flujo descendente, el arsénico puede desorberse de las arcillas (probablemente mediante un proceso de intercambio iónico con iones OH^-) y/o de los oxihidróxidos de Fe y Al, entrando en la fase acuosa. Sin embargo, la liberación de arsénico podría estar afectada también por la desecación y la fluctuación del nivel freático en las áreas de altas velocidades de substracción de agua subterránea. La explotación alta de los pozos de suministro de agua produce una bajada del nivel freático, que puede ser de hasta 100-200 m en partes del área estudiada, aunque no existe un estudio detallado del nivel freático. Las zonas desecadas se rellenan consecuentemente de aire que contiene oxígeno atmosférico y favorece la oxidación de sulfuros que contienen arsénico y que pueden estar presentes en los sedimentos desecados. Después, cuando el nivel freático sube durante los periodos de no-explotación de agua subterránea, el arsénico oxidado puede liberarse al agua subterránea. Durante el próximo período de explotación, se

pueden obtener concentraciones altas de arsénico en las partes superiores de los pozos. Tales procesos se han observado en otros acuíferos [43]. Esta hipótesis no se rechaza, aunque es dudosa la existencia de sulfuros en tales sedimentos en condiciones óxicas. Se precisan más investigaciones para examinar la existencia de arsénico en los sedimentos del acuífero.

En resumen, se observa un crecimiento gradual de la concentración de arsénico desde las áreas de recarga a las de descarga. Por ello, se considera que el arsénico es el mayor constituyente del agua natural que deteriora el agua subterránea que se suministra a Madrid. Las concentraciones ocasionalmente elevadas de arsénico tienen un origen geogénico. La concentración y movilidad del arsénico parecen estar controladas por la dependencia del proceso de intercambio iónico con el pH resultante de la evolución a un agua Na-HCO₃.

6.3.2.7 Extremadura (provincia de Cáceres)

Se examinó el depósito minero de “La Parrilla”, hoy en día abandonado, que fue una de las áreas más productivas de wolframio en el sur de la provincia de Cáceres (sudoeste de España) [44]. Las escombreras y áreas de desecho cubren algunas hectáreas alrededor de la corta a cielo abierto (ca. 240 m de diámetro). La asociación mineral consiste en scheelita, el mineral más importante económicamente, arsenopirita, casiterita, wolframita, esfalerita, calcopirita, pirita, pirrotita, cuarzo, moscovita, y turmalina, y los productos de mineralización tales como escorodita, tungstita, limonita, covellina y meymacita.

Las concentraciones de arsénico en los suelos variaron desde 148 a 2.540 mg kg⁻¹ (promedio = 1.015 mg kg⁻¹) en los suelos influidos por las escombreras en la parte este de la mina. En la parte sur, las concentraciones de As en muestras de desecho fueron de 610 a 1.285 mg kg⁻¹. Los niveles de arsénico variaron desde 61 a 1.996 mg kg⁻¹ (promedio = 537,2 mg kg⁻¹) en los productos de meteorización de la mena. El arsénico soluble en agua de los suelos varió entre 0,10 y 4,71 mg kg⁻¹ (promedio = 0,84 mg kg⁻¹). Todas las muestras de suelo y de desecho que excedieron el máximo nivel permitido de 0,04 mg kg⁻¹ para As soluble en agua en suelos tuvieron elevadas fracciones de As soluble. Esto indica la gran biodisponibilidad de arsénico en las muestras de suelo y de desecho para la cadena alimenticia (plantaciones, vegetales y plantas comestibles), y pone de manifiesto los peligros medioambientales. Estos resultados corresponden a suelos donde la contaminación está presente desde hace unos 20-50 años, de modo que la biodisponibilidad de As aún puede existir. Las aguas superficiales alrededor de la mina presentan concentraciones de arsénico de hasta 101,4 µg L⁻¹ (promedio de 46,22 µg L⁻¹). El ganado, que bebe agua contaminada con arsénico en el área de la mina de La Parrilla, puede padecer disrupciones de homeostasis esencial metálica en el tejido corporal, provocando toxicidad y haciendo peligrar la cadena alimenticia. Los altos niveles de As en las escombreras (promedio = 812,6 mg kg⁻¹) no se vieron reflejados en las plantas (promedio = 47,2 mg kg⁻¹), debido a la naturaleza fisicoquímica de las escombreras, que mitiga la absorción por parte de las plantas. Las concentraciones de As variaron entre 0,8 y 149,5 mg kg⁻¹ (promedio = 47,2 mg kg⁻¹) en las plantas cultivadas en los suelos influidos por las escombreras de la parte este, mientras que las concentraciones variaron desde 2,0 a 10,0 mg kg⁻¹ (promedio = 5,6 mg kg⁻¹) en las plantas que crecieron en los desechos de la parte sur-oeste de la mina. Las especies *Spergula arvensis* (L.), *Phalaris caerulea* Desf. y *Juncus effusus* acumularon más arsénico en su biomasa que las otras especies presentes en la zona.

6.3.2.8 Faja Pirítica Ibérica (Iberian Pyritic Belt, IPB)

Se estudiaron las propiedades fisicoquímicas del río Odiel y sus variaciones en el transcurso de un año [45]. Los ríos Tinto y Odiel se encuentran localizados al sur de España, en una de las regiones mineras de explotación de sulfuros más importantes del mundo. La Faja Pirítica Ibérica (FPI), con reservas originales del orden de 1.700 Mt (millones de toneladas) de sulfuros se divide en más de 50 depósitos de sulfuros masivos, uno de los cuales, el distrito minero de Río Tinto, es uno de los mayores depósitos de sulfuros masivos del mundo. La composición mineralógica de estos depósitos es principalmente piritita (FeS_2), aunque se encuentran también menores contenidos de esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS). La cuenca del río Odiel presenta una superficie de 2.333 km^2 por la que discurre este río a lo largo de 140 km. Los ríos Tinto y Odiel desembocan en la ría de Huelva, que forma parte de una famosa reserva natural (Marismas del Odiel), importantísima por su enorme diversidad ornitológica y por la presencia de vegetación halófila. Esta área recibe no sólo los contaminantes transportados por los ríos Tinto y Odiel, sino que además le llegan los desechos de la zona industrial ubicada en las inmediaciones de Huelva (Figura 6.16). La contaminación asociada a la minería se caracteriza por elevadas concentraciones de sulfatos, unos 1.204 mg L^{-1} de media, seguido en abundancia por el Zn (24,2 mg L^{-1} de media), Fe (23,5 mg L^{-1}), Mn (13,7 mg L^{-1}) y Cu (7,6 mg L^{-1}). Las concentraciones de otros contaminantes como plomo, cadmio y arsénico son mucho menores, con valores medios de 0,21, 0,08 y 0,07 mg L^{-1} , respectivamente. El contenido en arsénico se incrementa durante los meses de invierno, presentando los valores mínimos durante la época estival. Estos bajos contenidos durante el verano se deben a la fuerte adsorción del arsénico en oxihidróxidos de hierro. A diferencia de otros metales, las mayores concentraciones de arsénico aparecen en invierno cuando precipitan menores cantidades de oxihidróxidos de hierro (mayor proporción $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$). El ligero incremento de pH que tiene lugar en invierno contribuye también a pequeños incrementos en las concentraciones de arsénico en las aguas.

Se cuenta con una recopilación de las propiedades fisicoquímicas de 64 puntos de descarga del drenaje ácido procedente de 25 minas diferentes de la Faja Pirítica Ibérica, y que drenan a la cuenca del río Odiel (Figura 6.16) [46]. La composición química de estas aguas presenta extremas concentraciones de sulfatos disueltos (contenidos mayores a 44 g L^{-1}) y de metales (superiores a 7,7 g L^{-1} Fe, 2,6 g L^{-1} Al, 2,9 g L^{-1} Mg, 1,4 g L^{-1} Zn, 435 mg L^{-1} Cu y 440 mg L^{-1} Mn). Los elementos traza se encuentran también considerablemente enriquecidos en estas aguas ácidas, con valores máximos de hasta 17 mg L^{-1} de As. Una de las principales características de estas áreas afectadas por el drenaje ácido de mina es la presencia ubicua de sedimentos de tonos de amarillos a rojo y marrón en las orillas de los ríos. Estos sedimentos reciben el nombre de “precipitados ocre”, y están compuestos por fases de hierro precipitadas a partir del hierro disuelto en las aguas procedente de la oxidación de la piritita en estas zonas mineras. Se trata de minerales que presentan un tamaño de partícula muy pequeño (desde <10 nm a 5-10 μm de diámetro), son oxihidróxidos e hidrosulfatos muy poco cristalizados con morfologías fibrosas a esféricas tales como ferrihidrita y schwertmanita; además, se encuentran también jarosita y goethita. El rango medio de composiciones de los minerales de hierro analizados incluye importantes contenidos de elementos traza (23-12.770 mg kg^{-1} de As), lo que sugiere que la adsorción de los elementos traza en las superficies de estos minerales es variable. Asimismo, además de

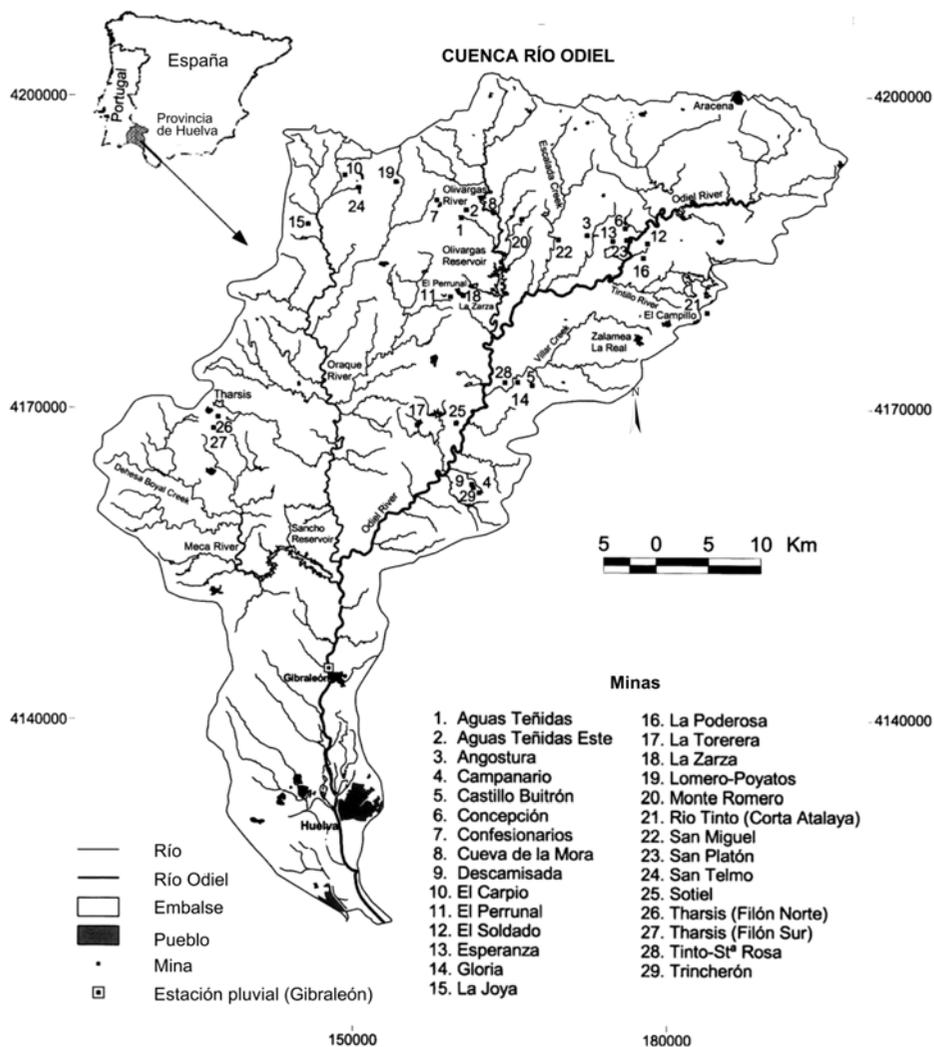


Figura 6.16. Mapa de localización de la región drenada por el río Odiel y de las minas de sulfuros masivos de la IPB estudiados [46].

distintas minas. Los contenidos de arsénico en estas fases sulfatadas es mucho menor a la que presenta la schwertmanita (195 y 1.700 mg L^{-1} , respectivamente). Estos resultados sugieren que solamente un 1% del total de arsénico disuelto es transferido desde la cuenca del río Odiel a la ría de Huelva. Sin embargo, debido a los importantes volúmenes de agua transportados por el sistema fluvial, estas cantidades representan importantes cantidades de flujo de metales a la ría. Por ejemplo, durante los meses de invierno del año 2003, una media de alrededor de $0,5 \text{ kg}$ de As pudo haber sido transferida diariamente al sistema estuarino.

Se examinaron los caracteres geoquímicos y mineralógicos de las aguas y sedimentos de cinco charcas efímeras situadas en la llanura aluvial del río Agriogudiamar [47]. La cuenca del Guadimar ($37^{\circ}30'N$ $6^{\circ}20'O$) se encuentra localizada al sur de España, al oeste de Sevilla. Tiene una zona de captación de 1.092 km^2 (Figura 6.16). Para hacer el estudio, se tomaron muestras de sedimento y de aguas superficiales

de las cinco charcas efímeras de la cuenca del Guadiamar y, más concretamente, en la confluencia de los ríos Guadiamar y Agrio. Las charcas eran todas ellas de poca profundidad (menor que 0,5 m) y de formas irregulares, a menudo formadas en depresiones por huellas de neumáticos.

Se tomaron dos tipos de muestras de sedimento de cada una de las cinco charcas. El primero era de 1 cm de profundidad de la parte superior en la interfase agua-sedimento. El segundo consistía en 5 cm de sedimento aluvial por debajo de la charca. Las charcas contenían aguas templadas, ácidas sulfato-cálcico-magnésicas, con elevadas concentraciones de oxígeno disuelto y con bajas a muy altas concentraciones de metales y arsénico. La concentración de arsénico de 85.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ obtenida para la primera charca es una de las más altas encontradas en drenajes ácidos de mina en el mundo.

Las aguas de las charcas contienen cantidades considerablemente superiores de As, SO_4^{2-} , Zn, Cd, Cu y Ni que las aguas del río Agrio muestreadas. La muestra del río presenta un pH de 4,4 comprendido entre el de la charca 3 (3,42) y la charca 2 (5,94). Los valores calculados de las relaciones Fe(III)/Fe(II) y As(V)/As(III) son muy altos (alrededor de 107 y 1.024, respectivamente). Los datos de sedimento sugieren que hay dos asociaciones principales de As en los sedimentos de las charcas: arsénico asociado a sulfuros y arsénico asociado a óxidos de hierro. Los sedimentos de la capa superior de las charcas 1 y 3 contienen más arsénico asociado a sulfuros que a óxidos de hierro, comparados con los sedimentos de la capa inferior, y en las charcas 4 y 5 ocurre lo contrario. La asociación de arsénico a los sulfuros viene apoyada por las buenas correlaciones entre el azufre total en los sedimentos y otros metales asociados a las balsas de sulfuros. Esta asociación de arsénico a los sulfuros parece ser de dos formas. Los datos obtenidos por espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS y XANES) muestran buenos ajustes a arsenopirita. Además, el Fe, que se encuentra a una distancia aproximada de 2,362 Å en los ajustes de EXAFS, se ha asociado a arsenopirita en otros materiales relacionados a minas [48, 49]. La asociación de óxidos de arsénico y hierro parece ser de dos formas: como una fase As-Fe-O y otra fase As-Fe-S-O. La fase de As-Fe-S-O podría ser uno de los numerosos minerales sulfatados, aunque podría tratarse también de una fase As-Fe-S-O que correspondería a la coquimbita.

6.3.2.9 Murcia

Se ha desarrollado un método *in vitro* que simula las condiciones fisiológicas del proceso digestivo aplicado a muestras tomadas de la antigua mina de Cabezo Rajao, localizada cerca de la ciudad de La Unión (Murcia, SE de España); este lugar fue elegido para situar un Parque Minero y Medioambiental promocionado por el gobierno local [50]. El método *in vitro* proporcionaba información sobre los niveles de metales (Cd, Pb y As) que pueden ser ingeridos y asimilados por los humanos. Estos métodos *in vitro* consistían en extracciones secuenciales con dos pasos de extracción: una fase gástrica de extracción que simula el medio bioquímico ácido del estómago y la segunda fase de extracción, la posterior fase intestinal, que simulaba el medio bioquímico de un pequeño intestino. La fracción de contaminante disuelto por el procedimiento *in vitro* se ha empleado para estimar la relativa biodisponibilidad del contaminante en el suelo. El arsénico mostró la menor biodisponibilidad, tanto en las soluciones ácidas como en las neutras, y se observó que la biodisponibilidad de los metales estudiados seguía el siguiente orden: Cd > Pb > As, y era mayor en la fase gástrica que en la intestinal. La composición mineralógica y el pH eran factores fundamentales para el control de la

biodisponibilidad del metal pesado. Los datos muestran que la mineralogía del suelo debe ser considerada a la hora de evaluar el riesgo de envenenamiento por la presencia de metales en suelos en los alrededores de áreas urbanas, así como en cualquier otra área de uso recreativo.

6.3.2.10 Aragón

Se realizó un estudio con la finalidad de contribuir a la creación de una base de datos del *status* de los metales pesados de los principales suelos de esta comunidad [51]. El primer paso para determinar los niveles de referencia de los metales pesados fue realizado por la Comunidad Autónoma de Aragón para conocer los contenidos en los suelos bajo condiciones naturales. Aragón se encuentra localizada en la parte central de la cuenca del Ebro (NE de España) y se extiende por más de 45.000 km² exhibiendo una amplia variedad de suelos desarrollados en diferentes litologías y bajo un extenso rango de condiciones climáticas. Los Pirineos y la Cordillera Ibérica se extienden respectivamente al norte y al sur de la depresión del Ebro, y caracterizan el contexto geológico de esta región (Figura 6.17a). Una equilibrada distribución de puntos de muestreo, según la distribución espacial de la región, se llevó a cabo mediante la selección de nueve tipos de muestras de suelo que representaban el 97,5% de toda el área. Los puntos de muestreo fueron distribuidos para incluir cada uno de los tipos de variedades de suelo, y la densidad de muestreo fue 1 muestra cada 338 km². Un total de 133 puntos de muestreo no afectados por actividades antropogénicas fueron elegidos por su significado edáfico. Quince elementos (Cr, Cu, Ba, As, Sb, Hg, Sn, Mn, Fe, Al, Zn, Ni, Co, Cd y Pb) fueron analizados por plasma inducido (ICP-OES) tras una extracción ácida parcial. Los principales factores de la variación de los contenidos de metales pesados eran tanto el tipo de suelo como la litología. Gipsisoles y calcisoles se desarrollaban en rocas sedimentarias y presentaban los menores contenidos, mientras que los leptisoles situados sobre rocas metamórficas e ígneas tenían las mayores concentraciones. El contenido medio de arsénico variaba entre 6 y 17 mg kg⁻¹ en calcisoles y leptisoles, respectivamente. La mayoría de los suelos presentaban un contenido de alrededor del 13 mg kg⁻¹ (Figura 6.17b). A partir de mapas de contenidos de metales pesados y arsénico, se observa una amplia variabilidad espacial y en la distribución (Figura 6.17c). Los mayores contenidos correspondían a las zonas montañosas (Cordillera Ibérica y Pirineos) y los menores a las llanuras del Valle del Ebro Central. Esta variabilidad es debida, principalmente, a los tipos de suelos y al material originario del mismo en relación con los procesos de meteorización y edáfico. Los metales pesados y el arsénico presente en los suelos naturales proceden de la meteorización de los materiales originarios y la subsiguiente pedogénesis.

La media aritmética del contenido de arsénico es alrededor de 10 mg kg⁻¹. A partir de los mapas de contenidos de arsénico, se observa una gran variabilidad espacial en su distribución (Figura 6.17a, b). Esta variabilidad es debida, principalmente, a la diversidad de tipos de suelos y de materiales originarios en relación a los procesos de meteorización y edáfico. El arsénico no se ve afectado por el tipo de suelo. Del mismo modo, los materiales de origen no afectaron al Cr, Ba, Zn, Sn, As, Pb y Al, pero sí a las variaciones de los otros elementos. Este análisis mostró que ambos tipos de suelos y los materiales originarios de los mismos pueden tener un efecto en cuanto a las variaciones de la mayoría de los elementos, aunque los materiales originarios parecen tener un mayor efecto en tales variaciones.

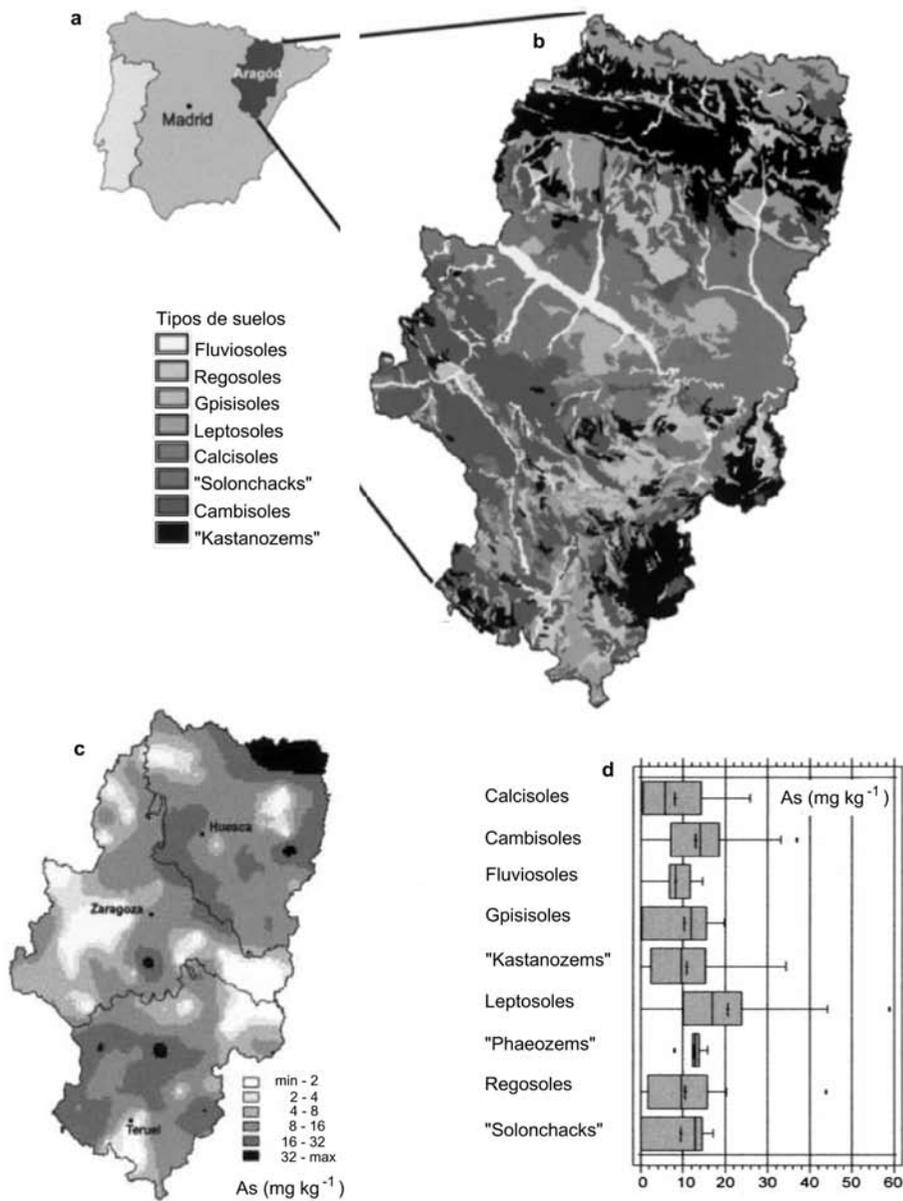


Figura 6.17. (a) Localización del área de estudio y de los distintos tipos de suelos; (b) Distribución espacial de los contenidos de arsénico en los suelos estudiados de Aragón ubicados mediante interpolación geoestadística realizada por medio de IDRISI GIS; (c) Diagramas de cajas y bigotes de los contenidos de arsénico (mg kg^{-1}) para cada tipo de suelo estudiado (el límite inferior de la caja es el percentilo 25, el superior es el percentilo 75, la línea vertical del interior de la caja representa la media, el promedio se ha resaltado como la pequeña línea vertical, los puntos individuales son valores aberrantes).

6.3.2.11 Cataluña

6.3.2.11.1 Presencia de arsénico en suelos

Cataluña se encuentra en el NE peninsular, limitando con el mar Mediterráneo. Cubre

un área de 32.000 km², y su territorio tiene una significativa diversidad fisiográfica que implica un amplio rango de tipos de suelos.

La Figura 6.18 muestra la distribución de As en suelos *top-soils* no contaminados de Cataluña. Se tomaron 201 muestras de suelos naturales usando sistemas de información geográfica para excluir zonas que pueden estar afectadas potencialmente por actividades antropogénicas. Se tomaron muestras localizadas en cabeza de suelos urbanos (30) e industriales (35) para fines comparativos [52; 53].

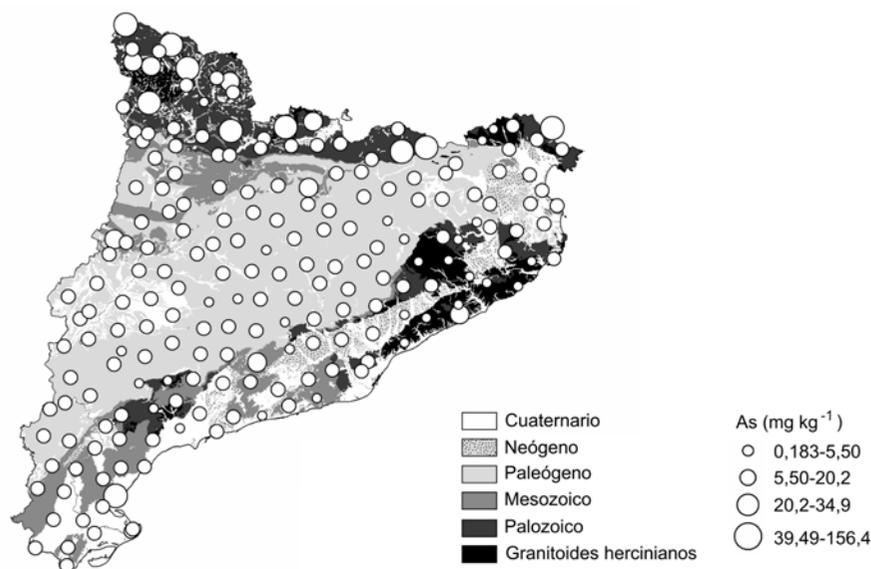


Figura 6.18. Mapa de puntos de la distribución de As en suelos *top-soil* de Cataluña.

Los valores de la concentración de As van desde un poco menos de 0,182 mg kg⁻¹ (valor del límite de detección) hasta 156,4 mg kg⁻¹, con una media de 12,9 mg kg⁻¹, que es muy próxima al valor medio de concentraciones de As en suelos *top-soils* de Europa (11,6 mg kg⁻¹ [54]).

Como se puede observar, la distribución espacial está estrechamente ligada a la distribución espacial de la geología subyacente. Los valores más altos se obtuvieron en el norte, donde las secuencias paleozoicas de Cataluña presentan distintas menas de minerales de arsénico, antimonio y de bismuto [55; 56]. Por otro lado, los suelos muestreados por encima de granitoides muestran los valores menores (valor medio de 6,15 mg kg⁻¹), ya que estas rocas son pobres en arsénico [57]. Las muestras de suelos obtenidas de unidades del Terciario y del Cuaternario muestran concentraciones intermedias entre las obtenidas en materiales del Paleozoico y del Mesozoico. Esto también se puede atribuir a la firma geológica si se considera que: (1) los materiales del Terciario y del Cuaternario de Cataluña se componen básicamente de sedimentos detríticos y, en menor grado, de limos y evaporitas; (2) las áreas origen de los materiales detríticos de la cuenca del Ebro se encuentran en el Pirineo, en la cordillera Ibérica y en las cordilleras Costero-Catalanas; (3) además, la cuenca del Ebro tiene que ser sumada a las áreas origen de las cuencas neógenas y la última tiene que añadirse al origen de los depósitos cuaternarios; (4) en la diferenciación sufrida durante el proceso sedimentario, los materiales detríticos muestran señales químicas de su origen [58].

No se observan diferencias de concentración de As entre muestras recogidas en cabeza de suelo urbano (valor medio de $9,47 \text{ mg kg}^{-1}$) e industrial ($8,57 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 6.19). Los valores más altos se observan en suelos naturales, en particular en aquellos suelos localizados en secuencias paleozoicas, probablemente debido a la presencia de menas de As previamente mencionado. El gráfico de distribución acumulativa de las muestras naturales (Figura 6.20) también revela la presencia de dos distribuciones separadas con los valores más altos relacionados con la presencia de menas de As. La distribución estadística de los puntos de muestreo urbano e industrial se puede considerar como normal.

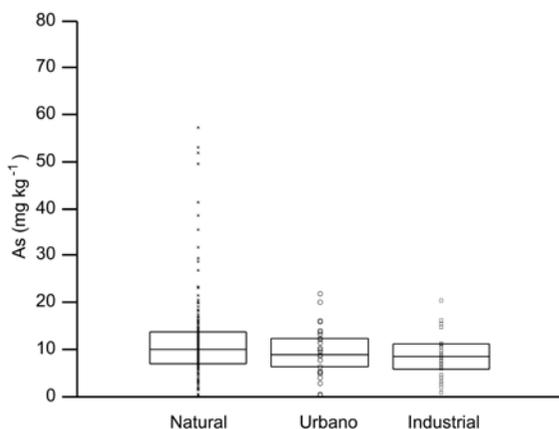


Figura 6.19. *Boxplot* de la distribución de elementos traza naturales cabezas de suelo natural, urbano y industrial de Cataluña.

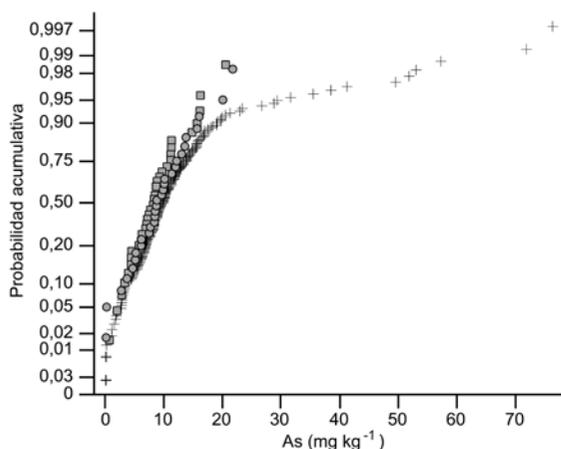


Figura 6.20. Curvas de probabilidad acumulativa (distribución acumulativa, eje Y) de concentración de As (mg kg^{-1} , eje X) en cabezas de suelo de suelo natural (+), urbano (círculos) y industrial (cuadrados) de Cataluña.

La Agencia Catalana del Agua determina As periódicamente, así como otros elementos y parámetros geoquímicos, en el agua subterránea que cubre básicamente

todo el territorio [59]. Con la evaluación de estos datos, se concluyó que en 2005 las concentraciones de As usualmente estaban por debajo del límite de detección del método analítico empleado ($5 \mu\text{g L}^{-1}$), aunque en algunos casos este valor se excedió levemente.

En Cataluña, la principal exposición humana al arsénico es a través de la dieta. La toma diaria de As inorgánico en un adulto masculino es de $42,4 \mu\text{g}$ y corresponde, mayoritariamente, al consumo de pescado. La toma semanal estimada de $4,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ está dentro del nivel seguro semanal ($15 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ semana}^{-1}$) establecido por la OMS [60].

6.3.2.11.2 Presencia de arsénico en aguas geotermales

Las concentraciones de arsénico más elevadas registradas en Cataluña en agua de consumo humano han sido recientemente detectadas en la zona de Caldes de Malavella (provincia de Girona), con valores de hasta $135 \mu\text{g L}^{-1}$. En algunos pozos que han sido utilizados para la provisión de agua, se han detectado concentraciones de hasta $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Esta contaminación de arsénico parece ser geográficamente puntual. Es importante destacar que en esta localidad existe un campo geotermal de baja entalpía (hasta unos $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ en las surgencias), que tradicionalmente ha sido explotado para balneología y comercialización de aguas carbónicas. Este campo geotérmico se sitúa en el borde SE de la cuenca extensiva de La Selva, formada durante el Neógeno en las Cadenas Costero-Catalanas. Geológicamente, el sistema geotermal se desarrolla en granitos fracturados tardío-hercínicos de edad Carbonífero superior en los que se ha depositado una cobertera vulcano-sedimentaria Plio-Cuaternaria. Asociados a las surgencias termales (activas o fósiles) existen numerosos túmulos de travertino y silicificaciones.

El origen de estas altas concentraciones de arsénico no está aún bien estudiado, aunque es muy probable que las aguas termales tengan una influencia determinante. La contaminación de As de origen geotermal en aguas superficiales y en acuíferos poco profundos ha sido reportada con frecuencia en áreas geotermales en todo el mundo ([61-63] entre otros). La contaminación de arsénico en las aguas de consumo público en Caldes de Malavella es estacional, con picos durante los periodos estivales (Figura 6.21). Esta variación de la concentración de arsénico sugiere que la contribución de aguas ricas en arsénico (probablemente termales) es mucho más acusada durante los periodos de sequía, mientras que en los de mayor pluviosidad se produce un efecto de dilución por parte de agua meteórica, reduciéndose notablemente la concentración de As. En Caldes de Malavella no se dispone de un registro temporal completo de concentraciones de arsénico de las aguas termales de la zona, aunque los pocos datos disponibles de los manantiales indican valores relativamente elevados, hasta $70 \mu\text{g L}^{-1}$ [64]. Es posible que estas concentraciones también oscilen temporalmente debido a mezcla de estos fluidos con aguas sub-superficiales en las proximidades de la surgencia. Además, cabe la posibilidad de que las concentraciones de arsénico medidas en los manantiales termales sean inferiores a los de estos fluidos en profundidad debido a que parte del arsénico transportado quede inmovilizado por adsorción en oxihidróxidos de hierro en la surgencia o a poca profundidad, como se ha observado en sistemas geotermales similares (p.ej., [65; 66]). La formación de estos óxidos está causada por la presencia de condiciones oxidantes cerca de la surgencia.

La fuente del arsénico en el área de Caldes de Malavella está probablemente relacionada con la lixiviación de minerales que contienen este elemento como traza en el granito encajante (p.ej., sulfuros de hierro [67]). El contenido de arsénico de este tipo de rocas no es especialmente elevado, entre $0,2$ y $15 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{roca}}$ [68]. Sin embargo, la

capacidad de lixiviación y movilización de arsénico de aguas hidrotermales carbónicas puede ser muy elevada. La formación de complejos acuosos bicarbonatados de arsénico parece ser un proceso importante en el transporte de este elemento en muchos tipos de aguas (p.ej., [69]). Recientemente, se ha cuestionado esta hipótesis, aunque se confirmó que la formación de estos complejos es posible en aguas con altos contenidos de bicarbonato, como es el caso de las aguas termales de Caldes de Malavella [70].

De acuerdo con lo observado en Caldes de Malavella, la presencia de arsénico en aguas de consumo público causada por fluidos hidrotermales no es descartable en otros sectores de la Cuenca de La Selva y en otras áreas de las Depresiones Neógenas de Cataluña, donde existen numerosos indicios de geotermalismo activo.

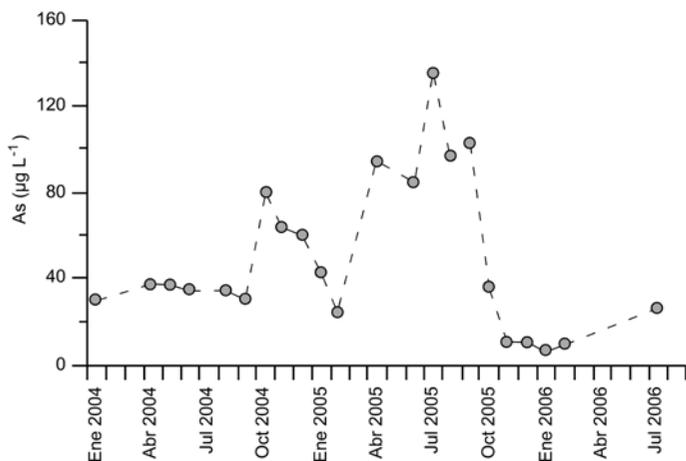


Figura 6.21. Evolución de las concentraciones de arsénico en aguas de consumo público de Caldes de Malavella (Girona, Cataluña) en el período enero 2004-julio 2006. Obsérvese el carácter estacional de la contaminación.

6.4 RESUMEN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ARSÉNICO EN LA PENÍNSULA IBÉRICA

- A modo de resumen, puede decirse que la distribución de arsénico en la Península Ibérica va estrechamente ligada a la movilización de As en zonas próximas a minas, ya sean abandonadas o activas. Las altas concentraciones de arsénico en suelos, aguas superficiales y/o subterráneas suelen estar relacionadas con explotaciones mineras de metales con presencia de sulfuros metálicos en las paragénesis, tal y como se observa en la mayoría de casos presentados en el estado portugués, en la Faja Pirítica Ibérica, o en las zonas mineras del estado español. Contrariamente, en la cuenca del Duero y en el acuífero del Terciario de Madrid se ha detectado la presencia de arsénico en el agua subterránea por causas naturales (no antropogénicas).
- A grandes rasgos, se puede concluir que los mecanismos responsables de la presencia de arsénico en el medio son dos: (1) la liberación de arsénico por disolución oxidativa de sulfuros metálicos (normalmente, arsenopirita y pirita rica en arsénico) y (2) desorción de arsénico presente en oxihidróxidos de Fe, Mn y Al o arcillas debido al cambio de las condiciones de oxidación en acuíferos. El primer

mecanismo va asociado a la actividad minera, mientras que el segundo va asociado a la explotación de acuíferos para el abastecimiento de agua potable.

- En general, la presencia de arsénico en suelos y aguas de la Península Ibérica no parece constituir un peligro importante para la salud de la población con más riesgo de contaminación. Si se determinan los puntos de contaminación, se controla la movilidad del arsénico en las áreas afectadas y se aplican métodos de remediación y de prevención adecuados, la población afectada no debería estar en peligro. Por tanto, es indispensable controlar con regularidad la movilidad del arsénico en las zonas de riesgo y tomar las medidas necesarias.

6.5 PENÍNSULA IBÉRICA Y EUROPA

El Atlas Geoquímico de Europa es la primera contribución de los Servicios Geológicos de la Unión Europea (EuroGeoSurveys) para el proyecto de líneas de base IUGS/IAGC *Global Geochemical Baselines* [71]. Se proporciona información (26 países) sobre las concentraciones de elementos químicos naturales y antropogénicamente inducidos de diferentes tipos de muestra del medio (techo de suelo, subsuelo, humus, sedimento fluvial, agua fluvial y sedimento de áreas inundadas). Se ha completado la primera fase del proyecto y los resultados se han publicado en dos volúmenes (400 mapas a partir de 1 muestra por cada 5000 km²) y se pueden bajar de la red [72] con los datos analíticos y un archivo fotográfico. La distribución geoquímica muestra distintas diferencias en los niveles de peligro potencial a partir de los orígenes geogénicos naturales, incluyendo litología y mineralizaciones, y a partir de procesos naturales, tales como el clima, que influyen en las concentraciones originales. Tal variedad geoquímica ilustra la dificultad

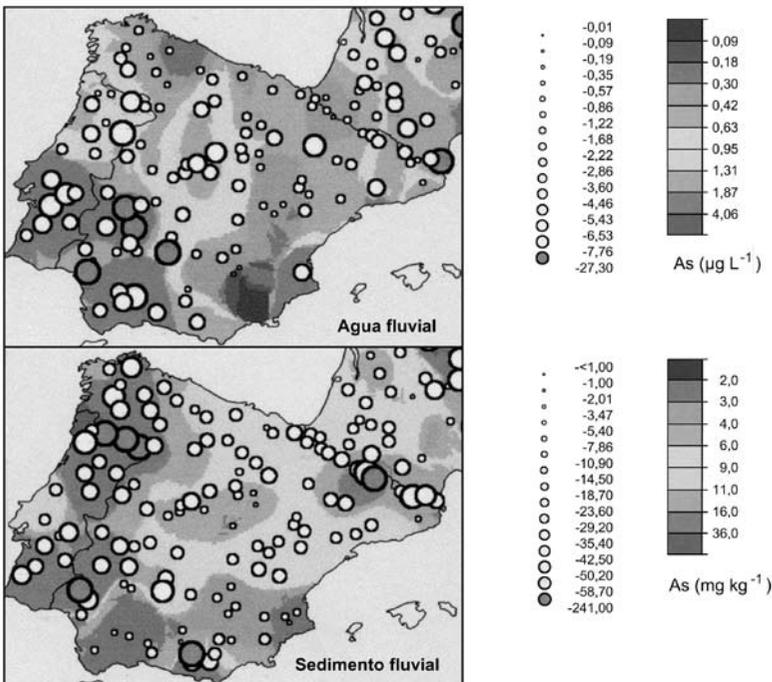


Figura 6.22. Concentración de As en (a) agua fluvial y (b) sedimento fluvial.

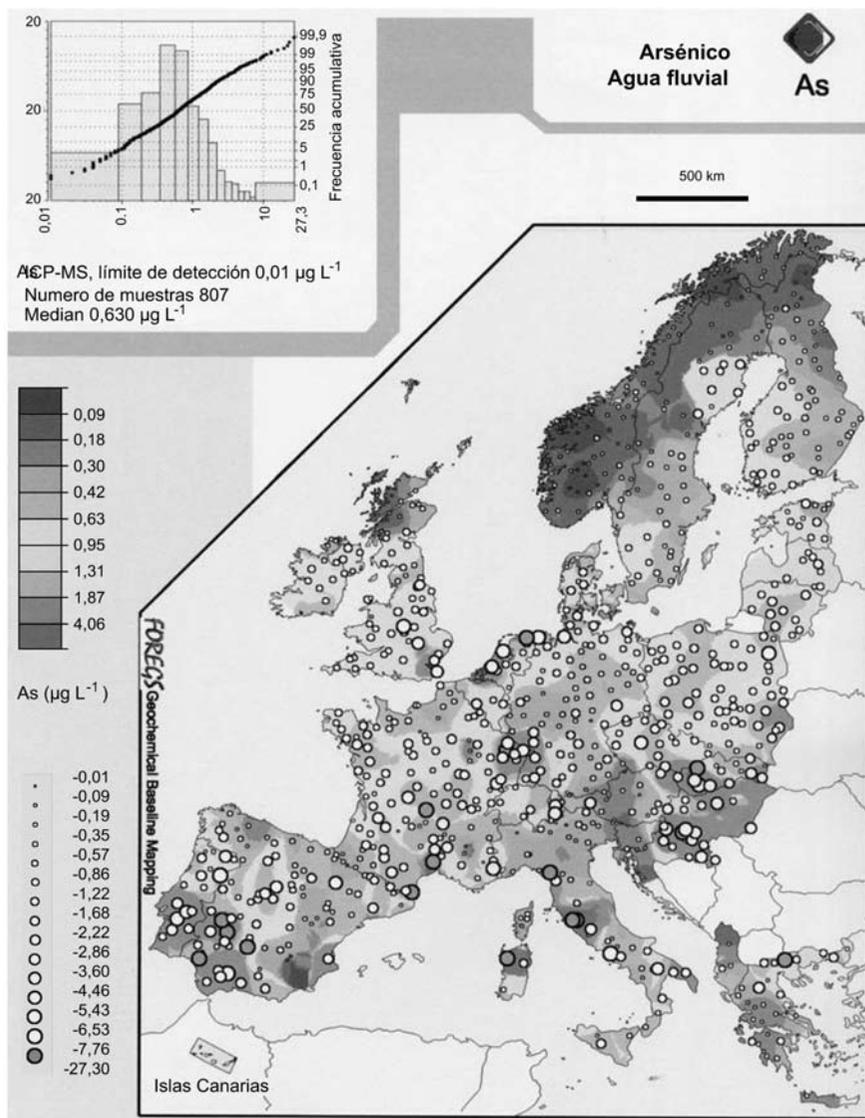


Figura 6.23. Concentración de As en agua fluvial en Europa.

en definir un valor de línea guía sencilla para “agua”, “suelo” y “sedimento” que sea aplicable a toda Europa. Por último, se pueden utilizar los mapas geoquímicos (ver, por ejemplo, las Figuras 6.22 y 6.23) para identificar los geopeligros potenciales y georriesgos para la salud, en áreas particulares, que necesitarán más investigación detallada; también se pueden usar para delinear áreas de actividad minera metalífera y de intereses potenciales para menas en Europa. Este servicio de línea-base nos proporciona la información sobre la concentración natural o antropogénicamente inducida de los elementos químicos en el medio subsuperficial, donde el ser humano vive, planta vegetales y cría ganado, y a partir del cual se extrae agua potable y materias primas. La calidad de vida depende de la composición química del agua (de ríos o agua subterránea) y del suelo (residual o aluvial), y se pueden tener mayor

conocimiento de los peligros para la salud que pueden provenir de la exposición a elementos químicos introducidos por la actividad industrial, como el arsénico, el antimonio, el cadmio, el níquel y otros elementos.

6.6 CONCLUSIONES FINALES

1) A modo de resumen, puede decirse que la distribución de arsénico en la Península Ibérica va estrechamente ligada a la movilización de As en zonas próximas a minas, ya sean abandonadas o activas. Las altas concentraciones de arsénico en suelos, aguas superficiales y/o subterráneas suelen estar relacionadas con explotaciones mineras de metales con presencia de sulfuros metálicos en las paragénesis, tal y como se observa en la mayoría de casos presentados en el estado portugués, en la Faja Pirítica Ibérica, o en las zonas mineras del estado español. Contrariamente, en la cuenca del Duero y en el acuífero del Terciario de Madrid se ha detectado la presencia de arsénico en el agua subterránea por causas naturales (no antropogénicas).

2) A grandes rasgos, se puede concluir que los mecanismos responsables de la presencia de arsénico en el medio son dos: (1) la liberación de arsénico por disolución oxidativa de sulfuros metálicos (normalmente, arsenopirita y pirita rica en arsénico) y (2) desorción de arsénico presente en oxihidróxidos de Fe, Mn y Al o arcillas debido al cambio de las condiciones de oxidación en acuíferos. El primer mecanismo va asociado a la actividad minera, mientras que el segundo va asociado a la explotación de acuíferos para el abastecimiento de agua potable.

3) En general, la presencia de arsénico en suelos y aguas de la Península Ibérica no parece constituir un peligro importante para la salud de la población con más riesgo de contaminación. Si se determinan los puntos de contaminación, se controla la movilidad del arsénico en las áreas afectadas y se aplican métodos de remediación y de prevención adecuados, la población afectada no debería estar en peligro. Por tanto, es indispensable controlar con regularidad la movilidad del arsénico en las zonas de riesgo y tomar las medidas necesarias.

REFERENCIAS

1. Vergés, J., Fernández, M.: Ranges and basins in the Iberian Peninsula: their contribution to the present topography. *Geology Society, London, Memoirs* 32 (2006), págs.223-234.
2. IGM: Mineral potential of Portugal. *Instituto Geológico e Mineiro*, Lisboa, 1998.
3. Santos Oliveira, J.M.: Algumas reflexões com enfoque na problemática dos riscos ambientais associados à atividade mineira, *Estud. Notas Trab. Inst. Geol. Min.* 39 (1997), págs.3-26.
4. Santos Oliveira, J.M., Farinha, J., Matos, J.X., Ávila, P., Rosa, C., Machado, M.J.C., Daniel, F.S., Martins, L. & Leite, M.R.M.: Diagnóstico ambiental das principais áreas mineiras degradadas do país. *Boletim de Minas* 39 (2002), págs.67-85.
5. Lunar, R., Moreno, T.: The geology of Spain. En: W. Gibbons y T. Moreno (eds): *The Geological Society*. Londres, 2002.
6. Inácio, M.M.: *Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade*. Tesis de Doctorado en Geoquímica, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2004.
7. Ferreira, A., Inácio, M.M., Morgado, P., Batista, M.J., Ferreira, L., Pereira, V., Pinto, M.S.: Low density geochemical mapping in Portugal. *Appl. Geochem.* 16 (2001), págs.1323-1331.
8. Ávila, P.F., Santos Oliveiram, J.M.: Geochemistry of soils on the influence of some abandoned mines of the Trás-os-Montes region (Portugal). Livro de Resumos do I Congresso Ibérico da Ciência do solo, Bragança, Portugal, 2004, pág.47.
9. Ávila, P.F., Santos Oliveira, J.M., Ferreira da Silva E., Cardoso Fonseca E.: Geochemical

- signatures and mechanisms of trace elements dispersion in the area of the Vale das Gatas mine (Northern Portugal). *J. Geochem. Exploration* 85 (2005), págs.17-29.
10. Alloway, B.J. (ed): *Heavy metals in soils*. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, EE.UU., 1993.
 11. Salomons, W., Forstner, U., Mader P. (ed): *Heavy metals. Problems and solutions*. Springer-Verlag, Berlin, Alemania, 1995.
 12. Ávila, P.F., Pereira, M.R., Novais, H., Ferreira A.: Arsênio nos solos, sedimentos e águas na envolvente da mina do Tuela (Vinhais, NE Portugal). Livro de resumos do VII Congresso Nacional de Geologia, Vol II, 2006, págs.443-446.
 13. Gomes, M.E., Favas, P.: Mineralogical controls on mine drainage of the abandoned Ervedosa tin mine in north-eastern Portugal. *Appl. Geochem.* 21 (2006), págs.1322-1334.
 14. Montes, R., Gomes, M.E.P., Pereira, M.R.: Contaminação de solos por metais pesados na área envolvente da mina de Freixeda-Mirandela. *Programa e Resumos do I Congresso Ibérico da Ciência do Solo*, 2004, pág.91.
 15. Pereira, M.R., Almeida, C., Montes, R.: Arsenic and trace metals in groundwater of abandoned Au-Ag Freixeda Mine (Portugal NE). En: J. Loredó y F. Pendás (eds): *Proceedings of the 9th IMWA Congress*, Oviedo, España, 2005, págs.75-79.
 16. Pereira, M.R., Almeida, C., Montes R.: Natural attenuation of heavy metal contamination of superficial waters at Freixeda abandoned mine (Portugal NE). En: *Abstracts of 32nd International Geological Congress (CD-Rom)*, Florencia, 2004, págs.361.
 17. Pereira, M.R., Cordeiro, C.: Effects of Tin-Tungsten vein mineralization on groundwater geochemistry of Sá-Santa Valha-Sonim region of northeast Portugal. En: A. Chambel (ed): *Proceedings of the Second Workshop of the Iberian Working Group of the IAH Commission on Hardrock Hydrogeology*. AIH-GP. Portuguese Chapter of the International Association of Hydrogeologists. *Évora*, 2006, págs.123-134.
 18. Patinha, C. Ferreira da Silva, E., Cardoso Fonseca, E.: Mobilisation of arsenic at the Talhadas old mining area—Central Portugal. *J. Geochem. Exploration* 84 (2004), págs.167-180.
 19. Antunes, I.M.H.R., Neiva, A.M.R., Silva M.M.V.G.: The mineralized veins and the impact of old mine workings on the environment at Segura, central Portugal. *Chem. Geol.* 190 (2002), págs.417-431.
 20. Leca, X., Ribeiro, A., Oliveira, T., Brandão Silva, J., Albouy, P., Carvalho, P., Merino, H.: Cadre geologique des mineralisations de Neves Corvo, Baixo-Alentejo, Portugal. Litostratigraphie, Paleogeographie et Tectonique. *Mémoire du B.R.G.M.* 121 (1983), Bureau de Recherches Géologiques et Minière, Orléans.
 21. Gaspar, O.C.: Mineralogy and sulfide mineral chemistry of the Neves-Corvo ores, Portugal: insight into their genesis. *The Canadian Mineralogist* 40 (2002), págs.611-636.
 22. Batista M.J.: *Comportamento de elementos químicos no sistema rocha-solo-sedimento-planta no área mineira de Neves Corvo: Implicações Ambientais*. Tesis de Doctorado, Univ. Aveiro, Aveiro, 2003.
 23. Macalady, D.L.: Arsenic and other trace metals at abandoned mine sites in the Baixo Alentejo, Portugal. *Actas do, IV Congresso Ibérico de Geoquímica / XIII Semana de Geoquímica*. Coimbra, Portugal, 2003, págs.250-251.
 24. Carvalho, D., Barriga, F.J.A.S., Munhá, J.: The Iberian Pyrite Belt of Portugal and Spain: Examples of bimodal-siliciclastic systems. En: T. Barrie y Hannington M. (eds): *Volcanic-associated massive sulphide deposits: Processes and examples in modern and ancient settings*. *Reviews in Economic Geology* 8 (1997), GAC-MIDD-SE6 short course. Ottawa, 1997.
 25. Gómez, J.J., Lillo, J., Sahún, B.: Naturally occurring arsenic in groundwater and identification of the geochemical sources in the Duero Cenozoic Basin, Spain. *Environ. Geol.* 50 (2006), págs.1151-1170.
 26. García-Sánchez, A., Moyano, A., Mayorga, P.: High arsenic contents in groundwater of central Spain. *Environ. Geol.* 47 (2005), págs.847-854.
 27. CHD: Red de nitratos. 3^a Fase. *Campaña de muestreo y análisis mayo-junio 2003*, 2003, págs.1-25; <http://www.chduero.es/>.
 28. Schreiber, M.E., Gotkowitz, M.B., Simo, J.A., Freiberg, P.G.: Mechanism of arsenic release to ground water from naturally occurring sources, eastern Wisconsin. En: A.H. Welch y K.G. Stollenwerk (eds): *Arsenic in ground water*. Kluwer, Boston, EE.UU., 2003, págs 260-280.
 29. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17 (2002), págs.517-568.
 30. Loredó, J., Ordóñez, A., Gallego, J.R., Baldo, C., García-Iglesias, J.: Geochemical characterization of mercury mining spoil montons in the area of Mieres (Asturias, northern

- Spain). *J. Geochem. Exploration* 67 (1999), págs.377-390.
31. Loredó, J., Álvarez, R., Ordóñez, A.: Release of toxic metals and metalloids from Los Rueldos mercury mine (Asturias, Spain). *Sci. Total Environ.* 340 (2005), págs.247-260.
 32. Valente, I., Minski, M.J., Peterson, P.J.: Biogeochemical exploration for gold at a site in the Cordillera Cantábrica, Spain). *J. Geochem. Exploration* 26 (1986), págs.249-258.
 33. Alvarez, R., Ordoñez, A., Loredó, J.: Geochemical assessment of an arsenic mine adjacent to a water reservoir (León, Spain). *Environ. Geol.* 50 (2006), págs.873-884.
 34. Moyano, A., Mayorga, P., García-Sánchez, A.: Contaminación de arsénico en aguas subterráneas de Castilla-León. *Avances en Calidad Ambiental* 27 (2002), págs.451-455.
 35. García-Sánchez, A., Santaregina, I., Jiménez, O.: Arsenic environmental impact in mining areas (Salamanca, Spain). *Toxicol. Environ. Chem.* 53 (1996), págs.137-141.
 36. García, A., Alvarez-Ayuso, E.: Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). *J. Geochem. Exploration* 80 (2003), págs.69-79.
 37. Hernández, M.E., Custodio, E.: Natural baseline quality of Madrid tertiary detrital aquifer groundwater (Spain); a basis for aquifer management. *Environ. Geol.* 46 (2004), págs.173-188.
 38. IGME: Mineralogía de arcillas. *Información complementaria al Mapa Geológico de España 1/50.000 Hoja de Madrid (559)*. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, España, 1989.
 39. Alonso Zarza, A.M., Calvo Sorando, J.P., García del Cura, M.A., Hoyos Gómez, M., Ordóñez Delgado, S., Pozo Rodríguez, M., Sanz Monetro, E.: Sistemas lacustres Miocenos de la Cuenca de Madrid. En: V Reunión del Grupo Español de Trabajo, Guía de Campo, Madrid, España, Editorial de la Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 1989, págs.1-78.
 40. Hernández García, M.E., Fernández Ruiz, L.: Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid. *Boletín Geológico Minero* 113 (2002), págs.119-130.
 41. Hem, J.D.: Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. *Water Supply Paper* 2554, US Geological Survey, Washington, 1989.
 42. Boyle, D.R., Turner, R.J.W., Hall, G.: Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. *Environ. Geochem. Health* 20 (1998), págs.199-212.
 43. Paul, B.K., De, S.: Arsenic poisoning in Bangladesh: a geographic analysis. *J. Amer. Water Resour. Assoc.* 36 (2000), págs.799-809.
 44. Anawar, H.M., García-Sánchez, A., Murciego, A., Buyolo T.: Exposure and bioavailability of arsenic in contaminated soils from La Parrilla mine, Spain. *Environ. Geol.* 50 (2006), págs.170-179.
 45. Ollas, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., Cánovas, C.R.: Seasonal variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel river (South West Spain). *Sci. Total Environ.* 333 (2004), págs.267-281.
 46. Sánchez-España, J., López, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D.: Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Appl. Geochem.* 20 (2005), págs.1320-1356.
 47. Hudson-Edwards, K.A., Jamieson, H.E., Charnock, J.M., Macklin, M.G.: Arsenic speciation in waters and sediments of ephemeral floodplain pools, Río Agrio-Guadiamar, Aznalcóllar, Spain. *Chem. Geology* 219 (2005), págs.175-192.
 48. Foster, A.L., Brown, Jr., G.E., Tingle, T.N., Parks, G.A.: Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Amer. Mineralogist* 83 (1998), págs.553-568.
 49. Savage, K.S., Tingle, T.N., O'Day, P.A., Waychunas, G.A., Bird, D.K.: Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mothre Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Appl. Geochem.* 15 (2000), págs.1219-1244.
 50. Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Marimón, J.: Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, Spain). *Chemosphere* 63 (2006), págs.484-489.
 51. Navas, A., Machín, J.: Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Appl. Geochem.* 17 (2002), págs.961-973.
 52. Martínez-Lladó, X.: *Trace element distribution and mobility in top-soils of Catalunya*. Ph.D. Thesis, 2007.
 53. Martínez-Lladó, X., Vilà, M., Martí, M., Rovira, M., Domènech, J.A., De Pablo, J.: Trace element distribution in top-soils of Catalonia: Anthropogenic and geological influence. *Appl.*

- Geochem.* (enviado).
54. Salminen, R.: Geochemical Atlas of Europe. *FOREGS*, 2005.
 55. Ayora, C., Casas, J.M.: Strata-bound As-Au mineralization in Pre-Caradocian rocks from the Vallderibes, Eastern Pyrenees, Spain. *Mineralium Deposita* 21 (1986), págs.278-287.
 56. Ayora, C., Ribera, F., Cardellach, E.: The genesis of the arsenopyrite gold veins from the Vall de Ribes District, Eastern Pyrenees, Spain. *Economic Geology* 87 (1992), págs.1877-1896.
 57. Adriano, D.C.: *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. Springer, New York, 2001.
 58. Taylor, S.R., McLennan, S.M.: *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell, Oxford, 1985.
 59. ACA (Agència Catalana de l'Aigua): *Internet site*: <http://mediambient.gencat.net/aca/ca/aiguamedia/subterranyes/consulta.jsp> (visitado en 2006).
 60. Mata, E.: *Contaminants químics, estudi de dieta total a Catalunya*. Agència Catalana de Seguretat Alimentària. 1^{era} Edició, 2005.
 61. Wilkie, J.A, Hering, J.G.: Rapid oxidation of geothermal arsenic(III) in stream waters of the eastern Sierra Nevada. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), págs.657-662.
 62. Webster, J.G.: The source of arsenic (and other elements) in the Marbel-Matingao river catchment, Mindanao, Philippines. *Geothermics* 17 (1999), págs.95-111.
 63. Nimick, D.A., Moore, J.N., Dalby, C.E., Savka, M.W.: The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri rivers, Montana and Wyoming. *Water Resources Res.* 34-11 (1998), págs.3051-3067.
 64. Piqué, A., Canals, A., Grandia, F.: Geology and geochemistry of the Caldes de Malavella geothermal field (NE Spain): integrated data from present-day and past hydrothermal flow. Gordon Conference, New Hampshire, EE.UU., 2005.
 65. Schwenzer, S.P., Tommaseo, C.E., Kersten, M., Kimbauer, T.: Speciation and oxidation kinetics of arsenic in the thermal springs of Wiesbaden spa, Germany. *J. Anal. Chem.* 371 (2001), págs.927-933.
 66. Le Guern, C., Baranger, P., Crouzet, C., Bodéan, F., Conil, P.: Arsenic trapping by iron oxyhydroxides and carbonates at hydrothermal spring outlets. *Appl. Geochem.* 18 (2003), págs.1313-1323.
 67. Ballantyne, J., Moore, J.N.: Arsenic geochemistry in geothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52 (1988), págs.475-483.
 68. Riedel, F.N., Eikmann, T.: Natural occurrence of arsenic and its compounds in soils and rocks. *Wissensch. Umwelt* 3-4 (1986), págs.108-117.
 69. Kim, M.-J., Nriagu, J., Haack, S.: Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), págs.3094-3100.
 70. Neuberger, C.S., Helz, G.R.: Arsenic (III) carbonate complexing. *Appl. Geochem.* 20 (2005), págs.1218-1225.
 71. De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M.J., Marsina, K., Ottesen, R.-T., O'Connor, P.J., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H, Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E.L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bel-lan, A., Pasioczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G., Petersell, V.: *Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications*. <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/>, 2006.
 72. Geologian tutkimuskeskus: Geochemical Atlas of Europe. *Internet site*: <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (visitado en 2007).

Capítulo 7

Distribución de arsénico en la región sudamericana

JOCHEN BUNDSCHUH, HUGO B. NICOLLI, MARÍA DEL C. BLANCO, MÓNICA BLARASIN, SILVIA S. FARIÁS, LUIS CUMBAL, LORENA CORNEJO, JORGE ACARAPI, HUGO LIENQUEO, MARÍA ARENAS, ROSARIO GUÉRÈQUIZ, PROSUN BHATTACHARYA, MARÍA EUGENIA GARCÍA, JORGE QUINTANILLA, ELEONORA DESCHAMPS, ZENILDE VIOLA, MARÍA LUISA CASTRO DE ESPARZA, JUAN RODRÍGUEZ, ALEJO PÉREZ CARRERA Y ALICIA FERNÁNDEZ CIRELLI

7.1 INTRODUCCIÓN

Al menos cuatro millones de personas en países de América del Sur, entre ellos Argentina, Chile y Perú (Figura 7.1), en donde el problema se conoce desde hace décadas, utilizan agua contaminada con As ($>50 \mu\text{g L}^{-1}$). La magnitud de la contaminación con As en algunos países, por ejemplo en Argentina (y también en Chile hasta 1970), en donde más del 3% de la población está expuesta al agua contaminada, hace que este problema sea una preocupación principal de la salud pública. En otros países, como Bolivia, Brasil, Ecuador y Colombia, el problema del arsénico se detectó recientemente y se investigó con diferentes alcances durante los últimos años (Figura 7.1). En otros países de América del Sur, todavía no se ha evaluado la existencia posible de un problema de contaminación con As del agua subterránea. Con los avances de los métodos analíticos modernos utilizados para la detección de As en concentraciones bajas y la introducción de nuevos límites nacionales para el agua potable ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$), varios países que hasta ahora tenían niveles “seguros” de As se clasificarán dentro del rango de concentraciones no seguras, lo que hará que la cantidad de personas expuestas aumente marcadamente en el futuro cercano.

En la mayoría de estos países, el arsénico está presente en el agua, principalmente en el agua subterránea, como As geogénico mayormente vinculado con el volcanismo en los Andes (Argentina, Bolivia, Chile, Perú, Ecuador, Colombia). El As proveniente de estas fuentes pasa al entorno (aguas superficiales y subterráneas, suelos, etc.) por disolución natural, desgaste de rocas (Argentina, Chile, Bolivia, Perú, Ecuador, Colombia) o actividades mineras (Chile, Bolivia, Perú, Ecuador). Otras fuentes de As, que son de importancia menor y muy localizada, son las actividades artificiales (por ejemplo, procesos electrolíticos de producción de metales) y agrícolas (por ejemplo, el uso de plaguicidas que contienen As).

7.2 ARGENTINA

7.2.1 Llanura Chaco-Pampeana

La Llanura Chaco-Pampeana es la mayor y más poblada región geográfica de la

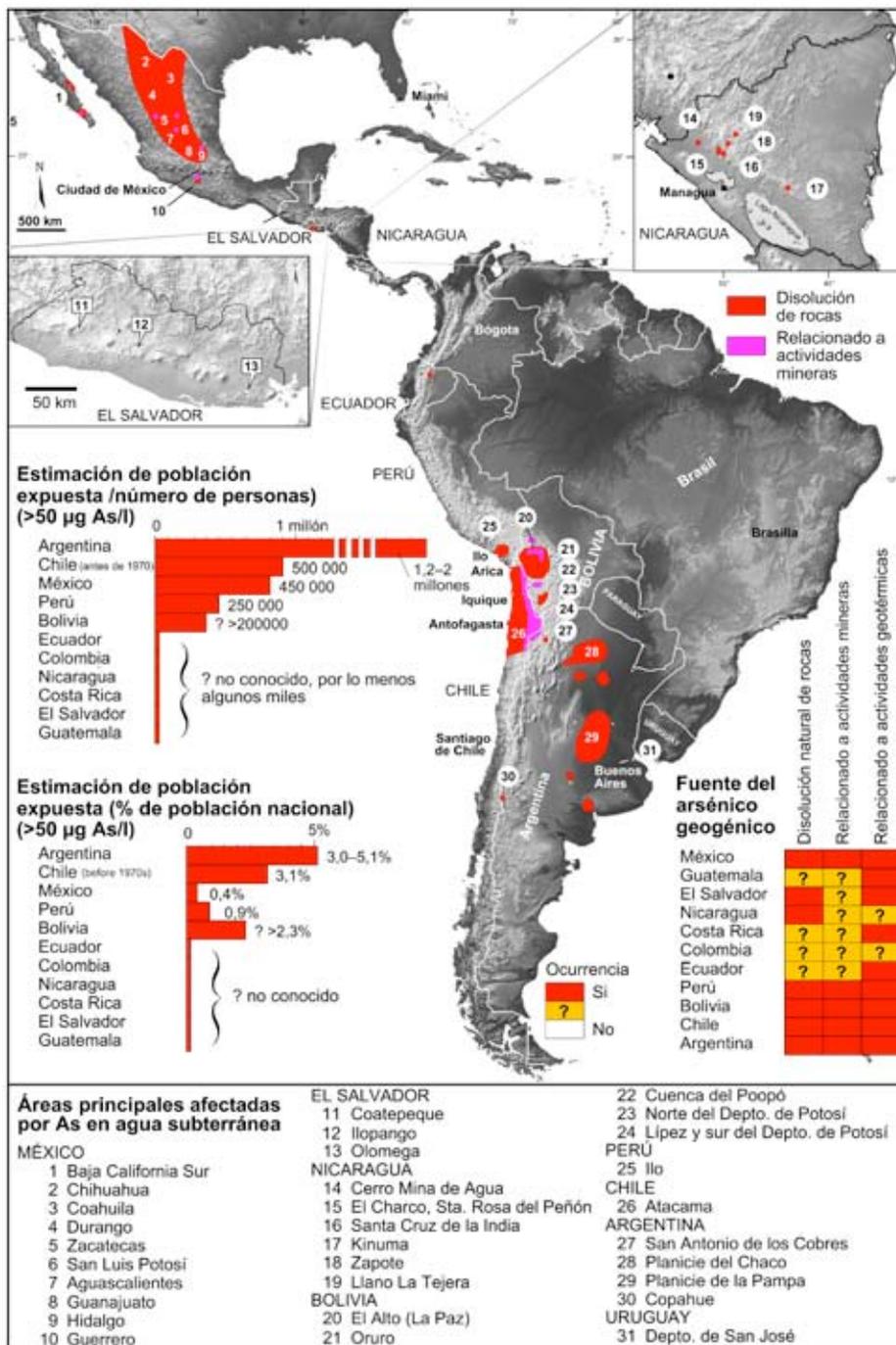


Figura 7.1. Mapa de América Latina en donde pueden apreciarse las áreas más críticas de aguas superficiales y subterráneas con niveles elevados de As proveniente de fuentes geológicas, por lixiviación de rocas o actividades mineras, y los datos de la población expuesta en cada país (en función de un límite de 50 µg L⁻¹ de As en agua potable). Modificado de [1]; referencias en el texto. El modelo de elevación digital (PIA3388; <http://photojournal.jpl.nasa.gov>) es cortesía de NASA/JPL-Caltech.

República Argentina. Esta vasta área, de más de 1×10^6 km², se extiende desde el límite con Paraguay, en el extremo norte del país, hasta el *plateau* de la Patagonia, por el sur, desarrollándose al este de la Sierras Pampeanas. En el sector central, se encuentran las ciudades más importantes.

Uno de los mayores obstáculos para el desarrollo socio-económico de la región es la calidad de los recursos hídricos y su disponibilidad para la población rural. Aguas subterráneas, con una alta salinidad o dureza, en amplias áreas, limitan su uso para abastecimiento humano. Además, altas concentraciones de oligoelementos (por ejemplo arsénico) las tornan potencialmente perjudiciales para la salud [2-18].

Una serie de problemas de salud vinculados a la ingesta de agua han sido descritos, en particular en relación con altos contenidos de arsénico en diversas áreas de esa región, los que, genéricamente, se conocen como HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico). Se ha descrito la creciente incidencia de ciertos tipos de neoplasmas [19], particularmente en piel, vejiga [20] y tracto digestivo y, adicionalmente, pulmones. Se ha reconocido que la mortalidad por cáncer de vejiga en áreas rurales de la provincia de Córdoba, donde existen relevamientos estadísticos, puede ser asociada al consumo de aguas con altos contenidos de arsénico [21].

La población potencialmente afectada por el HACRE en la Llanura Chaco-Pampeana está en el orden de los 2 millones de habitantes. Debido a la extensión de la región, no existen estudios completos sobre las fuentes, movilidad y factores de concentración del arsénico, principalmente en las aguas subterráneas someras, donde se observan los mayores valores. En cambio, existen numerosos estudios parciales que pueden agruparse en diversas áreas de estudio o cuencas hidrogeológicas. Una enumeración sintética incluye: el área norte de la provincia de La Pampa, el sur de la provincia de Córdoba, la llanura sudoriental de la provincia de Córdoba, la provincia de Buenos Aires, el área centro-norte, el centro-oeste y el centro-sur de la provincia de Santa Fe, la provincia de Santiago del Estero, la Llanura Chaqueña de las provincias del Chaco y de Salta, y la Llanura Oriental de la provincia de Tucumán (Figura 7.2).

7.2.1.1 Norte de la provincia de La Pampa

Las aguas subterráneas del norte de la provincia de La Pampa pertenecen a formaciones del Terciario superior y a sedimentos limo-loésicos del Cuaternario que presentan problemas de calidad significativos debido a altas concentraciones de As, F, B, Mo, Se y U, además de nitrato en aguas con alta salinidad. La composición es muy variable; consecuentemente, el As varía de < 4 a $5300 \mu\text{g L}^{-1}$, acompañado por un amplio intervalo de variación de otros oligoelementos: F de $0,03$ a 29 mg L^{-1} , B de $0,5$ a 14 mg L^{-1} , V de $0,02$ a $5,4 \text{ mg L}^{-1}$, Mo de $2,7$ a $990 \mu\text{g L}^{-1}$ y U de $6,2$ a $250 \mu\text{g L}^{-1}$. Un 99% de las aguas subterráneas exceden el valor guía ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) de la OMS (Organización Mundial de la Salud) y un 73% exceden el límite establecido entonces (año 2002: $50 \mu\text{g L}^{-1}$) por el Código Alimentario Argentino (CAA) [4; 13; 14; 16; 22].

Los sólidos totales disueltos (STD) varían entre 730 y 11.400 mg L^{-1} , apareciendo los valores más altos en acuíferos someros como consecuencia de fenómenos de evaporación en un clima semiárido. El anión dominante es HCO_3^- y el catión dominante Na^+ , derivados de los fenómenos de meteorización de los silicatos y de la reacción de los carbonatos en los acuíferos. Las aguas son oxidantes con altas concentraciones de O_2 , neutras a alcalinas (pH entre 7,0 y 8,7). En esos ambientes, el arsénico está presente como As(V) en más de un 95% de las muestras [14].

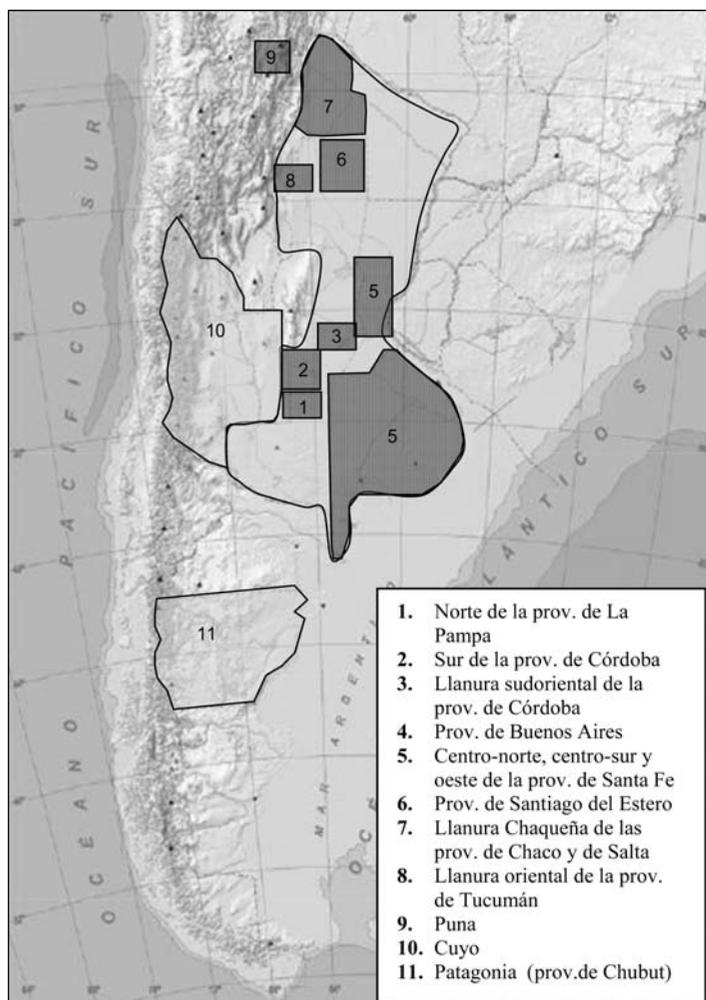


Figura 7.2. Llanura Chaco-Pampeana, Puna, Cuyo y Patagonia.

El As correlaciona positivamente en las aguas subterráneas con un nivel altamente significativo con pH, HCO_3^- , F y V. Se observan correlaciones menos significativas con B, Mo, U y Be [14].

Es difícil establecer las fuentes del arsénico y de los oligoelementos acompañantes; no obstante, se estima que los fenómenos de desorción sobre la superficie de óxidos metálicos, especialmente de hierro y manganeso en condiciones de altos valores de pH, se consideran como un importante factor de control sobre la movilización del As y los otros oligoelementos. La mutua competición por los sitios de sorción sobre esos óxidos metálicos puede favorecer la movilidad de los oligoelementos [14; 16].

Otra zona afectada por elevados niveles de As en agua subterránea coincide con el sector del centro y sudeste de la provincia. Los departamentos donde se han hallado niveles de As en agua subterránea superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ son: Catrileo, Chalileo, Chapaleufú, Conheló, Guatraché, Hucal, Maracó, Quemú Quemú, Rancul, Toay y Trenel. En un estudio de monitoreo de la calidad del agua en los servicios de

distribución de agua [23], se ha analizado la concentración de As en 10 zonas provinciales que abarcan un total de 79 localidades. La concentración de As en las muestras analizadas estuvo entre 30 y 350 $\mu\text{g L}^{-1}$ (promedio: 81 $\mu\text{g L}^{-1}$), hecho que demuestra la magnitud del problema en esta provincia. En la localidad de General Pico, se han realizado estudios en una parte del acuífero denominado General Pico-Dorila. Sobre un total de 50 pozos que abastecen a la localidad, se han registrado niveles de As en agua de hasta 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, hallándose una gran variabilidad espacial y temporal en las concentraciones de este elemento [24]. En el norte de provincial, se han confirmado concentraciones que superan los 5.000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

En esta provincia, el problema producido por la presencia de As en el agua subterránea se ve agravado por el hecho de que este elemento se presenta en forma cuantitativamente heterogénea, y su presencia y distribución no tienen relación con la hidrogeología regional sino más bien parece estar relacionada con características de tipo local [25].

7.2.1.2 Sur de la provincia de Córdoba

Desde el punto de vista geológico, el área sur de la provincia de Córdoba es una cuenca de agradación paleozoica-actual. El relieve constituye una extensa llanura dominada por geofomas de origen eólico y, en segundo término, fluviales y palustres, vinculadas a cambios climáticos del Pleistoceno superior-Holoceno, y muy influenciadas por el estilo estructural presente y los eventos neotectónicos existentes. Si bien sólo afloran en la llanura sedimentos correspondientes al Cuaternario, son de interés hidrogeológico los primeros 400 m de la columna estratigráfica, ya que en profundidad existen acuíferos confinados alojados en sedimentos terciarios marinos y continentales asignados al Mioceno. En la mitad oriental de la provincia, se trata de depósitos marinos compuestos por arcilitas verdosas con intercalaciones de areniscas (Fm. Paraná), mientras que en el sector occidental son potentes bancos de origen continental de arcillas rojas y castañas con intercalaciones de arenas (Fm. Tigre Muerto). Hacia el límite Terciario-Cuaternario, se depositaron importantes secuencias fluviales, aunque restringidas en el área, representadas por arenas finas a gravas gruesas (Fm. Alpa Corral), que hacia el este van gradando a arenas finas (asimiladas a la Fm. Puelches). En la parte superior de la columna (aproximadamente 120 m), se encuentran sedimentos cuaternarios continentales (fluviales, lagunares y eólicos) con diferentes nombres formacionales en los que se alojan acuíferos con menor grado de confinamiento, además del acuífero freático (Figura 7.3)

Si bien en todo el sur de la provincia prevalecen entre los materiales cuaternarios sedimentos muy finos, especialmente potentes depósitos de tipo loésico, la excepción son los depósitos fluviales ubicados a la vera del río Cuarto en cercanías de la ciudad homónima. Por la diversidad de litofacies, estos materiales constituyen un acuífero muy heterogéneo, identificándose a diferentes profundidades paleocauces constituidos por sedimentos gruesos (arenas y gravas), que alojan un acuífero excelente debido a su rendimiento y calidad, siendo el agua subterránea dulce (menor que 600 mg L^{-1} de STD) bicarbonatado cálcica, de gran aptitud para todo tipo de uso, con concentraciones casi imperceptibles de As (menores que 2 $\mu\text{g L}^{-1}$) y muy bajas de F (menor que 0,8 mg L^{-1}).

En el resto de la llanura cordobesa, el acuífero es muy homogéneo, y está compuesto por materiales de tipo loésico (dominantemente arenosos muy finos y limosos) con abundantes niveles de cementaciones con carbonatos (calcretos) de espesores variables y ubicados a distintas profundidades. En forma más localizada,

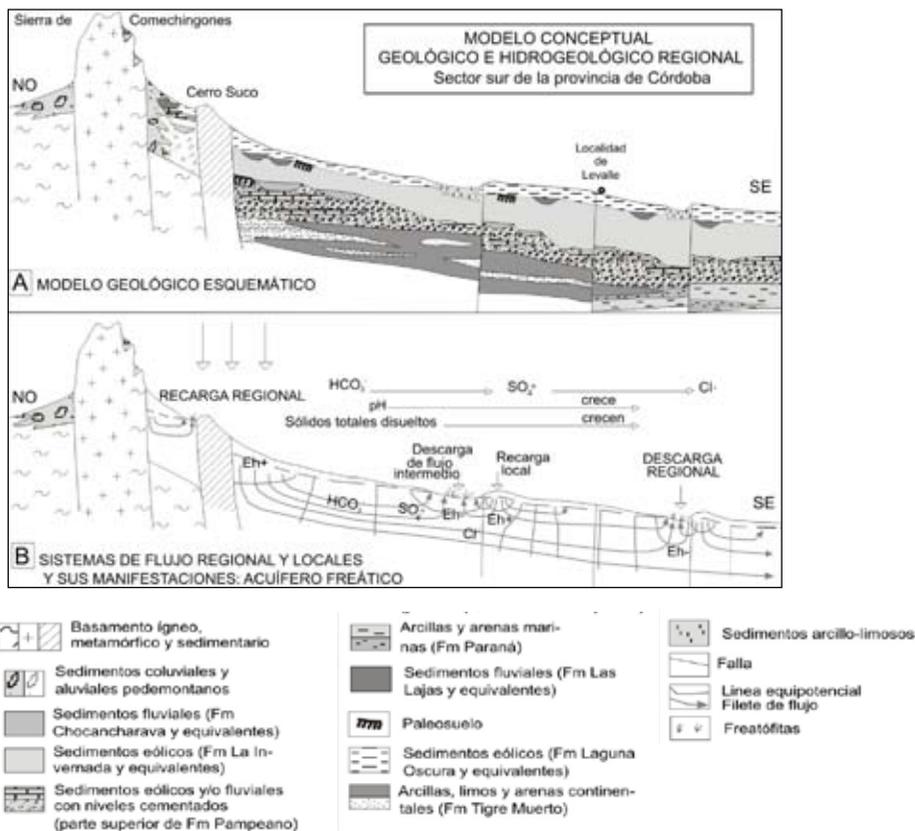


Figura 7.3. Perfil geológico e hidrogeológico regional (escala vertical exegerada).

aparecen materiales correspondientes a facies distales o de baja energía de ambientes fluviales, constituidas por sedimentos arenosos muy finos, limosos y arcillosos, en ocasiones loess retransportado. Este ambiente aloja un acuífero freático que, aunque de mediana a baja conductividad hidráulica, se considera de relevancia económico-social muy destacada ya que casi todas las localidades y, fundamentalmente, las áreas rurales se abastecen de él.

Los principales componentes del loess en la región son, entre los minerales livianos, feldespato potásico, cuarzo, vidrio volcánico (hasta 24% en peso), plagioclasas y fragmentos líticos diversos. Los minerales pesados se encuentran muy subordinados (< 10%): piroxenos y anfíboles, turmalina, circón, apatito y opacos (en los que se detectan óxidos de Fe como hematita, magnetita y mezcla de óxidos e hidróxidos de Fe (pirolusita) e ilmenita (de Fe y Ti). Entre las arcillas domina la illita.

En relación al acuífero freático, la dinámica del agua se caracteriza por una dirección general de escurrimiento NO-SE, con gradientes hídricos y velocidades de circulación muy pequeños (hasta 1×10^{-3} y $2,5 \times 10^{-3}$ m/d, respectivamente). La calidad del agua queda determinada por una evolución en el sentido de flujo subterráneo regional, con una salinidad que aumenta progresivamente hacia áreas de descarga en el sudeste provincial alcanzando valores de hasta 15 g L^{-1} , como ocurre en algunos sectores de Levalle o Huinca Renancó. En el mismo sentido, se observa el cambio gradual en la facies hidroquímica, desde aguas bicarbonatado cálcicas y/o sódicas,

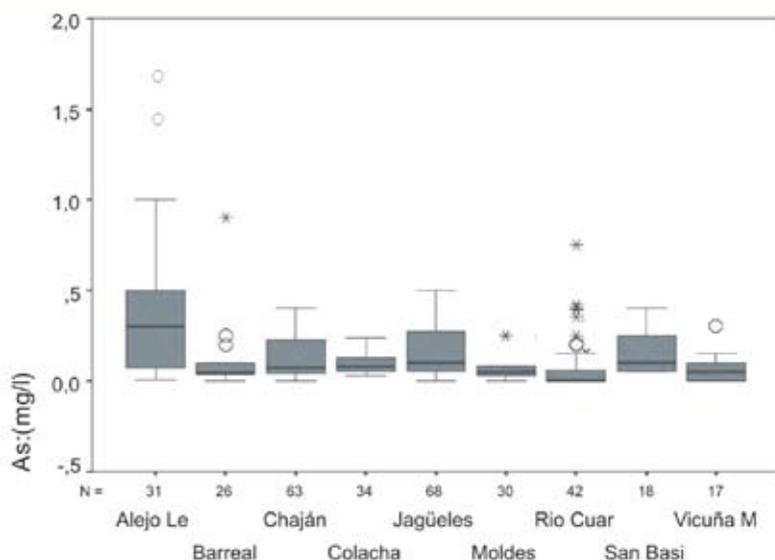


Figura 7.4. Concentraciones de arsénico en aguas subterráneas de diferentes localidades del sur de la provincia de Córdoba.

luego sulfatado sódicas, hasta clorurado sódicas en las áreas de descarga hidrológica [26].

Específicamente en relación con arsénico, se ha determinado que para su entrada en solución debe darse un ambiente geoquímico que está influenciado por factores como el carácter hidráulico del acuífero, los circuitos de flujo del agua, textura y mineralogía de los sedimentos portadores, profundidad de captación, recarga y paso del tiempo [26]. En el sur de la provincia de Córdoba, las mayores concentraciones de arsénico están vinculadas a las condiciones geoquímicas de acuíferos situados en sedimentos loésicos, bajas velocidades de circulación, pH altos (7,70-8,50), ambientes oxidantes ($OD = 5-8 \text{ mg L}^{-1}$) y aguas bicarbonatado sódicas. En general, presenta además, altos niveles de correlación (superiores a 0,7) con las concentraciones de flúor disuelto. En condiciones de pH elevados, puede existir disolución directa del vidrio volcánico que aporta As y otros oligoelementos asociados [3]. En sectores típicos de la planicie cordobesa (área de Coronel Moldes), se ha medido sílice disuelta [27] y, tal como ocurre en otros acuíferos loésicos de la llanura pampeana [28], las concentraciones son elevadas ($14-60 \text{ mg L}^{-1}$) (Figura 7.4). Realizada una modelación numérica, los valores del índice de saturación en sílice amorfa están ligeramente subsaturados o próximos a condiciones de equilibrio (IS entre -0,2 y -0,8), lo cual indica que es posible asumir su disolución, especialmente la de vidrio volcánico que posee velocidades rápidas de reacción.

El As puede también pasar a la solución a partir de la desorción desde la superficie de los óxidos de Fe presentes en los sedimentos, particularmente bajo condiciones de alto pH y alcalinidad (habrá desprotonación del material, la carga superficial de los óxidos quedará negativa y por lo tanto habrá tendencia a liberar aniones) [14]. Se trata de arseniatos y arsenitos (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y H_3AsO_3), aunque en el ambiente oxidante del acuífero freático cordobés dominaría As(V).

El As forma parte del llamado “fondo natural” de la calidad del agua subterránea.

Un modo de cuantificar el fondo natural es realizar un estudio estadístico de los datos, utilizando la mediana de la muestra como valor característico del fondo, quedando su variabilidad definida en función de los percentiles 2,3% y 97,7% [29]. Así, para diversos sitios del sur de la provincia de Córdoba y para el acuífero freático, el valor característico del fondo natural del As en cada área resultó dentro de un rango pequeño (0 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$), destacándose sólo por encima el de Alejo Ledesma (300 $\mu\text{g L}^{-1}$). En todos los casos los datos mostraron sesgo positivo (gran variabilidad de valores altos) presentando más valores extremos (muy bajos o muy altos) muy diferentes del cúmulo de datos obtenidos en aquéllos con más heterogeneidad litológica e hidrodinámica, llegando en algunos casos a valores superiores a 1.500 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Los acuíferos confinados (asignados al Mioceno) se encuentran más restringidos al sector oriental de la provincia, teniendo carácter surgente numerosos pozos que captan de acuíferos profundos (200-350 m). En todos los casos, tienen moderada a alta conductividad hidráulica (5-20 m/día), pero no presentan espesores importantes (entre 5 y 10 m), lo que les confiere baja a mediana transmisividad, aunque de todas formas son utilizados con fines agropecuarios. Las alturas de surgencia son variables para los distintos niveles de confinamiento, habiéndose registrado 60 m por encima de la superficie en la localidad de Etruria. El sentido general de circulación del agua es NO-SE. La calidad del agua es variable y, a pesar de la escasez de datos existentes, se interpreta un aumento del contenido salino en el sentido del flujo. Los acuíferos ubicados a profundidades intermedias, entre 100 y 180 m presentan STD de 1.500 a 2.500 mg L^{-1} , y concentraciones de As más pequeñas, alcanzando en algunos casos valores entre 100 y 150 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los más profundos (250-350 m) se caracterizan por STD de 600 a 1.800 mg L^{-1} y por presentar sólo vestigios de As. Los materiales más viejos han tenido más oportunidades de ser “lavados” por el sistema de flujo y así eliminar arsénico, contrariamente a lo que sucedería con los materiales cuaternarios más nuevos [30].

7.2.1.3 Llanura sudoriental de la provincia de Córdoba

Las aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la provincia de Córdoba [3] presentan composiciones muy variables. Los STD denotan un amplio intervalo de variación: entre 556 y 10.800 mg L^{-1} (conductancia eléctrica específica entre 659 y 13.400 $\mu\text{S cm}^{-1}$), concentrándose los valores más altos en acuíferos someros como consecuencia de los fenómenos de evaporación en un clima subhúmedo a semiárido. La composición de las aguas subterráneas es predominantemente bicarbonatado sódica, con facies sulfatadas y cloruradas, y los acuíferos se desarrollan en sedimentos limo-lóésicos.

Las concentraciones de arsénico presentan, también, un amplio intervalo de variación: entre < 10 y 3.810 $\mu\text{g L}^{-1}$, y un 46% de las muestras se encuentran comprendidas entre 100 y 316 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los oligoelementos asociados determinados son flúor, que en un 62% de las muestras están comprendidas entre 618 y 3.160 $\mu\text{g L}^{-1}$, con una concentración máxima de 6.290 $\mu\text{g L}^{-1}$; vanadio, que en un 49% de las muestras están comprendidas entre 100 y 316 $\mu\text{g L}^{-1}$, con una concentración máxima de 1.720 $\mu\text{g L}^{-1}$; molibdeno, que en un 54% de las muestras están comprendidas entre 46,4 y 464 $\mu\text{g L}^{-1}$, con una concentración máxima de 6.280 $\mu\text{g L}^{-1}$; y uranio, que en un 70% de las muestras están comprendidas entre 15,9 y 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, con una concentración máxima de 166 $\mu\text{g L}^{-1}$ [3]. Las mayores concentraciones de oligoelementos (As > 920 $\mu\text{g L}^{-1}$; F > 3.100 $\mu\text{g L}^{-1}$; V > 640 $\mu\text{g L}^{-1}$; U > 58 $\mu\text{g L}^{-1}$) se encuentran en aguas predominantemente

sódicas (> 92 eq.%). Esa agrupación de altos contenidos se da en aguas subterráneas en las que fenómenos locales derivan en un mayor tiempo de residencia del agua subterránea debido a factores geomorfológicos y estructurales. La otra agrupación característica de la llanura sudoriental aparece predominantemente en la facies sulfatado-clorurada.

El área con las mayores anomalías coincide con los departamentos de San Justo, Marcos Juárez, Unión, Río Cuarto, Río Primero y General San Martín, con un contenido de As en el agua subterránea entre < 10 y 4.550 $\mu\text{g L}^{-1}$ [2; 3; 31-34].

Los sedimentos loésicos que están presentes en los acuíferos de la llanura sudoriental son limos arcillosos, limos arcillo-arenosos o limos areno-arcillosos del Cuaternario, cuya composición química se aproxima siempre a la de una dacita. En la fracción > 10 μm , dominan los feldspatos que varían entre 45 y 70% (media 60%) y el vidrio volcánico entre un 25 y un 50% (media 35%). En la fracción 0,5-0,05 mm, los minerales pesados constituyen entre un 4,8 y un 12,1% con una media del 8,4%, entre los que dominan piroxenos y anfíboles. Biotita y epidotos son menos abundantes y granate, turmalina, apatita, circón, clorita y rutilo son escasos. El análisis por difracción de rayos X de la fracción arcilla revela la presencia de minerales de baja cristalinidad prevaleciendo la illita sobre las esmectitas. Dominan los interestratificados illita-montmorillonita y escasos montmorillonita, caolinita y interestratificados clorita-montmorillonita. El material amorfo es abundante [2; 3].

La composición química de los sedimentos loésicos de la llanura sudoriental de la provincia de Córdoba se aproxima a la de una dacita y el contenido de arsénico y de oligoelementos asociados se ha resumido en la Tabla 7.1. Por su parte, los vidrios volcánicos presentes en la composición de esos sedimentos se aproximan a los de una riolita y el contenido de oligoelementos se resume en la Tabla 7.2.

Tabla 7.1. Oligoelementos (mg kg^{-1}) determinados por activación neutrónica en sedimentos loésicos de la llanura sudoriental de la provincia de Córdoba [3].

| Oligoelemento | Mínimo | Máximo | Media geométrica |
|---------------|--------|--------|------------------|
| As | 5,51 | 37,3 | 16,7 |
| Se | 1,10 | 2,30 | 1,53 |
| U | 1,25 | 8,0 | 2,99 |
| Sb | 0,251 | 0,88 | 0,545 |
| Mo | 2,2 | 5,2 | 3,4 |

Tabla 7.2. Oligoelementos (mg kg^{-1}) determinados por activación neutrónica en vidrios volcánicos separados de sedimentos loésicos [3].

| Oligoelemento | Mínimo | Máximo | Media geométrica |
|---------------|--------|--------|------------------|
| As | 6,83 | 10,4 | 8,71 |
| Se | 1,11 | 2,56 | 1,79 |
| U | 2,78 | 5,69 | 4,20 |
| Sb | 0,204 | 0,559 | 0,314 |
| Mo | <3 | 4,45 | 3,65 |

Los altos valores de los pH de las aguas subterráneas favorecen la solubilización de los vidrios volcánicos de los sedimentos loésicos y la lixiviación de otros minerales. Aquí también pueden producirse fenómenos de sorción sobre la superficie de óxidos y

oxohidróxidos de hierro y aluminio presentes en el sedimento pero, ante aguas subterráneas con pH elevados, pueden producirse fenómenos de desorción que elevan las concentraciones de arsénico y oligoelementos asociados en las aguas subterráneas.

7.2.1.4 Provincia de Buenos Aires

7.2.1.4.1 Acuíferos Pampeano y Puelche

La litoestratigrafía incide en la complejidad hidrogeoquímica de los acuíferos multicapa Post-Pampeano (libre), Pampeano (libre/acuitardo) y Puelche (semiconfinado/confinado) alojados, respectivamente, en la Formación Pampeano (acuitardo) y en la Formación Puelche (acuífero confinado; techo: arcillas basales del Pampeano; piso: arcillas de Formaciones Paraná y Olivos). En el N-NE de provincia de Buenos Aires, el basamento profundo (acuífugo) corresponde a metamorfitas precámbricas y, hacia el S-SO, las rocas paleozoicas del Sistema de Ventania conforman el impermeable del acuífero freático.

El acuífero Pampeano, recargado por infiltración de las precipitaciones, cubre una amplia zona de la llanura pampeana y es la mayor fuente de agua subterránea del sur pampeano. El acuífero Puelche, inexistente en la porción pampeana sudoccidental, se extiende por los sectores pampeanos centrales y septentrionales hasta la Mesopotamia y, además de las precipitaciones, recibe una recarga por filtración desde el acuitardo Pampeano. Por otra parte, el Puelche puede aportar al Pampeano a raíz del bombeo y sobreexplotación del acuífero superficial. El flujo es SO-NE, con descarga en el Río de la Plata, en el Paraná, y en ríos y arroyos menores [35; 36]. Por su parte, por el sur bonaerense, el acuífero Pampeano fluye SE-S-SO, y descarga en la costa Atlántica y en cuencas endorreicas.

Las diferencias hidroquímicas son acusadas: a) el Pampeano aloja aguas bicarbonatado cálcicas a bicarbonatado sódicas en el sentido de flujo, moderada a severamente afectadas con diferentes grados de toxicidad por concentraciones de As (sur de la provincia de Santa Fe: 0,13 mg L⁻¹; costa atlántica: 0,1-0,3 mg L⁻¹; provincia de La Pampa 0,04-0,5 mg L⁻¹), altas concentraciones de F (La Pampa: 0,03-29,2 mg L⁻¹; S-SO de la provincia de Buenos Aires: > 15 mg L⁻¹; S de Santa Fe: 14 mg L⁻¹), B (La Pampa: 0,46-14 mg L⁻¹) y otros oligoelementos (V, Mo, Cr, U, Se, Zn, Cu); b) el acuífero Puelche alberga aguas bicarbonatado sódicas (Na⁺ < 200 mg L⁻¹), mayormente aptas para el consumo (As < 0,01 mg L⁻¹; F < 1,5 mg L⁻¹) con deterioro por salinidad hacia la descarga. No obstante, en la Pampa Ondulada, se han detectado ocasionales excesos de As en el Puelche el que, además, suele presentar contaminación con nitrato (ciudad de Buenos Aires: 45-118 mg L⁻¹; Santa Fe: < 45 mg L⁻¹; Cepeda: 200 mg L⁻¹) provenientes de vertidos domésticos, basurales, pérdidas cloacales o agroquímicos [35-37; 15].

7.2.1.4.2 Distribución de arsénico y oligoelementos asociados

La toxicidad del arsénico en las aguas de la provincia de Buenos Aires, anárquica en apariencia y correlacionada con altos contenidos de F y otros oligoelementos, está vinculada particularmente, aunque no exclusivamente, al acuífero Pampeano, en el que no se ha demostrado una correlación lineal con el sentido de flujo o con altos contenidos en sus litologías. Los sedimentos del acuífero Pampeano tienen As en el rango 6,4-22 mg kg⁻¹, y las arenas silíceas del Puelche presentan un contenido significativamente menor, en el rango 1,2-2,2 mg kg⁻¹ [38; 39]. Comparativamente, el

acuífero Puelche hospeda aguas de mejor calidad ($\text{As} < 0,01 \text{ mg L}^{-1}$) que el Pampeano. No obstante, a pesar de su textura arenosa y composición silíceas, el Puelche de la Pampa Ondulada (en localidades como Escobar y Junín) presentó altas concentraciones de As (As: acuífero Pampeano, $0,05\text{-}0,10 \text{ mg L}^{-1}$; acuífero Puelche, $0,07\text{-}0,20 \text{ mg L}^{-1}$).

En este paisaje, la calidad del agua se presenta espacialmente heterogénea en la cuenca del río Pergamino-Arrecifes quedando afectada por As (40% de las muestras) con concentraciones promedio de $51,2 \mu\text{g L}^{-1}$ en el agua subterránea y $22,6 \mu\text{g L}^{-1}$ en el agua superficial, los que son comparables con otros registros en la misma área [40]. Otros oligoelementos hallados en exceso respecto del nivel de referencia para agua de bebida humana son Al, B, Fe y Mn; en tanto, B, Mo, U y V limitan su aptitud para irrigación, y Zn y V restringen su uso como agua de consumo para el ganado [41].

Hacia el N-NO de la provincia, las aguas alcalinas del acuífero Pampeano presentan As ($28\text{-}239 \mu\text{g L}^{-1}$ en la localidad de Vedia [42; 43]) asociado con F ($> 1,5 \text{ mg L}^{-1}$), Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Co, Ni y Cr de origen natural o adquiridos por contaminación desde basurales clandestinos. En la cuenca del río Salado, la concentración de As en aguas subterráneas supera los $100 \mu\text{g L}^{-1}$ y se correlaciona con B, F, V y Mo [40; 44]. En tanto, las elevadas concentraciones de Se y U detectadas ($200\text{-}7.007 \mu\text{g L}^{-1}$) no están correlacionados con niveles arsenotóxicos.

La contaminación con As asociada con F ($0,5\text{-}1 \text{ mg L}^{-1}$) se ha documentado también en aguas subterráneas de la sección centro-sur de la provincia (Sierras Septentrionales, Tandil-Balcarce, cuenca del arroyo Grande [45]). Los planos chatos y geoformas deprimidas constituyen áreas de descarga alternativa, las que vía evaporación directa o concentración de flujos estimulan la acumulación de As en el acuífero más somero (depresión de Laprida: $0,05\text{-}0,5 \text{ mg L}^{-1}$ [46]). El decrecimiento del gradiente topográfico e hidrológico restringe la circulación generando ambientes anóxicos en estas geoformas, propicios al desarrollo de hidromorfismo, salinización y alcalinización, y favorables al enriquecimiento severo con As.

La asociación As-F contamina el acuífero Pampeano del borde SE de la pampa subhúmeda (Coronel Dorrego, Tres Arroyos; $\text{F} > 1,3 \text{ mg L}^{-1}$ en un 92% de las muestras) anexando al HACRE el riesgo de patologías como fluorosis dental y esquelética [47]. Independientemente de la profundidad, se detectó V (Coronel Dorrego: $0,20\text{-}1 \text{ mg L}^{-1}$) excediendo el umbral sugerido ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) en la mayoría de las aguas evaluadas.

El agua subterránea con altas concentraciones de As del SO de la provincia de Buenos Aires está relacionada con una conductancia eléctrica específica (CEE) $> 1.000 \mu\text{S cm}^{-1}$, con predominio de $\text{Na} > \text{Ca} + \text{Mg}$ entre los cationes y HCO_3^- dominante entre los aniones. No se detectaron As o F en altas concentraciones en las Sierras Australes (Curamalal-Ventania-Pillahuincó), área de recarga del acuífero. En concordancia con estos datos, aparecen concentraciones de As y F superiores al nivel tolerable en las posiciones medias de la llanura, incrementándose la vulnerabilidad del acuífero en sentido NE-SE-SO (As $0,1\text{-}0,3 \text{ mg L}^{-1}$) con máximas concentraciones en la costa atlántica (As $0,1\text{-}0,39 \text{ mg L}^{-1}$), en Lagunas Encadenadas del Oeste (As $0,05\text{-}0,1 \text{ mg L}^{-1}$) y depresiones cerradas del oeste provincial receptoras de flujos convergentes (As $0,1 \text{ mg L}^{-1}$; [37]).

El contexto hidrogeoquímico de la toxicidad del arsénico está relacionada con: a) anisotropía en la geoquímica de los suelos, sedimentos loésicos y/o sus retransportes en las zonas no saturada y saturada; b) frecuencias variables de minerales portadores de As en la fracciones arena liviana, que incluye el vidrio volcánico, y pesada (As $4,3\text{-}7,8 \text{ mg kg}^{-1}$) y la fracción $< 2 \mu\text{m}$ (As $8,9\text{-}29,8 \text{ mg kg}^{-1}$); c) hidroquímica local (pH,

salinidad, alcalinidad, oxígeno disuelto, reacciones redox y adsorción-desorción); y d) tiempo de residencia del agua e hidrólisis de silicatos, disolución, óxido-reducción en cada segmento del paisaje [38; 46].

En la provincia de Santa Fe se han caracterizado 3 áreas de acuerdo con el contenido de arsénico en sus acuíferos: una franja este, próxima al río Paraná, con valores inferiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$; una franja oeste con valores superiores a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ y una franja centro-sur con niveles intermedios de As en agua subterránea [48]. Los departamentos donde se han registrado niveles de As superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ son Belgrano, Castellanos, General López, Iriondo, Las Colonias, 9 de Julio, San Cristóbal, San Jerónimo, San Martín y Vera. En la franja adyacente al río Paraná, que atraviesa la provincia de norte a sur, el acuífero más explotado se encuentra alojado en las arenas Puelches, y del mismo se obtienen aguas con baja mineralización y de buena calidad.

7.2.1.5 Centro-norte, centro sur y oeste de la provincia de Santa Fe

En cambio, en el sector oeste de la provincia, las arenas Puelches alojan aguas de alta salinidad; allí sólo resultan aprovechables las capas superiores del acuífero, de bajo caudal y calidad variable, existiendo áreas con elevados niveles de As y F (Fig. 7.5).

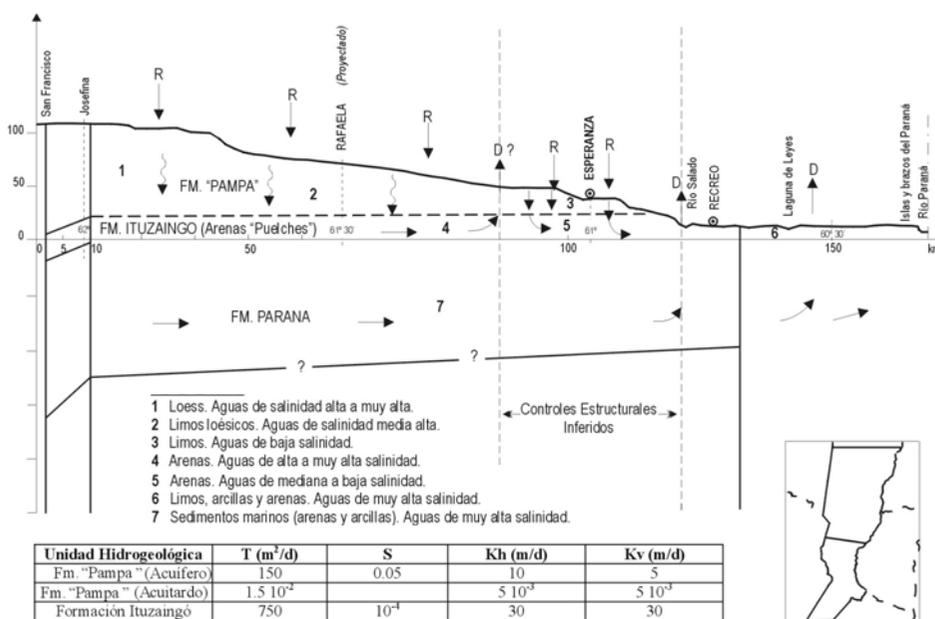


Figura 7.5. Modelo hidrogeológico conceptual del centro-este de la provincia de Santa Fe.

El sistema geohidrológico comprende: un basamento acuícludo (arcillas) correspondiente a la Formación Paraná; un acuífero semiconfinado, compuesto por arenas finas y medianas pertenecientes a la Formación Ituzaingó (arenas Puelches) con un espesor promedio de 24 m, dispuestas sobre las arenas grises amarillentas cuspidales de la Formación Paraná; un manto semiconfinante o acuitardo (discontinuo, con un espesor medio de 3 m, hacia el este) compuesto por limos y arcillas; y un acuífero freático compuesto por limos, arcillas y loess de la Formación Pampa. El comportamiento hidráulico es de tipo multicapa, con la posibilidad de flujo ascendente

o descendente a través del acuitardo y con relaciones hidráulicas particularmente complejas. El sentido general del escurrimiento es de oeste a este. La Formación Pampa recibe recarga directa por precipitaciones y el acuífero alojado en las arenas Puelches responde al flujo regional [50]. El escurrimiento subterráneo tiene sentido general oeste-este.

La composición química de las aguas alojadas en el acuífero freático es bicarbonatado sódica con concentraciones relativamente altas de arsénico, flúor y oligoelementos asociados. Las aguas del acuífero semiconfinado son también bicarbonatado sódicas, con menores concentraciones de STD, de arsénico y oligoelementos asociados, en general de buena calidad, pero se han advertido cambios en las características químicas en áreas focales de explotación, como también un importante descenso de los niveles piezométricos. La Tabla 7.3 es un resumen de datos analíticos de aguas subterráneas del área centro-norte de la provincia [49]. Llamen la atención los valores máximos de sulfato y cloruro que, en algunas áreas, adquieren concentraciones altas, caracterizando esas aguas. En algunas muestras, es notable la contaminación con nitrato (concentración máxima: 1.020 mg L⁻¹). Además de As y F, se destacan las altas concentraciones de B, V y U.

Tabla 7.3. Sumario estadístico de datos analíticos de aguas subterráneas del área centro-norte de la provincia de Santa Fe (141 muestras [49]).

| | Unidad | Mínimo | Máximo | Media arit. | Mediana |
|---------------------------------|---------------------|--------|--------|-------------|---------|
| Temperatura | °C | 15,7 | 23,4 | 20,3 | 20,3 |
| CEE | μS cm ⁻¹ | 567 | 13.100 | 2.950 | 2.070 |
| OD | mg L ⁻¹ | 1,15 | 9,51 | 5,43 | 5,02 |
| pH (in situ) | - | 6,90 | 8,72 | 7,70 | 7,69 |
| Potencial redox (Eh) | mV | 289 | 525 | 382 | 377 |
| Dureza (CaCO ₃) | mg L ⁻¹ | 10,8 | 2.130 | 222 | 121 |
| Calcio (Ca) | mg L ⁻¹ | 2,76 | 439 | 51,5 | 29,3 |
| Magnesio (Mg) | mg L ⁻¹ | 0,95 | 252 | 22,8 | 11,3 |
| Sodio (Na) | mg L ⁻¹ | 58,3 | 2.960 | 697 | 510 |
| Potasio (K) | mg L ⁻¹ | 6,57 | 137 | 34,9 | 24,8 |
| Carbonato (CO ₃) | mg L ⁻¹ | 1,20 | 25,2 | 9,12 | 6,60 |
| Bicarbonato (HCO ₃) | mg L ⁻¹ | 233 | 1.750 | 791 | 761 |
| Sulfato (SO ₄) | mg L ⁻¹ | 21,8 | 4.850 | 502 | 228 |
| Cloruro (Cl) | mg L ⁻¹ | 3,50 | 2.650 | 381 | 127 |
| Nitrato (NO ₃) | mg L ⁻¹ | 1,02 | 1.020 | 87,2 | 41,9 |
| Nitrito (NO ₂) | μg L ⁻¹ | <5 | 238 | 92 | 23 |
| SiO ₂ | mg L ⁻¹ | 19,6 | 86,1 | 63,7 | 64,1 |
| STD | mg L ⁻¹ | 671 | 11.100 | 2.640 | 2.030 |
| CO ₂ | mg L ⁻¹ | 4,09 | 104 | 25,0 | 19,4 |
| Oligoelementos | | | | | |
| F | μg L ⁻¹ | 171 | 2.840 | 781 | 681 |
| As | μg L ⁻¹ | 0,015 | 780 | 97,8 | 70,6 |
| V | μg L ⁻¹ | 0,05 | 590 | 149 | 130 |
| U | μg L ⁻¹ | 0,08 | 80,6 | 25,5 | 21,1 |
| B | μg L ⁻¹ | 284 | 6.380 | 2.360 | 2.210 |
| Se | μg L ⁻¹ | <0,2 | 63,0 | 3,27 | 0,10 |
| Sb | μg L ⁻¹ | 0,02 | 0,39 | 0,13 | 0,12 |
| Mo | μg L ⁻¹ | 3,0 | 635 | 53 | 31,8 |
| Al | μg L ⁻¹ | 10 | 4.600 | 96,6 | 22,0 |
| Fe | μg L ⁻¹ | 5 | 3.290 | 110 | 50,0 |
| Mn | μg L ⁻¹ | 0,5 | 513 | 18,9 | 2,20 |

7.2.1.6 Provincia de Santiago del Estero

En la provincia de Santiago del Estero se destacan dos importantes trabajos. El primero, que describiremos a continuación [17], cubre un área de 200 km² en la cuenca aluvial del río Dulce en el departamento Robles. El clima está caracterizado por veranos cálidos y lluviosos e inviernos fríos y secos, con una precipitación media anual de 532 mm. Por el oeste, una falla limita la cuenca, donde se encuentra una secuencia de sedimentos loésicos del Pleistoceno (Formación Pampeano) con cenizas volcánicas dispersas y concreciones calcáreas. Está cubierta por la Formación Post-Pampeano (Holoceno-Reciente), con sedimentos fluviales y eólicos alternantes (gravas, arenas, limos y arcillas).

En la zona no saturada (1-6 m), predominan los limos y arenas finas. La composición mineralógica de la fracción arena domina el cuarzo (34,9%) seguido por vidrio volcánico (25,1%), plagioclasas (19,4%) y ortosa (5,6%); entre los minerales pesados domina la biotita, seguida de moscovita, hornblenda, hipersteno, fragmentos líticos y otros minerales pesados. Una capa de ceniza volcánica está difundida por todo el área, adquiriendo un espesor medio de 0,53 m con un máximo de 1,35 m en las proximidades del río Dulce. La capa de ceniza volcánica, de composición riolítica, presenta vidrios parcialmente desvitrificados, acompañados de cuarzo y ortosa, con pequeñas cantidades de hornblenda, hipersteno, augita, epidoto y zircón. Se observan óxidos de hierro como pátina de los granos. Domina la fracción limo grueso con cantidades subordinadas de limo, arcilla y arena fina. El contenido de As es de 6 mg kg⁻¹ y los oligoelementos asociados son V (21 mg kg⁻¹), U (20 mg kg⁻¹) y Mo (3 mg kg⁻¹), observándose también altos contenidos de Ba y Zr.

La composición del agua subterránea es predominantemente bicarbonatado sódica (73%) con algunas facies sulfatadas o cloruradas. La concentración de As va de 0,002 a 4,78 mg L⁻¹, la de F entre 0,1 y 4,7 mg L⁻¹, la de V entre 0,02 y 3,55 mg L⁻¹, la de U entre 0,002 y 0,52 mg L⁻¹, y la de Mo entre 0,0 y 0,37 mg L⁻¹, en aguas con pH entre 6,9 y 8,8 con una CEE muy variable (450-12.300 μS cm⁻¹). Se han monitoreado 28 pozos entre 1984 y 1999, detectándose importantes variaciones debidas a la recarga local del agua subterránea así como irrigación y precipitaciones, flujo de aguas del río Dulce a los acuíferos y cambios en las condiciones hidrogeoquímicas [17].

El As muestra una correlación muy significativa con V (R=0,9) y Mo (R=0,83) y mucho menos significativa con U (R=0,45) y F (R=0,32). Estas diferencias se observan por diversas movilidades de los oligoelementos en esos medios. Claramente, pueden distinguirse tres fuentes de As: la capa de cenizas volcánicas del Holoceno, las trizas de vidrio volcánico dispersos en los sedimentos loésicos y el resto de los sedimentos derivados de rocas metamórficas y magmáticas ácidas. Estas fuentes pueden ser lixiviadas debido a la infiltración de aguas de lluvia y de irrigación a través de la zona no saturada, por las aguas subterráneas cuando temporalmente alcanzan el nivel de la capa de cenizas volcánicas, y por capilaridad hacia estos mismos niveles. El transporte y movilidad del As y oligoelementos asociados en el área del departamento Robles (As > 2.000 μg L⁻¹) está regida por factores como: (1) Disponibilidad de As lixiviable; (2) Recarga del agua subterránea; (3) Profundidad de la capa de agua; (4) Modelo de flujo del agua subterránea/tiempo de residencia; (5) Sistemas de equilibrio mineral y distribución de especies disueltas que son función de la fuerza iónica, temperatura, pH y Eh, pCO₂, pO₂; y (6) Intercambio iónico y procesos de complejación/sorción (por ej. sobre minerales de las arcillas y óxidos de Al, Fe y Mn) [17].

En el NE de la provincia, estudios realizados sobre 340 pozos concluyen que

aquéllos ubicados sobre los paleocauces localizados en el oeste del departamento de Alberdi proveen agua con bajas concentraciones relativas de As, aunque con elevada contaminación biológica [51].

La otra investigación importante realizada en la provincia de Santiago del Estero [18] se refiere a los factores de control sobre la movilización del arsénico en los acuíferos del cono aluvial del río Dulce. Las aguas subterráneas pertenecen al acuífero somero, libre, alcanzando una profundidad máxima de 12 m. El pH varía entre 6,4 y 9,3 con un promedio de 7,6; la CEE varía entre 804 y 9.800 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (promedio 2.422 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Se ha observado una considerable variación espacial en la distribución de los iones mayoritarios, dominado por bicarbonato (208-1.998 mg L^{-1}), sulfato (85-4.826 mg L^{-1}) y cloruro (63-11.434 mg L^{-1}); entre los cationes, domina claramente el sodio (86-2.128 mg L^{-1}). Se agregan las determinaciones de C orgánico, cuyas concentraciones varían entre el límite de detección (0,5 mg L^{-1}) y 18,2 mg L^{-1} (promedio 7,6 mg L^{-1}).

En cuanto a la concentración de As total, la media aritmética se ubica en 743 $\mu\text{g L}^{-1}$, con una mediana de 53 $\mu\text{g L}^{-1}$ y un valor máximo de 14.969 $\mu\text{g L}^{-1}$; el As(III) representa un margen significativo de variación (entre 1,9 y 45% del As_T) con una media aritmética de 125 $\mu\text{g L}^{-1}$. Entre los oligoelementos asociados al As, las concentraciones de F tienen una media aritmética de 2,6 mg L^{-1} (mediana 1,26 mg L^{-1}), las de B varían entre 353 y 18.865 $\mu\text{g L}^{-1}$, con media aritmética de 2.023 $\mu\text{g L}^{-1}$; las de Mo entre 5,4 y 1.907 $\mu\text{g L}^{-1}$, con una media aritmética de 164 $\mu\text{g L}^{-1}$; y las de U entre 2,6 y 204 $\mu\text{g L}^{-1}$, con una media aritmética de 33,2 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Los sedimentos comprenden mayoritariamente a limos, limos arenosos y limos arcillosos y, en toda el área de estudio, se encuentra una potente capa de cenizas volcánicas, excepto los sitios erosionados por acción fluvial. Las muestras de sedimentos fueron sometidas a ensayos de extracción ácida (HNO_3 7 M) y extracciones secuenciales con agua desionizada, bicarbonato de sodio, acetato de sodio y oxalato de amonio, y ácido nítrico en la fracción residual, comprobando la extracción diferencial de As y demostrando que los óxidos e hidróxidos de Al y Mn son más abundantes que los óxidos e hidróxidos de hierro, aún con cantidades similares de Fe, Mn y Al total en el sedimento. Los cálculos de especiación en el agua de la zona saturada demuestran que los óxidos e hidróxidos de Fe y Al son estables en el agua subterránea, sugiriendo que la adsorción de As puede ser controlada por las fases minerales de Fe y Al. Por su parte, el análisis de componentes principales demuestra la relación del As con F, V, Mo, B y Si, debido a su común origen en las cenizas volcánicas [18].

Allí también los fenómenos locales cobran importancia. Por ejemplo, la elevación de los valores de pH lleva a la disolución de carbonato, intercambio catiónico y disolución de silicatos, que promueve la liberación del As adsorbido. Otro factor que contribuye a la liberación del As puede ser la introducción de materia orgánica por excesiva irrigación. Resumiendo, el modelo conceptual de la liberación del As incluye: (1) Introducción de As proveniente de la disolución de vidrios volcánicos en las cenizas volcánicas; (2) Adsorción de As sobre la superficie de fases minerales de Fe y Al en zonas con pH relativamente bajos; (3) Alta movilidad del As en zonas con pH elevados [18].

7.2.1.7 Llamura Chaqueña de las provincias del Chaco y de Salta

Niveles peligrosos de As en aguas de bebida y el desarrollo del HACRE han introducido una endemia medioambiental en la provincia del Chaco cuyas morfologías

obedecen a factores genéticos y al tiempo de exposición. Se han identificado lesiones específicas en pacientes de Resistencia, Roque Sáenz Peña, Santa Sylvina, Santa Iglesia y Charata, entre otras localidades [52]. Las aguas con altas concentraciones de arsénico, variable entre 0,01 y 0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, con As (V) predominante y correlacionado con F ($r: 0,66, p < 0,001$) imponen alto riesgo de HACRE superpuesto con fluorosis dental y ósea en las poblaciones rurales y urbanas del centro-oeste provincial, tales como Com. Fernández, Independencia, Quitilipi, Maipú, Alnte. Brown, Gral. Belgrano, 9 de Julio, 25 de Mayo, 12 de Octubre, Mayor J. Fontana, San Lorenzo [53]. En Taco Pozo -caso testigo-, individuos que presentaron entre 9,1 y 11 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As en sangre manifestaron hidroarsenicismo por consumo de aguas con 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As [54].

Los acuíferos freáticos y profundos de la dorsal central (As 0,03-0,21 mg L^{-1}) se hallan en una secuencia integrada por sedimentos eólicos y aluviales del Terciario y del Cuaternario superpuestos [44; 55]. La hidroquímica determinante de la movilidad y acumulación del As en el agua es comparable con otras áreas de la Argentina: pH neutro-alkalino resultante de la hidrólisis de silicatos y disolución de carbonatos presentes en sedimentos jóvenes, condiciones oxidantes, As(V) en concentraciones marcadamente variables en espacio y tiempo, tránsitos lentos y prolongados tiempos de residencia del agua en el acuífero, sin oportunidad de eliminar los oligoelementos del sistema [14; 44]. El Chaco central resulta particular y extremadamente vulnerable al HACRE [54; 56-58], y el As coexiste con B, F, V, Mo, Se, U y Fe. Se han detectado también Ni, Pb, Cu y Zn, débilmente correlacionados con As. Las concentraciones máximas de As en aguas subterráneas (p.ej. Roque Sáenz Peña, 0,7 mg L^{-1}) exceden aquellas del área pampeana sudoccidental (0,1-0,5 mg L^{-1}) [38; 59].

El área con toxicidad debido a altas concentraciones de As se extiende hacia el oeste (Cmte. Fernández 0,02-0,52 mg L^{-1} ; Alnte. Brown 0,04-0,25 mg L^{-1} ; Maipú 0,01-0,10 mg L^{-1} ; Independencia 0,02-0,09 mg L^{-1}) abarcando acuíferos superficiales y profundos (As 0,20-1,50 mg L^{-1}) de geoambientes (Llanura Albarдонada y Bajos Inundables) del Chaco Salteño, los que presentan aguas sulfatadas (SO_4 300-600 mg L^{-1}), bicarbonatadas (HCO_3 21-140 mg L^{-1}), con alta salinidad, pH alcalinos, alta temperatura (28-33 °C), As (6-250 $\mu\text{g L}^{-1}$) y F (6,6-7 g L^{-1}) [60]. Se registra una gran variabilidad geográfica de concentraciones de As en aguas subterráneas (6-250 $\mu\text{g L}^{-1}$); consecuentemente, el grado de exposición de la población vía ingestión de aguas es distinto entre las diferentes localidades del Chaco salteño (J.V. González: 5,5-7,2 $\mu\text{g L}^{-1}$; Anta: 110-250 $\mu\text{g L}^{-1}$) [61].

7.2.1.8 Llanura Oriental de la provincia de Tucumán

La Llanura Oriental de la provincial de Tucumán comprende dos cuencas: la cuenca de Burreyacu y la cuenca del río Salí (Figura 7.6). Ambas presentan inviernos relativamente secos y veranos cálidos y muy húmedos. En el faldeo oriental de la Sierra del Aconquija, las precipitaciones superan los 2.000 mm anuales, decreciendo hacia la parte baja de la llanura hasta 600 mm por año. La altitud supera los 5.000 m en la Sierra del Aconquija y baja hasta 350 m en el piedemonte y 250 m en la llanura. En la cuenca, se destacan una serie de abanicos aluviales, algunos de gran dimensión, consistentes en un complejo de arenas y gravas interstratificadas con sedimentos loésicos, loésicos retrabajados y depósitos eólicos [62].

Estudios geofísicos y datos de perforaciones permiten la distinción de tres ambientes hidrogeológicos:

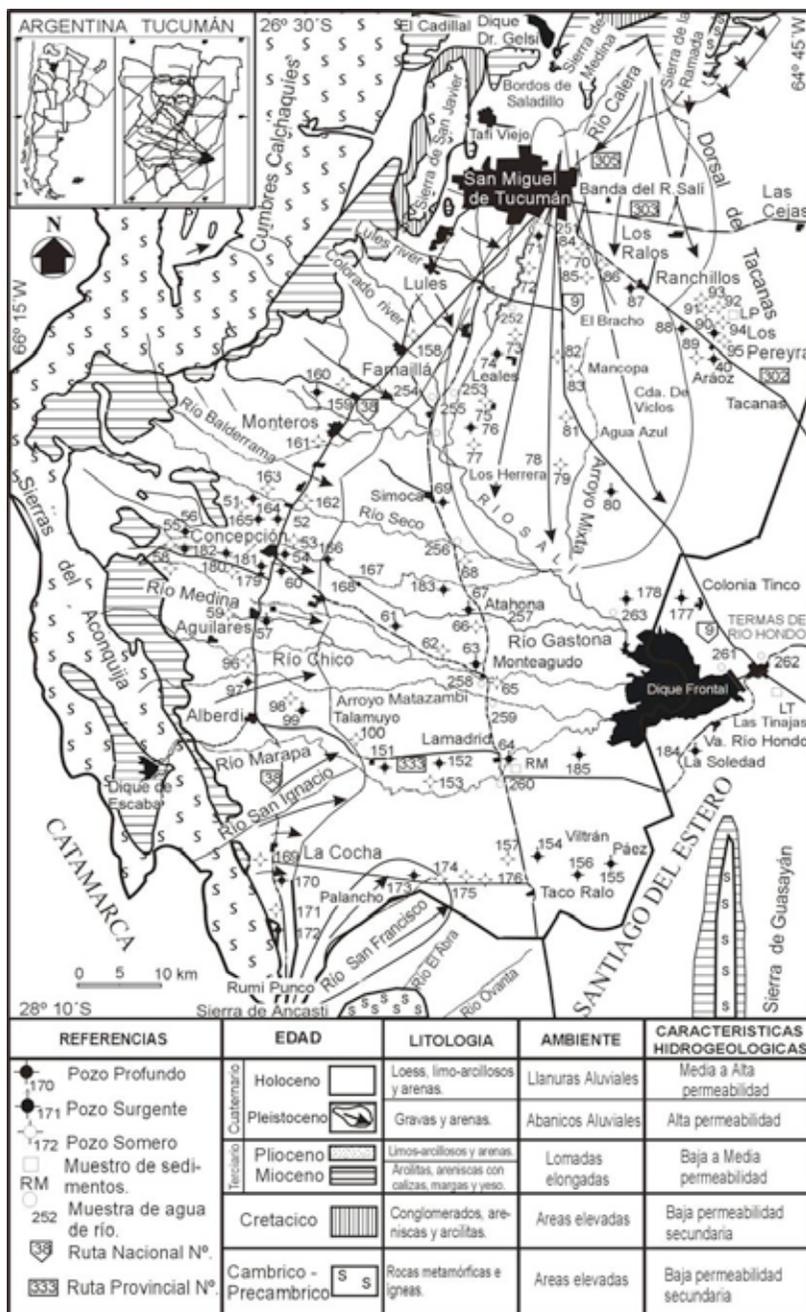


Figura 7.6. Cuenca del río Salí.

- Un sistema hidráulico inferior de acuíferos profundos (> 200 m) en arenas finas a medias, cuarzosas del Terciario (¿Plioceno?) que está bien desarrollado en el área de la llanura al este; presenta anomalías termales (hasta $45,1$ °C).
- Un sistema hidráulico medio, que se desarrolla a profundidades intermedias (entre 30 y 200 m) de acuíferos confinados productores, en arenas gruesas y gravas con

presión artesiana natural en la parte distal (este) de los abanicos aluviales.

- Un sistema hidráulico superior correspondientes a acuíferos someros (de 3 a 15 m de profundidad), de baja permeabilidad no confinado o semiconfinado, alojado en sedimentos limo-loésicos. Estos acuíferos son los más comúnmente usados por la población rural como fuente de abastecimiento. Todos los acuíferos se recargan en el piedemonte oriental de las Sierras del Aconquija y de las Cumbres Calchaquíes.

Datos de análisis químicos de las aguas subterráneas revelan un amplio intervalo de variación de la composición iónica mayoritaria que está controlada por la reacción de los minerales silicatados de los sedimentos loésicos y el equilibrio de los carbonatos. Los STD varían de 146 a 9.240 mg L⁻¹; su aumento es generado por evaporación, siendo los acuíferos someros los de más alta concentración salina. En atención a esa variabilidad, se han agrupado las muestras de acuerdo con la profundidad de la que provienen (Tabla 7.4).

Tabla 7.4. Concentración de oligoelementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) en diferentes unidades hidrogeológicas de las aguas subterráneas de la cuenca del río Salí [12].

| | Mínimo | Máximo | Media arit. | Mediana |
|-----------------------------|--------|--------|-------------|---------|
| Acuíferos someros | | | | |
| F | 50 | 3.790 | 780 | 621 |
| As | 12,2 | 1.660 | 159 | 45,8 |
| V | 30,7 | 300 | 95,6 | 77,3 |
| U | 0,032 | 125 | 24,4 | 14,2 |
| B | 34 | 9.550 | 1.590 | 490 |
| Se | 0,2 | 9,0 | 2,3 | 2,1 |
| Sb | 0,04 | 0,46 | 0,18 | 0,17 |
| Mo | 0,2 | 727 | 70,4 | 10,9 |
| Cr | 79,9 | 232 | 161 | 164 |
| Acuíferos profundos | | | | |
| F | 51 | 7.340 | 563 | 229 |
| As | 11,4 | 107 | 37,9 | 33,7 |
| V | 48,4 | 113 | 74,7 | 72,4 |
| U | 0,115 | 13,2 | 3,76 | 3,27 |
| B | 35 | 1.400 | 304 | 216 |
| Se | 0,2 | 3,5 | 2,1 | 2,1 |
| Sb | 0,04 | 0,30 | 0,11 | 0,10 |
| Mo | 0,4 | 93 | 11,1 | 4,0 |
| Cr | 129 | 250 | 197 | 199 |
| Acuíferos artesianos | | | | |
| F | 133 | 2.170 | 569 | 214 |
| As | 16,2 | 76,9 | 36,4 | 26,5 |
| V | 44,8 | 162 | 77,5 | 63,8 |
| U | 0,104 | 6,19 | 1,78 | 1,29 |
| B | 60 | 904 | 302 | 225 |
| Se | 0,2 | 3,6 | 2,1 | 2,1 |
| Sb | 0,03 | 0,29 | 0,11 | 0,09 |
| Mo | 0,4 | 29,9 | 10,1 | 5,50 |
| Cr | 110 | 218 | 178 | 178 |

La más importante fuente de los oligoelementos mencionados, excepto Cr, son los depósitos loésicos cuaternarios de la cuenca del río Salí, que han sido retrabajados por procesos eólicos y fluviales. Los análisis texturales muestran que el sedimento dominante es un limo arcilloso, o un limo arcillo-arenoso o un limo areno-arcilloso. Entre los minerales ligeros (tamaño de grano superior a 10 μm), que conforman entre

Tabla 7.5. Contenido de oligoelementos (mg kg^{-1}) en loes de la cuenca del río Salí (25 muestras) [12].

| | Mínimo | Máximo | Media arit. | Mediana |
|----|--------|--------|-------------|---------|
| F | 534 | 3.340 | 908 | 791 |
| As | 6 | 25 | 11 | 11 |
| V | 51 | 165 | 87 | 86 |
| U | 3,34 | 16,0 | 6,04 | 4,76 |
| B | 42 | 128 | 68 | 66 |
| Sb | 0,3 | 1,0 | 0,8 | 0,8 |
| Mo | < 2 | 5 | - | - |
| Cr | 27 | 81 | 46 | 45 |
| Cu | 13 | 32 | 22 | 24 |
| Zn | 30 | 158 | 90 | 81 |
| Sr | 186 | 344 | 278 | 310 |
| Ba | 299 | 582 | 510 | 534 |

Tabla 7.6. Contenido de oligoelementos (mg kg^{-1}) en vidrios volcánicos separados del loes de la cuenca del río Salí (10 muestras) [12].

| | Mínimo | Máximo | Media arit. | Mediana |
|----|--------|--------|-------------|---------|
| F | 109 | 1.020 | 568 | 722 |
| As | <5 | 8 | 6 | 7 |
| V | <5 | 17 | 8 | 8 |
| U | 4,3 | 27,7 | 14,9 | 12,8 |
| B | 42 | 101 | 64 | 57 |
| Sb | 0,6 | 1,9 | 1,3 | 1,5 |
| Mo | 2 | 3 | 3 | 3 |
| Cr | <20 | 273 | - | - |
| Cu | <10 | 74 | 22 | 15 |
| Zn | 36 | 82 | 55 | 53 |
| Sr | 33 | 2.710 | 737 | 169 |
| Ba | 83 | 4.050 | 1.260 | 659 |

un 92 y un 98,9% de las muestras, los principales componentes son feldespatos (plagioclasas dominantes y feldespato potásico), cuarzo y vidrios volcánicos.

En la fracción arena fina, los feldespatos varían entre 25 y 40%, el cuarzo usualmente entre 18 y 25% (máximo 49%) y las trizas de vidrios volcánicos entre 30 y 50% (máximo 70%). Se encuentran cantidades decrecientes de moscovita, calcita y fragmentos líticos. El ópalo y la calcedonia, en menores proporciones, muestran una distribución irregular. En la fracción correspondiente a 0,5-0,05 mm, los minerales pesados más abundantes (usualmente < 5%) son piroxenos (principalmente enstatita, hipersteno y augita), anfíboles (hornblenda), biotita y epidoto (principalmente zoisita). Los óxidos de Fe son menos abundantes aún, seguidos de granate, turmalina, apatito (a veces fragmentos de colofano), zircón, clorita y rutilo. Los análisis por difracción de rayos X revelan la presencia de minerales de baja cristalinidad, prevaleciendo illita sobre esmectitas. Se han encontrado interestratificados illita-montmorillonita, caolinita e interestratificados clorita-montmorillonita. Usualmente, la fracción de grano más fino muestra cantidades variables de material amorfo (vidrio volcánico). La mayor parte de las muestras muestran una composición similar a la de una dacita o una traquiandesita y sólo una similar a la de una riolita, y la composición química promedio responde a la de una dacita [5; 8; 10; 12]. La Tabla 7.4 muestra el contenido de oligoelementos en

esos sedimentos loésicos, y la Tabla 7.5 el contenido de oligoelementos en vidrios volcánicos separados de esos sedimentos y cuya composición corresponde a la de una riolita (72,2-78,6% SiO₂).

En el agua subterránea de la cuenca, se observan correlaciones positivas fuertes ($R > 0,90$) entre arsénico, flúor y vanadio. Para arsénico, antimonio y uranio se observan valores decrecientes ($R > 0,75$). Esto sugiere la misma fuente para esos oligoelementos. Se observan valores menores ($0,75 > R > 0,60$) en la correlación de bicarbonato con flúor, arsénico vanadio, uranio, boro antimonio y molibdeno [6]. Por otra parte, el factor que controla su concentración en aguas subterráneas es la relación entre disolución-lixiviación/velocidad de flujo. En algunos lugares, el alto grado de variabilidad espacial en la química del agua subterránea por cortas distancias, indica flujo de agua subterránea restringido con pobre mezclado y falta de homogeneización. Esos fenómenos, que probablemente ocurran como consecuencia de baja permeabilidad en loess, especialmente en niveles someros, es un fenómeno similar al observado en otras cuencas o áreas de la Llanura Chaco-Pampeana [3; 14].

El arsénico y los oligoelementos asociados se encuentran enriquecidos en materiales de origen volcánico y, consecuentemente, los depósitos loésicos del Cuaternario, retrabajados por procesos eólicos y fluviales, son la fuente de esos oligoelementos. Los altos valores de pH en el agua subterránea (hasta 9,24) favorecen la disolución de vidrios volcánicos y la lixiviación de material piroclástico del loess [3]. En esas aguas subterráneas oxidantes, con As(V) (arseniato) dominante, la mayor parte de los oligoelementos tienden a movilizarse como aniones complejos u oxianiones y son controlados por la reacción de los carbonatos.

Procesos de sorción de arsénico y oligoelementos asociados sobre la superficie de óxidos y oxohidróxidos de Fe y Al (hematita, goethita, Fe(OH)₃(a), magnetita y gibbsita) tienden a restringir la movilidad de esas especies complejas y, consecuentemente, regular su distribución en aguas subterráneas. Sin embargo, la sorción de As y otras especies de aniones y oxianiones está limitada en aguas bicarbonatadas con altos valores de pH. En este caso, ocurren fenómenos de desorción, produciendo un incremento de las concentraciones de As y oligoelementos asociados en el agua subterránea, particularmente en niveles someros [12]. No se ha observado una tendencia regional en la variación de la composición química mayoritaria del agua subterránea, así como en la distribución de oligoelementos. Este hecho revela falta de una tendencia geológica distintiva en los acuíferos de la cuenca del río Salí. Fenómenos locales como pequeñas variaciones de la pendiente local, que influye en la velocidad de flujo, o variaciones espaciales en el tamaño del grano, textura y composición mineralógica del loes juegan un importante papel en el control de la concentración de oligoelementos en el agua subterránea. Es el caso de Los Pereyra, con las más altas concentraciones de arsénico, flúor, boro y otros oligoelementos asociados en las aguas subterráneas someras de la cuenca.

Los procesos genéticos descritos y las concentraciones de oligoelementos son similares en la cuenca de Burrucacú, más pequeña, situada también en la Llanura Oriental de la provincia de Tucumán [7; 11].

7.2.2 Puna

7.2.2.1 Marco geológico

La provincia geológica de la Puna es la terminación austral del Altiplano boliviano-

peruano. Dentro del territorio argentino, la Puna se extiende desde el límite argentino-boliviano por el norte ($21^{\circ}45'$) hasta la ladera austral de la cordillera de San Buenaventura por el Sur ($26^{\circ}15'$). Está caracterizada por la presencia de dos eventos volcánicos cenozoicos, el más antiguo con vulcanitas ricas en sílice y el más joven con predominio de estrato volcanes de composición andesítica. En conjunto, se destacan las rocas metamórficas y graníticas hacia el este y las vulcanitas hacia el oeste. La columna geológica es bastante reducida, con predominio de rocas efusivas y sus derivados, los sedimentos piroclásticos. Las rocas más antiguas de la región componen el basamento precámbrico cubierto, a su vez, por depósitos de edad cambro-devónica y cretácica.

La región de la Puna Salto-Jujeña está formada por una altiplanicie con una altura promedio que supera los 3.500 metros sobre el nivel del mar. En esta zona se encuentran áreas deprimidas donde se acumulan las aguas provenientes de las elevaciones serranas que limitan la cuenca. El escurrimiento superficial y el flujo subterráneo tienen un carácter endorreico. Una característica sobresaliente de esta zona es la presencia de salares que se ubican en las mencionadas depresiones, algunos de los cuales son explotados económicamente. Los sedimentos clásticos de origen principalmente volcánico, transportados por la actividad fluvial y eólica subordinada, forman depósitos no consolidados y permeables que favorecen la infiltración de las aguas y el flujo subterráneo hacia el centro de las áreas deprimidas.

Las captaciones de agua subterránea normalmente se realizan desde el primer acuífero. Por las condiciones de los sedimentos de la zona, se trata de acuíferos libres o niveles freáticos, ya que hasta la profundidad donde se realizan las captaciones no se observan bancos de sedimentos de materiales finos que confinen las aguas subterráneas. Las características geoquímicas de las formaciones, los procesos de degradación de estas rocas, la solubilización de sus elementos componentes y su posterior concentración, son los responsables de las concentraciones anómalas actuales de arsénico y otros oligoelementos en las aguas.

En general, la región de la Puna está relacionada con la presencia de actividad volcánica ocurrida durante el periodo cuaternario en donde se formaron grandes calderas y ocurrieron eventos de envergadura, cuyos productos se dispersaron por un amplio sector de la comarca. Esta actividad, que en la actualidad se encuentra restringida, aunque no extinta, es también la generadora de numerosas manifestaciones termales. Esta condición es la responsable del aporte constante de elementos provenientes de la disolución de minerales presentes en los sedimentos volcanoclásticos. En las Termas de Pompeya y de Antuco, se han encontrado elevadas concentraciones de arsénico en aguas termales.

Finalmente, las condiciones actuales del ambiente, la prevalencia de un clima árido, condiciones oxidantes y alta salinidad de sus aguas, favorecen la presencia de concentraciones anómalas de elementos formadores de aniones, entre ellos, arsénico, boro, vanadio y también flúor.

7.2.2.2 Niveles de arsénico en muestras provenientes de la Puna y de los valles de las Sierras Subandinas

En la Tabla 7.7 pueden observarse los resultados obtenidos en aguas superficiales y subterráneas de las distintas áreas estudiadas. Los muestreos se realizaron en mayo, junio y julio de 2000 [63]. Se evidencia que los valores de concentración de arsénico más elevados son aquéllos provenientes de muestras de la Puna, en particular los correspondientes a aguas superficiales. Las dos localidades donde el agua de consumo

presenta niveles de arsénico más elevados son Tres Morros y San Antonio de los Cobres.

Los pozos ubicados sobre el abanico aluvial de las Sierras Subandinas (oeste del departamento de Copo, provincia de Santiago del Estero) son relevantes desde el punto de vista hidrológico aunque la calidad del agua está afectada por altas concentraciones de As con máximos de $600 \mu\text{g L}^{-1}$) asociado a las mayores profundidades (80-110 m).

Tabla 7.7. Valores de concentración de As en las muestras de las campañas de los años 2000 a 2004

| Localidad | Arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|---|-----------------------------------|
| San Antonio de los Cobres | |
| Estación de tren | 248 \pm 30 |
| Casa de familia | 200 \pm 30 |
| Escuela primaria | 179 \pm 25 |
| Río San Antonio de los Cobres | 2.030 \pm 100 |
| Arroyo Quebrada del Toro | < 10 |
| El Moren | |
| Cisterna | 30 \pm 2 |
| Molino | 30 \pm 2 |
| Escuela N° 251 (bomba) | 30 \pm 2 |
| Escuela N° 251 (grifo) | 18 \pm 2 |
| Agua de riego | 30 \pm 2 |
| Vertiente | 34 \pm 2 |
| Río | 14 \pm 1 |
| Tres Morros | |
| Casa de familia (bomba) | 167 \pm 10 |
| Casa de familia (pozo) | 271 \pm 6 |
| Pozo de agua para animales | 71 \pm 4 |
| Vertiente | 11 \pm 1 |
| Lipán | |
| Agua de vertiente | < 10 |
| Susques | |
| Caño de alimentación a Susques | 22 \pm 2 |
| Río Susques | 391 \pm 20 |
| Río Rosario (Toro) | 887 \pm 40 |
| Río Toro | 12 \pm 1 |
| Caño de alimentación a Toro | 23 \pm 2 |
| Pastos Chicos | |
| Río Pastos Chicos | 722 \pm 30 |
| Toma de agua "vieja" en Huancar | 18 \pm 2 |
| Toma de agua "rastrosjos" en Huancar | 16 \pm 2 |
| Invernadero comunitario Huancar (pozo surgente) | 437 \pm 2 |
| Cisterna en Huancar | 15 \pm 2 |
| Grifo de Escuela N°365 | 15 \pm 2 |
| Valles de las Sierras Subandinas | |
| Diversas fuentes | < 5 |

7.2.3 Región de Cuyo

Estudios realizados en el sudeste de la provincia de San Juan informan concentraciones de As superiores a $150 \mu\text{g L}^{-1}$, en agua de pozo utilizada para bebida de la localidad de El Encón [64]. Esta localidad tiene una población aproximada de 1.000 habitantes, distribuidos en el núcleo urbano (aproximadamente 500 hab.) y el resto en área rural. En ese estudio, también se analiza la correlación entre la ingesta de As y los niveles en

muestras biológicas (pelos, uñas, orina) de los individuos expuestos, y la presencia de As en algunos alimentos producidos en el área.

En la provincia de Mendoza, existe información que señala niveles elevados de arsénico en el departamento de Lavalle, en el norte provincial. En la provincia de San Luis, los departamentos donde se han registrado niveles de As en agua superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ son Coronel Pringles, General Pedernera y Gobernador Dupuy. Estudios realizados en la localidad de Buena Esperanza, informan niveles de As entre 43 y $170 \mu\text{g L}^{-1}$ en 13 pozos estudiados, mientras que en el agua de red se informan concentraciones de As de $97 \mu\text{g L}^{-1}$ al comienzo y $90 \mu\text{g L}^{-1}$ al final de la red [65; 66]. En función de los resultados obtenidos, el agua de red, con elevadas concentraciones salinas fue reemplazada por un aporte de agua dulce de la misma región. Los resultados obtenidos en esas muestras fueron de $127 \mu\text{g L}^{-1}$ al comienzo de la red y de $120 \mu\text{g L}^{-1}$ al final de la red.

7.2.4 Patagonia

En la región de la Patagonia los datos son escasos. En la provincia de Chubut, se monitoreó la concentración de As en agua de consumo humano en la red pública de 27 localidades [67]. En 25 localidades, los resultados obtenidos estuvieron por debajo de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en las localidades Garayalde y Camarones se obtuvieron concentraciones de 30 y $50 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

7.3 CHILE

7.3.1 Introducción

Actualmente, en las regiones de la zona norte de Chile existen poblaciones que continúan utilizando agua de bebida con arsénico en concentraciones muy superiores a los límites establecidos en la Norma Chilena 409/1.Of2005 [68], que ha fijado un contenido máximo de arsénico en agua de bebida de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, en concordancia con los límites establecido por la OMS [69] y la Unión Europea a través de la Directiva 98/83/EC [70].

Algunos ríos de esta zona presentan, en forma natural, concentraciones de arsénico en el rango de 1.000 a $5.100 \mu\text{g L}^{-1}$. Además, este elemento se puede encontrar en grandes cantidades en los sustratos del suelo y en los vegetales cultivados en las comunidades rurales cercanas al río. El arsénico presente en aguas y suelos se debe tanto a actividades de tipo antropogénico (actividades mineras y uso de plaguicidas), como a procesos de tipo natural. En estos últimos procesos, el arsénico puede disolverse desde los suelos y movilizarse hacia los cuerpos de agua a través de procesos bio-geoquímicos, cambios en el pH, volcanismo y acción microbiológica, contaminando napas freáticas, ríos y lagos [71].

El norte de Chile, entre los $17^{\circ}30'$ y $28^{\circ}30'S$, tiene un área de aproximadamente 250.000 km^2 , de los cuales 35.000 km^2 corresponden a rocas cuaternarias [72], existiendo también en esta zona 420 volcanes, algunos de los cuales se encuentran activos.

7.3.2 Región de Arica y Parinacota, Comuna de Arica

Históricamente, el hidroarsenicismo es un fenómeno que ha afectado a la población rural de la zona de Arica por más de 4.500 años [73; 74] debido al consumo de agua con alto contenido de arsénico. La presencia de este elemento en las aguas responde a un mecanismo natural donde la actividad volcánica en la cordillera de los Andes es el principal proveedor de minerales arsenicales, como por ejemplo, ignimbritas y caliches de azufre que existen en yacimientos tanto superficiales como en profundidad. En las grandes altitudes de la cordillera se producen abundantes lluvias y actividad eléctrica capaz de generar la formación de gases NO_x que, al combinarse con el agua, generan nuevas especies de carácter ácido. Las capas inferiores de la cordillera presentan una temperatura mayor a la de la superficie, de manera que al infiltrarse las aguas, aumentan su temperatura reaccionando enérgicamente con los minerales debido a su carácter ácido.

La región de Arica y Parinacota presenta valles aluviales entre los que se destacan, por su importancia agrícola, Lluta, Azapa y Camarones.

El valle de Lluta, ubicado en el extremo norte del país, a 10 km de la frontera con Perú e igual distancia al norte de la ciudad de Arica, corresponde a uno de los valles occidentales del área Centro Sur Andina [75]. El río Lluta tiene escurrimiento de agua que llega hasta el mar durante todo el año. Recorre 150 km desde su nacimiento en el volcán Tacora, a más de 5.000 m s.n.m., hasta su llegada al mar. Su disponibilidad de agua depende casi exclusivamente de las lluvias generadas en la alta cordillera (invierno altiplánico) y de vertientes de agua subterránea que afloran a lo largo del valle. El agua es salobre y con alto contenido de arsénico y boro, lo que influye en la calidad de los suelos y en un limitado desarrollo de la agricultura desde épocas prehispánicas hasta la actualidad.

El arsénico y boro son elementos que se presentan de manera natural en las cuencas del norte chileno. En las aguas del río Lluta, las concentraciones son del orden de hasta 200 y 40 mg L^{-1} , respectivamente (Tablas 7.8 y 7.9). Los altos niveles de boro han limitado el uso agrícola del agua debido a que la mayoría de los cultivos presentan problemas de toxicidad a partir de una concentración superior a los 3 mg L^{-1} de este elemento. El alto contenido de boro ha frenado el desarrollo agrícola del valle de Lluta, a pesar de la disponibilidad de tierras cultivables y del caudal significativo existente para riego. Por otro lado, el alto contenido de arsénico limita el uso del agua para consumo humano de las poblaciones asentadas en el valle. En comparación con el valle de Azapa, que presenta condiciones muy similares de clima y suelo, Lluta está en desventaja por la presencia de estas especies, incluso tomando en cuenta que en Azapa existen caudales inferiores disponibles y costos de bombeo superiores a los que se observan en Lluta.

El valle de Azapa es surcado por el río San José o Azapa, que se origina en la confluencia de los ríos Seco y Tignamar. Este río escurre superficialmente hasta 10 km de su nacimiento para reaparecer como vertientes. En el año 1962, se puso en servicio el canal que trasvasa aguas de la cuenca del río Lauca a la del San José. Este canal ha permitido, por una parte, aumentar la superficie de riego de 700 a 2.500 hectáreas y, además, generar electricidad para la ciudad de Arica en la central Chapiquiña.

El lecho del río divide a la ciudad en dos sectores. Su cuenca hidrográfica preandina estimada en un volumen de agua subterránea de 427 L s^{-1} está comprendida entre los paralelos $18^{\circ}29'$ - $18^{\circ}37'$ S y los meridianos $70^{\circ}19'$ - $69^{\circ}21'$ O. Drena una extensión de 3.060 km^2 , y no tiene cabecera en la alta cordillera. El valle de Azapa es el que presenta

la mayor productividad agrícola de la región, destacándose los cultivos de olivos, tomates, paltas, mangos, maracuyás, guayabas y hortalizas. Cabe destacar que las aguas del río Azapa presentan las menores concentraciones de arsénico y boro de la región.

Como se explicó anteriormente, los valles de Lluta y Azapa se caracterizan por

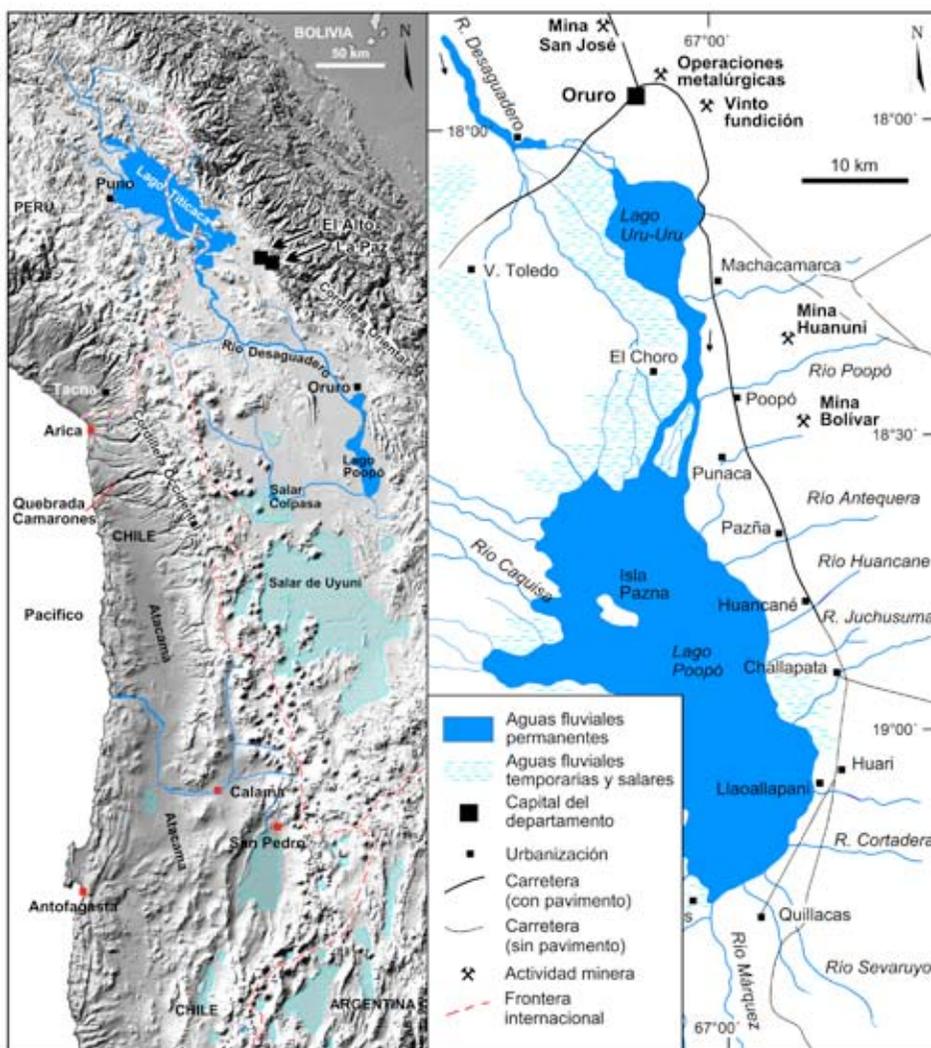


Figura 7.7. Mapa del norte de Chile y el parte Andina de Bolivia (izquierda). Cuenca del Lago Poopó en el altiplano de Bolivia (derecha). El modelo de elevación digital (PIA3388; <http://photojournal.jpl.nasa.gov>) es cortesía de NASA/JPL-Caltech.

poseer distintos contenidos de arsénico total. Esto habría tenido un impacto profundo a través de los siglos en los que el hombre ha existido en la zona, afectando sus costumbres y la forma en que se desarrollaron las antiguas culturas locales. En la provincia de Arica, en medio del desierto de Atacama, en el norte de Chile, el arsénico es un contaminante común en los distintos sustratos (agua, suelo y vegetales). En esta región, el problema del arsénico proviene del arrastre de los minerales presentes en el suelo, desde las zonas cordilleranas, por acción de las aguas corrientes naturales.

7.3.3 Región de Arica y Parinacota, Comuna de Camarones

La Quebrada de Camarones se encuentra a unos 100 km al sur de la ciudad de Arica, en el norte de Chile (19°00'S y 69°47'O), y constituye un terreno angosto y sinuoso de

Tabla 7.8. Contenido de As total en diferentes localidades de la comuna de Arica.

| Descripción | Ubicación | As en agua* (mg L ⁻¹) | As en suelo* (mg kg ⁻¹) |
|------------------------------|---------------------|--------------------------------------|--|
| Río Lluta | 19 K 363685 7965738 | 0,20 ± 0,010 | 40 ± 2 |
| Río Azapa | 19 K 371931 7953811 | 0,02 ± 0,001 | 8 ± 1 |
| Río Lluta (Puente Chacabuco) | 19 K 383032 7964226 | 0,28 ± 0,002 | 38 ± 2 |
| Río Lluta (Humedal) | 19 K 360252 7964697 | 0,03 ± 0,001 | - |

*Cada valor corresponde a la media y desviación estándar de tres determinaciones.

Tabla 7.9. Contenido de boro en diferentes localidades de la región de Arica-Parinacota.

| Descripción | As en agua* (mg L ⁻¹) |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| Río Lluta (Puente Chacabuco) | 39,9 ± 0,3 |
| Río Lluta (Humedal) | 18,5 ± 0,2 |
| Río Azapa | 0,3 ± 0,01 |
| Taltape (Río) | 17,3 ± 0,3 |
| Río Camarones | 14,9 ± 0,2 |
| Río Camarones (Desembocadura) | 25,8 ± 0,5 |

*Cada valor corresponde a la media y desviación

150 km de longitud, con una superficie aproximada de 4.500 hectáreas surcada por el río de Camarones. Este río es el recurso hídrico más importante de la zona y la fuente principal del agua requerida históricamente para los seres vivos en la región, siendo fundamental para la actividad agrícola, ganadera y consumo humano [76]. El clima en estas zonas se caracteriza por condiciones con gran influencia biológica: elevada temperatura diurna y gran amplitud térmica entre el día y la noche. El río Camarones nace de los tributarios, ríos Ajatama y Caritaya, de la cabecera altiplánica y es un curso de agua endorreico, con un caudal y escurrimiento que no siempre alcanza a desembocar en el mar. Es un sistema hídrico cuyo caudal y características fisicoquímicas varían estacionalmente. Además, existen variaciones en distintos puntos de su curso debido a la presencia de afluentes menores, principalmente, vertientes. Los poblados en esta quebrada se encuentran dispersos, contando cada uno de ellos con una población que no supera los 60 habitantes. Entre estos poblados se cuentan Esquiña, Illapata y Camarones, y las localidades de Taltape y Huancarane. Los habitantes del valle utilizan las aguas de este río para uso como agua de bebida y en la preparación de alimentos [71], viven en entornos geológicos similares, consumen el mismo tipo de alimentos y están expuestos a la misma intensidad de luz solar. Sin embargo, la magnitud de la exposición al arsénico por el agua de bebida es muy diferente en cada una de las localidades. La población de Esquiña consume agua principalmente de vertientes presentes en el valle [77], de menor contenido de arsénico, mientras que la población de Illapata, Camarones, Taltape y Huancarane consume mayormente agua del río Camarones, con alto contenido de arsénico [78; 79] (Tablas 7.10 y 7.11). En ambas localidades, la concentración de este elemento en agua de bebida sobrepasa entre 6 a 125 veces los valores recomendados por la OMS y la NCh 409/1.Of2005 (10 µg L⁻¹).

El problema de la contaminación se acentúa en las comunidades rurales de esta zona por la falta de técnicas simples y económicas para la descontaminación de las aguas. Los poblados de esta comuna rural se encuentran dispersos y aislados, no están conectados a red de agua potable alguna, y las condiciones socio-económicas son altamente desfavorables. Además las vías de acceso, transporte y comunicación, son limitadas en cantidad y calidad.

Tabla 7.10. Contenido de arsénico total en diferentes localidades de la comuna de Camarones.

| Descripción | Ubicación | As en agua* (mg L ⁻¹) | As en suelo* (mg kg ⁻¹) |
|-------------------------------|---------------------|--------------------------------------|--|
| Río Caritaya | 19 K 456309 7905543 | 5,10 ± 0,03 | 5,10 ± 0,03 |
| Illapata (Río) | 19 K 446455 7905574 | 1,24 ± 0,09 | 1,24 ± 0,09 |
| Esquiña (Vertiente) | 19 K 444386 7906435 | 0,06 ± 0,01 | 0,06 ± 0,01 |
| Taltape (Río) | 19 K 413737 7898737 | 1,10 ± 0,02 | 1,10 ± 0,02 |
| Río Camarones | 19 K 409847 7898561 | 1,04 ± 0,01 | 1,04 ± 0,01 |
| Río Camarones (Desembocadura) | 19 K 366420 7878550 | 0,92 ± 0,02 | 0,92 ± 0,02 |

*Cada valor corresponde a la media y desviación estándar de tres determinaciones.

Tabla 7.11. Características generales del agua del río de Camarones [78].

| Parámetro | Parámetro | Parámetro | Parámetro |
|--|-----------|--|-----------|
| pH | 6,80 | Sólidos totales (mg L ⁻¹) | 1.554 |
| Conductividad eléctrica (mS cm ⁻¹) | 2,27 | Dureza (CaCO ₃ mg L ⁻¹) | 354,4 |
| Sulfatos (mg L ⁻¹) | 231,7 | Calcio (mg L ⁻¹) | 79,6 |
| Cloruros (mg L ⁻¹) | 555,9 | Sodio (mg L ⁻¹) | 354,1 |
| Hierro (mg L ⁻¹) | < 0,10 | Boro (mg L ⁻¹) | 14,9 |
| Sólidos disueltos (mg L ⁻¹) | 1.533 | Arsénico total (mg L ⁻¹) | 1,00 |

La población de estas localidades, y algunas de sus características, se indican en la Tabla 7.12. La densidad de población en la comuna es, actualmente, inferior a 1 habitante por km², determinando un escenario profundamente rural. En estas localidades, la provisión del agua para bebida puede provenir de distintas fuentes como, por ejemplo, agua potabilizada y transportada desde la ciudad de Arica hasta Camarones, Taltape y Huancarane, con una frecuencia máxima de 15 días. Sin embargo, al mismo tiempo, existe un aprovisionamiento con agua del río Camarones sin tratamiento alguno, siendo este consumo regulado por la propia población consumidora.

En el poblado de Esquiña, existe consumo de agua de vertiente, de menor contenido de arsénico, pero también consumo de agua del río sin tratar, situación que en algún grado se repite en Illapata, con un mayor aporte del agua arsenical del río al estar en una posición más cercana al mismo. Dada la actividad agropecuaria como principal medio de vida rural, y las características profundamente accidentadas de la zona geográfica, el acceso a las aguas del río es una actividad relativamente frecuente.

7.3.4 Región de Antofagasta

La región de Antofagasta es conocida como la capital minera de Chile y como uno de los más importantes productores de cobre del mundo. La región es extremadamente árida, y el volcanismo de los Andes ha sido intenso con erupciones, géiseres y vertientes termales, lo cual ha alterado la composición de las aguas naturales y hace

Tabla 7.12. Información socioeconómica de los pobladores de la localidad de Camarones.

| Antecedentes | Valor |
|--|-------|
| Superficie (km ²) | 3.927 |
| Población | |
| Número de habitantes | 1.220 |
| Porcentaje etnias en población comunal | 70,9 |
| Porcentaje de la población regional | 0,3 |
| Índice de masculinidad ^a | 156 |
| Grado de ruralidad ^b | 100 |
| Pobreza e indigencia | |
| Incidencia de la pobreza ^c | 10,6 |
| Incidencia de la indigencia ^d | 3,5 |
| Situación educacional | |
| Tasa de analfabetismo | 9 |
| Promedio de escolaridad | 8,3 |
| Condiciones habitacionales | |
| Porcentaje de hogares con hacinamiento ^e | 5,2 |
| Porcentaje de hogares con déficit de saneamiento ^f | 94,2 |
| Porcentaje de hogares con déficit de materialidad ^g | 25,7 |

^aCantidad de hombres por cada cien mujeres en una población determinada; ^bPorcentaje de la población que reside en áreas rurales respecto de la población total; ^cEs el porcentaje de individuos cuyos ingresos son inferiores a la línea de pobreza establecida como estándar, es decir, que pertenecen a hogares cuyos ingresos no son suficientes para satisfacer las necesidades básicas de sus miembros; ^dEs el porcentaje de individuos cuyos ingresos son inferiores a la línea de indigencia establecida como estándar; es decir, que pertenecen a hogares cuyos ingresos no son suficientes para costear una canasta básica de alimentos a sus miembros; ^eRazón entre la cantidad de piezas habitables en el hogar y el número de personas mayor a 3; ^fSe accede al agua a través de río, vertiente u otra, con llave en el sitio o vivienda, o por acarreo; ^gLos muros de la vivienda son de desecho o de cualquier material en mal estado de conservación.

que sus características sean muy variadas.

Una área intensamente estudiada ha sido la provincia del Loa localizada en las cercanías de Antofagasta a aproximadamente 1.380 km al norte de la ciudad capital, Santiago. Esta área se localiza entre los 22°12' y 23°45'S y 68°20'W, donde la capital provincial es Calama, con una población de 120.000 habitantes. En esta localidad altiplánica, las precipitaciones tienen lugar desde diciembre a marzo, en el rango de los 200 a 250 mm anuales. La temperatura ambiente presenta grandes variaciones entre el día y la noche.

Desde el punto de vista geológico, esta zona altiplánica posee amplias unidades morfoestructurales ocupando el noreste de Chile, sureste de Perú, noroeste de Argentina y la mitad de la porción oeste de Bolivia, formando una gran área de 200.000 km² a 4.100-4.600 m s. n. m. Está limitada por dos cadenas montañosas: la primera son las montañas del este en Bolivia y la segunda son los Andes en Chile. Las rocas volcánicas son intrusitas, sedimentarias desde el período Paleozoico al Cuaternario, en las que los materiales predominantes son ignimbritas sobre las cuales se depositaron las estructuras volcánicas del Plioceno-Cuaternario [72]. Producto de eventos tectónicos, se han originado, a través del tiempo, áreas donde se han ubicado las cuencas de pequeños lagos y lagos salinos (salares). Desde el punto de vista ecológico, el término altiplano se utiliza para referirse al área geográfica, particularmente a la precordillera de los Andes.

En esta zona predominan las aguas salinas, por lo que su uso como agua de bebida u otras aplicaciones está altamente limitado. Las especies Na, K, Ca, Mg, Cl, sulfatos y

nitratos son los componentes mayoritarios, a la vez que el Li, F y B se hallan en menores concentraciones. Existen también altas concentraciones de arsénico ($100\text{--}1.900\ \mu\text{g L}^{-1}$) tanto en agua para consumo humano como en aguas con fines agrícolas. El agua de la precordillera de los Andes en la región de Antofagasta es la principal fuente para consumo humano e irrigación para una población de aproximadamente 3.000 atacameños. El contenido total de elementos solubles (filtración en campo a través de filtro de $0,45\ \mu\text{m}$) está por debajo de las recomendaciones internacionales [69] y las normativas chilenas [68; 80]; sin embargo, existen concentraciones muy altas de arsénico en algunos ríos, por sobre $3.000\ \mu\text{g L}^{-1}$, lo cual excede en más de 300 veces el valor de referencia nacional.

En zonas ubicadas en las cercanías a zonas mineras o en los alrededores a volcanes se pueden encontrar además elevados niveles de arsénico, plomo, cadmio, cobre y zinc. En las aguas del el Salar de Atacama, se ha determinado el contenido de estos elementos, cuantificando la distribución de algunos metales en la fracción soluble [81]. Basándose en los datos analíticos, se ha estimado, además, el impacto de los hornos de fundición de cobre de Chuquicamata sobre estos frágiles ecosistemas.

Los ríos de la región de Antofagasta tienen distintos caudales y concentraciones arsenicales (Tabla 7.13). Algunos de los ríos cambian su nombre luego de la intersección de otros tributarios ya que, como consecuencia de ello, cambian sus propiedades fisicoquímicas.

El río San Pedro de Atacama se origina después de la intersección de los ríos Salado y río Grande, a 10 km de la localidad de San Pedro de Atacama. Producto de su caudal y longitud, este río es el principal tributario del Salar de Atacama y, junto con el río Vilama, es una de las principales fuentes de agua de aquella localidad. En la Tabla 7.14 se describen algunos parámetros fisicoquímicos de las aguas del Salar de Atacama. Esta ciudad con 2.500 habitantes se ubica a 2.436 m s.n.m., 100 km al sureste de Calama. El río Grande tiene su origen en la intersección de los ríos Jauna y Putana en los Andes. El río Jauna posee una corriente característica de $20\ \text{L s}^{-1}$, mientras que el río Putaga tiene un caudal muy diferente, de aproximadamente $380\ \text{L s}^{-1}$. El río Salado varía longitudinalmente su caudal de acuerdo a la superficie y flujo subterráneo, presentando un máximo típico de aproximadamente $10\ \text{L s}^{-1}$. En su intersección con el río Grande, su flujo nunca es mayor a $30\ \text{L s}^{-1}$.

Con respecto al arsénico, a excepción de dos localidades de la cuenca del Salar de Atacama, Jerez y Honar, con concentraciones en el rango de 10 a $50\ \mu\text{g L}^{-1}$, el contenido es mucho mayor que el encontrado en ríos y lagos de América Latina, con concentraciones muy superiores a las recomendadas por normativas nacionales e internacionales. Por ello, las aguas no debieran ser usadas para consumo humano (Tabla 7.13). Las aguas de los ríos sobrepasan la normativa nacional en 50 a 300 veces, siendo en algunos sectores como Aguas Blancas, 250 veces superiores. Además, no se han encontrado fluctuaciones estacionales en la concentración encontrándose, bajo condiciones normales, niveles en el rango de 50 a $3.000\ \mu\text{g L}^{-1}$. Sin embargo, las altas concentraciones no son valores anómalos en las aguas y suelos de esta región volcánica de los Andes (Tabla 7.15).

En Antofagasta, se ha encontrado en la actualidad una concentración de $40\ \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico en el agua potable, confirmándose además una relación directa dosis/respuesta entre la exposición promedio al arsénico y el cáncer de pulmón [82]. Por otro lado, el Síndrome de Raynaud, descrito como una afección a los extremos del cuerpo, principalmente dedos de manos y pies, es común en personas que han estado expuestas en forma crónica al arsénico por consumo de agua con alto contenido de este elemento.

Tabla 7.13. Concentración de arsénico total en las aguas de los ríos del Salar de Atacama, en la región de Antofagasta, Chile [81].

| Sitio de muestreo | As ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Sitio de muestreo | As ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Canal del río Socaire | 150-250 | Río Putana | 50-200 |
| Camar | 200-350 | Peine | 50-100 |
| Río Talabre | 30-50 | Puripica | 200-400 |
| Canal de Aguas Blancas | 2.000-3.000 | Tocolpuri | 50-100 |
| Río en Quebrada Honar (Jerez) | 10-50 | Río Grande | 100-200 |
| Río Salado (YBuenas, vertiente) | ^a | Río Jauna | 50-100 |
| Río Salado (YBuenas) | ^a | Límite nacional agua potable | 10 |
| Pozo 3 | 300-700 | (NCh409) | |
| Río San Pedro de Atacama | 50-200 | Límite nacional agua de riego | 100 |
| Canal del río Vilama | 300-800 | (NCh 1333) | |
| Río Puritama | 300-600 | | |

^a Contenido de As bajo el límite de cuantificación.

Tabla 7.14. Parámetros físico-químicos de algunas aguas superficiales del Salar de Atacama [81].

| Río | pH | T (°C) | Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | Oxígeno disuelto (mg L^{-1}) | Grupo de clasificación (NCh.1333) ^a |
|--------------------------|-----|-----------|--|---|--|
| Canal Socaire | 8,7 | 13,2 | 1.130 | 5,9 | b |
| Camar | 7,9 | 22,7 | 2.500 | 6,2 | c |
| Río Talabre | 8,3 | 16,2 | 1.170 | 1,4 | b |
| Canal Aguas Blancas | 8,3 | 11,2 | 1.922 | 6,5 | c |
| Quebrada de Honar | 7,2 | 15,6 | 400 | 5,8 | a |
| Río San Pedro de Atacama | 8,3 | 17,0 | 2.600 | 8,2 | c |
| Río Vilama | 8,1 | 16,0 | 2.800 | 7,0 | c |
| Río Putana | 8,0 | 8,4 | 1.210 | 6,9 | b |

^a Recomendación Nacional (NCh. 1333), clasifica al agua como útil o no para fines agrícolas de acuerdo a sus condiciones de salinidad ($\mu\text{S cm}^{-1}$): (a) sin efectos perjudiciales, C ($\mu\text{S cm}^{-1}$) 750; (b) dañino para cultivos sensibles, 750-1.500; (c) efectos negativos para muchos cultivos, 1.500-3.000; y útil sólo para especies tolerantes en suelos permeables, con un manejo cuidadoso del mismo, 3.000-7.500.

Tabla 7.15. Concentración de arsénico en suelos de diferentes regiones del norte de Chile [83].

| Localidad geográfica en Chile | Sitio | As (mg kg^{-1}) |
|-------------------------------|----------------------|----------------------------|
| Región I (Tarapacá) | Quebrada de Tarapacá | 34 ± 2 |
| | Quebrada de Parca | 9 ± 1 |
| | Mamiña | 20 ± 3 |
| | Pica | 21 ± 1 |
| | Huasco | 34,1 ± 0,4 |
| | Coposa | 49 ± 1 |
| Región II (Antofagasta) | Chiu-Chiu | 43 ± 1 |
| | Calama | 106 ± 5 |
| | Quillagua | 202 ± 8 |
| | Antofagasta Norte | 19 ± 1 |
| | Antofagasta Sur | 14,3 ± 0,3 |

7.3.5 Región de Coquimbo, Valle del Elqui

El valle del Elqui, también ubicado en el norte de Chile, posee una extensión de 9.800 km². El río tiene su origen en las alturas de los Andes (3.500-4.000 m) y drena importantes zonas de alteración hidrotermal y depósitos epitermales, incluyendo vetas de cobre y oro enriquecidas con arsénico de la conocida localidad de El Indio. Una serie de estudios recientes ha determinado que existe un alto enriquecimiento de arsénico en sus sedimentos [84]. Con el fin de estudiar la extensión, origen y edad de la contaminación, se desarrolló una evaluación geoquímica de los sedimentos del río y de los antiguos sedimentos lacustres cercanos al Holoceno. Los resultados mostraron un alto contenido de arsénico en ambos sedimentos, río (55-485 mg kg⁻¹ As) y lacustre (119-2.344 mg kg⁻¹ As). El estudio de los sedimentos mediante ESEM-EDX, ha establecido que el arsénico se encuentra asociado con la fase mineral de óxido de hierro. Dado que el arsénico se encuentra enriquecido tanto en los sedimentos del río como en los sedimentos del período Holoceno cercano (Tabla 7.16), se sugiere que la contaminación de esta zona no deriva sólo de la actividad industrial (operaciones mineras), sino también de grandes procesos geológicos, relacionados con erosiones antiguas de minerales epitermales ricos en arsénico y zonas de alteración. La erosión en estos terrenos es particularmente importante en los años en que se produce el denominado fenómeno de El Niño, que origina un incremento en la actividad de los vientos del oeste, seguido de lluvias intensas. Estos fenómenos tienen consecuencias desastrosas en el valle del Elqui, que incluyen la remoción masiva de sedimentos en la forma de grandes flujos de material.

Tabla 7.16. Contenido de arsénico total en los sedimentos del valle del Elqui (ESS) y en los sedimentos lacustres del Holoceno (HLS) [84].

| Muestra | As (mg kg ⁻¹) | Muestra | As (mg kg ⁻¹) |
|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|
| ESS-1(a) | 327 | HLS-1(25) | 647 |
| ESS-1(b) | 485 | HLS-4 | 354 |
| ESS-1(d) | 150 | HLS-5 | 909 |
| ESS-2(a) | 231 | HLS-7 | 1.122 |
| ESS-2(b) | 122 | HLS-9 | 455 |
| ESS-2(c) | 347 | HLS-10 | 119 |
| ESS-3(a) | 138 | HLS-11 | 2.344 |
| ESS-3(b) | 168 | HLS-12 | 487 |
| ESS-3(c) | 447 | HLS-13 | 557 |
| ESS-4(a) | 108 | HLS-14 | 577 |
| ESS-5 | 146 | HLS-15 | 302 |
| ESS-6 | 39 | HLS-16 | 597 |
| ESS-7(II) | 55 | HLS-16(a) | 629 |
| ESS-8(II) | 59 | HLS-17 | 1.393 |
| Media | 202 | Media | 749 |
| S.D. | 145 | S.D. | 544 |

7.3.6 Importancia del rol del agua en el norte de Chile

El contenido de arsénico total en muchas fuentes de recursos hídricos disponibles en el norte de Chile, como aguas de ríos, vertientes o salares, es muy elevado, desde 6 a 300 veces los límites recomendados por organismos nacionales e internacionales. Su consumo sin un tratamiento previo representa un real riesgo para la salud de las poblaciones asentadas en estas áridas regiones de América del Sur, ubicadas en medio

del Desierto más árido del mundo, en donde las precipitaciones anuales son cercanas a cero y la disponibilidad de este recurso es limitado y escaso.

7.4 BOLIVIA

El arsénico en Bolivia se encuentra presente en forma mayoritaria en la Región Andina. Esta región de los Andes Centrales, con una longitud aproximada de 2.000 km y un ancho de 250 km, se conoce como el cinturón de As-Ag-Pb-Zn-Cu-Au y otros, y cabalga sobre el Altiplano hacia el este y las alturas de la Cordillera Occidental hacia el oeste [85].

La ocurrencia de arsénico en Bolivia tiene lugar en la subprovincia cuprífera del Altiplano, mineralizada en el transcurso y después de la fase geodinámica mayor del Oligoceno Superior - Mioceno Inferior. Los más de 80 depósitos estratiformes, sedimentarios o diagenéticos de minerales con contenido de arsénico están confinados dentro de horizontes reductores, que se fueron acumulando en la cuenca en la que el Altiplano estaba todavía en el Paleógeno [86].

La segunda fase de mineralización fue la del Mioceno Medio a Superior, caracterizada como un movimiento magmático cuyo alcance se extendió a la mayor parte de los Andes Centrales [86], y que resultó ser también una época de actividad metalogénica generalizada e intensa, de hecho la más productiva en menas polimetálicas; los depósitos minerales que se formaron a través de la faja polimetálica mesoandina a lo largo de este prolongado período metalogénico Mioceno Medio a Superior, y hasta el Plioceno Inferior, tienen en común un origen volcánico a subvolcánico responsable de sus caracteres yacimentológicos esenciales [87].

En el Altiplano Central, la mineralogía de las menas sulfuradas primarias está dominada por la presencia de abundante pirita aurífera, diseminada y vetiforme, asociada en las vetillas con pequeñas cantidades de antimonita, tetraedrita, esfalerita y otra sulfosales de metales base como galena argentífera, marcasita y realgar tardíos en el núcleo de algunos yacimientos y, además, con presencia notable de arsenopirita, calcopirita y casiterita.

El área de distrito de salinas de Garci Mendoza presenta varios tipos de metasomatismo hidrotermal, localmente intenso, que se distribuyen en torno a núcleos silicificados, que pueden tomar la forma de espesas costras silíceas y ferruginosas más o menos brechadas [87].

El arsénico proviene de dos fuentes, una de origen natural y otra relacionada con la actividad antrópica. Las fuentes de contaminación natural se hallan localizadas principalmente en el sector occidental de la franja andina, donde se encuentra la Cordillera Occidental [86; 88], la cual es resultado de una intensa actividad magmática desde el Mioceno, que se manifestó con el emplazamiento de extensos depósitos piroclásticos que modelaron el paisaje, desarrollando planicies y elevaciones cónicas. La actividad postmagmática, en especial sulfatárica, fumarólica y geotermal, ha conducido al desarrollo de áreas especialmente contaminadas con arsénico.

Por otra parte, la fuente de contaminación antropogénica, referida principalmente a la actividad minera y metalúrgica, se ha desarrollado en la región oriental del Altiplano, en las estribaciones de la Cordillera Oriental, donde se halla la extensa provincia metalogénica polimetálica. Las fuentes de contaminación de estas mineras provienen de desechos sólidos (desmontes y colas), los cuales son transportados aprovechando el sistema de drenaje y mediante aire a través de las partículas en suspensión [89].

No solamente en la región Altiplánica, sino en varias regiones del país, se han depositado a lo largo del tiempo grandes volúmenes de residuos que contienen sulfuros, principalmente pirita y arsenopirita. Dado que no se han tomado medidas ambientales para la disposición, al quedar en contacto estos residuos con las aguas superficiales o de lluvia y con el oxígeno de la atmósfera, han ido generando drenaje ácido de roca, originando una disminución del pH de sus escorrentías y, por lo tanto, una importante contaminación de los cuerpos acuosos.

7.4.1 Valores de concentraciones de arsénico encontrados en algunos estudios

Los sitios de agua subterránea contaminados, tanto por fuentes naturales como por fuentes antrópicas, son la principal vía de transporte de arsénico hacia los receptores del sistema acuífero del cuaternario del Altiplano. Por esta causa, se encontraron pozos con concentraciones de As de hasta $0,10 \text{ mg L}^{-1}$; el agua de estos pozos es consumida por los habitantes de la región altiplánica y usada, además, para riego.

Existen también vertientes geotermales derivadas de las rutas de falla en la roca madre, pero difícilmente pueden considerarse como típicas de la calidad normal del agua de la roca madre. Esas vertientes representan rutas de rápida ascensión de los sistemas de agua subterránea salina termal circundante a profundidad [90].

Estudios realizados en la región andina central muestran aguas superficiales en la región Norte y Noreste del Lago Poopó influenciadas por las actividades mineras, con valores de pH extremos, tanto ácidos como alcalinos; tienen, además, influencia de las aguas termales. Estas aguas superficiales muestran valores de As de hasta $4,8 \text{ mg L}^{-1}$.

Los ríos del sur y el oeste no tienen fuerte influencia minera y, consecuentemente, las concentraciones de As en las aguas superficiales son de alrededor de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$.

Las concentraciones de metales pesados dentro del Lago Poopó son muy elevadas, y los valores de As alcanzan los $0,22 \text{ mg L}^{-1}$.

La región Altiplánica tiene una fuerte diferencia estacional, dado que existe una época de estiaje (época de invierno) y una época húmeda (verano). Lógicamente, estas variaciones en el incremento o disminución de caudales influyen en los valores de concentración de arsénico, principalmente en las aguas superficiales y sedimentos.

En algunos sitios del Norte y Noreste del lago Poopó, las concentraciones de As se incrementan en la época de lluvias. Por su parte, las aguas superficiales del sur y sudeste de la cuenca, sin influencia minera, tienen generalmente elevadas concentraciones debido a la lixiviación de rocas con contenido de arsénico provenientes de los depósitos de minerales polimetálicos.

En las muestras de sedimentos, se encontraron valores de arsénico de hasta 2.400 mg kg^{-1} en regiones con influencia minera y, además, con presencia de aguas termales; estos lugares se encuentran cerca de centros poblacionales donde existe también ganado y un pequeño porcentaje de plantaciones.

Algunos estudios realizados en muestras de plantas acuáticas arrojan valores de As de hasta 1.485 mg kg^{-1} , en la misma región donde se encontraron los mayores valores en sedimentos.

7.5 PERÚ

En el Perú, en 2000, se estimó que por lo menos unas 250.000 personas bebían agua con niveles de arsénico por sobre el valor de la norma nacional ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$) [91; 92].

A la fecha se puede considerar que el número de personas expuestas es mucho mayor que el mencionado, el cual fácilmente podría alcanzar y sobrepasar las 300.000 personas.

En general, en el Perú, la población más afectada es la que se encuentra dispersa en el área rural, que consume agua sin ningún tratamiento y desconoce el riesgo al que está expuesta. Hay que considerar además que, de esta población, los niños son más sensibles y son más afectados que los adultos a la toxicidad por arsénico, además de ser víctimas de la pobreza (por problemas de desnutrición y precario saneamiento en las zonas rurales y pobres).

La presencia del arsénico en el ambiente y en las fuentes de agua para consumo humano en el Perú se debe a factores naturales de origen geológico y actividades antropogénicas que involucran la explotación minera y refinación de metales por fundición. La presencia de arsénico en aguas superficiales y subterráneas es natural, y está asociada al volcanismo terciario y cuaternario desarrollado en la Cordillera de los Andes.

En la zona sur del Perú, existen áreas semidesérticas cuya población bebe agua de los ríos que se originan en los Andes y que fluyen hacia el Océano Pacífico. La ciudad de Ilo emplea el agua proveniente de la Laguna de Aricota para el uso doméstico e industrial. Esta laguna tiene dos afluentes: el río Callazas y el río Salado, que pasan por el volcán Yucamane que, al parecer, es la fuente de contaminación de esta agua. En algunos de estos ríos, se han detectado trazas de arsénico, por ejemplo en el río Locumba ($0,5 \text{ mg As L}^{-1}$), que atraviesa Puno y Moquegua (Valle de Ilo), donde la población expuesta es de aproximadamente 200.000 habitantes. La ciudad de Ilo emplea agua tratada proveniente de este río sin que represente riesgo para la salud ya que los tenores de As en el agua de la red de distribución son menores que los valores de la norma vigente en el Perú ($50 \mu\text{g L}^{-1}$).

A diferencia de lo mencionado en la ciudad de Ilo, en el Valle del río Locumba, se evaluó el agua que consumen en las cercanías del río, y los resultados mostraron niveles de arsénico superiores a la norma. En la actualidad, el valle del río Locumba se abastece de agua para beber de un sistema de distribución de agua por camiones cisternas. En 2002 se hizo una evaluación de niveles de arsénico en el Valle del río Locumba que arrojó valores entre $0,4$ y $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. Sin embargo, a pesar de que los habitantes de esta zona han consumido durante mucho tiempo esa agua, no hay evidencias de hidroarsenicismo [92; 93].

En la localidad de Tacna, se han realizado estudios de campo en las cuencas del río Sama y Quebrada de la Yarada, entre diciembre de 2004 y septiembre de 2006 [94]. En Amopaya, Sama e Inclán, se observaron niveles de arsénico entre $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ y $0,23 \text{ mg L}^{-1}$, con una relación 9 a 1 entre el arsénico pentavalente y el trivalente.

En 1994, se realizó un estudio del contenido de arsénico de las aguas de consumo de la vertiente del río Rímac y se analizaron 53 muestras de agua potable, de río, pozo y manantiales; se encontró que 84,9% sobrepasaban el límite recomendado por la OMS [95]. Sin embargo, no se han registrado casos de envenenamiento con arsénico. En 1999, se efectuó otro estudio en las aguas de consumo de la provincia de Huaytará, Huancavélica. De las 31 muestras analizadas, se obtuvo un promedio de $0,0246 \text{ mg L}^{-1}$ de arsénico; la concentración más alta se registró en Pachac, probablemente debido a un establo donde se almacena abono y plaguicidas arsenicales [96].

También existe exposición elevada a arsénico inorgánico en la fundición de minerales de La Oroya, que influye en las aguas del río Yauli, donde se han encontrado niveles de arsénico de hasta $0,46 \text{ mg L}^{-1}$ [97].

En la localidad de Puno, se reportaron niveles de arsénico en pozos recientemente instalados; el 44% de los mismos sobrepasa el valor guía de la OMS ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) y el 10% sobrepasa el valor de la norma nacional, llegando en un caso hasta $0,18 \text{ mg L}^{-1}$. Sin embargo, luego de dos años de haberse instalado los pozos, se pudo apreciar la disminución significativa de las diarreas infantiles por disponerse de agua de mejor calidad microbiológica [98].

En Lima y Callao, durante el año 2000, se realizó un monitoreo de la calidad del aire cerca de los depósitos de concentrados de minerales (Pb, Cu, Zn) del Callao, que consistió en la medición de material particulado, plomo y arsénico en PM_{10} (partículas de diámetro menor a 10 micrones) en ocho puntos. Los valores obtenidos para el arsénico estaban dentro del máximo nivel permisible dado por el Ministerio de Energía y Minas (6 mg/m^3) [99].

7.6 URUGUAY

En algunos países latinoamericanos, como Argentina, Chile y Perú, la problemática del contenido de arsénico (As) en las aguas de bebida adquiere dimensiones titánicas. Las altas concentraciones de arsénico provienen mayormente de fuentes geológicas, principalmente relacionadas a rocas volcánicas, de sus productos intempéricos y de yacimientos ricos en sulfuros metálicos [100].

En Uruguay, la falta de datos y estudios sistemáticos sobre el tema deja a la población expuesta a un riesgo potencial. Por esta razón, en 2005, surge la inquietud de evaluar el riesgo ambiental por presencia de arsénico en las aguas subterráneas [101], en el marco de la investigación en geología médica en el país [102]. El énfasis está puesto en el arsénico de origen geológico, pero debido a las características económicas del país, que basa sus ingresos en la ganadería y agricultura, se hace muy relevante la determinación del arsénico proveniente de fuentes antrópicas, como pesticidas y herbicidas. A pesar de que el uso de los pesticidas y herbicidas arsenicales ha decaído significativamente en las últimas décadas, el arsénico es aún ampliamente utilizado como conservante para madera, y estas fuentes pueden constituir un riesgo localizado para el ambiente y las personas.

Al igual que en otros países de la región, el desarrollo económico y social de una comunidad agrícola-ganadera depende de la disponibilidad de agua en cantidad y calidad capaces de satisfacer sus necesidades. El deterioro cualitativo y cuantitativo de las fuentes superficiales, las cuales presentan insuficiencia para atender la demanda, además de los períodos de seca, hacen que se busquen alternativas para el abastecimiento en las fuentes de agua subterránea. En 1997, fue concebido en Uruguay el “Programa de Manejo de Recursos Naturales y Desarrollo del Riego” [103], financiado por el Banco Mundial, para resolver en forma inmediata los problemas de abastecimiento de agua en diferentes regiones del país. En este marco, entre 1998 y 2002, se realizaron en el país más de 10 mil perforaciones (de entre 30 y 80 m de profundidad), destinadas al abastecimiento de establecimientos agropecuarios e industriales, sin mediar un estudio de impacto/riesgo ambiental previo.

Por otra parte, existen varios estudios realizados con equipos de investigación nacionales e internacionales en el sistema acuífero Guaraní (sg-guarani.org) y en el acuífero Raigón [104]; sin embargo, ninguno de ellos aborda la geoquímica de los metales tóxicos. Para el caso particular del acuífero Raigón, se realizaron cerca de 3.500 perforaciones destinadas a riego y abastecimiento de locales ganaderos. El

aumento del campo de pozos llevó a una sobreexplotación del acuífero, provocando descensos de los niveles freáticos y dejando expuestas las rocas a condiciones oxidantes; esto favorece la movilización de los metales por lixiviación, de modo que así alcanzan las aguas subterráneas. En base a la geología, y apoyados en bibliografía para identificar lugares potenciales [30], se realizó una primera selección de áreas potenciales al riesgo de exposición al arsénico, a los efectos de realizar un relevamiento de campo preliminar (*screening*). Las áreas potenciales se dividen en dos: aquéllas que presentan rocas ricas en sulfuros, y que se encuentran principalmente vinculadas a las actividades mineras, y las zonas que presentan rocas sedimentarias producto de la erosión de rocas ígneas y metamórficas. Estas litologías sedimentarias, en algunas situaciones, se encuentran intercaladas con episodios piroclásticos, producto principalmente del depósito de cenizas producidas por erupciones en la cordillera Andina.

Asimismo, la minería de los minerales metálicos (oro, plata, cromo, etc.), que ha sido tradicionalmente una actividad secundaria, ha venido cobrando interés desde 1995, luego de la llegada al país de compañías mineras canadienses y norteamericanas en busca de oro, principalmente. Estas compañías se han instalado en las tres unidades geotectónicas en las que puede dividirse el basamento del país, las que se encuentran separadas por megatranscurrencias proterozoicas que favorecen la circulación de fluidos hidrotermales. Los tres terrenos se denominan, de oeste a este: Piedra Alta; Nico Perez y Cuchilla Dionisio, respectivamente. Se encuentran separados por las megatranscurrencias General Sarandi del Yi- Piriápolis (rumbo general N10W) y Sierra Ballena (rumbo general N10E), las que atraviesan casi todo el territorio nacional.

La arsenopirita es el sulfuro de hierro asociado más común en los yacimientos polimetálicos uruguayos. En la minería, las principales fuentes de contaminación por arsénico y otros metales son los botaderos de desmontes, depósitos de relaves, lagunas en los tajos (*open pits*) y minas subterráneas [105] que, debido a los procesos de génesis de drenaje ácido provoca la oxidación de los sulfuros metálicos, como la familia de la pirita, liberando los metales pesados de sus estructuras cristalinas. En Uruguay, en la zona minera del sur, asociada al cinturón de rocas verdes (*greenstone belt*) de los departamentos de San José y Colonia, hay al menos cuatro tajos abandonados y otros tantos botaderos de sulfuros masivos que constituyen un peligro potencial para la génesis de drenaje ácido, con la consecuente movilización de metales y metaloides tóxicos, dentro de los que se encuentra el arsénico. En las zonas del este y nordeste, en los departamentos de Treinta y Tres y Rivera, se encuentran tres minas, en plena explotación. La mineralización se encuentra ligada a *stock-works* de cuarzo, en zonas de cizalla en las que el oro esta asociado a la estructura cristalina de las piritas. Aún no se han relevado las zonas con actividades mineras.

En rocas sedimentarias, la cuenca sedimentaria del Río Uruguay, situada al noroeste del país, o Cuenca del Litoral, forma parte de la región sudoeste de la cuenca sedimentaria del Paraná que es compartida con Argentina, Brasil y Paraguay [106]. La génesis de la cuenca aún esta en controversia, pero la tendencia a considerar la hipótesis de un origen tipo *rift* es cada vez mayor [107]. Los sedimentos que rellenan la cuenca son secuencias neomesozoicas a eocenoicas, que alcanzan espesores de 400 m. Estos sedimentos conforman el Grupo Paysandú, que está integrado por las formaciones Guichón, Mercedes y Asencio respectivamente [107]. En general, se trata de litologías predominantemente arenosas, areniscas finas, bastante arcillosas, de colores rojizos a areno-conglomerádicas cuarzosas, con clastos de ópalo y calcedonia. La Formación Asencio, tope de la secuencia, se destaca por las corazas ferrificadas que

desarrollan cavernas de tamaños variables [107]. Las determinaciones preliminares de arsénico para la zona en 15 muestras de agua subterránea de las litologías situadas al sur del Río Negro, revelaron un promedio de $21 \mu\text{g L}^{-1}$, con algunos datos superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Aún no hay estudios del origen del arsénico contenido en las aguas en estas zonas.

El acuífero Raigón forma parte de algunas de las litologías sedimentarias cenozoicas de la Cuenca Santa Lucía. Esta cuenca es un *pull-apart* cretácico [108], formado casi en su totalidad por la Formación Raigón [109]. Está integrada por depósitos continentales, con predominio de un sistema fluvio-deltaico, con preeminencia de facies arenosas, conglomerádicas y pelíticas. Expone sus potencias máximas en áreas costeras, del orden de 40 a 45 metros. En algunas localidades, se encuentran niveles decimétricos de depósitos piroclásticos (cenizas) intercalados en esta unidad. La Formación Raigón está cubierta en gran parte por los depósitos de la Formación Libertad [109], que está principalmente formada por sedimentos arcillosos, limos-arcillosos y loess, con concreciones de carbonatos de calcio y pequeños cristales de yeso. En esta unidad también se encuentran, en algunas localidades, niveles decimétricos de depósitos piroclásticos (cenizas). Las determinaciones preliminares de arsénico en 22 muestras de agua subterránea del acuífero Raigón revelaron un promedio de $18 \mu\text{g L}^{-1}$, con algunos datos puntuales superiores a $30 \mu\text{g L}^{-1}$ [110]. El origen del mismo está siendo estudiado. La evidencia lleva a sospechar no sólo de la interacción agua-roca, sino también del uso de herbicidas y pesticidas arsenicales, así como del uso de un preservativo de la madera, comercialmente conocido como CCA (Cromo-Cobre-Arsénico).

Desde la óptica social, la población se encuentra alejada de esta problemática, pues tradicionalmente las aguas uruguayas han sido consideradas de buena calidad. Sin embargo, recientemente el tema de la exposición al arsénico ha tenido repercusión en los medios de comunicación, relacionado con factores antropogénicos [110; 111]. Según las fuentes periodísticas, desde 1973, se ha reportado la muerte de 11 operarios de una planta de productos químicos de la Empresa Nacional de Electricidad (UTE) y se han detectado a 8 funcionarios con tumores e hiperqueratosis cutánea debido a la utilización de CCA para tratar la madera de los postes que sostienen los cableados en áreas urbanas, suburbanas y rurales.

7.7 BRASIL

En una de las provincias mineras más grandes de Brasil, denominada y mundialmente conocida como región del “Cuadrilátero de Hierro” (CH) del Estado de Minas Gerais, se realiza la exploración de una gran cantidad de bienes minerales, destacándose principalmente los minerales de hierro y oro [112]. El Cuadrilátero del Hierro (Figura 7.8) está constituido por rocas sedimentarias del período precámbrico, que componen las 4 unidades litoestratigráficas: el basamento cristalino (complejos metamórficos granito-gnéisicos), el Supergrupo Río das Velhas, que representa una capa de *greenstone belt* del período arcaico, el Supergrupo Minas, que está formado por una secuencia de rocas metasedimentarias y metavolcánicas, y el Grupo Itacolomi, que está constituido por cuarcitos y metaconglomerados en la base, filitos en la porción media y cuarcito en la parte superior [113]. La distribución geográfica del As en las rocas del Cuadrilátero del Hierro está estrechamente asociada con las rocas auríferas sulfatadas, ya que la mayoría de los depósitos auríferos está hospedada en las rocas del Supergrupo Río das Velhas.

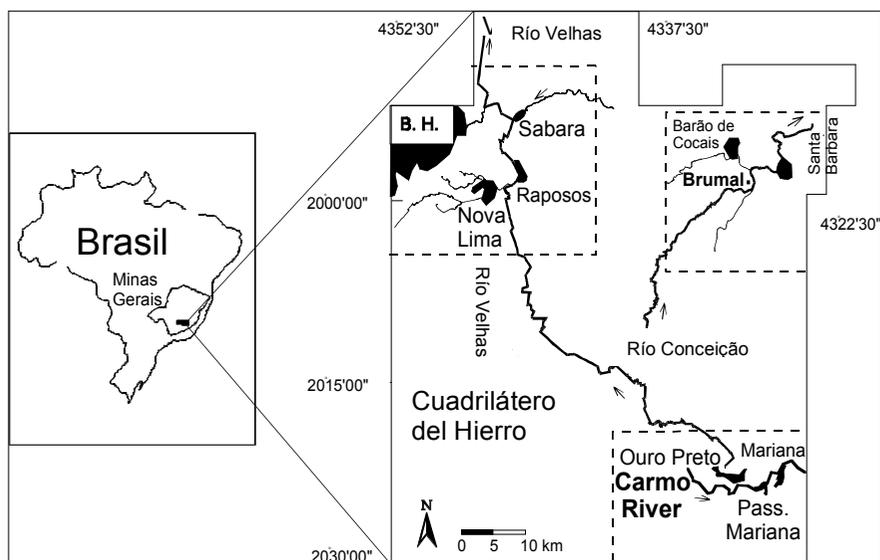


Figura 7.8. Mapa del Cuadrilátero del Hierro; Fuente: [114],

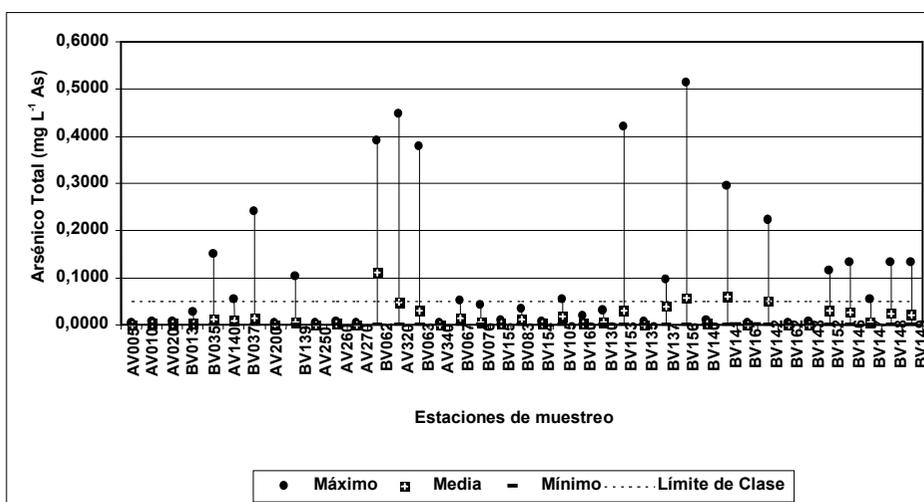
Estudios realizados sobre As en suelos indican la ocurrencia de As principalmente como arsenopirita y como impureza en la pirita. La proporción As/Au en los depósitos auríferos varía de 300 a 3.000 [114]. La producción anual total de Au en la región supera las 1.300 Tm (toneladas métricas). Los valores mínimos para los suelos están por debajo de los 20 mg kg^{-1} , y ciertamente representan el valor de referencia (*fondo*) local. En localidades remotas, a más de 1 km de las minas de oro, se observan valores de 60 mg kg^{-1} . Estos valores representan anomalías naturales, ya que cerca de las grandes minas de oro se encuentran valores entre 150 y 390 mg kg^{-1} , mientras que cerca de depósitos antiguos de desechos de la minería del oro, o en ellos, se encuentran frecuentemente valores por encima de 1.000 mg kg^{-1} [114].

Es importante destacar que de 1900 a 1940, cerca de 3 millones de toneladas de desechos generados por la minería del oro fueron depositados en valles a lo largo del arroyo Cardoso en el distrito de Nova Lima, desechos que, después del agotamiento de los depósitos, pasarán a ser descartados directamente en los drenajes locales, con una liberación estimada de 390.000 Tm de As [115]. Como consecuencia, se espera que haya concentraciones elevadas de As en las diferentes divisiones ambientales.

Los análisis fisicoquímicos efectuados en las aguas de la región, en particular en el arroyo Cardoso, indican la presencia de concentraciones de arsénico de entre $0,26$ y $1,71 \text{ mg L}^{-1}$. Otras determinaciones en otras regiones del Cuadrilátero del Hierro indican una presencia de arsénico en concentraciones de $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas superficiales (el tenor máximo, según la Ordenanza 1469 del Ministerio de Salud, es de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), de 20 a 4.000 mg kg^{-1} en sedimentos, y de hasta 800 mg kg^{-1} en suelos [116]. Se constató, mediante el análisis de los sedimentos y las aguas superficiales del CH, que los tenores más elevados de As también se encuentran en la proximidad de las mineralizaciones auríferas, en donde las concentraciones de As pueden alcanzar hasta 4.500 mg kg^{-1} en los sedimentos y $350 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ en el agua [117]. En los sedimentos del CH, el arsénico está asociado a óxidos de hierro y sulfatos, y la presencia de As tanto en los sedimentos como en el agua se debe a la oxidación natural de las rocas y principalmente a las actividades antropogénicas a lo largo de 300 años de minería.

Al analizar muestras de agua recolectadas en algunas minas auríferas subterráneas y afloramientos de las regiones de Ouro Preto y Mariana, también se encontraron concentraciones de As total que varían de 2 a 2.980 $\mu\text{g L}^{-1}$ y As^{3+} desde 1 hasta 86 $\mu\text{g L}^{-1}$ [117].

En las aguas superficiales, el estudio realizado por el Instituto Minero de Administración de Aguas, el IGAM, analizó la ocurrencia de arsénico a lo largo de todo el Río das Velhas. La Figura 7.9 muestra que el valor medio más elevado se encontró en el arroyo Cardoso (BV062), en un área cercana a la desembocadura del Río das Velhas, coincidentemente con el más grande de los seis depósitos antiguos de desechos, que contienen en promedio 14.500 mg kg^{-1} de arsénico (el doble de lo establecido por la legislación para aguas superficiales, que es 0,05 mg L^{-1}).



de agua geotermal a lo largo de una distancia de 12,8 km. Además, las aguas termales residuales de la piscina caliente de El Tambo son descargadas al río Tambo. Por otra parte, en la cuenca baja del río Tambo, el agua es utilizada para cultivos agrícolas y para la producción de truchas.

7.8.1 Arsénico en el río Tambo

En la parte alta del río Tambo, las concentraciones de arsénico varían de 233 a 698 $\mu\text{g L}^{-1}$. El contenido del tóxico en esta zona es alto debido a las descargas de aguas geotermales. En cambio, en la parte baja el río, los contenidos de arsénico oscilan entre 62 y 154 $\mu\text{g L}^{-1}$. Generalmente, las concentraciones de arsénico en estos dos tramos no decrecen a medida que el río avanza debido al influjo de pequeños caudales de aguas geotermales. La concentración de arsénico en la desembocadura del río es de 149 $\mu\text{g L}^{-1}$ porque dos descargas de aguas termales provenientes del balneario Jamanco, concentraciones de As de 1.544 y 520 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, mantienen alto el contenido de arsénico. Los niveles de arsénico medidos en muestras de agua del río Tambo son superiores a los valores típicos encontrados en aguas de ríos que cruzan campos geotermales. Las características únicas del sistema hidrotermal del volcán Antisana y la composición de los suelos en la cuenca el río pueden influenciar en la concentración de arsénico en el río Tambo y en los ríos de los alrededores de la laguna de Papallacta.

El arsénico está también presente en los sedimentos del río Tambo; en la parte baja del río, los contenidos fluctúan entre 20 y 128 mg kg^{-1} . La distribución del arsénico en estos sedimentos puede ser atribuida a su origen volcánico. Resultados del análisis mineralógico revelan que los sedimentos contienen principalmente andesita ($\text{Na}_{0.70}\text{Ca}_{0.35}\text{Al}_{1.50}\text{Si}_{2.5}\text{O}_8$), sanidina (KSi_3AlO_8), enstatita ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) y cuarzo (SiO_2); por lo tanto, el arsénico no es selectivamente atraído a los minerales de silicio. Sin embargo, los datos de extracción del elemento desde los sedimentos, indican que está fuertemente asociado con la abundante materia orgánica que tiene el río en sus riveras y fondo.

7.8.2 Arsénico en las fuentes de agua geotermal de la zona de Papallacta

Los niveles de arsénico encontrados en las aguas geotermales están en el rango de 1.090 a 7.852 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estos altos contenidos de arsénico pueden ser el resultado de la disolución y desorción reductiva de los oxihidróxidos de Fe y Mn, que pueden ocurrir en las profundidades del acuífero del depósito hidrotermal del volcán Antisana. Las cenizas volcánicas depositas en los suelos de los Andes Ecuatorianos pueden también contribuir a la generación de aguas geotermales ricas en arsénico. Análisis de las fracciones minerales en sedimentos de los afloramientos geotermales indican que los principales componentes son andesita, enstatita y cuarzo.

La especies arsenicales de dos fuentes geotermales indican la predominancia de As(III), constituyendo el 74,4 y 61,2% de la concentración de arsénico total en dichas fuentes (3.152 y 6.120 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). Las condiciones redox en estas fuentes son altamente reductoras (-112,2 y -108 mV), y son consistentes con la predominancia de As(III). Adicionalmente, se encontraron abundantes cantidades de precipitados de hierro en estos afloramientos, de lo que se desprende que las aguas geotermales son ricas en Fe. La oxidación del hierro y la precipitación de los hidróxidos de hierro

ocurren a medida que las aguas se ponen en contacto con la atmósfera. Por consiguiente, la disolución reductiva del hierro podría ser el mecanismo de liberación del arsénico durante el ascenso de las aguas geotermales. Por el contrario, As(V) predomina en otras dos fuentes de agua geotermal, cuyas concentraciones de arsénico total son 3.555 y 7.852 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. La predominancia de As(V) está de acuerdo con los altos valores de potencial redox medidos en estas dos fuentes (+9,2 y +7,3 mV). Adicionalmente, las temperaturas de estas fuentes son 15,6 y 13,8 °C; este hecho puede ser debido a la mezcla de las aguas geotermales con aguas subterráneas poco profundas o con las aguas de recarga conteniendo oxígeno disuelto. En general, las aguas geotermales que llegan al río Tambo contienen cantidades significativas de As(V); esta circunstancia puede sugerir que el tiempo de residencia del agua geotermal dentro del sistema hidrotermal es pequeño y que, por consiguiente, los cambios redox son incompletos. Sin embargo, el arsénico puede también ser oxigenado rápidamente debido a la influencia de los fuertes vientos característicos de la región.

7.8.3 Arsénico en la laguna de Papallacta

Siete vertientes con flujos de agua en el rango de 0,3 a 4,5 L s^{-1} y el río Tambo llegan a la laguna de Papallacta. La concentración de arsénico más alta proviene del río Tambo (149 $\mu\text{g L}^{-1}$) mientras que las otras corrientes presentan concentraciones entre 2 y 13 $\mu\text{g L}^{-1}$. La distribución superficial de arsénico en la laguna varía entre 220 y 359 $\mu\text{g L}^{-1}$ para muestras tomadas el 22 de abril del 2006 y medidas en los cinco días subsiguientes; sin embargo, los resultados del 20 de julio del mismo año son menores y oscilan entre 86 y 177 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esta variabilidad en la concentración de arsénico es principalmente debido al efecto de dilución que ocurre en la laguna. En verano, el volumen de la laguna es de 8.300.000 m^3 , mientras que en invierno se incrementa a 13.400.000 m^3 .

En profundidad, la distribución de arsénico en la parte central de la laguna es casi homogénea (289-351 $\mu\text{g L}^{-1}$), mientras que en una localización lejos del centro existe una disminución significativa del arsénico en el fondo de la laguna, y alcanza sólo 83 $\mu\text{g L}^{-1}$ en invierno. Es claro que la mezcla de las aguas debido a los fuertes vientos (velocidad de hasta 20 m s^{-1}) influencia notablemente la distribución del arsénico en profundidad. Además, los sedimentos del fondo de la laguna acumulan arsénico, por lo que las muestras de aguas del fondo contienen altas concentraciones del elemento. Por ejemplo, una muestra de agua y sedimentos obtenida del fondo de la laguna a una profundidad de aproximadamente 27 m reveló una concentración de 517 $\mu\text{g As L}^{-1}$.

El arsénico en los sedimentos de los bordes de la laguna de Papallacta presenta un rango de concentración muy amplio. En las muestras tomadas en las riveras este y sureste existe una concentración mayor (540 y 613 mg kg^{-1}), mientras que en los márgenes noroeste y suroeste, los niveles son más bajos (60 y 72 mg kg^{-1}). La reducción en la concentración de As puede deberse a la remoción continua y redistribución de los sedimentos causada por las crecidas del río Tambo y por la lixiviación del metaloide desde las fracciones minerales y orgánicas de los sedimentos.

7.8.4 Arsénico en las aguas geotermales de la zona Centro-Norte de la Región Interandina

Se tienen datos también de los contenidos de As en las fuentes de agua geotermal de la zona Andina Centro-Norte del Ecuador. El área de estudio está localizada entre los

paralelos 1°11' N y 1°30'S, e incluye cinco provincias: El Carchi, Imbabura, Pichincha, Cotopaxi y Tungurahua, cubriendo una superficie de 31.477 km². La Sierra Ecuatoriana está formada por dos cadenas montañosas, la Cordillera Occidental y la Cordillera Real, separadas por un valle angosto, la Depresión Interandina. La Cordillera Occidental está formada principalmente por rocas volcánicas básicas e intermedias, emplazadas en un ambiente submarino (Formación Macuchi), las que están cubiertas por andesitas básicas, feldespatos, andesitas y sedimentos volcánicos bien estratificados del Cretácico al Eoceno. La Cordillera Real consiste en rocas ígneas y sedimentarias del Paleozoico al Cretácico, modificadas profundamente por un evento metamórfico Cretácico [120]. La Depresión Interandina es una extensa estructura limitada por fallas activas muy escarpadas y llenada parcialmente con depósitos volcánicos y depósitos sedimentario-volcánicos, que localmente alcanzan algunos miles de metros de espesor [121]. En esta zona, se encuentran predominantemente tobas, piedra pómez y cenizas, así como brequias volcánicas y lavas andesíticas.

Se monitorearon 20 fuentes de agua geotermal en las provincias de El Carchi, Imbabura, Pichincha, Cotopaxi y Tungurahua. Las concentraciones de arsénico total presentes en las fuentes de agua termal de la provincia del Carchi oscilan entre 2 y 684 µg L⁻¹. En la provincia de Imbabura, la fluctuación es mucho mayor, y va de 4 a 969 µg L⁻¹. Los contenidos de arsénico en las fuentes de la provincia de Pichincha varían entre 11 y 405 µg L⁻¹, mientras que en la provincia de Cotopaxi se tienen menores concentraciones, desde 4 a 45 µg L⁻¹. En la provincia de Tungurahua, en cambio, el arsénico disuelto en el agua es de 6 a 114 µg L⁻¹.

Las aguas del río El Ángel (provincia del Carchi), Quebrada Cachiyacu (provincia de Imbabura), río San Pedro o Quebrada Ilaló (provincia de Pichincha) tienen concentraciones de arsénico que llegan hasta 166 µg L⁻¹. De los cuatro cuerpos de agua, el río San Pedro presenta las más bajas concentraciones (2-23 µg L⁻¹) y las más altas se tienen en la Quebrada Cachiyacu (86-166 µg L⁻¹). En los sedimentos de los cuatro cuerpos existe una amplia variación del contenido de As, llegando hasta 239 mg kg⁻¹.

La concentración de As en los sedimentos del afloramiento termal de Aguas Hediondas (provincia del Carchi) alcanza 287 mg L⁻¹. Aguas abajo, la concentración se incrementa hasta 717 mg kg⁻¹ debido posiblemente a la coprecipitación del As con el sulfato de calcio o a la formación de un compuesto arsenical en condiciones atmosféricas como la escoradita (FeAsO₄·2H₂O). En la fuente geotermal El Baño (provincia del Carchi), la concentración de As en los sedimentos llega a 461 mg kg⁻¹. Esta alta concentración en la fase sólida sugiere que el elemento es adsorbido en las superficies de los óxidos de hierro o partículas de óxidos de hierro hidratadas formadas por la oxidación rápida del Fe²⁺ a Fe³⁺ y la simultánea precipitación del Fe. En las aguas termales de la Merced de Nono (provincia de Pichincha), la concentración de As en los sedimentos es igualmente significativa (330 mg kg⁻¹), pero no tan elevada como la fuente de El Baño. Ambas fuentes contienen altas concentraciones de Fe. Sin embargo, la elevada concentración de CO₂ (605 mg L⁻¹) en las aguas termales de la Merced de Nono genera bicarbonatos, los que propician a su vez la formación de quelatos solubles As-HCO₃⁻, haciendo que la adsorción del As en las partículas de óxidos de hierro sea solamente parcial.

Los resultados de la investigación han permitido crear mapas espaciales, que incluyen concentraciones promedio de As total y As(III) presentes en fuentes de agua termal, en ríos y quebradas que reciben las aguas termales residuales. Los mapas incluyen, además, los asentamientos humanos con riesgo de ingerir agua contaminada con As.

Finalmente, se han medido concentraciones de As en aguas de vertientes que sirven como agua de bebida en las parroquias de Tumbaco, Guayllabamba, Cumbayá, Yaruquí, El Quinche, Pifo y Puenbo (9 y 126 $\mu\text{g L}^{-1}$). La mayor parte de los valores obtenidos en los análisis son superiores al estándar para As del Ecuador (10 $\mu\text{g L}^{-1}$). La empresa municipal que provee agua para bebida humana en estos lugares está probando filtros con hidróxido de hierro granular para remover el arsénico.

7.9 CONCLUSIONES FINALES

Un mapa global del hidroarsenicismo muestra áreas severamente contaminadas en países sudamericanos. El As se encuentra en altas concentraciones en acuíferos del norte y centro de la Argentina y en el norte de Chile ($1,7 \times 10^6 \text{ km}^2$). La diversidad geológica en Puna determina asociaciones As-B y/o F, vinculadas a vulcanismo y procesos geotermales potenciados por extrema aridez y salinidad en cuencas endorreicas. Una moderada a severa toxicidad por As en la Llanura Chaco-Pampeana de la Argentina deteriora la calidad de los acuíferos someros y profundos, dentro de una marcada heterogeneidad controlada por la litología, la geomorfología, el clima-paleoclima, la dinámica sedimentaria y el tiempo de residencia del agua. En Uruguay, se ha detectado As en los acuíferos Chuy, Raigón y Mercedes. En Brasil, la explotación de minerales de Au y Pb-Zn genera contaminación en el Cuadrilátero de Hierro (Minas Gerais) y región amazónica. El acuífero Guaraní del Paraguay está conformado por areniscas del Pérmico, en la base, donde el As se asocia a alto F. En Perú, se ha registrado contaminación con As en las cuencas de los ríos de la vertiente pacífica, y en Colombia afecta a departamentos del sur de Tolima, Caldas y Nariño.

REFERENCIAS

1. Bundschuh J., García, M.E., Birkle, P., Cumbal, L.H., Bhattacharya, P., Matschullat, J.: Occurrence, health effects and remediation of arsenic in groundwaters of Latin America. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat y A.B. Mukherjee (eds): *Natural arsenic in groundwaters of Latin América*. A.A. Balkema Publishers, Leiden, Países Bajos, 2009, págs. 3-15.
2. Nicolli, H.B., O'Connor, T.E., Suriano, J.M., Koukharsky, M.M.L., Gómez Peral, M.A., Bertini, A., Cohen, L.M., Corradi, L.I., Baleani, O.A., Abril, E.G.: Geoquímica del arsénico y de otros oligoelementos en aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la provincia de Córdoba. *Miscelánea 71*, Acad. Nac. Ciencias. Córdoba, Argentina, 1985.
3. Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Gómez Peral, M.A., Ferpozzi, L.H., Baleani, O.M.: Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.* 14:1 (1989), págs.3-16.
4. Nicolli, H.B., Smedley, P.L., Tullio, J.O.: Aguas subterráneas con altos contenidos de flúor, arsénico y otros oligoelementos en el norte de la provincia de La Pampa: estudio preliminar. *Cong. Int. sobre Aguas y Workshop sobre Química Ambiental y Salud*, (Resúmenes), III-40. Buenos Aires, Argentina, 1997.
5. Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W.: Estudio hidrogeológico y de calidad del agua en la cuenca del río Salí, provincia de Tucumán. *Revista Asoc. Arg. Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente No. 15*. Buenos Aires, Argentina, 2000, págs.82-100.
6. Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W., Falcón, C.M., Merino, M.H.: Trace-element quality problems in groundwater from Tucumán, Argentina. En: R. Cidu (ed): *Water-Rock Interaction 2*. Lisse, Balkema, 2001, págs.993-996.
7. Nicolli, H.B., Tineo, A., Falcón, C.M., Merino, M.H.: Movilidad del arsénico y de otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la cuenca de Burreyacu, provincia de Tucumán, República Argentina. En: A. Medina, J. Carrera y L. Vives (eds): *Congreso Las*

- Caras del Agua Subterránea* I. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 2001, págs.27-33.
8. Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W., Falcón, C.M., Merino, M.H., Etchichury, M.C., Alonso, M.S., Tofalo, O.R.: The role of loess in groundwater pollution at Salí River basin, Argentina. En: R.B. Wanty y R.R. Seals II (eds): *Water-Rock Interaction 2*. Leiden, Balkema, 2004, págs.1591-1595.
 9. Nicolli, H.B., Tineo, A., Falcón, C.M., García, J.W.: Distribución del arsénico y otros elementos asociados en aguas subterráneas de la región de Los Pereyra, provincia de Tucumán, Argentina. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada y D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Cong. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.83-92.
 10. Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W., Falcón, C.M.: Caracterización hidrogeoquímica y presencia de arsénico en las aguas subterráneas de la cuenca del río Salí, provincia de Tucumán, Argentina. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada y D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Cong. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.93-102.
 11. Nicolli, H.B., Tineo, A., Falcón, C.M., García, J.W., Merino, M.H., Etchichury, M.C., Alonso, M.S., Tofalo, O.R.: Hydrogeochemistry of arsenic in groundwaters from Burruyacú basin, Tucumán Province, Argentina. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat y A.B. Mukherjee (eds): *Natural arsenic in groundwaters of Latin America*. A.A. Balkema Publishers, Leiden, Países Bajos, 2009, págs. 47-59.
 12. Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W., Falcón, C.M., Merino, M.H., Etchichury, M.C., Alonso, M.S., Tofalo, O.R.: Arsenic-contamination source of groundwater from Salí basin, Argentina. En: T.D. Bullen y Y. Wang (eds): *Water-Rock Interaction*. Leiden, Balkema, 2007.
 13. Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Barros, A.J., Tullio, J.O.: Origin and mobility of arsenic in groundwater from the Pampean Plain, Argentina. En: E.B. Arehart y J.R. Hulston (eds): *Water-Rock Interaction*. Róterdam, Balkema, 1998, págs.275-278.
 14. Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J. y Tullio, J.O.: Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* 17:3 (2002), págs.259-284.
 15. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., Macdonald, D.J.M., Nicolli, H.B., Barros, A.J., Tullio, J.O., Alonso, M.S.: Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* 20:5 (2005), págs.989-1016.
 16. Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Kinniburgh, D.G.: Arsenic in groundwater and sediments from La Pampa Province, Argentina. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat y A.B. Mukherjee (eds): *Natural arsenic in groundwaters of Latin America*. A.A. Balkema Publishers, Leiden, Países Bajos, 2009, págs. 35-45.
 17. Bundschuh, J., Fariás, B., Martín, R., Storniolo, A., Bahattacharya, P., Cortes, J., Bonorino, G., Albouy, R.: Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case-study from Robles County, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem.* 19:2 (2004), págs.231-243.
 18. Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martín, R.A., Storniolo, A. del R., Thir, J.M.: Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Sci. Total Environ.* 358 (2006), págs.97-120.
 19. Besuschio, S.C., Desanzo, A.C., Pérez, A., Croci, M.: Epidemiological associations between arsenic and cancer in Argentina. *Biol. Trace Element Res.* 2 (1980), págs.41-55.
 20. Bates, M.N., Rey, O.A., Biggs, M.L., Hoppenhayn, C., Moore, L.E., Kalman, D., Steinmaus, C., Smith, A.H.: Case-control study of bladder cancer and exposure to arsenic in Argentina. *Am. J. Epidemiol.* 159 (2004), págs.381-389.
 21. Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M.L., Fuchs, A., Bergoglio, R., Tello, E., Nicolli, H., Smith, A.H.: Bladder cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba, Argentina. *Epidemiology* 7 (1996), págs.117-124.
 22. CAA (Código Alimentario Argentino): *Calidad de aguas de bebida*. Capítulo XII. E-243, DNPH, Buenos Aires, Argentina, 1994.
 23. Buitron, B.: Monitoreo de la calidad del agua en los servicios de distribución en la provincia de La Pampa. Problemática del arsénico. VII Taller de Evaluación y Manejo de Riesgos por Exposición de Arsénico en Agua de Consumo, Santa Rosa, La Pampa, Argentina, (inéd), 2001.
 24. Medus, M., Mariño, E., Schulz, C.: Variación temporal de los contenidos de arsénico en la

- batería de pozos que abastece a General Pico, La Pampa, Argentina. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada y D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Cong. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.73-82.
25. Schulz, C., Castro, E., Mariño, E.: Presencia de arsénico en las aguas subterráneas de La Pampa. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada y D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Cong. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.53-62.
 26. Blarasin, M.: *Geohidrología ambiental del Sur de Córdoba, con énfasis en la ciudad de Río Cuarto y su entorno rural*. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Río Cuarto, Argentina, (inéd), 2003.
 27. Gómez, M.L., Blarasin, M., Martínez, D.: Condiciones geoquímicas asociadas a la presencia y movilización del arsénico en el acuífero libre en la planicie loésica de Coronel Moldes. En: *Hidrología subterránea y aspectos ambientales*. Edición Universidad Nacional de Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.257-268.
 28. Martínez, D.E., Osterrieth, M.: Geoquímica de la sílice disuelta en el acuífero Pampeano en la vertiente sudoriental de Tandilia. *Serie Correlación Geológica* 13. II Congreso Argentino de Hidrogeología, San Miguel de Tucumán, Argentina, 1999, págs.241-250.
 29. Manzano, M.E., Custodio, E., Nieto, P.: El Fondo natural de la calidad del agua subterránea. *I Sem. Hispano-Latinoam. Hidrología Subt.* Rosario, Argentina, 2003, págs.607-617.
 30. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17:4 (2002), págs.517-568.
 31. Pinedo, M., Zigarán, A.: Hidroarsenicismo en la provincia de Córdoba, Actualización del mapa de riesgo e incidencia. *XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Lima, Perú, 1998.
 32. Farías, S., Casa, V., Vázquez, C., Ferpozzi, L., Pucci, G., Cohen, I.: Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *Sci. Total Environ.* 309 (2003), págs.187-199.
 33. Pérez Carrera, A., Fernández Cirelli, A.: Niveles de arsénico y flúor en agua de bebida animal en establecimientos de producción lechera (Bell Ville, Pcia de Córdoba). *Revista Investigación Veterinaria (INVET)* 6:1 (2004), págs.51-59.
 34. Pérez Carrera, A., Moscuza, C., Fernández Cirelli, A.: Aporte de macrominerales del agua de bebida a la dieta de bovinos de leche (Córdoba, Argentina). *Revista Argentina de Producción Animal* 25:3-4 (2005), págs.115-121.
 35. Auge, M.: *Hidrogeología de la ciudad de Buenos Aires*. Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Dto. de Ciencias Geológicas, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 2004.
 36. PROINSA: *Estudio hidrogeológico complementario para el abastecimiento de agua potable al sur santafesino, tomo VI*. Subsecretaría de Gestión de los Recursos Hídricos, M.E.O y S.P. de la Nación. Buenos Aires, Argentina, 1997.
 37. Paoloni, J.D., Fiorentino, C.E., Sequeira, M., Echeverría, N.: Spatial variability and concentration of arsenic in the groundwater of a region in the south west Buenos Aires province, Argentina. *J. Soil Water Conserv.* 55 (2002), págs.436-438.
 38. Blanco, M. del C., Paoloni, J.D., Morrás, H., Fiorentino, C.E., Sequeira, M.: Content and distribution of arsenic in soils, sediments and groundwater environments of the Southern Pampa region, Argentina. *Environ. Toxicol.* 21 (2006), págs.561-574.
 39. González, M.J., Barone, V., Schalamuk, I., Botto, I.: Tratamiento de Aguas con anomalías en Arsénico. *XVI Congreso Geológico Argentino*, La Plata, Argentina, 2005.
 40. Galindo, G., Herrero, M.A., Flores, M., Fernández Turiel, J.L.: Correlación de metales traza en aguas subterráneas someras de la Cuenca del río Salado, Prov. de Buenos Aires, Argentina. En: A. Tineo (ed): *Hidrología subterránea: II Cong. Arg. de Hidrogeología y IV Sem. Hispano Argentino sobre temas actuales de Hidrología Subterránea*. Serie Correlación Geológica 13-CONICET, 1999, págs.251-261.
 41. Galindo, G., Sainato, C., Dapeña, C., Fernández Turiel, J.L., Gimeno, D., Pomposiello, M.C., Panarello, H.O.: Surface and groundwater quality in the northeastern region of Buenos Aires Province, Argentina. *J. South Amer. Earth Sci.* 23 (2007), págs.336-345.
 42. González, N., Hernández, M., Ceci, J.H.M., Hernández, L.: Hidrogeoquímica del Arsénico en el Sistema acuífero de Junín. Cuenca del Río Salado. Prov. de Buenos Aires. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada y D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Cong. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005,

- págs.35-44.
43. Lorenzo, A., Lázaro, R.: Arsénico en aguas de consumo humano: una propuesta de gestión comunitaria, Vedia, Bs. As. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada y D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Cong. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.181-186.
 44. Fernández Turiel, J.L., Galindo, G., Parada, M.A., Gimeno, D., García Vallés, M., Saavedra, J.: Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada y D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Cong. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.1-22.
 45. Massone, H., Martínez, D., Tomas, M.: Caracterización hidrogeoquímica superficial y subterránea en la Cuenca del Arroyo Grande (prov. de Buenos Aires). *Relación aguas superficiales-Aguas subterráneas*. II Sem. Hispano Latinoamericano sobre temas actuales de Hidrología subterránea, IV Congreso Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.47-56.
 46. Blanco, M. del C., Paoloni, J.D., Morrás, H.: Geoquímica del ión arsénico y su partición en la fase sólida de suelos de la región Pampeana sur, Argentina. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel, M.A. Parada y D. Gimeno Torrente (eds): *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. IV Cong. Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Argentina, 2005, págs.33-40.
 47. Paoloni, J.D., Fiorentino, C.E., Sequeira, M.: Fluoride contamination of the aquifers in the SE subhumid pampa, Argentina. *Environ. Toxicol.* 18 (2003), págs.317-320.
 48. Piola, J., Navone, H., Prada, D., Evangelista, M., Walkman, J.: Niveles de exposición a arsénico en agua de bebida y riesgo relativo de cáncer de piel, en Máximo Paz, Santa Fe, Argentina. Periodo 2001-2005. *RETEL* (Revista de Toxicología en línea); <http://www.sertox.com.ar> (visitado en 2007), 2003.
 49. Nicolli, H.B., Tujchneider, O.C., Paris, M. del C., Barros, A.J.: Fuentes y movilidad del arsénico en aguas subterráneas del área centro-norte de la provincia de Santa Fe (en preparación), 2008.
 50. Tujchneider, O.C., Paris, M., D'Elia, M., Pérez, M.: Modelo de Gestión de los recursos hídricos subterráneos en el centro oeste de la provincia de Santa Fe (Argentina) Parte II. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología* 2 (2002), págs.91-102.
 51. Martín, A.P., Targa, J.C., Rosas, D.A.: Hidrogeoquímica, tratamiento y corrección de las concentraciones de arsénico en aguas subterráneas de la región chaqueña semiárida de Santiago del Estero. *Anales del 8vo. Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental* 2. Mar del Plata, Argentina, 1993, págs.367-384.
 52. Web Odontológica: *Sitio de Internet*: <http://webodontologica.com/index.asp> (visitado en 2007).
 53. Osicka, R.M., Agulló, N.S., Herrera Aguad, C.E., Jiménez, M.C.: Evaluación de las concentraciones de fluoruro y arsénico en las aguas subterráneas del Domo Central de la Prov. del Chaco. www.msal.gov.ar/hm/site/pdf/FyAsChaco.pdf, 2002 (visitado en 2207).
 54. Concha, G., Nemel, B., Vahter, M.: Metabolism of inorganic arsenic in children with chronic high As exposure in Northern Argentina. *Environ. Health Perspect.* 6 (1998), págs.355-359.
 55. Blanes, P., Herrera Aguad, C., Giménez, M.C.: Arsénico y otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la prov. del Chaco: estudio preliminar. En: M. Litter (ed): *Libro de resúmenes del taller de distribución del As en Iberoamérica*. Buenos Aires, Argentina, 2006, págs.61-62.
 56. Giménez, M.C., Benítez, M.E., Osicka, R.M., Garro, O.A.: Determinación de arsénico total en aguas subterráneas del departamento Comandante Fernández (Chaco, Argentina). *Revista de Información Tecnológica* 11:2 (2000), págs.19-22.
 57. Blanes, P., Giménez, M.C.: Contaminación natural con arsénico y otros elementos traza en aguas subterráneas en la región central del Chaco. *Acta Toxicológica Argentina*, Supl. 12 (2004), pág.4.
 58. Giménez, M.C., López, C.M.: Arsénico en agua de consumo: estimación del riesgo en la salud de la provincia del Chaco. *Acta Toxicológica Argentina*. 12 (2004), págs.5-6.
 59. Benítez, M., Osicka, R., Jiménez, M.C., Garro, O.: As total en aguas subterráneas en el centro-oeste de la provincia del Chaco. *Comunicaciones Científicas y Tecnológicas* 1-4, Universidad Nacional del Nordeste, 2000.
 60. Farfán Torres, E.M., Naranjo, P.M., Boemo, A., Lommiczi, I., Lorenzo, L.: Distribución de As en agua subterránea del Chaco Salteño, Argentina. En: M. Litter (ed): *Libro de resúmenes del taller de distribución del As en Iberoamérica*. Buenos Aires, Argentina, 2006, págs.51-52.
 61. Concha, G., Nemel, B., Vahter, M.: Spatial and temporal variations in As exposure via drinking

- water in northern Argentina. *J. Health Popul. Nutrition* 24:3 (2006), págs.317-326.
62. Tineo, A., Falcón, C., García, J., D'Urso, C., Rodríguez, G.: Hidrogeología. En: *Geología de Tucumán*. Colegio de Geólogos de Tucumán (publicación especial), S.M. de Tucumán, Argentina, 1998, págs.259-274.
 63. Fariás, S.S., Bianco de Salas, G., Servant, R.E., Bovi Mitre, G., Escalante, J., Ponce, R.I., Ávila Carrera, M.E.: Survey of arsenic in drinking water and assessment of water intake of arsenic in La Puna, Argentina. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat y A.B. Mukherjee (eds): *Natural arsenic in groundwaters of Latin America*. A.A. Balkema Publishers, Leiden, Países Bajos, 2009, págs. 387-983.
 64. Gómez, D., Molina, S., Naranjo, A., Cabrera, I.: Contaminación del agua de consumo con arsénico en la población de El Encon. X Taller de Evaluación y Manejo de Riesgos por Exposición a Arsénico en Agua de Consumo, S.M. de Tucumán, Argentina, (inéd), 2004.
 65. González, D., Ferrúa, N., Cid, J., Sansone, G., Jiménez, I.: Arsénico en aguas de San Luis (Argentina). Uso de un equipo alternativo Al De Gutzeit modificado. *Acta Toxicológica Argentina* 11:1 (2003), págs.3-6.
 66. González, D.M., Ferrúa, N.H., Sansone, M.G., Ferrari, S., Cid, J.A.: Arsénico en agua de consumo humano en poblaciones de las provincias de San Luis y Buenos Aires. *Acta Toxicológica Argentina* 12 (2004), pág.7.
 67. Sandali, G., Diez, E.: Determinación del contenido de arsénico en agua de consumo humano en la provincia del Chubut. *Acta Toxicológica Argentina*, Supl. 12 (2004), págs.13-14.
 68. Instituto Nacional de Normalización (INN): Chile, Norma Chilena 409/1. Of 2005, *Agua Potable Parte I: Requisitos*, 2005.
 69. World Health Organization (WHO): *Guidelines for drinking water quality*, Vol. 1: *Recommendations*. Ginebra, 1993.
 70. European Union: Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. *European Union*, 1998.
 71. Mansilla, H., Comejo, L.: CHILE, Relevamiento de comunidades rurales de América Latina para la aplicación de tecnologías económicas para la potabilización de aguas. En: M. Litter (ed): Proyecto OEA AE 141/2001, ISBN N° 987-43-54127, 2002, págs.43-58.
 72. Anuario Meteorológico: Publicación de la Dirección Meteorológica de Chile, DMC. *Dirección de Aeronáutica Civil*, Santiago, Chile, 1995.
 73. Mansilla, H., Comejo, L., Lara, F., Yáñez, J., Lizama, C., Figueroa, L.: Remoción de arsénico de aguas del río Camarones, Arica, Chile. En: M. Litter y H. Mansilla (eds): *Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de Latinoamérica*. ISBN N° 987-43-6943-4. Capítulo 2, 2003, págs.35-46.
 74. Comejo, L., Mansilla, H., Arenas, J., Flores, M., Flores, V., Figueroa, L., Yáñez, J.: Remoción de arsénico en aguas del río Camarones, Arica, Chile, utilizando la tecnología RAOS modificada. En: M. Litter y A. Jiménez (eds): *Avances en tecnologías económicas solares para la desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS)*. Proyecto OEA AE141/2001, ISBN N° 978-95081-9-X, Cáp. 4, 2004, págs.85-92.
 75. Cabello, G., Comejo, L., Arriaza, B., Santero, C: Comprendamos el desierto para que seamos protagonistas del desarrollo de nuestra región. En: G. Cabello Fernández (ed): Proyecto Explora-Conicyt, ISBN N° 978-956-8649-00-5, 2007.
 76. Comejo, L., Lienqueo, H., Arenas, M., Acarapi, J., Mansilla, H., Yáñez, J.: Resultados finales del Proyecto OEA/AE 141. En: M. Litter (ed): *Investigación desarrollo, validación y aplicación de tecnologías solares para la potabilización de aguas de zonas rurales aislados de América Latina y el Caribe*. ISBN N° 978-987-22574-4-6, 2006, págs.139-198.
 77. Yáñez, J., Mansilla, H., Figueroa, L., Comejo, L.: Arsenic speciation in human hair: A new perspective for epidemiological assessment in chronic arsenicism. *J. Environ. Monit.* 7 (2005), págs.1335-1341.
 78. Lara, F., Comejo, L., Yáñez, J., Freer, J., Mansilla, H.D.: Solar-light assisted arsenic removal from natural waters: the effect of iron and citrate concentrations. *J. Chem. Technol. & Biotechnol.* 81 (2006), págs.1282-1287.
 79. Comejo, L., Lienqueo, H., Arenas, M., Acarapi, J., Contreras, D., Yáñez, J., Mansilla, H.D.: In field arsenic removal from natural water by zero-valent iron assisted by solar radiation, *Environ. Pollut.* (2008), doi:10.1016/j.envpol.2008.05.022
 80. Instituto Nacional de Normalización (INN): Chile, Norma Chilena 1333.Of 78 Modificada 1987, *Requisitos de calidad del agua para diferentes usos*, 1978.

81. Queirolo, F., Stegena, S., Mondaca, J., Cortés, R., Rojas, R., Contreras, C., Muñoz L., Schwuger, M.J., Ostapczuk, P.: Total arsenic, lead, cadmium, copper, and zinc in some salt rivers in the northern Andes of Antofagasta, Chile. *Sci. Total Environ.* 255 (2000), págs.85-95.
82. Ferreccio, C., Gonzalez, C., Milosavjlevic, V., Marshall, G., Sancha, A., Smith, A.: Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile. *Epidemiology* 11:6 (2000), págs.673-679.
83. De Gregori, I., Fuentes, E., Rojas, M., Pinochet, H., Potin-Gautier, M.: Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. *J. Environ. Monit.* 5 (2003), págs.287-295.
84. Oyarzun, R., Lillo, J., Higuera, P., Oyarzú, J., Maturana, H.: Strong arsenic enrichment in sediments from the Elqui watershed, Northern Chile: Industrial (gold mining at El Indio-Tambo district) vs. geologic processes. *J. Geochem. Explor.* 84 (2004), págs.53-64.
85. Carrasco, J.J.: Balance hídrico superficial de la cuenca del Lago Poopó y los salares de Uyuni y Coipasa. *PHICAB*, Bolivia, 1985.
86. Proyecto Piloto Oruro: Documento Plan de Gestión Ambiental, Ministerio de Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente, Secretaría Nacional de Minería. Swedish Geological AB, La Paz, Bolivia, 1996.
87. UNEP: División de Aguas Continentales de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 1996. *Diagnostico Ambiental del Sistema TDPS.* 223.
88. Autoridad Autónoma del Sistema Hídrico del TDPS (ALT): Macrozonificación Ambiental del Sistema TDPS. *Autoridad Autónoma del Sistema Hídrico del TDPS*, 59. La Paz, Bolivia, 1999.
89. Swedish Geological AB: Hydrology of the Poopo area, *Swedish Geological AB*, 35 (1996), págs.7-24.
90. García, M.E.: Transport of Arsenic and Heavy Metals to lake Poopó - Bolivia. (Report Department of Water Resources Engineering, Lund Institute of Technology, Lund University, Sweden, 1101-9824; 1036), 2006.
91. Sancha, A.M.; Esparza Castro de, M.L.: *Arsenic status and handling in Latin America.* Universidad de Chile, Grupo As de AIDIS/DIAGUA, CEPIS/OPS, Lima, Perú, 2000.
92. Esparza Castro de, M.L.: Arsénico en el agua de bebida de la población de los valles de Locumba y Chipe. *OPS/CEPIS/02/IT-592*, Lima, Perú, 2002.
93. Esparza Castro de, M.L.: En: T. Murphy y J. Guo (eds): *The problem of arsenic in drinking water in Latin America, Aquatic arsenic toxicity and treatment.* Backhuys Publishers, Leiden, Países Bajos, 2003, págs.67-76.
94. Jorge, C., Venero, J., Díaz, J., Carpio, E., Zúñiga, P., Maúrtua, D., Cristóbal, R., Galarza, P., Quintana, M., Ponce, M., Solís, J., Rodríguez, J., Estrada, W.: La experiencia peruana en la desinfección y descontaminación de agua utilizando energía solar. En: M. Litter (ed): *Resultados finales del proyecto OEA/AE141: Investigación, desarrollo, validación y aplicación de tecnologías solares para la potabilización de agua en zonas rurales aisladas de América Latina y el Caribe*, 2006.
95. Infante, L., Palomino, S.: *Cuantificación espectrofotométrica de arsénico en aguas de consumo humano en la vertiente del río Rímac.* Tesis de Licenciatura, UNMSM, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Lima, Perú, 1994.
96. Flores, Y.: *Análisis químico toxicológico y determinación del arsénico en aguas de consumo directo en la provincia de Huaytará, Departamento de Huancavelica.* Tesis de Licenciatura, UNMSM, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Lima, Perú, 1999.
97. Zenitagoya, Y., Torres, R., Jorge, C., Rodríguez, J., Estrada, W.: Monitoreo de arsénico total en aguas superficiales y de consumo humano: Poblado de Yauli y humedales del lago Junín. Informe interno UNI, Lima, Perú, 2004.
98. Esparza Castro de, M.L., Noriega, P., Ruddy y colaboradores: Estudio para el mejoramiento de la calidad del agua de pozos en zonas rurales de Puno. OPS-BJ, Lima, Perú, 2005.
99. Iglesias, S., González, M.: Situación de la contaminación atmosférica en Lima metropolitana y Callao. *Rev. Inst. Inv. Fac. Geo., Min. Metal. y C. Geo.* 4:7, 2001.
100. Bundschuh, J., García M.E.: Rural Latin America —A forgotten part of the global groundwater arsenic problem? En: P. Bhattacharya, A.I. Ramanathan, A.B. Mukherjee, J. Bundschuh, D. Chandrasekharan, A.K. Keshari (eds): *Groundwater for sustainable development: Problems, perspectives and challenges.* Balkema Publisher, Países Bajos, 2008, págs.309-319.
101. Evaluación de riesgo ambiental por presencia de arsénico en el sector oeste del acuífero Raigón, Departamento de San José, Uruguay. Proyecto de tesis de doctorado: Orientadores: Dra. N. Mañay; Dr. C. Goso y Dr. J. Bundschuh, UDELAR- FQ, Montevideo, Uruguay.
102. IMGA: International Medical Geology Association. *Sitio de Internet:* www.medicalgeology.org

- (visitado en 2007).
103. PSAG: *Sitio de Internet*: <http://www.sg-guarani.org> (visitado en 2007). Proyecto para la protección ambiental y el desarrollo sostenible del sistema acuífero Guarani.
 104. OIEA RLA/8/031: Proyecto regional de cooperación técnica. Manejo integrado y sostenible de aguas subterráneas. En: *América Latina: Gestión sostenible del acuífero Raigón, Uruguay*. Informe Técnico, 2004.
 105. Dold, B., Spanemberg, J.: Sulfur speciation and stable isotope trends of water-soluble sulfates in mine tailings profiles. *Environ. Sci. & Technol.* 39:15, 2005.
 106. Bossi, J., Ferrando, L., Montaña, J., Campal, N., Morales, H., Gancio, F., Schipilov, A., Piñeyro, D., Sprechmann, P.: Carta geológica del Uruguay a escala 1:500.000. *CD-ROM Geoeditores SRM*, Montevideo, Uruguay, 1998.
 107. Goso Aguilar, C.A.: Análise estratigráfica do Grupo Paysandú (Ks) na Bacia do Rio Uruguai. São Paulo. Tesis de doctorado, San Pablo, Instituto de Geociências e Ciências Exactas, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2000.
 108. Veroslavsky, G.: Geología da Bacia de Santa Lucia-Uruguai. São Paulo. Tesis de doctorado, San Pablo, Instituto de Geociências e Ciências Exactas, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 1999.
 109. Goso H.: Carta geológica de la región San José Sur, 1969 (inédito), Montevideo, Uruguay.
 110. Guèrequiz, A.R., Mañay, N., Goso Aguilar, C., Bundschuh, J.: Evaluación de riesgo ambiental por presencia de arsénico en el sector oeste del acuífero Raigón, Departamento de San José, Uruguay. Presentación del proyecto. En: M. Litter (ed): *Libro de actas del taller de distribución del arsénico en Iberoamérica*. Red Temática 406RT0282 IBEROARSEN, Centro Atómico Constituyentes, Provincia de Buenos Aires, Argentina, 2006.
 111. Diario El País (Uruguay): nota del 27/02/2007. *Sitio de Internet*: http://www.elpais.com.uy/07/02/27/pciuda_266402.asp (visitado en 2007).
 112. TELEDUCE.COM: Nota del 22/02/2007 Peligro de Muerte.... *Sitio de Internet*: www.teleduce.com (visitado en 2007).
 113. Dorr II, J.V.N.: Physiographic, stratigraphic and structural development of the QF, Brazil. *Prof. Paper 641-A*, Washington, DNPM/USGS, 1969.
 114. Deschamps, E., Ciminelli, V.S.T., Frank, L.F.T., Matschullat, J., Raue, B., Schmidt, H.: Soil and sediment geochemistry of the Iron Quadrangle, Brazil: the case of arsenic. *J. Soils Sediments* 2 (2002), págs.216-222.
 115. Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Rawlins, B.G., Matschullat, J.: Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle. Minas Gerais state, Brazil. *Revista Brasileira de Geociencias* 20 (2000), págs.554-557.
 116. Matschullat J., Perobelli Borba, R., Deschamps, E., Ribeiro Figueiredo, B., Gabrio, T., Schwenk, M.: Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Appl. Geochem.* 15 (2000), págs.181-190.
 117. Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Matschullat, J.: Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environ. Geology* 4 (2003), págs.39-52.
 118. IGAM: Relatório de monitoramento das águas superficiais na bacia do rio São Francisco, sub-bacia do rio das Velhas. Projeto Qualidade das Águas superficiais no Estado de Minas em 2004. Instituto Mineiro de Gestão das Águas, Belo Horizonte, Brasil, 2005.
 119. Bourdon, E., Eissen, J.P., Monzier, M., Robin, C., Martin, H., Cotton, J., Hall, M.: Adakite-like lavas from Antisana volcano (Ecuador): Evidence for slab melt metasomatism beneath Andean northern volcanic zone. *J. Petrology* 43:2 (2002), págs.199-217.
 120. Fieninger, T.: The metamorphic basement of Ecuador. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 93 (1982), págs.87-92.
 121. Baldock, J.W.: Geología del Ecuador. *Boletín Explicativo del Mapa Geológico de la República del Ecuador*, escala 1:1'000.000, 1982. Dirección General de Geología y Minas, Quito, Ecuador, 1983.

Capítulo 8

América Central y México

MARÍA AURORA ARMIENTA, PILAR DANIA AMAT, TANIA LARIOS Y DINA L. LÓPEZ

8.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se muestra un panorama general sobre la distribución del arsénico en México, Cuba, Nicaragua y El Salvador. El grado de conocimiento sobre las concentraciones y sus fuentes es en todos los casos insuficiente ya que en ninguno de los países se ha llegado a una identificación completa de los sitios con concentraciones riesgosas para la salud humana y/o el ambiente. El principal problema es la contaminación del agua, en su mayoría debida a procesos naturales asociados a mineralización, geotermalismo e interacciones del agua con materiales acuíferos enriquecidos en arsénico.

La extensión del territorio y la complejidad geológica de México se reflejan en la variación de los contenidos y orígenes del As en el agua subterránea entre distintas áreas del país. En localidades mineras como Zimapán, en la zona central, coexisten fuentes naturales y antropogénicas asociadas a la mineralización y a los procesos de extracción y beneficio de minerales de Ag, Pb y Zn que se han desarrollado desde la época colonial. En la zona conocida como “La Comarca Lagunera” al norte de México, se identificaron, a mediados del siglo pasado, los primeros casos de daños a la salud ocasionados por la ingestión de agua contaminada por As. Debido a la complejidad hidrogeológica de dicha zona se han formulado diversas hipótesis para explicar el origen del arsénico, que continúa como tema de investigación. Las autoridades han proporcionado fuentes alternativas de agua de buena calidad en varias localidades donde se han detectado concentraciones altas del contaminante. Sin embargo, todavía existen poblaciones que consumen agua con contenidos superiores a la norma nacional, y se carece de un monitoreo periódico en todos los acuíferos que permita conocer la situación real en todo el territorio.

En Cuba, la distribución del As ha sido poco estudiada. En la Isla de la Juventud, se determinaron concentraciones muy elevadas en un manantial de la zona minera de Delita. Los principales estudios se han realizado en sedimentos que han incrementado sus contenidos de As debido a actividades mineras o industriales. Sin embargo, algunas zonas presentan características geoquímicas que pudieran asociarse con la presencia de As en el agua subterránea.

En Nicaragua, a partir de 1996, cuando se identificaron los primeros casos de hidroarcenicismo, se han efectuado diversos estudios para determinar los niveles y orígenes del As en los acuíferos. Se ha encontrado que alrededor del 8% de las fuentes de abastecimiento de agua potable presentan concentraciones superiores al límite nacional. Sin embargo, la mayoría continúan en uso, ya que constituyen la única opción de agua para beber con que cuentan las comunidades.

El territorio de El Salvador se caracteriza por sus numerosos volcanes, fumarolas y fuentes termales. La mayoría de las aguas termales presentan arsénico, en particular las

lagunas de Coatepeque, Ilopango y Olomega, que son los reservorios de agua superficial más importantes del país. Los sedimentos que han sido colectados en estas lagunas se encuentran también enriquecidos con arsénico. Aunque varias instituciones han analizado este elemento en aguas superficiales y subterráneas, solamente se conocen sus concentraciones en algunas localidades.

En Costa Rica, se han medido concentraciones de hasta 30 mg L⁻¹ en reservorios geotérmicos y de hasta 2 mg L⁻¹ en aguas de manantiales calientes. Se tendrán mayores datos al concluir los estudios en curso en ese país.

La revisión de la información disponible sobre la distribución de As en México, Cuba y varios países de Centroamérica ha hecho evidente la urgente necesidad de realizar mayores investigaciones para determinar las concentraciones, identificar las localidades, y conocer las fuentes y procesos de contaminación en toda el área. Los resultados de estos estudios son indispensables para contar con una base sólida, que permita proponer alternativas adecuadas de aprovechamiento, manejo y/o tratamiento del agua, que hagan posible dotar de agua libre de arsénico a todos los habitantes de cada país.

8.2 MÉXICO

En México se han medido altas concentraciones de arsénico en cuerpos de agua, principalmente subterránea, y en suelos de diversas zonas del territorio (Figura 8.1). La presencia de As en el agua ha sido asociada de manera general a fuentes naturales. Sin embargo, en pocos casos se han definido con claridad los procesos específicos que aportan este elemento. En varias de las zonas, el consumo de agua contaminada durante años ha tenido repercusiones en la salud humana. Los primeros casos de enfermedades ocasionadas por esta causa se identificaron en la Comarca Lagunera, en el año 1958 [1]. Esta región abarca parte de los estados de Durango y Coahuila, al norte del país, y debe su nombre a la antigua existencia de numerosas lagunas que impulsaron el desarrollo de las actividades agrícolas y ganaderas. El agua del río Nazas que, junto con el Aguanaval, son los más importantes de la zona, actualmente es almacenada en presas. Por otro lado, el desarrollo económico del área ha redundado en una explotación intensiva del sistema acuífero con fuertes disminuciones en los niveles piezométricos en las últimas décadas que se han relacionado con la movilización del arsénico [2].

Análisis químicos efectuados en 1990 reportaron un rango de 0,008 a 0,624 mg L⁻¹ de As en 128 pozos. La mitad de las muestras contuvieron más de 0,05 mg L⁻¹, que era la norma mexicana en esa fecha [3]. Diversos estudios identificaron la existencia de enfermedades vasculares periféricas, queratosis, modificaciones en la pigmentación de la piel, cáncer de piel y problemas gastrointestinales ocasionadas por el consumo de agua subterránea contaminada [1]. Se consideró una población expuesta de aproximadamente 400.000 personas, principalmente a As(V), en las zonas rurales [1]. En 1992, se realizó un estudio en agua de pozos de la región en el que se midió - mediante espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros - entre 0,007 y 0,740 mg L⁻¹ de As, presente en un 90% como As(V) [4]. Las mayores concentraciones se detectaron en las poblaciones de Francisco I. Madero con 0,740 mg L⁻¹, Tlahualilo con 0,590 mg L⁻¹ y San Pedro con 0,490 mg L⁻¹.

A lo largo de los años, se han desarrollado investigaciones para identificar el origen del arsénico, determinar las afectaciones a la salud, así como para proponer alternativas

económicas de tratamiento del agua. Se han puesto en marcha también proyectos para recuperar los niveles y preservar la calidad del agua subterránea, como la recarga artificial, la cual se puso en práctica durante los años 2003 a 2006, pero se decidió suspender en 2007 [5; 6]. Aunque actualmente se abastece a las poblaciones con agua que se transporta desde otras fuentes no contaminadas, subsisten problemas de explotación intensiva del agua subterránea que se emplea en diversas actividades económicas. Además, debido a que todavía se utilizan tuberías antiguas en algunas zonas, por las cuales circulaba anteriormente agua con arsénico, es posible que bajo ciertas condiciones éste se desprenda de las mismas [7].



Figura 8.1. Ubicación de zonas con concentraciones elevadas de arsénico en México:
 (1) Comarca Lagunera, (2) Valle del Guadiana, (3) Hermosillo, (4) Meoqui, (5) Zimapán,
 (6) San Antonio-El Triunfo, (7) Sta. Ma. De la Paz, (8) Morales, (9) Los Azufres, (10) Los
 Humeros, (11) Altos de Jalisco, (12) Acapulco, (13) Río Verde, (14) Independencia,
 (15) Salamanca, (16) Acámbaro.

El acuífero de la Comarca Lagunera está constituido por una capa somera en un medio granular, y una profunda en un medio fracturado integrado principalmente por rocas sedimentarias calcáreas y, en menor proporción, por materiales de origen ígneo [2]. La mayoría del agua subterránea se extrae del acuífero granular. Se han formulado diversas hipótesis para explicar el origen del As; una de ellas establece que su presencia se relaciona con procesos magmáticos que formaron un sistema hidrotermal [8]. Se realizaron estudios hidrogeológicos e hidrogeoquímicos en un acuitardo lacustre ubicado en la antigua laguna de Viesca, al sur de la Comarca Lagunera, cuyos resultados indicaron otra posible fuente [9]. Este acuitardo sobreyace a una secuencia marina sedimentaria. El análisis de muestras de manantiales y pozos mostró concentraciones de sales en el acuitardo entre 3 y 4 órdenes de magnitud mayores que

las del agua de manantiales y del acuífero carbonatado. Además, los contenidos de As en el agua subterránea de la zona de estudio fueron superiores a $0,010 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que en el acuitardo se midieron concentraciones mayores en 2,5 órdenes de magnitud. Con base en la modelación de flujo, concentraciones de elementos mayores, elementos traza e isótopos estables (^{18}O y ^2H) así como modelación geoquímica, se determinó que la composición del agua subterránea en el acuitardo de Viesca está influida principalmente por la evaporación del agua que recibe del acuífero carbonatado. En este estudio, se concluyó que los sulfatos y carbonatos se originan por la disolución del yeso presente en la secuencia Mesozoica sedimentaria y la oxidación de arsenopirita que se encuentra en las lutitas de la misma formación; este último proceso también explica las altas concentraciones de arsénico. Con base en un estudio hidrogeoquímico que incluyó las diferentes áreas de la Comarca Lagunera [10], se encontraron las mayores concentraciones (hasta $0,718 \text{ mg L}^{-1}$ de As en el año 2000) en la zona norte (principalmente en Finisterre, cercanías de Tlahualilo y al norte de Bermejillo), al oriente de San Pedro de las Colonias ($0,260 \text{ mg L}^{-1}$) y en la parte sur de la Comarca Lagunera: al oriente de Matamoros con $0,288 \text{ mg L}^{-1}$ y al norte de la exlaguna de Viesca con $0,24 \text{ mg L}^{-1}$. Las distintas ubicaciones y características hidrogeoquímicas del agua de los pozos contaminados le llevaron a proponer diversos orígenes para el arsénico: un enriquecimiento asociado con la circulación del agua en las rocas calcáreas que pudiera relacionarse con oxidación de sulfuros, procesos de desorción de los materiales arcillosos, así como reacciones de disolución de óxidos de hierro y manganeso y de desorción promovidos por altos valores de pH.

Por otro lado, se postula a la evaporación como el principal mecanismo responsable del incremento del As en el acuífero granular de La Comarca Lagunera [11], originada por la explotación intensiva del agua subterránea, y la construcción de presas en los principales ríos que impiden su flujo en la región. La evaporación de los ríos Nazas y Aguanaval ha sido también señalada [12] como una probable causa de las elevadas concentraciones de As en el acuífero.

A partir de la identificación de hidroarsenicismo en los pobladores de la zona, se iniciaron estudios específicos en este tema. Se investigaron las relaciones entre las alteraciones en el perfil de las especies de arsénico en orina y la presencia de signos cutáneos de arsenicismo [13]. El arsénico se analizó por espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros, y la separación de las especies de As se realizó mediante cromatografía de intercambio iónico. Las alteraciones indicaron un decremento en la capacidad de metilación del arsénico en un grupo de 35 individuos que consumían un promedio de $0,408 \text{ mg L}^{-1}$ de As total en el agua de bebida, respecto al grupo control que tomaba agua con $0,031 \text{ mg L}^{-1}$. Los individuos expuestos que presentaron signos cutáneos tenían un mayor tiempo de exposición, mayores concentraciones de As en orina, proporciones de MMA y MMA/As inorgánico, así como menores relaciones DMA/MMA, que aquéllos sin signos observables. Se encontró un incremento significativo en la frecuencia de deleciones de cromátidas e isocromátidas en linfocitos, así como en micronúcleos de células epiteliales urinarias y orales, de individuos expuestos respecto a los controles [14].

La Comarca Lagunera es la principal zona de producción lechera del país. Con objeto de estudiar la influencia de la contaminación por arsénico en la leche, se analizaron sus contenidos en suelo, forraje, agua y leche vacuna [4]. El 10% de las 55 muestras de leche analizadas presentó concentraciones de As (hasta $27,4 \text{ ng g}^{-1}$), por encima del nivel permisible sugerido por la Federación Internacional Lechera. Las concentraciones totales en suelos fueron de hasta $30 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, pero solamente se encontró

el 12% en la fracción extractable. Los resultados de este estudio identificaron al agua contaminada como la principal fuente de arsénico para el ganado.

Se ha encontrado también presencia de As en otras áreas del norte de México (Figura 8.2). En el valle de Guadiana, Durango, al SO de la Comarca Lagunera, se midieron concentraciones superiores a la norma en pozos de abastecimiento a la capital del estado y zonas rurales aledañas. Alrededor de la mitad de las muestras colectadas en 74 pozos que se utilizan para el abastecimiento de agua potable de la ciudad de Durango, presentaron concentraciones superiores a $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. La concentración máxima ($0,167 \text{ mg L}^{-1}$) se localizó en la zona volcánica del valle [15]. El acuífero de Guadiana es de tipo libre y está formado esencialmente por material granular sedimentario. Las zonas de recarga se localizan principalmente al norte, suroeste y oeste en rocas volcánicas fracturadas. Un estudio desarrollado por la Comisión Nacional del Agua consideró críticas en relación a la contaminación por As a la Zona sureste, norte, noroeste de la ciudad de Durango, y el Valle del Guadiana [16]. Aunque se relacionó la presencia de As a la geología, no se indican los procesos geoquímicos asociados a su origen.

En Chihuahua, el estado más extenso del país, la contaminación de las aguas subterráneas por arsénico constituye un problema muy importante para el abastecimiento de agua potable. La literatura sobre esta situación es escasa; sin embargo, en 2003 se reportaron dos pozos de la ciudad de Meoqui con $0,134$ y $0,075 \text{ mg L}^{-1}$ de As [17]. En el Foro Mundial del Agua, efectuado en la ciudad de México en marzo de 2006, la Junta Central de Agua y Saneamiento de Chihuahua informó que de 104 localidades donde se colectaron muestras, 35 contuvieron As (de $0,006$ hasta $0,474 \text{ mg L}^{-1}$). Una investigación desarrollada en las cuencas endorreicas del estado determinó las mayores concentraciones en la zona lacustre. Los resultados indicaron que el As es liberado de los sedimentos cuando las condiciones de flujo se apartan del régimen laminar [18]. La presencia de As en la porción noroccidental del acuífero Delicias-Meoqui está relacionada con la zona de recarga constituida por rocas volcánicas andesítico-basálticas [19]. Actualmente, aunque el problema de abastecimiento de agua libre de As no ha sido totalmente resuelto, la alternativa de las autoridades ha sido el tratamiento mediante ósmosis inversa del agua dedicada al consumo humano, en numerosas plantas pequeñas cuya operación es sufragada parcialmente por los usuarios, lo que ha beneficiado a más de 35.000 habitantes [20].

Así mismo, en el estado de Sonora, al Noroeste de México, se midieron concentraciones entre $0,002$ y $0,305 \text{ mg L}^{-1}$ de As en 173 pozos y tanques de almacenamiento. El 8,92% de las muestras excedió los límites para agua potable en 1996 ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$). Uno de los pozos ubicado en la zona norte de Hermosillo, capital del estado, con alrededor de 610.000 habitantes, contuvo $0,117 \text{ mg L}^{-1}$ de As. En las poblaciones de Magdalena, Etchojoa, y Caborca también se encontraron pozos contaminados [21]. Debido a que no se identificó una fuente antropogénica clara y considerando la ubicación del área con altas concentraciones, los autores concluyeron que el As se origina en el subsuelo. Posteriormente se redujeron los niveles de As en el agua abastecida al diluirla con agua de buena calidad.

En México es común encontrar arsénico asociado con sulfuros de plata, plomo y zinc. Además, en algunas zonas existen cantidades importantes de minerales de arsénico como arsenopirita, escorodita, mimetita, adamita y tenantita. Este hecho se refleja en el lugar preponderante que ocupa el país en la producción de este elemento (4° sitio en 2005). La minería ha sido una de las principales actividades económicas de México desde la época colonial. Se han explotado menas en diversas zonas distribuidas

por gran parte del territorio. En algunas de ellas, se han realizado estudios que han hecho evidente la presencia de altas concentraciones de arsénico en aguas y suelos. En Zimapán, Hidalgo, localizado en la zona central del país, se midieron en 1993, concentraciones muy superiores (hasta $1,1 \text{ mg L}^{-1}$) a la norma para agua potable en pozos profundos que abastecían a la población [22]. A partir de entonces, se han efectuado numerosos estudios relacionados con la contaminación por As en esta área.

La mineralización comprende el espectro completo para depósitos minerales mexicanos de alta temperatura en carbonatos [23; 24]. Estructuralmente, los depósitos se dividen en yacimientos de reemplazamiento en caliza y vetas a lo largo de fallas en calizas, rocas volcánicas y monzonitas. Los principales minerales son pirrotita, piritita, esfalerita, galena, calcopirita, arsenopirita, tetrahedrita-tenantita, y sulfosales de plomo y antimonio [25; 26]. El procesamiento de los minerales mediante flotación selectiva produjo residuos (jales) que se acumularon en depósitos, varios de ellos ubicados a las orillas del poblado. Además, hasta la década de los años 40, estuvieron en operación numerosas fundidoras. El sistema acuífero es complejo y heterogéneo, está conformado básicamente por un acuífero calizo profundo con permeabilidad secundaria y uno somero, no confinado en la parte norte-central del valle, en material granular. El agua del acuífero profundo es de tipo bicarbonatada cálcica y contiene las mayores concentraciones de arsénico. Las norias contaminadas del acuífero somero presentan agua de tipo sulfatada cálcica. La integración de las características hidrogeoquímicas, condiciones hidrogeológicas, niveles de As en suelo y caracterización de residuos mineros, llevaron a proponer dos fuentes de As hacia el agua subterránea. Una fuente natural originó las mayores concentraciones en los pozos profundos que explotan el acuífero calizo, y otra antropogénica debida a los procesos de oxidación en los jales (relaves) mineros y a la lixiviación por la lluvia y el riego de humos de fundición ricos en arsénico que se depositaron en el suelo, contaminó los pozos someros [22; 27]. A pesar de que las fundidoras dejaron de operar a mediados del siglo pasado, su influencia todavía es evidente en los niveles de As en los suelos.

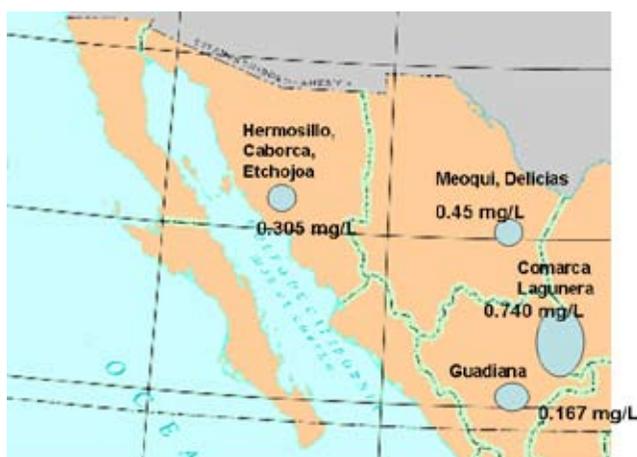


Figura 8.2. Sitios y contenidos máximos de arsénico en aguas subterráneas medidos en el norte de México.

Con base en un reconocimiento geológico más detallado, determinación de la composición química y mineralógica de las rocas que afloran en el área, así como modelación hidrogeoquímica, se reconoció que la oxidación de la arsenopirita y la

disolución de escorodita liberan As hacia el acuífero calizo en las zonas mineralizadas [28]. Existen más de ocho minerales con As reportados en el área, entre ellos la arsenopirita que está ampliamente diseminada y fue reconocida entre los primeros sulfuros en la secuencia paragenética de uno de los principales cuerpos mineralizados de Zimapán [29]. El arsénico disuelto se transporta por fracturas y fallas en un sistema de flujo regional. Por otro lado, la interacción con las calizas, arcillas y los oxihidróxidos de Fe presentes en el material granular del acuífero somero retardan el transporte del arsénico [30].

En los jales mineros, con concentraciones de As que alcanzan decenas de miles de mg kg^{-1} , se desarrollan procesos complejos de movilización y retención de este elemento. Estudios mineralógicos y determinaciones fisicoquímicas en 6 depósitos de jales, mostraron que la arsenopirita se oxida y libera As; sin embargo, no está totalmente disponible, ya que es parcialmente incorporado en minerales secundarios como la beudantita y jarosita, y retenido por sorción en los oxihidróxidos de Fe [31]. Estos procesos explican las relativamente bajas concentraciones de As (hasta $0,909 \text{ mg L}^{-1}$) en las norias (pozos someros) cercanas a los jales, respecto a los contenidos de As total en estos residuos.

La acción del viento y la lluvia ha contaminado el suelo en el entorno de los residuos mineros con concentraciones de hasta $25.000 \text{ mg kg}^{-1}$ de As. Sin embargo, la aplicación de métodos de extracción secuencial selectiva mostró que está presente en su mayoría en formas ambientalmente poco disponibles, principalmente asociado a las fracciones residual y de oxihidróxidos de Fe y Al [32-34]. Sin embargo, debido a que las concentraciones de As total son muy altas, la baja proporción en las fracciones soluble e intercambiable representa una cantidad importante que puede distribuirse en el ambiente.

En el distrito minero de Ag-Pb-Zn-Cu y Au de Santa Ma. de la Paz, en el estado de San Luis Potosí, ubicado en el centro del país, se han efectuado diversas investigaciones para evaluar las afectaciones ambientales debidas a los residuos mineros depositados por más de dos siglos. Se determinaron los contenidos de As y metales pesados en jales y suelos dentro de un área aproximada de 100 km^2 , y se concluyó que la dispersión de los jales por el viento y el arrastre por el agua durante la época de lluvias contaminaron los suelos hasta 10 km de distancia con concentraciones que alcanzaron 300 mg kg^{-1} [35]. En esta zona, se midieron también altas concentraciones de Pb (hasta 400 mg kg^{-1} de suelo), y se encontró que la exposición a As y Pb ha provocado daños al ADN de niños expuestos [36]. El agua superficial almacenada en tanques presenta también cantidades muy elevadas de As (hasta $0,400 \text{ mg L}^{-1}$) debido a su interacción con los residuos. Además, concentraciones aún mayores (hasta $5,9 \text{ mg L}^{-1}$), que pudieran provenir de los residuos mineros o de procesos naturales dentro del acuífero, se midieron en un sistema de pozos y canales [37].

Las actividades relacionadas con la extracción y el procesamiento de los minerales han contaminado también otros sitios en el mismo estado. En el área de Morales, en la ciudad de San Luis Potosí, suelos ubicados a 7 km de un complejo de fundidoras de As y Cu y una planta de refinación electrolítica de Zn presentaron concentraciones de 117 mg kg^{-1} a 1.396 mg kg^{-1} [38]. Los contenidos fueron aún mayores (de 514 a 2.625 mg kg^{-1}) en el polvo de las casas. Estos niveles de As, así como los del aire (hasta $1,45 \text{ g/m}^3$), se reflejaron en las concentraciones en orina (69 a $594 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ creatinina) y cabello ($1,4$ a $57,3 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) de una muestra de 75 niños de la zona con edades entre 3 y 6 años. Además, investigaciones sobre las posibles afectaciones en el desarrollo psico-

neurológico de niños entre 6 y 9 años, sugirieron que la exposición al As y la malnutrición crónica pueden afectar las habilidades verbales y la memoria de largo plazo [39].

En San Antonio El Triunfo, al sur de la península de Baja California, se procesaron minerales a lo largo de 200 años. La mineralización incluye venas epitermales con elevadas concentraciones de sulfuros, entre ellos oro asociado con arsenopirita, depósitos de oro diseminados en rocas ígneas y otro en rocas metamórficas. El procesamiento de los minerales originó diversos tipos de residuos: jales oxidados, mineral de bajo grado, residuos del proceso de cianuración, y materiales relacionados con la operación de fundidoras (principalmente trióxido de arsénico). Además, existen ruinas de al menos 3 plantas procesadoras cuyas cámaras se encuentran parcialmente llenas con arsenolita (As_2O_3). El acuífero local, somero y libre, está constituido por rocas ígneas fracturadas y material aluvial (principalmente gravas y arenas gruesas). Los análisis del agua subterránea mostraron hasta $0,41 \text{ mg L}^{-1}$ de As en la zona mineralizada. Las concentraciones de sulfatos y bicarbonatos fueron generalmente mayores también en esta región del acuífero. Con base en las variaciones hidrogeoquímicas espaciales, y a modelación geoquímica, se concluyó que la contaminación por arsénico está controlada por procesos de adsorción en oxihidróxidos de hierro, precipitación de calcita y dilución [40].

El arsénico se encuentra también presente en las aguas subterráneas de varias zonas geotérmicas de México. Los Humeros, ubicado en el estado de Puebla al oriente del Eje Volcánico Mexicano (EVM), es uno de los campos en explotación donde se ha encontrado As, desde $3,9 \text{ mg L}^{-1}$, que se incrementa con la profundidad hasta 162 mg L^{-1} [41; 42]. El EVM es una cadena de volcanes que cruzan el país cerca del paralelo 19°N desde el Océano Pacífico hasta el Golfo de México. Este Eje tiene una posición oblicua con respecto a la trinchera debido a la variación en el ángulo de subducción de las placas Rivera y Cocos bajo la placa Norte Americana. Se reportó también contaminación por As en manantiales dentro de la caldera de la zona geotérmica de Acozulco, en el estado de Puebla, al oriente del EVM [43].

La región de Los Altos de Jalisco, en el centro-occidente del país, presenta también manifestaciones hidrotermales. Muestras tomadas en 129 pozos en 2002 y 2003 en la zona mostraron concentraciones de As por arriba de la norma ($0,025 \text{ mg L}^{-1}$ en el año 2005) en el 34% de las mismas. Los contenidos máximos (hasta $0,2629 \text{ mg L}^{-1}$) se midieron en pozos que explotan aguas termales [44].

El campo de Los Azufres, en el estado de Michoacán, es uno de los principales del país; estudios desarrollados entre 1994 y 1996 en esta zona hicieron evidente la contaminación por As de acuíferos someros y aguas superficiales relacionada con la operación de los pozos de producción [45]. Las concentraciones (entre $5,1$ y 24 mg L^{-1}) en los fluidos geotérmicos se relacionan con la disolución y los procesos de intercambio entre los fluidos calientes y la matriz rocosa. La presencia de As (hasta $3,9 \text{ mg L}^{-1}$) en manantiales termales y fumarolas está relacionada probablemente con el ascenso vertical de flujos convectivos. Además, el ciclo de producción ha provocado la acumulación de As en el fondo de los estanques de evaporación, con concentraciones máximas de 160 mg kg^{-1} . Este depósito es causado por la precipitación de los solutos de las salmueras durante la evaporación de aproximadamente el 10% del volumen almacenado antes de su reinyección al reservorio. Procedimientos de extracción secuencial mostraron que el As puede ser movilizado a partir de los sedimentos [42; 46]. Por otro lado, el predominio de areniscas en el campo de Cerro Prieto, que es el más importante del país, explica la presencia de concentraciones relativamente bajas de

As (de 0,25 a 1,5 mg L⁻¹) en los fluidos del reservorio [42].

Investigaciones hidrogeológicas e hidrogeoquímicas llevadas a cabo en otras regiones de México han hecho evidente la presencia de arsénico cuyo origen no ha sido totalmente esclarecido. En el valle de Río Verde, en el estado de San Luis Potosí, se midieron concentraciones hasta 0,050 mg L⁻¹ de As en el agua, asociado con la presencia de sedimentos lacustres [47]. El análisis de As(III) y As(V) se realizó en el campo mediante colorimetría. Se encontró mayor proporción de As(III) en el ambiente de sedimentos, y de As(V) en el ambiente fluvial del área de estudio.

En las poblaciones de Salamanca, y Acámbaro, en el estado de Guanajuato, en el centro de México, se ha hecho también evidente la contaminación del agua subterránea [48]. Investigaciones desarrolladas en Salamanca, una importante ciudad industrial de esa zona, reportaron contenidos superiores a la norma para agua potable en la mayoría de los pozos urbanos. En las unidades sedimentarias de origen volcánico del sistema acuífero, se determinaron concentraciones de hasta 0,08 mg L⁻¹ de As. La máxima concentración (0,28 mg L⁻¹) se midió en 2003 en un pozo cercano al área de fallas que cruza la población, el cual fue clausurado posteriormente. El análisis de vulnerabilidad con el método DRASTIC que incluye y pondera parámetros hidrogeológicos (profundidad al agua subterránea, recarga, litología del acuífero, naturaleza del suelo, pendiente del terreno, naturaleza de la zona no saturada, permeabilidad) que afectan a la potencial contaminación del agua, mostró que las áreas más críticas están relacionadas con una falla de subsidencia que actúa como canal preferencial para los contaminantes, en especial los hidrocarburos. En Salamanca, el origen del As puede ser natural, relacionarse con procesos geotérmicos, deberse a la presencia de hidrocarburos que inducen la movilización del As, o haberse originado por el manejo inadecuado de residuos industriales [49; 50]. En el acuífero de la Independencia, en la zona central del país, se determinaron concentraciones de hasta 0,12 mg L⁻¹ de As en el agua [51]. Con base en interpretaciones geoquímicas, hidrogeológicas y estadísticas, se concluyó que la oxidación de sulfuros conteniendo arsénico podría ser el origen de la contaminación.

La extensión del territorio mexicano, con aproximadamente 2 millones de km², las características de su geología que incluyen zonas mineralizadas, muchas de ellas con presencia de minerales de As o minerales metálicos enriquecidos con este elemento, una tectónica activa y regiones volcánicas muy importantes, como el Eje Volcánico Mexicano, hacen evidente la necesidad de profundizar y ampliar las investigaciones relacionadas con el arsénico y la exposición de la población al mismo. Estos estudios resultan prioritarios dado que aproximadamente 2/3 partes del agua potable del país proviene de acuíferos. Se requiere la identificación más completa de los sitios contaminados, así como un mayor conocimiento de los procesos que lo originan. Es indispensable que el análisis de la concentración total de este elemento y de su especiación, se establezca de manera rutinaria en todas las fuentes de abastecimiento de agua del país.

8.3 CUBA

8.3.1 Isla de la Juventud

El As en la Antigua Mina de oro Delita, en la Isla de la Juventud (Figura 8.3), tuvo como primera fuente la propia mineralización oro-arsenopirítica homónima y la oxidación natural de los sulfuros y sulfoarseniuros, típica en zonas minerales de este tipo. En Delita, este proceso natural se ha visto acelerado como resultado de la

actividad minera. Aunque en los últimos 35 años se han realizado solamente estudios tecnológicos y de exploración en la mina, esto ha contribuido con la disponibilidad de este metaloide al medio acuático del área [52].

Se estudiaron las cuencas Soldado, directamente vinculada con dicha mineralización y las cuencas Pino, Majagua, Los Indios e Itabo. Fue verificado el transporte de los contaminantes de un medio a otro y en dirección al mar. La ruta de exposición de mayor importancia resultó ser el agua, seguida de los residuos de la minería y sedimentos, siendo por ello escogida para el análisis de dosis-respuesta para exposición infantil a arsénico. Este análisis reveló que la Cala Aeropuerto Sigüanea superó 16 veces la Dosis de Referencia de Máxima Seguridad (RfD) de $0,30 \mu\text{g kg}^{-1}/\text{día}$ convirtiéndose en el punto de mayor Índice de Peligro (IP), seguida del pozo S-7, ambos de la cuenca Itabo, y del pozo V-28, de la cuenca Los Indios, que abastece al Batey de la Mina Delita y asentamientos vecinos.



Figura 8.3. Localidades estudiadas con relación a la presencia de As en Cuba.

Se encontró que cuatro estaciones tienen valores de pH por debajo de la norma Cubana (pH: 6-9) para la preservación de la vida acuática; éstas son Manantial, Punto Jeep, Pozo Los Blanquitos y Pozo Malva. El Pozo Bodega se encuentra en el límite mínimo de la norma, con un valor de $\text{pH} \leq 6,0$.

El predominio de un medio ácido ($\text{pH} \leq 6,0$) y de un ambiente reductor en el sistema (Fe alto en las aguas) sugiere que las especies predominantes de As en las aguas subterráneas de Delita sean los arsenitos [As(III)]. No obstante, no se descarta la presencia de arseniatos [As(V)] [52].

8.3.2 Sedimentos de la Bahía de Manzanillo

En la ciudad de Manzanillo (Figura 8.3), se encuentra en explotación la única fábrica de acumuladores de plomo del país. Para la fabricación de los acumuladores se utilizan como materia prima plomo puro, antimonio, arsénico, ácido sulfúrico, caucho, polietileno y acumuladores de desecho. En la zona investigada fueron situadas siete estaciones de muestreo, distribuidas buscando la representatividad zonal de los distintos geosistemas y de las distintas situaciones de influencia antropogénica. En las mismas, se colectaron muestras de sedimentos. Los resultados obtenidos mostraron que en la zona existen elevadas concentraciones de arsénico. Se obtuvo un contenido promedio de $28,3 \mu\text{g g}^{-1}$. En particular, se determinaron valores elevados en las estaciones 1, 2, 6 y 7, que coinciden con las desembocaduras de los ríos Felipe, Yara y la zona cercana a la desembocadura del río Guá. Los valores obtenidos fueron de 35, 22,5, 25 y $85 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. En las muestras de sedimentos tomadas en el río

Yara, se midió un contenido promedio de As de $20 \mu\text{g g}^{-1}$. Se utilizó el método EAA con generación de hidruros en celda de cuarzo [53].

8.3.3 Sedimentos en la Bahía de Moa

Moa es una zona industrial con un importante desarrollo de la Industria Minera de Ni y Cr (Figura 8.3). Existen referencias del estudio de sedimentos marinos por el método de EAA con generación de hidruros, reportándose valores de hasta $17 \mu\text{g g}^{-1}$.

8.3.4 Bahía de Cienfuegos

Desde hace tres décadas, la bahía de Cienfuegos, Cuba, ha sido contaminada por metales pesados como consecuencia del desarrollo industrial (Figura 8.3). Esta situación se vio empeorada con el último derrame accidental (2001) de una solución arsenical proveniente de la Empresa de Fertilizantes Nitrogenados de Cienfuegos, de un residual de alto pH que contenía arsénico en forma de óxidos inorgánicos. Se evaluó la concentración de arsénico en diferentes especies de macroalgas existentes en bancos naturales de la bahía de Cienfuegos como un paso inicial para fortalecer el actual Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de este ecosistema, al brindar una efectiva herramienta para el bio-monitoreo de este metal.

La determinación de arsénico total mostró concentraciones que indican un efecto acumulativo de As en algunas especies, con altos valores en la estación cercana al punto de derrame [54].

8.3.5 Posibles daños a la salud humana

En la Isla de la Juventud, la caracterización del riesgo no cancerígeno reveló la posibilidad de daño neurológico en niños que ingieran el agua con mayores contenidos, siendo necesaria la verificación de otros factores asociados al riesgo tales como los nutricionales y los microbiológicos. Finalmente, como resultado de la inspección, se verificó que existe Riesgo Ambiental en el sitio, indicándose la necesidad de pasar a la fase de evaluación de la exposición [52]. No se han encontrado reportes de estudios realizados en otras zonas del país.

8.3.6 Comentarios, opinión sobre la situación del país

A partir de la bibliografía consultada, no tenemos referencia del reporte en Cuba de la contaminación de acuíferos por arsénico. No obstante, existen regiones del país que por sus características geoquímicas pueden constituir fuentes potenciales de este metal, cuyos contenidos pudieran sobrepasar los valores guías fijados por la OMS en diferentes medios; un caso importante lo constituye la actividad minera de oro.

8.4 NICARAGUA

En Nicaragua, el primer caso de intoxicación por arsénico se descubrió en el año 1996, cuando 71 habitantes de la comunidad El Zapote, presentaron manifestaciones clínicas

de intoxicación crónica. El Zapote está ubicado en el Valle de Sébaco, municipio de San Isidro, departamento de Matagalpa, al norte del país (Figura 8.4). Los habitantes de la comunidad ingirieron agua de un pozo público con $1.320 \mu\text{g As L}^{-1}$ y varios pozos privados con $45\text{-}66 \mu\text{g L}^{-1}$. Entre julio y agosto de 1996, el INAA (Instituto Nicaragüense de Acueductos y Alcantarillados) estudió en El Zapote y sus alrededores 25 pozos perforados y excavados; 11 de estos pozos tenían concentraciones de As superior al límite máximo permisible en Nicaragua de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. La máxima concentración encontrada fue de $289,2 \mu\text{g As L}^{-1}$ [55]. Durante el primer trimestre de 1997, un equipo interdisciplinario coordinado por el Centro de Investigación y Estudios de la Salud (CIES), estudió la zona y descartó los agroquímicos como fuente de contaminación de los pozos de El Zapote y sus alrededores. Examinaron 46 fuentes de agua, 12 de ellas con niveles de As superiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$, y 2 con concentraciones mayores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Además, se encontró cierta correspondencia entre los lugares con mayor contenido de As y el sistema de fallas geológicas, especialmente al oeste y sudoeste del Valle de Sébaco, en la zona de contacto del Valle Aluvial con las rocas volcánicas y periféricas del grupo Coyoil [56]. Entre julio y octubre de 2002, se realizó una evaluación clínica y de laboratorio para determinar el estado de salud de los habitantes de El Zapote y de aquéllos que habitaron esta comunidad entre 1994 y 1996, a fin de realizar un diagnóstico precoz de enfermedades asociadas al arsenicismo y poder prevenir mayores consecuencias en la salud de los pobladores. Tanto la piel como el sistema respiratorio resultaron significativamente afectados entre los pobladores que ingirieron mayores niveles de arsénico (promedio en los últimos 8 años $80\text{-}380 \mu\text{g As L}^{-1}$) en relación con los de baja ingesta ($< 66 \mu\text{g As L}^{-1}$). Sobresalieron también la queratosis y la hiperpigmentación características del arsenicismo crónico, en hombres y mujeres de distintas edades, y la presencia de dos pacientes con esplenomegalia e hipertensión portal, con baja prevalencia de hepatomegalia y anemia [57].

En el período 2001-2002, el Ing. Francisco Estrada tomó 250 muestras de agua de manantiales y pozos (excavados y perforados) construidos y/o rehabilitados en programas de ayuda a las comunidades, principalmente en el período Post Mitch (posterior al huracán Mitch). La selección de los pozos respondió a la ubicación de las comunidades que se encuentran próximas a las rocas afectadas y alteradas por procesos hidrotermales, principalmente en zonas de estructuras tectónicas paralelas a la depresión de Nicaragua. La depresión de Nicaragua es una estructura geológica regional activa, formada por una gran ruptura en la corteza continental de lo cual emergió así un nuevo terreno geológico de naturaleza oceánica, ligado al aumento del ángulo de subducción de la Placa de Cocos, por debajo de la Placa Caribe a partir del Mioceno Medio Tardío. La contaminación de las aguas subterráneas por minerales metálicos en el área de estudio se presenta en zonas tectónicamente activas condicionadas por la subducción, respondiendo así al sistema hidrotermal de secreción. El arsénico migra en soluciones acuosas y/o gaseosas a través de zonas de fallas y fracturas de las rocas corticales más débiles, alcanzando de esta manera el fondo de los acuíferos, para luego dispersarse en los flujos de aguas subterráneas y contaminar la fuente de agua que dispone la población para su abastecimiento. En el estudio se identificaron cinco áreas con concentraciones de As mayores que $10 \mu\text{g L}^{-1}$: El Zapote-San Isidro, Santa Rosa del Peñón, La Cruz de la India, Susucayán-Ciudad Sandino y Mina de Agua-Rincón de García. Además, se encontraron ocho áreas focales con concentraciones menores que $10 \mu\text{g L}^{-1}$: El Jicaral-El Tule, El Realejo-Chinandega, San Lucas-Somoto, Villanueva, Mina El Limón, Mina Santa Pancha, San Juan de Limay y

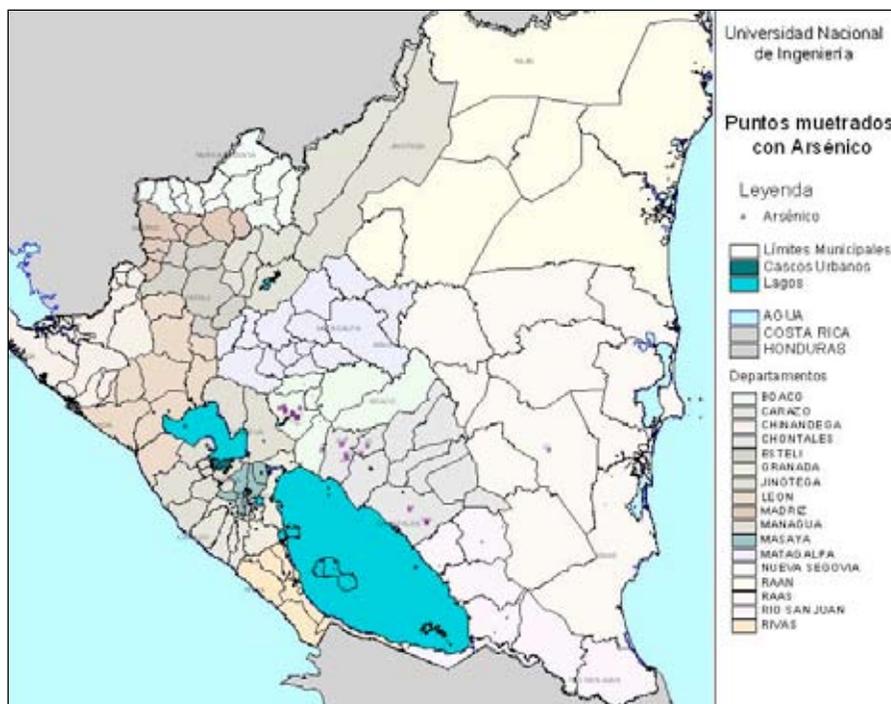


Figura 8.4. Sitios identificados con presencia de arsénico en Nicaragua.

Achuapa; además, se encontraron tres puntos focales anómalos: Kinuma-La Libertad, La Tigra-Mina Quisilalá y Mina Topacio [58].

Se realizó una investigación con objeto de definir la distribución del As en el agua subterránea de los acuíferos aluviales del suroeste del valle Sébaco, así como lograr un mejor entendimiento de las condiciones hidrogeológicas y geoquímicas responsables de la movilización del arsénico en el agua [59]. Se colectaron muestras de agua, suelo y rocas en septiembre-octubre de 2002. En las muestras de agua, se determinó pH, Eh, conductancia, oxígeno disuelto, así como iones mayores y NO_3^- ; se efectuó también análisis de As(III) y As(V) en el agua y lixiviados de los suelos. Las concentraciones de As excedieron el límite establecido en Nicaragua para el agua potable ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) en 17 de 57 muestras de agua. La mayor concentración ($122 \mu\text{g L}^{-1}$) se midió en un pozo somero en El Zapote. No se observaron correlaciones entre los iones mayores y otros parámetros fisicoquímicos con los contenidos de As. Esto pudo deberse a la similitud de las características químicas del agua y a las pequeñas variaciones de pH y Eh. Sin embargo, la mayor concentración coincidió con un bajo contenido de oxígeno disuelto y bajo potencial redox. La presencia de As en este pozo se correlaciona con altas concentraciones en rocas y suelo. Se ha concluido que las fuentes de As son las rocas volcánicas consolidadas, los sedimentos aluviales que constituyen el acuífero aluvial y la zona no saturada, así como las rocas volcánicas Terciarias alteradas. El intemperismo químico y las condiciones redox cambiantes incrementan la movilidad del As y lo transfieren desde el sólido hacia el agua.

Durante los años 2003-2005, UNICEF contribuyó con ENACAL-GAR (Empresa Nicaragüense de Acueductos y Alcantarillados-Gerencia de Acueductos Rurales) a través del Proyecto "Determinación de la Calidad del Agua de Consumo Humano, con

énfasis en Arsénico” a medir las concentraciones de arsénico presentes en las distintas fuentes de agua para consumo humano (pozos perforados, pozos excavados a mano, miniacueductos por gravedad, etc.), privadas y/o públicas, de los departamentos de Boaco, Chontales, Estelí, Jinotega y Matagalpa, encontrándose concentraciones de arsénico mayores que $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en los municipios de Teustepe y Camoapa en Boaco, Cuapa, Comalapa y La Libertad en Chontales, San Juan de Limay en Estelí, Llano La Tejera en Jinotega y San Isidro, Terrabona, Matiguas y Muy Muy en Matagalpa. Hasta 2001, la zona con mayor concentración de arsénico determinada era la localidad de Kinuma, con $88 \mu\text{g As L}^{-1}$, y en 2005 se conoció que en El Llano La Tejera las concentraciones de As están en el rango desde 0 hasta $1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ [60]. En esta localidad, el abastecimiento de agua se realiza por medio de pozos privados, es decir, casi todos los habitantes tienen un pozo por vivienda.

De octubre a diciembre de 2004, se desarrolló el Proyecto conjunto de UNICEF y OMS “Evaluación Rápida de la Calidad del Agua de Bebida”, en el cual fueron analizados 1.488 suministros de agua a nivel nacional. Los resultados del estudio indicaron que alrededor del 8% de los pozos perforados y 3% de los pozos excavados presentaron concentraciones inaceptables de arsénico. En ningún suministro o acueducto de tubería pública se detectó presencia de arsénico mayor que $10 \mu\text{g L}^{-1}$. El agua de los suministros donde no se detectaron niveles de arsénico superiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ proviene principalmente de manantiales. Mediante este estudio se encontró que los suministros con las mayores concentraciones de arsénico se encuentran en los departamentos del norte del país, donde alrededor de 9% de los pozos perforados y 4% de los pozos excavados presentan concentraciones por encima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [60].

A nivel de todo el país, se conoce que un 8% de los sistemas de abastecimiento de agua potable analizados tienen concentraciones de As mayores que el límite máximo permisible según la norma nacional.

Hasta la fecha, en Nicaragua no se ha probado ningún método de remoción de arsénico; en muchos casos esto se debe a la falta de recursos. Por otra parte, casi el 95% de las fuentes afectadas aún están en uso, porque en muchos casos ésta es la única fuente de abastecimiento con que cuenta la comunidad.

8.5 EL SALVADOR

En El Salvador, se han detectado concentraciones altas de arsénico en aguas superficiales y subterráneas [61; 62]. En la mayoría de los casos, se sospecha que el origen del arsénico es natural. El Salvador está localizado en la parte sur de la placa del Caribe, en la frontera con la placa de Cocos. El tipo de frontera entre estas dos placas es convergente, con la placa de Cocos subduccionando a la placa del Caribe. Esta región se caracteriza por sus numerosos volcanes [63], fumarolas y fuentes termales (Figura 8.5). Muchas fallas y los contactos entre diferentes tipos de rocas canalizan la circulación de los fluidos hidrotermales que rodean las cámaras magmáticas de volcanes activos así como de volcanes dormidos [64; 65].

Las aguas hidrotermales que se descargan en la superficie son generalmente ricas en componentes como boro, arsénico, litio, sulfato, dióxido de carbono y cloruro, como resultado de la interacción del agua subterránea con el sistema magmático, ya que los fluidos magmáticos son ricos en estos componentes [66]. El Salvador tiene muchos sistemas hidrotermales que descargan fluidos a la superficie de la tierra y a la atmósfera. Algunos de ellos son, de Oeste a Este (Figura 8.5): los campos

hidrotermales de Ahuachapán y Chipilapa, asociados a los volcanes Laguna Verde, Laguna de la Ninfas y Hoyo del Cuajaste; Cerro Pacho y fuentes termales en las riveras del lago caldérico de Coatepeque; varias fuentes bicarbonatadas en el volcán de San Salvador; fuentes subacuáticas en el lago caldérico de Ilopango; los campos hidrotermales Obrajuelo y San Vicente, que están asociados al volcán de San Vicente; el campo geotérmico de Berlín, asociado al volcán Tecaza; el campo hidrotermal de Chinameca, asociado al volcán del mismo nombre; y fuentes termales que descargan en las riveras de la laguna de Olomega.

Cabe señalar que los tres lagos mencionados arriba son los reservorios más grandes de agua superficial en El Salvador. Estos recursos de agua son muy importantes debido a la alta densidad de población de El Salvador, con más de 7 millones de habitantes en un área superficial pequeña (21.000 km²). Esta densidad tan alta ha producido una sobreexplotación de los recursos de agua subterránea y problemas asociados a la distribución de agua limpia a la población [67].

En esta sección, presentamos los datos de arsénico para El Salvador que están disponibles para el público, y sus implicaciones para los recursos de agua del país.

8.5.1 Base de datos

Varias instituciones han colectado muestras de agua y analizado arsénico en El Salvador. Sin embargo, los datos accesibles son limitados porque algunos no están disponibles para el público. La energía geotérmica se ha explotado en El Salvador desde 1975. Durante todo este tiempo, investigadores de la compañía geotérmica han colectado y analizado muestras de agua de las fuentes termales y pozos geotérmicos en el país. Una fracción de los datos obtenidos está disponible para el público a través de ISOHIS (Sistema de Información de Hidrología Isotópica, *Isotope Hydrology Information System* en Inglés) que es parte de la Red Global de Isótopos en Precipitación (Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP)) formada por la Agencia Internacional de Energía Atómica (*International Atomic Energy Agency*, IAEA). Los datos de fuentes termales que se presentan aquí fueron cordialmente facilitados por IAEA. La compañía de energía geotérmica de El Salvador (LaGeo, anteriormente conocida como GESAL) usa horno de grafito y métodos de absorción atómica para el análisis de arsénico. Los datos de ISOHIS incluyen los siguientes sitios: el campo geotérmico de Ahuachapán, el campo geotérmico de Berlín, las fuentes termales y pozos de Obrajuelo y Las Burras (Figura 8.5). La compañía nacional a cargo de la explotación de acuíferos y la distribución de agua potable ANDA (Asociación Nacional de Acueductos y Alcantarillados) ha colectado datos de arsénico en los años recientes. Sin embargo, los resultados no están disponibles para el público.

Investigaciones previas sobre el arsénico en el lago de Ilopango incluyeron el análisis de sedimentos y agua del lago [61; 64]. Se recolectaron 13 muestras de sedimento a varias profundidades, entre 8 y 37 m. La localización de las muestras fue alrededor del perímetro y en el centro del lago, donde se formaron unas islas durante la erupción más reciente de este centro volcánico en 1879-80. Los sitios se seleccionaron en base a la accesibilidad de los buzos y la topografía en el fondo del lago. Las muestras de agua se colectaron en 12 de estos sitios. El arsénico se determinó en un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (290 a 780 µg L⁻¹). Para las aguas del lago de Coatepeque (90-3.090 µg L⁻¹), los datos se reportan en [62]; estas muestras fueron colectadas por la Fundación de Amigos del Lago de Ilopango y

también se analizaron usando métodos de absorción atómica. En 2001, investigadores de la Universidad de El Salvador colectaron una muestra de la laguna de Olomega y determinaron su contenido de arsénico en $4.100 \mu\text{g L}^{-1}$ [68].

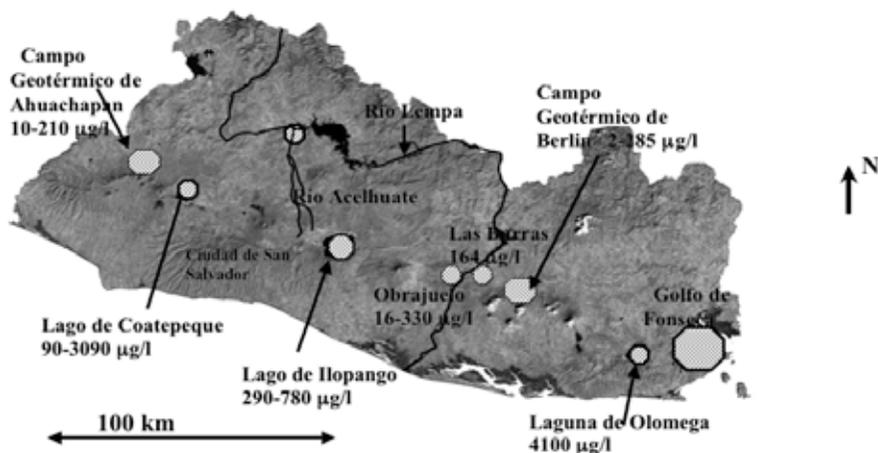


Figura 8.5. En El Salvador se ha detectado arsénico en aguas en los puntos mostrados en la Figura con círculos abiertos y rellenos, incluyendo: dos lagos volcánicos (Hopango y Coatepeque), Laguna de Olomega, ríos Acelhuate y Lempa, y en pozos y fluidos geotermales descargados en los campos geotérmicos de Auachapán y Berlín, las Burras, Obrajuelo, y en el agua y biota del Golfo de Fonseca. Referencia para la imagen de satélite es <http://www.maplibrary.org/stacks/Central%20America/El%20Salvador/index.php>, tomada en Mayo 13, 2008.

En 1998, el huracán Mitch afectó a Centro América con consecuencias devastadoras para Honduras, Nicaragua y El Salvador. La Administración Nacional Oceánica y de la Atmósfera (*National Oceanic and Atmospheric Administration*, NOAA) de los Estados Unidos de América, en colaboración con autoridades locales investigó las aguas, sedimentos, y algunas especies de mariscos en el Golfo de Fonseca, con el propósito de estudiar los problemas de contaminación y el impacto producido por el huracán en este cuerpo de agua importante, que es compartido por los tres países [69]. El arsénico fue uno de los elementos analizados. No se detectó arsénico en las muestras de agua de El Salvador pero si en las muestras de sedimentos y de peces bagre y cangrejo violinista. El rango de concentraciones detectables en los sedimentos fue de $0,06$ a $6,36 \text{ mg kg}^{-1}$ con un valor medio de $1,28 \text{ mg kg}^{-1}$, y en los bagres y cangrejos fue de $0,24$ a $48,15 \text{ mg kg}^{-1}$ con un valor medio de $6,32 \text{ mg kg}^{-1}$. El método reportado para los análisis fue espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito.

El último estudio que será considerado en esta sección es una investigación sobre la contaminación del Río Lempa y sus tributarios principales [70]. En este estudio, se analizaron metales pesados en muestras de agua de los ríos Acelhuate y Lempa. Los mismos elementos fueron analizados en varias clases de peces (tilapia, guapote, bagre) y en plantas acuáticas del reservorio de la Presa Hidroeléctrica del Cerrón Grande en el río Lempa. El río Acelhuate es el más contaminado de El Salvador ya que drena la ciudad capital y recibe sus aguas negras descargando en el río Lempa (Figura 8.5). Debe notarse que el agua del río Lempa, gradiente arriba de su confluencia con el río Acelhuate, se colecta y recibe tratamiento para luego ser distribuida para usos domésticos. En este estudio, se colectaron tres muestras de agua, dos en el río Lempa,

1 km río arriba y 1 km río debajo del punto de confluencia con el río Acelhuate. La otra muestra se tomó en el río Acelhuate. Los tres sitios fueron muestreados tres veces durante la estación lluviosa y una vez durante la estación seca. Los valores en el río Acelhuate tienen un rango detectable de 2 a 26 $\mu\text{g L}^{-1}$. En el río Lempa y aguas arriba de su confluencia con el río Acelhuate, los valores oscilan de 3 a 14 $\mu\text{g L}^{-1}$, y aguas debajo de la confluencia el rango es de 2 a 15 $\mu\text{g L}^{-1}$. Las plantas acuáticas fueron las que presentaron altos niveles de arsénico, con de 2 a 7 mg kg^{-1} . De acuerdo a estos resultados, las plantas acuáticas están capturando el arsénico del agua y almacenándolo. Los niveles de arsénico en caracoles, bagres, tilapia y guapote fueron por debajo del nivel de detección.

8.5.2 Aguas y sedimentos de lagos

Se ha detectado arsénico en la mayoría de aguas termales muestreadas en El Salvador y en los cuerpos de agua que reciben las descargas termales, tales como los tres lagos mencionados antes: Coatepeque, Ilopango y Olomega. En el lago de Coatepeque, la concentración de arsénico que ha sido medida en las aguas tiene un rango que oscila entre 0,09 y 3,09 mg L^{-1} [62]. En las aguas del lago de Ilopango, la concentración de arsénico oscila entre 0,29 y 0,78 mg L^{-1} [61; 64]. La única muestra de agua de la laguna de Olomega que se ha analizado presenta una concentración de 4,21 mg L^{-1} , siendo la más alta que se ha determinado en El Salvador. Estos valores son considerablemente más altos que 0,010 mg L^{-1} , el valor máximo permitido por la Oficina de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) y la OMS. Debe notarse que la mayoría de las personas que viven cerca de estos lagos consumen agua del lago para sus usos domésticos y muchas familias viven de la pesca, comiendo los peces y regando sus cultivos con aguas de los lagos. El nivel de biomagnificación y bioacumulación de arsénico y otros posibles contaminantes en la población, fauna, y en la vegetación dentro y en los alrededores de estos lagos no ha sido investigado todavía.

Solamente se han analizado sedimentos en el lago de Ilopango, encontrándose concentraciones en un rango que va de 5,6 a 103,4 mg kg^{-1} . Estas concentraciones se pueden comparar en base a la Guía de Calidad de Sedimentos de Canadá [71]. El rango de valores de arsénico encontrado en los sedimentos de Ilopango exceden los Niveles de Efecto Probable o PEL (Probable Effect Levels), que es 5,9-17,0 mg kg^{-1} de sedimento. Además, en las aguas de Ilopango, se analizaron aniones y cationes mayores y otros cationes incluyendo Li y B. En los sedimentos sólo se analizaron los cationes. En un estudio previo [72] se midió el flujo difuso de CO_2 en los suelos de la caldera de Ilopango, así como las concentraciones de radón, mercurio, y CO_2 . Los puntos de muestreo incluyeron todo el perímetro del lago. La comparación entre las concentraciones de arsénico en las aguas y sedimentos y los gases difusos del suelo en las riveras del lago sugieren una posible correlación, como se discute a continuación.

En los sedimentos de Ilopango se encontró una correlación con significado estadístico para Li vs. As y As vs. B [64]. Una buena correlación entre estos elementos es consistente con su origen volcánico común. Las áreas que presentan mayor concentración de B y As están localizadas al sur del lago. Sin embargo, los puntos que presentan concentraciones máximas en los sedimentos para As y B difieren de los puntos con concentración mayor en el agua [64]. Además, los puntos muestreados con mínima concentración en los sedimentos se corresponden con puntos muestreados con máxima concentración en las aguas (Figura 8.6). Para entender esta conducta, se

graficó As y B en las muestras de agua y radón en el suelo versus el número de punto de muestreo (para los gases difusos) en la Figura 8.6a, y As, Li y B en los sedimentos versus número de punto de muestreo en la Figura 8.6b. Se puede notar que el As y B en el agua es mayor hacia el sur, que el B sigue mejor la tendencia del radón en el suelo, y que el arsénico es más alto en los sitios S2, S13, y S12. En comparación, las concentraciones en los sedimentos tienen una conducta inversa con respecto a las muestras de agua para As y B, con concentraciones más bajas hacia el sur.

La distribución espacial de As, B, y Li en las aguas y sedimentos del lago de Ilopango puede explicarse mediante dos posibles mecanismos diferentes. En el primer mecanismo, As y B, y probablemente Li son lixiviados de los sedimentos e incorporados al agua del lago. Gases como el CO_2 y el radón se descargan de los suelos de la caldera con anomalías altas hacia el sur [72]. Los gases volcánicos contienen elementos como el arsénico [73] pero están probablemente insaturados con respecto a los minerales del arsénico. Se observa que la muestra de Cerros Quemados S1 tiene la concentración más alta de arsénico en los sedimentos, lo cual es consistente con la joven edad de estas islas, ya que esto implica menor tiempo para la reacción entre los sedimentos y los gases disueltos en el agua. De la misma forma, otros gases de origen volcánico-hidrotermal tales como el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico se pueden estar descargando en los suelos y el lago. Estos gases o sus especies disueltas pueden transferirse a través de los sedimentos del lago y reaccionar con los minerales y el vidrio volcánico. Los productos de estas reacciones de lixiviación pueden incluir As, Li, y B que se transfieren al agua del lago, y también contener sulfato y cloruro.

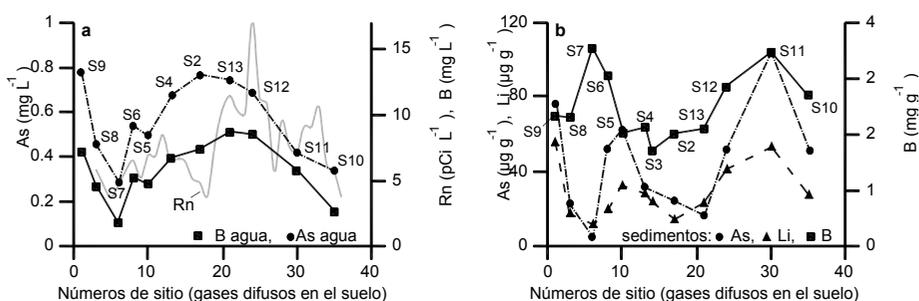


Figura 8.6. (a) Concentraciones de As, B, en agua y radón en gases de suelos versus distancia a lo largo de la ribera sur del lago de Ilopango. Los números de sitio en el eje X son puntos a lo largo de la ribera del lago que fueron muestreados para gases difusos en el suelo, los símbolos S1, S2, etc. se refieren a los puntos en que se muestrearon sedimentos y agua; (b) Concentraciones de As, B en sedimentos versus distancia lo largo de la ribera del lago. Nótese la conducta inversa de As y B en los sedimentos y el agua versus la distancia [64].

La segunda posibilidad es que la composición química de aguas y sedimentos en el lago de Ilopango sea el resultado del movimiento del agua y deposición de partículas suspendidas. El área hacia el suroeste del lago se caracteriza por ser agua quieta donde los sedimentos probablemente pueden depositarse hacia el fondo (S12). Se han determinado correlaciones crecientes entre Li y As con el contenido de materia orgánica en los sedimentos [64], lo que sugiere que éste es un mecanismo posible. Se han encontrado fragmentos de concha abundantes en la mayoría de las muestras de sedimentos. La materia orgánica que llenaba estas conchas está contribuyendo probablemente a la cantidad de materia orgánica en las muestras. Sin embargo, las altas concentraciones de Cl^- y SO_4^{2-} en la columna de agua hacia el sur del lago y la

correlación inversa entre sedimentos y agua para As, B, Cl, y sulfato no se puede explicar solamente con los procesos de transporte de los sedimentos. Lo más probable es que esté sucediendo una combinación de los dos procesos en el lago de Ilopango.

8.5.3 Otros sitios hidrotermales

Las aguas del campo geotérmico de Ahuachapán tienen concentraciones de arsénico en el rango de 0,01 a 0,21 mg L⁻¹, y en el campo geotérmico de Berlín las concentraciones varían de 0,002 a 0,285 mg L⁻¹. Para los pozos de Las Burras (Figura 8.5) se ha reportado una concentración de arsénico de 0,164 mg L⁻¹ y en Obrajuelo las descargas presentan concentraciones de 0,016 a 0,330 mg L⁻¹. Todos estos sitios presentan concentraciones de arsénico que son considerablemente más altas que los estándares de la USEPA y OMS. Las aguas residuales de las plantas geotérmicas de Berlín y Ahuachapán son reinyectadas de nuevo al reservorio reduciendo el peligro de contaminación para las aguas superficiales y los acuíferos someros. En la mayor parte de los casos, la población no consume directamente las aguas de fuentes termales y fumarolas. Sin embargo, las fuentes termales usualmente descargan a la superficie y se incorporan a riachuelos contaminando la red de ríos que usualmente provee agua a pequeñas comunidades y villas. La extensión de esta contaminación se desconoce porque el destino y el camino del arsénico que proviene de las fuentes termales en forma natural no han sido investigados apropiadamente en El Salvador.

8.5.4 Golfo de Fonseca

Los resultados encontrados en la referencia [69] para el arsénico en el agua del Golfo de Fonseca no son concluyentes debido a que los autores reconocen que los laboratorios tuvieron problemas en la determinación del elemento. En los sedimentos, las concentraciones de arsénico reportadas para El Salvador fueron menores a 8 mg kg⁻¹. El arsénico en muestras de cangrejos y bagres fue de 0,24 a 48,15 mg/kg con un valor medio de 6,32 mg/kg¹. Además del arsénico, en el Golfo de Fonseca se detectó DDT, cobre y mercurio [69]. En esta parte del país, el arsénico puede tener varios orígenes. Podría lixivarse de rocas y sedimentos de origen volcánico, adicionarse al ambiente debido al uso de plaguicidas en las plantaciones de algodón y/o en el uso de aditivos en las granjas de pollo, o podría venir de minas que han sido explotadas cerca de la frontera entre El Salvador y Honduras. Ésta es un área que amerita más investigación para definir mejor el origen de este elemento y tomar medidas para disminuir la contaminación.

8.5.5 Ríos Lempa y Acelhuate

Los tres puntos de muestreo (río arriba y río debajo del punto de confluencia entre el río Lempa y el Acelhuate, y en el río Acelhuate) presentan solamente un evento de muestreo con concentraciones menores que 0,005 mg L⁻¹ [70]. Este evento fue el primer muestreo que se hizo durante la estación lluviosa. En los otros tres muestreos en el río Acelhuate, las concentraciones de arsénico fueron 0,026 y 0,009 mg L⁻¹ para el segundo y tercer evento durante la estación lluviosa y 0,018 mg L⁻¹ durante la estación seca. En la estación ubicada 1 km río arriba del punto de confluencia entre los dos ríos,

las concentraciones fueron 0,013 y 0,003 mg L⁻¹ para el segundo y tercer muestreo durante la estación lluviosa, y 0,005 mg L⁻¹ durante la estación seca. En la estación ubicada 1 km río abajo del punto de confluencia entre los dos ríos, las concentraciones fueron 0,015 y 0,007 mg L⁻¹ para el segundo y tercer muestreo durante la estación lluviosa, y 0,010 mg L⁻¹ durante la estación seca. Todos estos valores no son muy altos y la mayoría cae debajo de los estándares de USEPA y OMS. Sin embargo, la concentración de arsénico en las plantas acuáticas (Jacinto de agua o *Eichhornia crassipes*) del reservorio de la presa del Cerrón Grande, justamente río abajo del punto de confluencia entre los ríos Lempa y Acelhuate, es considerablemente más alta (7,2 mg kg⁻¹). Estos resultados sugieren que el arsénico es transportado por las aguas del río Acelhuate al río Lempa, y que las plantas acuáticas toman el arsénico del agua. Sin embargo, al morir las plantas y acumularse en el fondo del río y el reservorio, el arsénico se podría estar concentrando en los sedimentos. Una fuente posible de arsénico podría ser el lixiviado de los productos volcánicos que cubren toda la cuenca del río Acelhuate y la mayoría de la cuenca del río Lempa. De especial interés son los productos de la última erupción caldérica de la caldera de Ilopango (la ceniza conocida como Tierra Blanca) y que forma parte de los sedimentos analizados en Ilopango ricos en arsénico. Además, es posible que existan contaminantes antropogénicos provenientes de la ciudad y áreas rurales.

8.5.6 Conclusiones sobre la situación en El Salvador

Los resultados previos presentados muestran que la contaminación de arsénico es un problema distribuido en todo El Salvador. Miles de personas podrían estar expuestas a este contaminante a través del agua para beber, los sedimentos contaminados, suelos y polvo, así como alimentos contaminados. Las fuentes de arsénico en El Salvador pueden ser naturales, tales como la lixiviación de productos volcánicos ricos en arsénico y la descarga al ambiente de fluidos hidrotermales. También es posible que existan fuentes antrópicas debido al cultivo del algodón y otros cultivos que usan compuestos de arsénico como pesticidas, o como aditivo en granjas de pollo. Otra fuente antrópica serían las pocas minas que se han explotado en el este del país. En los sitios minados, sulfuros ricos en arsénico son expuestos al aire y el agua, se oxidan y liberan el arsénico. Se necesita promover la investigación en todo el país para identificar con certeza las fuentes de arsénico, su destino y paso en el ambiente, los posibles efectos en humanos, animales y plantas, y en metodologías para remediar el agua. También se necesita hacer estudios de los efectos estacionales en las concentraciones de arsénico en aguas, como lo sugieren las variaciones ya observadas en el estudio de los ríos Lempa y Acelhuate.

8.6 CONCLUSIONES FINALES

En todos los países incluidos en este capítulo, se han identificado zonas o localidades con concentraciones de As en el agua en niveles riesgosos para la salud humana. El origen del arsénico es en su mayoría natural, como resultado de diversos procesos geológicos y geoquímicos relacionados principalmente con volcanismo, hidrotermalismo y mineralización. No obstante, existen también sitios contaminados debido a acciones humanas, fundamentalmente ligadas a una explotación intensiva del agua subterránea, actividades mineras o industriales. Por otro lado, en ninguno de los

países se cuenta con un inventario completo de las localidades contaminadas. Las características geológicas e hidrogeológicas, así como el hecho de que se consume en varios lugares agua con altos contenidos de arsénico, hacen indispensable identificar todas las zonas con presencia de As en agua, suelo y sedimentos e investigar los procesos específicos que han producido la generación de arsénico, así como sus posibles efectos en humanos, animales y plantas. Además, debe incluirse el análisis rutinario de arsénico y de la proporción entre As(III) y As(V) en el agua de abastecimiento.

REFERENCIAS

1. Cebrián, M.E., Albores, A., García-Vargas, G., Del Razo, L.M.: Chronic arsenic poisoning in humans: the case of Mexico. En: J.O. Nriagu (ed): *Arsenic in the environment, Part II*. John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 1994, págs.93-107.
2. CNA: *Determinación de la disponibilidad del agua en el acuífero principal, estados de Durango y Coahuila*. Comisión Nacional del Agua. Subdirección General Técnica. Gerencia de Aguas Subterráneas. Subgerencia de Evaluación y Modelación Hidrogeológica. México, D.F., 2002.
3. Del Razo, L.M., Arellano, M.A., Cebrián, M.E.: The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenic area of northern Mexico. *Environ. Pollut.* 64 (1990), págs.143-153.
4. Rosas, I., Belmont, R., Armienta, A., Baez, A.: Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage in Comarca Lagunera, Mexico. *Water, Air, Soil Pollut.* 112 (1999), págs.133-149.
5. Gutiérrez-Ojeda, C., Ortiz-Flores, G., Mata-Arellano, I.: Proyectos de recarga artificial de acuíferos en la Comarca Lagunera, México, www.imacmexico.org/file_download.php?location=S_U&filename=11459148571recarga_acuíferos_comarca_lagunera.pdf (visitado el 6 de mayo de 2007).
6. Pérez-Canedo, F.: No destinarán volumen para recarga del acuífero. Periódico El Siglo de Torreón, Torreón, Coahuila, México, 1 de marzo de 2007.
7. Fuentes, D.M.: Nivel III: Arsénico en las incrustaciones en las redes de distribución de agua potable en el norte de México y su desprendimiento. *Agua Latinoamérica marzo/abril 2005* (2005), págs.15-17.
8. González-Hita, L., Sánchez, L., Mata, I.: Estudio hidrogeoquímico e isotópico del acuífero granular de la Comarca Lagunera. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Reporte, Morelos, México, 1991.
9. Ortega-Guerrero, A.: Origin and geochemical evolution of groundwater in a closed-basin clayey aquitard., Northern Mexico. *J. Hydrology* 284 (2003), págs.26-44.
10. Molina, M.A.: *Estudio hidrogeoquímico en la Comarca Lagunera, México*. Tesis de Master, Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 2004.
11. Ortega-Guerrero, M.A.: Origin of high concentrations of arsenic in groundwater at the "La Laguna Region", northern Mexico, and implications on aquifer management. *Workshop: program with abstracts, 32nd IGC Florence*, Florencia, 18-19 agosto de 2004, págs.1486.
12. Gutiérrez-Ojeda, C.: Arsenic origin determination by geochemical modeling: Region Lagunera aquifer system, Mexico. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Bhattacharya, J. Matschullat, P. Birkle, R. Rodríguez (eds): *Arsénico Natural en Aguas Subterráneas de América Latina, Libro de Resúmenes*. México, D.F., 2006, págs.35-36.
13. Del Razo, L.M., García-Vargas, G.G., Vargas, H., Albores, A., Gonsbatt, M.E., Montero, R., Ostrosky-Wegman, P., Kelsch, M., Cebrián, M.E.: Altered profile of urinary arsenic metabolites in adults with chronic arsenicosis. A pilot study. *Arch. Toxicol.* 71 (1997), págs.211-217.
14. Gonsbatt, M.E., Vega, L., Salazar, A.M., Montero, R., Guzmán P., Blas, J., Del Razo, L.M., García-Vargas, G., Albores, A., Cebrián, M.E., Kelsch, M., Ostrosky-Wegman, P.: Cytogenetic effects in human exposure to arsenic. *Mutation Res.* 386 (1997), págs.219-228.
15. Alarcón-Herrera, M.T., Flores-Montenegro, I., Romero-Navar, P., Martín-Domínguez, I.R., Trejo-Vázquez, R.: Contenido de arsénico en el agua potable del valle del Guadiana, México. *Ingeniería Hidráulica en México XVI* (2001), págs.63-70.
16. CNA: *Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero Valle del Guadiana, estado de*

- Durango*. Comisión Nacional del Agua. Subdirección General Técnica. Gerencia de Aguas Subterráneas. Subgerencia de Evaluación y Modelación Hidrogeológica. México, D.F., 2002.
17. Piñón-Miramontes, M., Bautista-Margulis, R.G., Pérez-Hernández, A.: Removal of arsenic and fluoride from drinking water with cake alum and a polymeric anionic flocculent. *Fluoride* 36, (2003), págs.122-128.
 18. Reyes-Cortés, I.A., Reyes-Cortés, M., Villalba, L., Montero-Cabrera, M.E., Ledesma-Ruiz, R., Barrera-Prieto, Y., Precoma-Mojarro, A.Y., Vázquez-Balderas, J.F.: Origen del As en las cuencas endorreicas, Chihuahua, México. *Geos* 26 (2006), pág.39.
 19. Reyes-Cortés, I.A., Vázquez-Balderas, J.F., Ledesma-Ruiz, R., Reyes-Cortés, M., Barrera-Prieto, Y.: As en el sistema hidrogeológico del valle de Delicias, Chihuahua, México. *Geos* 26 (2006), págs.40.
 20. Calderón-Fernández, M.L.: Alternativas de depuración de agua para consumo humano en el estado de Chihuahua. *Junta Central de Agua y Saneamiento de Chihuahua*. Foro Mundial del Agua. México, D.F., 2006.
 21. Wyatt, C.J., Fimbres, C., Romo, L., Méndez, R.O., Grijalva, M.: Incidence of heavy metal contamination in water supplies in Northern Mexico. *Environ. Res. A* 76 (1998), págs.114-119.
 22. Armienta, M.A., Rodríguez, R.: Arsénico en el Valle de Zimapán, México: Problemática Ambiental. *Revista MAPFRE Seguridad* Madrid, 63 (1996), págs.33-43.
 23. Megaw, P.K., Ruiz, J.R., Titley, S.R.: High temperature, carbonate-hosted Ag-Pb-Zn(Cu) deposits of northern Mexico. *Econ. Geol.* 83 (1988), págs.131-140.
 24. Simons, S.F., Mapes-Vazquez, V.E.: Geology and ore deposits of the Zimapán mining district, State of Hidalgo, Mexico. *US Geological Survey Professional Paper* 284, 1956.
 25. Armienta, M.A., Rodríguez, R., Villaseñor G.: *Estudio de reconocimiento de la contaminación por arsénico en la zona de Zimapán, Hidalgo*, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 1993.
 26. Villaseñor, C.M.G., Petersen, E.U., Avendaño-Cano, S., Gomez-Caballero, J.A., Sousa, J., Reyes-Salas, A.M.: Minerales del grupo de la tetrahedrita en las minas de Lomo de Toro y Las Animas, Zimapán, Hidalgo. *Actas INAGEQ* 2 (1996), págs.129-134.
 27. Armienta, M.A., Rodríguez, R., Aguayo, A., Cenicerros, N., Villaseñor, G., Cruz, O.: Arsenic contamination of groundwater at Zimapán, México. *Hydrogeology J.* 5 (1997), págs.39-46.
 28. Armienta, M.A., Villaseñor, G., Rodríguez, R., Ongley, L.K., Mango, H.: The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environ. Geol.* 40 (2001), págs.571-581.
 29. García, S., Querol, S.F.: Descripción de algunos yacimientos del distrito de Zimapán, Hidalgo. En: G.P. Salas (ed): *Geología económica de México*. Fondo de Cultura Económica, México D.F., 1988, págs.383-400.
 30. Romero, F.M., Armienta, M.A., Carrillo-Chavez, A.: Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, Mexico. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 47 (2004), págs.1-13.
 31. Romero, F.M., Armienta, M.A., Villaseñor, G., González, J.L.: Mineralogical constraints on the mobility of arsenic in tailings from Zimapán, Hidalgo, Mexico. *Int. J. Environ. Pollut.* 26 (2006), págs.23-40.
 32. Méndez, M., Armienta, M.A.: Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, Mexico. *Geofísica Internacional* 42 (2003), págs.131-140.
 33. Ongley, L.K., Sherman L., Armienta, A., Concilio, A., Ferguson-Salinas, C.: Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. *Environ. Pollut.* 145 (2007), págs.793-799.
 34. Reséndiz-Márquez, I.: *Evaluación del grado de movilización de arsénico hacia el suelo en el entorno de jales mineros en Zimapán, Hidalgo*. Tesis de Maestría, Programa de Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambientales, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F., 2007.
 35. Castro-Larragoitia, J., Krama, U., Puchelt, H.: 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico: Consequences for environment and geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.* 58 (1997), págs.81-91.
 36. Yáñez, L., García-Nieto, E., Roas, E., Carrizales, L., Mejía, J., Calderón, J., Razo, I., Díaz-Barriga, F.: DNA damage in blood cells from children exposed to arsenic and lead in a mining area. *Environ. Res.* 93 (2003), págs.231-240.
 37. Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., Monroy, M.: Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, Soil Pollut.* 152 (2004), págs.129-152.
 38. Díaz-Barriga, F., Santos, M.A., Mejía, J.J., Batres, L., Yáñez, L., Carrizales, L., Vera, E., Del

- Razo, L.M., Cebrian, M.E.: Arsenic and cadmium exposure in children living near a smelter complex in San Luis Potosí, México. *Environ. Res.* 62 (1993), págs.242-250.
39. Calderón, J., Navarro, M.E., Jiménez-Capdeville, M.E., Santos-Díaz, M.A., Golden, A., Rodríguez-Leyva, I., Borja-Aburto, V., Díaz-Barriga, F.: Exposure to arsenic and lead and neuropsychological development in mexican children. *Environ. Res.* 85 (2001), págs.69-76.
40. Carrillo-Chávez, A., Drever, J.I., Martínez, M.: Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environ. Geol.* 39 (2000), págs.1295-1303.
41. González-Partida, E., Hinojosa, T.E., Verma, M.P.: Interacción agua geotérmica-manantiales en el campo geotérmico de Los Humeros, Puebla, México. *Ingeniería Hidráulica en México XVI* (2001), págs.185-194.
42. Birkle, P., Bundschuh J.: The abundance of natural arsenic in deep thermal fluids of geothermal and petroleum reservoirs in Mexico. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Bhattacharya, J. Matschullat, P. Birkle, R. Rodríguez (eds): *Arsénico natural en aguas subterráneas de América Latina, Libro de Resúmenes*, México, D.F., 2006, págs.12-13.
43. Quinto, A., Santoyo, E., Torres, V., González, E., Castillo, D.: Estudio geoquímico-ambiental de los efluentes naturales producidos en la zona geotérmica de Aocolculco, Puebla. *Ingeniería Hidráulica en México X* (1995), págs.21-27.
44. Hurtado-Jiménez, R., Gardea-Torresdey, J.L., Arsénico en el agua potable de la región de Los Altos de Jalisco, México. *Rev. Panam. Salud Pública* 20 (2006), págs.236-247.
45. Birkle, P., Merkel, B.: Environmental impact by spill of geothermal fluids at the geothermal field of Los Azufres, Michoacán, Mexico. *Water, Air, Soil Pollut.* 124 (2000), págs.371-410.
46. Birkle, P., Merkel, B., Mineralogical-chemical composition and environmental risk potential of pond sediments at the geothermal field of Los Azufres, Mexico. *Environ. Geol.* 41 (2002), págs.583-592.
47. Planer-Friedrich, B., Armienta, M.A., Merkel, B.J.: Origin of arsenic in the groundwater of the Rioverde basin, Mexico. *Environ. Geol.* 40 (2001), págs.1290-1298.
48. Gutiérrez-Pizano, A., Rodríguez, R.E., Romero, G.J., Velázquez, G.A.: Eliminación del arsénico en agua potable de pozos. *Actas INAGEQ 2* (1996), págs.319-322.
49. Rodríguez, R., Armienta, A., Berlín, J., Mejía, J.A.: Arsenic and lead pollution of the Salamanca aquifer, Mexico: origin, mobilization and restoration alternatives. In: Groundwater quality: Natural and enhanced restoration of groundwater pollution En: S.F. Thornton, S.E. Oswald (eds): *Proceedings of the Groundwater Quality 2001*, Sheffield U.K., IAHS Publ. 275, Wallingford, Oxfordshire, 2001, págs.561-565.
50. Hernández, H., Rodríguez, R., Armienta, A.: Arsenic distribution in the multilayer aquifer of Salamanca, México. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Bhattacharya, J. Matschullat, P. Birkle, R. Rodríguez (eds): *Arsénico natural en aguas subterráneas de América Latina, Libro de Resúmenes*, México, D.F., 2006, pág.36.
51. Mahlknecht, J., Steinich, B., Navarro de León, I.: Groundwater chemistry and mass transfers in the Independencia aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and mass-balance models. *Environ. Geol.* 45 (2004), págs.781-795.
52. Toujague, R.T., Leonarte, A., Reyes Verdecia, B.L., Miravet, R.M.: Arsénico y metales pesados en aguas del área Delita, Isla de la Juventud. *Ciencias de la Tierra y el Espacio*, Cuba 4 (2003) págs.5-8.
53. Amat, P.D., Pierra, A., Casals, I.: Estudio de la contaminación por metales pesados en sedimentos y ostiones de la Bahía de Manzanillo, Cuba. *Revista de la Sociedad Química de México* 46 (2002), págs.357-361.
54. Castellanos, M.E., Sosa, L., Moreira, A., Maya, H., Perez, S., León, A.R., Gómez, M.: Concentración de arsénico en macroalgas de la Bahía de Cienfuegos. *Revista de Investigaciones Marinas*, Cuba, (2005), págs.21-26.
55. PIDMA-UNI (Programa de Investigación y Docencia en Medio Ambiente de la Universidad Nacional de Ingeniería): *Calidad del agua en 20 pozos del triángulo La Cruz de La India-Ciudad Dario-San Isidro, con énfasis en la presencia de arsénico*. Managua, Nicaragua, 2002.
56. González, M.: *Exposición al arsénico en comunidades rurales de San Isidro, Matagalpa*. OPS/OMS, Managua, Nicaragua 1998.
57. Gómez, A.: *Monitoreo y atención de intoxicados con arsénico en El Zapote-San Isidro, Departamento de Matagalpa, Nicaragua*. Estudio realizado con apoyo financiero de UNICEF por MINSa, Managua, Nicaragua, 2002.

58. Estrada, F.: Estudio preliminar de la incidencia del arsénico en aguas subterráneas con relación al medio físico natural en la región noroeste y sureste de Nicaragua: Periodo 2001-2002. Universidad Nacional de Ingeniería UNI. Programa de Investigación y Docencia en Medio Ambiente, Managua, Nicaragua, 2003.
59. Altamirano-Espinoza, M., Bundschuh, J.: Natural arsenic groundwater contamination of the sedimentary aquifers of southwestern Sébaco Valley, Nicaragua. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat, A.B. Mukherjee (eds): *Natural arsenic in groundwaters of Latin America*. A.A. Balkema/Taylor and Francis, 2009, págs.109-122.
60. Barragne, P.: *Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por arsénico en Nicaragua*. UNICEF, Managua, Nicaragua, 2004.
61. Ransom, L.: *Volcanic diffuse soil degassing and lake chemistry of the Ilopango Caldera system, El Salvador, Central America*. Tesis de maestría, Athens, Ohio University, 2002.
62. McCutcheon, M.: *Anthropogenic and volcanic pollution at Coatepeque Lake, El Salvador*. Senior Thesis, B.Sc. in Geology, Ohio University, 1998.
63. Williams, H., Meyer-Abich, H.: Volcanism in the southern part of El Salvador, with particular reference to the collapse basins of lakes Coatepeque and Ilopango. *University of California Publications in Geological Sciences* 32 (1955), págs.1-64.
64. López, D.L., Ransom, L., Monterrosa, J., Soriano, T., Barahona, F., Olmos, R., Bundschuh, J.: Volcanic pollution of arsenic and boron at Ilopango Lake, El Salvador. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat, A.B. Mukherjee (eds): *Natural arsenic in groundwaters of Latin America*. A.A. Balkema/Taylor and Francis, 2009, págs.129-143.
65. Pérez, N.M., Salazar, J.M.L., Hernández, P.A., Olmos, R., Barahona, F., Cartagena, R., Soriano, T., Lopez, D.L., Notsu, K.: Diffuse CO₂ and ²²²Rn degassing from San Salvador volcano, El Salvador, Central America. En: W.I. Rose, J.J. Bommer, D.L. López, M.J. Carr, J.J. Major (eds): *Geological Society of America Special Paper No. 375 Natural Hazards in El Salvador*, 2004, págs.227-236.
66. Taran, Y., Fischer, T.P., Pokrovsky, B., Sano, Y., Armienta, M.A., Macias, J.L.: Geochemistry of the volcano-hydrothermal system of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico. *Bull. Volcanol.* 59, (1998), págs.436- 449.
67. U.S. Army Corp of Engineers Mobile District and Topographic Engineering Center: *Water resources assessment of El Salvador*. Report prepared by the Mobile District and Topographic Engineering Center, 1998.
68. Vides, I.L., Castillo de Heske, C.: *Comunicación personal*. Centro Universitario de Oriente, Universidad de El Salvador, San Miguel, El Salvador, 2006.
69. Mata, M.B., McKinnie, D., Barraza, E., Sericano, J.: Hurricane Mitch reconstruction /Gulf of Fonseca contaminant survey and assessment. *Seattle: Office of Response and Restoration*, NOAA Ocean Service, 2002.
70. Monterrosa, A.J.: *Estudio sobre la contaminación del Rio Lempa y sus afluentes en El Salvador*. Consulting report presented to El Salvador Government. Project: Concientizacion y educación ambiental integral en el ámbito local y cuencas seleccionadas en El Salvador, PROCEDAMO PRRAC/S/SE/01/032. Convenio de financiación Comunidad Europea No ACR/B7-3130/IB/99/0302, 2003.
71. Canadian Council of Ministers of the Environment: *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Canadian Environmental Quality Guidelines*. Actualizado de la edición de 1999, Canadá, 2001.
72. Lopez, D.L., Padron, E., Magaña, M.I., Gómez, L., Barrios, L.A., Pérez, N.M., Hernández, P.: Structural control on thermal anomalies and diffuse surficial degassing at Berlín geothermal field, El Salvador. *Geothermal Resources Council Transactions* 28 (2004), págs.477-483.
73. Signorelli, S.: Arsenic in volcanic gases. *Environ. Geology* 32 (1997), págs.239-244.

Índice I: Autores

- Jorge Acarapi

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Tarapacá y Laboratorio de Investigaciones Medioambientales de Zonas Áridas (LIMZA), Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto, CIHDE, Arica, Chile
laboratoriolimza@gmail.com

- Pilar Dania Amat Infante

Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, Holguín, Cuba
damat@ismm.edu.cu

- Ester Álvarez-Ayuso

Institut de Ciències de la Terra “Jaume Almera” (ICTJA), Barcelona, Catalunya, España
ealvarez@ija.csic.es

- María Arenas

Laboratorio de Investigaciones Medioambientales de Zonas Áridas, LIMZA, Centro de Investigaciones del Hombre en el Desierto, CIHDE, Arica, Chile
laboratoriolimza@gmail.com

- María Aurora Armienta

Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.
México
victoria@geofisica.unam.mx

- Maria Pilar Asta

Institut de Ciències de La Terra “Jaume Almera” (ICTJA), Barcelona, Catalunya, España
mpasta@ija.csic.es

- Paula Ávila

Laboratório do INETI (Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação) S.
Mamede De Infesta, Porto, Portugal
paula.avila@ineti.pt

- Maria de Lourdes Ballinas Casarrubias

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, Chihuahua, Chihuahua, México
mballinas@uach.mx

- Prosun Bhattacharya

Grupo Internacional KTH de Investigaciones en Arsénico en Aguas Subterráneas, Departamento de Recursos de la Tierra y del Agua, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia
prosun@kth.se

- María del C. Blanco

Departamento de Agronomía, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Prov. de Buenos Aires, Argentina
mcbianco@criba.edu.ar

- Monica Blarasin

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales,
Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Córdoba, Argentina
mblarasin@exa.unrc.edu.ar

- Jochen Bundschuh

Instituto Costarricense de Electricidad (ICE), San José, Costa Rica
jochenbundschuh@yahoo.com

- Jordi Cama

Institut de Ciències de la Terra “Jaume Almera” (ICTJA) y Institut de Diagnosi
Ambiental i Estudis de l’aigua (IDAEA), Barcelona, Catalunya, España
jcama@ija.csic.es

- María Luisa Castro de Esparza

Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPISUSB/
SDE/OPS/OMS), Lima, Perú
mesparza@paho.org

- Alicia Fernández-Cirelli

Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias,
Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina
afcirellipc@fvet.uba.ar

- Lorena Cornejo

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Tarapacá, Laboratorio
de Investigaciones Medioambientales de Zonas Áridas (LIMZA), Centro de
Investigaciones del Hombre en el Desierto (CIHDE), Arica, Chile
lorenacp@uta.cl

- José-Luis Cortina

Departamento de Ingeniería Química, ETSEIB, Universitat Politècnica de Catalunya,
Barcelona, España
jose.luis.cortina@upc.edu

- Luis Cumbal Flores

Centro de Investigaciones Científicas, Escuela Politécnica del Ejército, Quito, Ecuador
luis.cumbal@espe.edu.ec

- Eleonora Deschamps

Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil
deschamps.deschamps@gmail.com

- Silvia S. Farías

Gerencia Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Prov. de Buenos Aires,
Argentina
farias@cnea.gov.ar

- Carmen E. Fiorentino

Departamento de Agronomía, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Prov. de
Buenos Aires, Argentina

fiorenti@criba.edu.ar

- María Eugenia García

Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz,
Bolivia

maugegarcia@hotmail.com

- Elena Giménez Forcada

Agua, Cultura y Medio Ambiente, Ávila, España

egimenezforcada@hotmail.com

- Rosario Guéréquiz

Facultad de Ciencias, Universidad de la Republica, Montevideo, Uruguay

rosario@fcien.edu.uy

- Fidel Grandia

Amphos XXI Consulting S.L., Valldoreix, Catalunya, España

fidel.grandia@amphos21.com

- Tania Martha Larios Castro

Centro de Investigación y Estudios en Medio Ambiente, Universidad Nacional de
Ingeniería (CIEMA-UNI), Managua, Nicaragua

tmlariosc@yahoo.com

- Hugo Lienqueo

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Tarapacá,
Laboratorio de Investigaciones Medioambientales de Zonas Áridas (LIMZA), Centro de
Investigaciones del Hombre en el Desierto (CIHDE), Arica, Chile

laboratoriolimza@gmail.com

- Marta Litter

Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía
Atómica, Prov. de Buenos Aires, Argentina

litter@cnea.gov.ar

- Dina L. López

Departamento de Ciencias Geológicas, Universidad de Ohio, Ohio, EE. UU.

lopezd@ohio.edu

- Xavier Martínez-Lladó

Centre Tecnològic de Manresa (CTM), Manresa, Catalunya, España

xavier.martinez@ctm.com.es

- Jaime Mello

Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

jwvmello@ufv.br

- María Eugenia Morgada

Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía
Atómica, Prov. de Buenos Aires, Argentina

morgada@cnea.gov.ar

- Hugo B. Nicolli

Instituto de Geoquímica (INGEOQUI), Centro de Investigaciones San Miguel, San Miguel, Prov. de Buenos Aires, y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina
hbnicolli@arnet.com.ar

- Juan D. Paoloni

Departamento de Agronomía, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Prov. de Buenos Aires, Argentina
jpaoloni@criba.edu.ar

- María Rosario Pereira, Dep. Geología (UTAD), Vila Real, Portugal

rpereira@utad.pt

- Alejo L. Pérez Carrera

Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina
alpc@fvet.uba.ar

- Allan Pierra Conde

Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, Holguín, Cuba
apierre@ismm.edu.cu

- Jorge Quintanilla

Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia
hidroqui@gmail.com

- Oswaldo Eduardo Ramos Ramos

Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia
oswedram@yahoo.es

- Juan Rodríguez

Instituto Peruano de Energía Nuclear, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú
jrodriguez@ipen.gob.pe, jrodriguez@uni.edu.pe

- Miquel Rovira

Centre Tecnològic de Manresa (CTM), Manresa, Catalunya, España
miquel.rovira@ctm.com.es

- Zenilde Viola

Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil
zenildev@igam.mg.gov.br

- Jorge Yanez S.

Departamento de Química Analítica e Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile
jyanez@udec.cl

Índice II: Palabras clave

Los términos correspondientes a localidades, nombres de unidades estratigráficas, etc. están incluidos en el Índice III.

A

- abánicos aluviales 56, 59, 63, 152, 154
- absorción de arsénico (ver *arsénico*, *absorción*)
- acuífero 2, 8-12, 14, 33, 40, 41, 43, 50, 54-69, 77, 81-86, 90, 95, 109, 118-121, 129-131, 133, 139, 141-157, 169, 171, 173, 176, 179, 187-195, 197-199, 201, 205
- acuitado 146, 148, 149, 189, 190
- aluvial 63, 150, 199
- artesianos 154
- carbonatado 190, 192, 193
- coeficiente de almacenamiento 51
- confinado 9, 61, 141, 144, 145, 152-154, 179, 192
- contaminado 59, 61, 62
- descarga 50, 55, 56, 59, 64-69, 81, 118, 121, 142, 143, 146, 147, 154, 200-205
- hidrodinámica 62, 63, 65, 144
- influyente 50
- manantial (ver *naciente*)
- multicapa 145, 148
- naciente (manantial) 50-54, 101, 129, 170, 187-190, 194, 196, 198, 200
- nivel freático 50, 62, 81, 120
- no confinado (freático) 2, 54, 61-67, 69, 139, 141-145, 147-149, 152, 154, 157, 179, 192-194, 205
- recarga 7, 40, 59, 65-67, 81, 117, 118, 121, 143, 146, 147, 149, 150, 157, 177, 189, 191, 195
- semiconfinado 148, 149
- sobreexplotación 9, 146, 172, 201
- transfronterizo 59
- vulnerabilidad 68, 147, 195
- adsorción de arsénico (ver *arsénico*, *interacciones agua-fase sólida*)
- alcalinización 51, 67, 147
- agua subterránea y superficial
 - alcalinidad 51, 52, 54, 55, 66, 70, 119, 143, 148
- calidad 1, 3, 49-52, 58-64, 67, 70, 81, 89, 105, 112, 118, 139-144, 147-149, 158, 169, 171, 173, 179, 187, 189, 191, 199, 200, 203
- característica química 51, 52
- salinidad 8, 13, 14, 51, 52, 54, 55, 59, 70, 80, 139, 142, 146, 148, 152, 157, 166, 179
- tipos
 - bicarbonatado-sódica 50-52, 67, 68, 143, 144, 146, 149, 150
 - bicarbonatado-cálcica 141-146
 - bicarbonatado-cálcico-magnésica 50, 57
 - clorurado-sódica 143
 - sulfatado-sódica 50, 143
- antimonio 96, 98, 112, 127, 133, 156, 168, 192
- área rural, 1, 2, 50, 69, 79, 139, 142, 152, 154, 158-160, 163, 164, 170, 173, 188, 191, 206
- arsénico
 - absorción por plantas 23, 96
 - bioacumulación 203
 - por organismos 17, 20
 - bioacumuladores 20
 - desmetilación bacteriana 20, 23, 25
 - interacciones agua-fase sólida (roca, sedimento) (ver también *arsénico*, *movilidad* y *arsénico movilización*) 9, 10, 12, 13, 22, 27, 34, 39-44, 54, 55, 57, 62, 63, 67-69, 77, 81, 84-90, 173, 187, 193, 200
 - adsorción/desorción de arsénico 5, 9-13, 16, 17, 22, 30, 34-36, 40-44, 55, 69, 70, 72, 80, 84-90, 96, 104, 106, 109, 116, 117, 122, 129, 148, 151
 - a óxidos/hidróxidos metálicos 9-17, 22, 30, 33-36, 39-44, 61, 80,

- 84-90, 95, 96, 104-106, 108-110, 115, 116, 122, 129, 130, 133, 140-146, 150, 151, 155, 156, 174, 176, 178, 190, 193, 194, 197
- control por fosfato 10, 42, 43, 61, 88
- control por reacciones/condiciones redox y pH 10-13, 15, 16, 40-44, 80, 84-90, 96, 104, 116-118, 120, 122, 124, 129, 151, 194
- impacto de la cinética 14, 85
- isotermas de adsorción 11, 42
- coprecipitación/codisolución 10-12, 16, 27, 34-37, 40-44, 54, 58, 60, 61, 67-69, 81, 84-90, 105, 106, 143, 145, 150, 155, 176, 178, 194
- con pirita 10, 12, 35, 39, 41, 84, 90
- con óxidos de hierro 10, 12, 39, 41-43, 85, 105, 106, 176
- con sulfato de calcio 178
- con sulfuros 41
- carbonatos 36, 39
- disolución de carbonatos 105, 109, 139, 151, 152, 156
- disolución de silicatos 38, 67, 86, 105, 139, 148, 152
- disolución de vidrio volcánico 37, 54, 55, 58, 69, 143, 145, 150, 155
- disolución reductiva de óxidos 10, 12, 34, 36, 39-44, 61, 68, 80, 84, 90, 177
- en función de condiciones hidro(geo)químicas 11-14, 16, 22-27, 34-44, 49-59, 67-70, 80-90, 106, 109, 121, 129, 130, 140, 143, 146, 147, 152, 157, 172-178, 187, 190, 192, 194, 195, 197, 199
- alcalinidad 51, 52, 54, 55, 66, 70, 119, 143, 148
- asociación con B y F 51, 52, 58, 118, 119, 152-179, 203, 204
- condición redox y pH y procesos relacionados 6, 8, 9, 11-14, 16, 22, 23, 25, 27, 38-44, 58, 60, 67-69, 80-90, 109, 121, 129, 130, 140, 143, 152, 157, 172, 175, 176, 178, 199
- iones competitivos para sorción 11, 42, 44, 55, 61, 86
- número de sitios para sorción 11, 55
- presencia de materia orgánica 10, 11, 13, 17, 23, 25, 38, 41-44, 56, 59, 61, 63, 65, 77, 84, 86, 87, 100, 104, 107, 108, 151, 176, 204
- salinidad del agua 8, 13, 14, 40, 51-59, 66, 70, 80, 139, 142, 146, 148, 152, 154, 157, 166, 179
- tipo de agua
- bicarbonatado-sódica 50-52, 67, 68, 143, 144, 146, 149, 150
 - bicarbonatado-cálcica 141, 143, 146
 - bicarbonatado-cálcico-magnésica 50, 57
 - clorurado-sódica 143
 - sulfatado-sódica 50, 143
- en función de geomorfología 53, 58, 64, 67, 69, 70, 179
- en función de tiempo de residencia 11, 53, 55, 58, 67, 69, 70, 77, 85, 108, 118, 145, 148, 152, 157
- intercambio iónico 8, 84, 77, 86-90, 120, 150
- oxidación de sulfuros 10, 12, 16, 35, 41, 60, 96, 109, 120, 190, 195
- pirita 10, 12, 16, 35, 39, 115, 116
- por explotación del acuífero 12, 41, 146, 149, 172, 188, 189, 190, 194, 201, 206
- metabolismo (ver *arsénico*, *metilación*)
- metabolitos 21 (ver también *especies de arsénico*, *orgánicas*)
- metilación 7, 17-26, 190
- en mamíferos 24
 - en suelo 23, 39
 - por bacterias 19-26
 - por biometilación 17, 24-26
 - por hongos 24, 26
 - por levaduras 26
 - por microorganismos 23, 24, 39
 - por organismos acuáticos 24
 - por plantas 23, 24
- movilidad en agua (ver también

- arsénico, interacciones agua-fase sólida* 2, 6, 8-10, 16, 17, 23, 27, 28, 39-42, 55, 58-62, 67, 68, 77-90, 96, 104, 108, 116-119, 131, 133, 139, 150, 152, 156
- en función de especies 11-13, 16, 27, 39-43, 58, 80, 84-90, 116-119, 152
- en función del potencial redox y pH 11-13, 16, 27, 39-43, 58, 67, 80-90, 116-119, 152, 199
- solubilidad en agua desde fases minerales 8, 10, 34, 40-44, 104, 108, 116-119, 152, 156
- movilización por procesos geoquímicos (ver también *arsénico, interacciones agua-fase sólida*) 8-13, 16, 33-44, 54, 55-62, 67-70, 77, 79, 84-90, 95, 104, 130, 140, 151, 172, 188, 193, 195, 199
- oxidación del As(III) por microorganismos 5, 14, 34, 84
- procesos de transporte (ver también *movilización y movilidad de arsénico*) 3, 39-44, 77-90
- en agua subterránea 9, 11, 40-44, 77, 81-84
- en agua superficial 79-84
- en aire (eólico) 77-79
- en la zona no saturada 81-84
- retardo de transporte en acuífero 11, 119, 152-179, 203, 204
- arsénico en acuífero 2, 8-12, 14, 33, 40, 41, 43, 50, 54-69, 77, 81-86, 90, 95, 109, 118-121, 129-131, 133, 139, 141-157, 169, 171, 173, 176, 179, 187-195, 197-199, 201
- arsénico en aire 1, 5, 27, 40, 44, 77-80, 89, 99, 168, 171, 193
- arsénico en agua de mar 1, 5, 8, 40, 44, 78
- lluvia 50, 67, 79, 80, 193
- nieve 79
- spray* marino 33
- subterránea (ver también *arsénico en acuífero*) 1-3, 5-14, 19, 27, 35, 37-44, 49, 57-64, 67-69, 79-84, 86-89, 101, 102, 105, 107-109, 111, 115, 118-121, 128, 130-133, 137-151, 156-160, 169, 171, 173, 175, 187-195, 199-201, 206
- superficial 1-3, 5-14, 19, 27, 35, 37, 40, 49-60, 64, 70-84, 105, 106, 114, 115, 147, 162, 163, 170, 175-177, 188-190, 193, 201-203
- arsénico en ambiente marino 1, 5, 8, 14, 17-23, 27, 33, 40, 44
- arsénico en atmósfera 1, 5, 9, 17, 25, 27, 33, 39, 40, 44, 77-80, 89, 168, 171, 193
- arsénico en biosfera 5, 33, 44
- arsénico en cadena alimenticia 2, 111, 121
- arsénico en cadena trófica 20-22
- arsénico en corteza terrestre 1, 5, 15, 33, 36, 40, 44, 77, 89
- arsénico en hidrosfera 5, 33, 44, 79-84
- arsénico en materiales del acuífero (ver también *arsénico en acuífero*) 57-62
- arsénico en minerales 1, 5, 8-12, 14, 15, 27, 33-36, 39-42, 44, 56, 58-60, 62, 63, 67-69, 77, 84-87, 89, 95, 97-99, 102, 104-109, 112, 116, 118, 122, 124, 127, 129, 142, 145-157, 160, 161, 167-173, 176, 177, 179, 187, 191-195, 198, 204
- arseniuros metálicos
- arsénico nativo (As) 15, 33-35, 39, 44
- enargita (Cu₃As₄) 15, 34
- esmalita (CoAs₂) 5
- löllingita (FeAs₂) 5
- niccolita (NiAs) 5, 15, 34
- fosfatos 13, 15, 16, 34
- apatita [Ca₅(PO₄)₃(F,Cl,OH)] 15, 35, 142, 145, 155
- minerales primarias 35, 41, 116
- minerales secundarios 33-35, 69, 106, 112, 116, 193
- óxidos
- annabergita [(Ni,Co)₃(AsO₄)₂·8H₂O] 15, 34
- arsenolita (As₂O₃) 15, 34, 194
- claudetita (As₂O₃) 15, 34
- conicalcita [CaCu(AsO₄)(OH)] 15, 34

- escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 15, 34, 63, 106, 112, 115-117, 191, 193
 farmacosiderita
 $[\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 15, 34
 hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 35, 85, 142, 156
 hematolita
 $[(\text{Mn}, \text{Mg})_4\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_8]$ 15, 34
 hoernesita $[\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 15, 34
 óxidos/hidróxidos secundarios de Fe, Mn y Al 9-17, 22, 30, 33-36, 38-44, 61, 80, 84-90, 95, 96, 104-106, 108-110, 115, 116, 122, 129, 130, 133, 140, 142, 143, 145, 146, 150, 151, 155, 156, 174, 176, 178, 190, 193, 194, 197
 silicatos 15, 35, 37, 38, 42, 45, 67, 69, 86, 105, 108, 148, 151
 sulfatos 13, 15, 16, 25, 33-35, 37-39, 41, 44, 55, 57, 60, 109, 115, 122, 174, 190
 jarosita $\{\text{KFe}_3[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]\}$ 35, 106, 122, 193
 sulfosales 34, 44, 105, 168, 192
 sulfuros metálicos 8, 10, 12, 14-16, 35, 38, 39, 41, 44, 55, 57, 95-98, 102, 104-107, 110, 112, 117, 118, 120-124, 129, 130, 133, 169, 171, 172, 191, 193-195, 206
 arsenopirita (FeAsS) 5, 9, 15, 27, 34, 35, 38, 44, 56, 59, 60, 63, 102, 105-107, 112, 114-119, 121, 122, 124, 130, 133, 169, 172, 174, 190-194
 calcopirita (CuFeS_2) 14, 15, 34, 35, 102, 104-107, 110, 121, 122, 168, 192
 cobaltita (CoAsS) 15, 34
 esfalerita (ZnS) 15, 35, 38, 86, 104-107, 110, 121, 122, 168, 192
 galena (PbS) 14, 15, 34, 35, 38, 86, 105-107, 122, 168, 192
 gersdorfitita (NiAsS) 5
 marcasita (FeS_2) 14, 34, 35, 41, 105, 110, 112, 168
 oropimente (As_2S_3) 5, 15, 34, 35
 pirita (FeS_2) 10, 12, 14-16, 34, 35, 38, 39, 41, 84, 86, 102, 104, 105-110, 112, 115, 116, 118, 121, 122, 130, 133, 169, 172, 174, 192
 pirita aurífera 168
 pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) 35, 102, 104-107, 110, 121, 192
 realgar (AsS), 15, 34, 35, 60, 112, 168
 realgarita (LaAs_4S_4) 5
 tennantita $[(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}]$ 15, 34
 arsénico en organismos 17-28, 61
 algas 5, 18-22, 197
 marinas 17-21, 23, 27
 plantas 2, 5, 19, 22-24, 28, 95, 96, 121, 132, 169, 202, 203, 205-207
 terrestres 19
 arsénico en orina 17-19, 23, 159, 190, 193
 arsénico en rocas
 arcillas 10, 11, 15-17, 22, 36-38, 41, 42, 55, 61, 69, 84-88, 115, 120, 130, 133, 159
 areniscas 9, 37, 39
 basaltos 36, 60
 carbonatos 10, 15, 16, 35, 38, 39, 57, 86, 105, 109, 139, 151, 152, 156
 carbones 5, 10, 37, 38, 41, 79, 96, 98
 cenizas volcánicas 5, 10, 37, 38, 56, 59, 63, 69, 89, 159, 151, 172, 173, 176, 178, 206
 gabros 36
 granitos 35, 37, 56, 60, 96, 97, 115, 116, 118, 127, 129
 granodiorita 97
 ígneas 10, 33, 36, 37, 125, 172, 178, 194
 ironstone 38
 loess 38, 53-55, 58, 65-67, 69, 70, 142, 148, 156, 173
 metamórficas 15, 35, 37, 38, 57, 60, 115, 118, 119, 125, 150, 194
 pegmatitas 35
 sedimentarias 5, 10, 12, 33, 35-43, 53, 70, 115-117, 125, 172, 173, 189, 195
 skarn 35
 stockwork 35
 tills glaciares 37-39
 arsénico en sedimentos 1, 2, 5, 10, 12, 13, 17-22, 24, 27, 35-43, 49, 53-

- 69, 82-84, 87, 88, 95, 98, 101, 105-107, 109, 115-124, 127, 139, 141-147, 150-152, 154, 156, 157, 167, 169, 172-179, 187, 188, 191, 194-197, 199, 201-207
- acuífero 33, 57-62, 87, 109, 121, 146, 147, 199
- aluviales 53-55, 59, 61, 63, 69, 141, 152, 199
- contaminados por industrias 37
- continentales 5, 59
- de aguas superficiales 47-5, 80, 95, 105, 107, 117, 124, 150, 167, 169, 173-175, 178, 195-197, 202-207
- de la zona no saturada 50, 62-70, 79-84, 150, 195, 199
- de lago (lacustres) 37, 39, 56, 167, 177, 195, 201
- fluviales 58, 98, 101, 106, 115, 116, 150, 195
- loésicos (eólicos) 53-55, 58, 65, 66, 68, 69, 139, 143, 145, 150, 152, 154
- mineralogía 54, 67
- marinos 19, 27, 53, 60, 66, 197
- piroclásticos 157, 205
- ricos en materia orgánica 41
- arsénico en sistemas geotermales (ver *fuentes naturales de arsénico*)
- arsénico en suelo 1-3, 5, 10, 14-18, 22-28, 33, 37, 39, 43, 44, 49, 61-70, 77, 80-84, 95-107, 110-117, 121, 124-133, 137, 147, 161, 163, 165, 166, 174, 188, 190-193, 195, 199, 203, 204, 206, 207
- B**
- bioacumulación de arsénico (ver *arsénico, bioacumulación*)
- bismuto 34, 99, 104, 127
- boro 13, 51, 52, 58, 70, 118, 119, 139, 140, 144, 146, 147, 149, 151, 152, 154-157, 160, 161, 163, 165, 179, 200, 203-205
- C**
- cambio climático 54, 141
- Cámbrico 111, 116
- Carbonífero 96, 111, 129
- carbono orgánico disuelto 13, 43,
- Cenozoico 56, 60, 101, 107, 108, 157
- ciclo biogeoquímico 17
- ciclo hidrológico 77, 79, 81
- clima 7, 13, 40, 50, 53, 54, 58, 59, 63, 67, 69, 125, 131, 139, 141, 144, 150, 160, 162
- árido 7, 13, 50, 53, 157
- características 60
- húmedo 50, 59, 63
- precipitación 50, 51, 55, 65, 66, 70, 146, 149, 150, 152, 168, 175, 201
- semiárido 50, 53, 139, 144
- subhúmedo 50, 144
- tropical 59, 63
- codisolución del arsénico sólida (ver *arsénico, interacciones agua-fase sólida*)
- conductancia eléctrica (CEE) 51, 52, 67, 68, 144, 147, 149, 151
- coprecipitación del arsénico sólida (ver *arsénico, interacciones agua-fase sólida*)
- Cretácico 59, 63, 173, 178
- Cuaternario 49, 56, 59, 63, 69, 110, 116, 119, 127, 139, 141, 144, 145, 152, 154, 156, 157, 164, 169, 170
- D**
- déficit hídrico 50
- desmetilación de arsénico (ver *arsénico, desmetilación*)
- desorción de arsénico (ver *arsénico, interacciones agua-fase sólida*)
- disolución de (ver también *arsénico, interacciones agua-fase sólida*)
- carbonatos 105, 109, 139, 151, 152, 156
- óxidos 10, 12, 34, 36, 39-44, 61, 68, 80, 84, 90, 177
- silicatos 38, 67, 86, 105, 139, 148, 152
- vidrio volcánico 37, 54, 55, 58, 69, 143, 145, 150, 155
- distribución del arsénico (ver *arsénico en*)

E

- efectos toxicológicos del arsénico 1, 57, 61, 62
- alteraciones dermatológicas 1, 55-57, 139, 198
- melanodermia 1
- leucodermia 1
- queratosis 1, 173, 188, 198
- anemia 198
- cáncer 1, 55, 57, 139, 165, 188, 197
- daño del ADN 19, 193
- hidroarsenicismo crónico regional
- endémico (HACRE) 1, 57-62, 64, 70, 139, 147, 151, 152, 160, 170, 179, 190
- elementos traza 6, 41, 77, 78, 89, 118, 119, 122, 128, 190
- erosión 5, 79, 89, 103, 163, 172
- de suelos 65
- por acción fluvial 52, 64, 151
- por viento 27, 77, 78
- procesos 49, 89
- especies de arsénico
- en vegetales 23
- inorgánicas 1, 5-17, 19, 21, 23, 27, 28, 39, 40, 42, 44, 57, 107
- arseniato As(V) 1, 5, 24, 34
- AsO_4^{3-} 6, 8, 35, 116
- H_2AsO_4^- 6, 8, 16, 39, 42, 84, 106, 117, 143
- H_3AsO_4 6, 8, 9, 25, 26, 116
- HAsO_4^{2-} 6, 8, 16, 39, 42, 84, 102, 143
- arsenito As(III) 1, 5-11, 13, 14, 16, 17-20, 23, 24, 26-28, 34, 36, 39, 41-44, 80, 84-89, 95, 104, 120, 124, 143, 151, 176, 178, 195, 196, 199, 207
- AsO_3^{3-} 6, 36, 39
- H_2AsO_3^- 6, 8, 16, 39
- H_3AsO_3 6-9, 16, 25, 39, 84, 143
- H_4AsO_3^+ 6
- HAsO_3^{2-} 6, 8
- As(0) 6, 16, 39
- As(-III) 6, 16
- control por microorganismos 5, 14
- dependencia de pH y pE 6-13, 16, 27, 39-43, 58, 67, 80-90, 116-119, 152, 199
- diagramas de estabilidad pH-Eh 6, 7
- relación As(III)/As(V) 11-14, 27, 80
- dependencia de la cinética redox 14, 27
- solubilidad en suelos 16
- orgánicas 1, 7, 16-28, 39, 42, 44, 107
- acetato de dimetilarsinilo (DMAA) 19, 21-23
- acetato de dimetilarsinotioilo (DMAAS) 23
- ácido dimetilarsínico [DAMA, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$] 17-19, 21, 27, 84
- ácido dimetilarsinoso [DMA(III)] 18
- ácido monometilarsónico [MMAA, $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$] 17-19, 22, 27, 84
- arsenoazúcares (AsAz) 17-24, 27, 28
- dimetilados 19, 20
- trimetilados 19
- arsenobetaina (AB) 17-25, 27, 28
- arsenocolina (AC) 17, 18, 21, 23-25, 27, 28
- dimetilarseniato [DMA(V)] 17, 19, 22, 24-27
- dimetilarsina (DMA) 18-21, 23-25, 27, 28, 39, 190
- dimetilarsinoiletanol (DMAE) 18-21, 23, 24
- en orina 17-19, 23
- en suelos 23
- ion tetrametilarsonio (TMA^+) 17-19, 22-24, 27, 28
- monometilarsina (MMA) 19, 20, 23-25, 28, 190
- monometilarsinato [MMA(V)] 17, 19, 21, 24-27
- monosulfato dimetilarsínico (DMAS) 23
- óxido de trimetilarsina (TMAO) 17, 18, 21-24, 26, 27
- propionato de trimetilarsonio (TMAP) 19
- trimetilarsina (TMA) 18, 25, 26
- transformación As orgánico e

- inorgánico (ver también *metilación*) 17-27, 190
- exposición humana al arsénico (ver también *población/áreas expuesto/en riesgo*) 3, 55, 57-61, 129
- F**
- ferralitización 56
- ferruginación 59
- flúor 13, 33, 51, 52, 58, 59, 63, 70, 118, 119, 139-141, 143, 144, 146-152, 154-157, 165, 179
- fluorosis 147, 152
- fuentes antropogénicas de arsénico 1, 3, 5, 8, 9, 14, 16, 27, 55, 59-61, 63, 70, 78, 79, 83, 95, 96, 100, 109, 125, 130-133, 168, 170, 174, 187, 191, 192, 196
- aditivo alimentario animal 22, 28, 205, 206
- biocidas 5, 17, 22
- combustibles fósiles 5, 78, 79
- conservantes de madera 1, 5, 17, 22, 171, 173
- fundición de metales 1, 5, 78, 79, 165, 170, 192
- granjas de pollo 22, 205, 206
- herbicidas 14, 17, 22, 60, 171, 173
- incendios forestales 33, 77, 78, 89
- minería 1, 2, 5-8, 12-16, 37-40, 56-64, 80, 95-103, 106-109, 110-112, 115-117, 121, 122, 130-133, 137, 138, 159, 163, 165, 167-174, 187, 192, 193, 195-197, 206
- pesticidas 1, 8, 14, 16, 22, 60, 171, 173, 206
- vertidos industriales 7, 63
- vertidos urbanos 7
- fuentes naturales de arsénico 1, 3, 5, 8, 9, 33, 44, 55-59, 63, 69, 70, 78, 108, 120, 130, 131, 133, 147, 168-170, 175, 187, 188, 192, 200, 206
- actividad volcánica 1, 5, 8, 15, 27, 33, 44, 55, 56, 63, 70, 77-79, 89, 156, 157, 160, 168, 176, 195, 203-205
- aerosoles marinos 27, 77, 78
- áreas mineralizadas 16, 33, 39, 44, 119
- cenizas volcánicas 5, 10, 37, 38, 56, 59, 63, 69, 150, 151, 173, 176, 206
- deposición atmosférica 77-79
- depósito epidermal 167, 194
- depósito mineral 105
- fluidos/sistemas (geo)termales 5, 8, 9, 19, 33, 40, 44, 49, 50, 56, 58, 59, 63, 70, 72, 80, 129, 130, 167-169, 172, 175-179, 187, 188, 194, 195, 198, 200, 201, 202, 204-206
- geogénico 1, 5, 33-45, 54, 55, 59, 61, 63, 118, 121, 137
- meteorización de rocas 1, 5, 12, 27, 33, 44, 55-61, 67-69, 106, 110, 112, 115, 116, 121, 125, 139
- minerales (ver *arsénico en minerales*)
- rocas volcánicas 5, 33, 37, 38, 49, 55, 58-60, 63, 69, 72, 96, 97, 164, 171, 178, 191, 192, 198, 199
- sistemas geotermales 5, 8, 9, 19, 31, 33, 40, 44, 49, 56, 58, 69, 70, 80, 129, 130, 168, 169, 175-179, 187, 188, 194, 195, 201, 202, 205
- sistemas hidrotermales 5, 7, 8, 14, 15, 33, 49, 50, 54, 60, 63, 70, 99, 167, 168, 176, 189, 194, 198, 200, 201, 204-206
- vidrio volcánico 37, 38, 54, 55, 58, 68, 69, 142, 143, 145, 147, 150, 151, 155, 156, 204
- yacimiento petrolífero 40
- G**
- geomorfología 49, 50, 53, 58, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 179
- H**
- Holoceno 49, 50, 53, 54, 58, 61, 64, 66, 67, 68, 141, 150, 167
- I**
- interacciones del arsénico agua-fase sólida (ver *arsénico, interacciones agua-fase sólida*)
- intercambio iónico (ver también *arsénico, interacciones agua-fase sólida*) 8, 84, 77, 86-90, 120, 150

L

laguna 50-52, 59, 64, 65, 70, 170, 172-175, 177, 188, 189, 201-203
 endorreica 50, 59, 51, 70
 salina 51, 64
 volcánica 188, 201-203
 litología 53, 56-58, 60, 62, 63, 65, 67, 69, 101, 125, 131, 146, 172, 173, 179, 195
 loess 38, 53, 55, 58, 65-67, 69, 70, 142, 148, 156, 173

M

Mesozoico 101, 107, 127
 metabolismo de arsénico (ver *arsénico*, *metilación*)
 Mioceno 55, 108, 110, 118, 119, 141, 144, 168, 198
 mina de oro 101, 105, 195
 molibdeno 10, 33, 38, 44, 99, 139, 140, 144-147, 149-152, 154, 156
 movilidad de arsénico (ver *arsénico*, *movilidad*)
 movilización de arsénico (ver *arsénico*, *movilización*)

O

oro 35, 38, 96, 98, 101, 105, 112, 167, 172-174, 194, 195, 197
 oxidación de arsénico (ver *arsénico*, *interacciones agua-fase sólida*)

P

Paleoceno 119
 paleoclima 49-51, 53, 54, 58, 69, 179
 cambios 49, 51, 54
 paleosuelo 53, 54
 Paleozoico 59, 111, 119, 127, 164, 178
 Pérmico 59, 111, 179
 Pleistoceno 53, 58, 59, 61, 65, 68, 141, 150
 Plioceno 53-55, 58, 65, 68, 108, 119, 153, 164, 168
 población/áreas expuestas/en riesgo al arsénico (ver también *exposición humana al arsénico*) 55-63, 68-70, 72, 87, 90, 121, 138, 146, 147, 152, 170, 171, 179, 188
 pozo 12, 57, 70, 101, 105, 108, 109, 115,

117, 118-121, 129, 141, 144, 150, 152, 158, 166, 169-172, 188-196, 198-202, 205

Precámbrico 157, 173

procesos de transporte de arsénico (ver *arsénico*, *procesos de transporte*)

R

reducción de arsénico (ver *arsénico*, *interacciones agua-fase sólida*)
 remediación de arsénico 57, 99, 131, 133
 plantas de tratamiento para agua 2, 55, 85, 104, 106, 188, 191
 tecnologías económicas 2, 163, 189
 rutas metabólicas del arsénico (ver también *arsénico*, *metilación*) 25

S

salinización 51, 67, 147
 salmuera 40, 194
 sedimentación 49, 53, 54, 69, 78

T

Terciario 58-60, 63, 116, 118, 127, 130, 133, 139, 141, 143, 153, 170
 tosca (calcreto) 53, 65, 66, 141
 toxicidad de arsénico (ver también *efectos toxicológicos de arsénico*) 1, 5, 23, 27, 28, 49, 52, 53, 54, 58, 60-63, 68-70, 72, 87, 90, 121, 146, 147, 152, 170, 179
 As(III) 1, 6, 87
 As(V) 1, 6, 87
 especies orgánicas 17-19, 27

U

uranio 13, 38, 96, 98, 139, 140, 144, 146, 147, 149-152, 154-156

V

vanadio 99, 100, 118-120, 139, 140, 144-147, 149-152, 154-157

Z

zona no saturada (ZNS) 50, 62, 63, 65, 66, 68, 81, 82, 150, 195, 199

Índice III

Localidades y unidades estratigráficas

A

Acuífero de la Independencia (México) 195
 Acuífero de Madrid (España) 118
 Acuífero Guaraní 59, 171, 179
 Acuífero Raigón (Uruguay) 56, 59, 70, 171, 173
 Acuífero Yrenda 59
 Achuapa (Nicaragua) 199
 Aguas Blancas (Chile) 165, 166
 Ahuachapán (El Salvador) 201, 205
 Alberdi (Argentina) 151
 Alejo Ledesma (Argentina) 144
 Alemania 38, 104
 Aljustrel (Portugal) 97
 Almirante Brown (Argentina) 152
 Alpina (España) 100
 Alsina (Argentina) 51, 52
 Altiplano 49, 58, 70, 164, 168, 169
 Altiplano boliviano 55, 161
 Altiplano boliviano- peruano 156
 Amazonas 56
 América del Sur 137, 167
 América Latina 1, 138, 165
 Amopaya (Perú) 171
 Andes Centrales 168
 Andes Ecuatorianos 176
 Andocutín (México) 60
 Antisanilla (Ecuador) 175
 Antofagasta (Chile) 55, 163, 165-166
 Antuco (Argentina) 157
 Área Centro Sur Andina 160
 Argentina 2, 9, 37, 38, 49, 50, 54, 58, 59, 63, 64, 69, 70, 137-139, 152, 164, 171, 172, 179
 Argoselo (Portugal) 102-104
 Argozelo (Portugal) 98, 99
 Arica (Chile) 160-163
 Arroyo Cardoso (Brasil) 174, 175
 Arroyo Curamalal Grande (Arg.) 51
 Arroyo Malleo-Leufú (Argentina) 51, 52, 68
 Arroyo Margajita (República

Dominicana) 60

Arroyo Napostá (Argentina) 67
 Arroyo Napostá Grande (Argentina) 50
 Arroyo Pillahuincó (Argentina) 50
 Arroyo Saladillo de García (Argentina) 50
 Asturias (España) 109, 111
 Atlántico (vertiente Argentina) 50, 51, 54, 58, 64, 70
 Australia 54, 60, 61
 Ávila (España) 115, 118
 Azapa (Chile) 160-162
 Aznalcóllar (España) 57, 80, 99, 101

B

Bahía Blanca (Argentina) 50, 53, 66
 Bahía de Bengala (Bangladesh) 61
 Bahía de Cienfuegos (Cuba) 197
 Bahía de Moa (Cuba) 196, 197
 Bahía de Portmán (España) 99
 Bangladesh 9, 37, 57, 61, 84, 86
 Belgrano (Argentina) 148
 Bengala Oeste 57, 61
 Berlín (El Salvador) 201, 202, 205
 Bermejillo (México) 190
 Bihar (India) 61
 Boaco (Nicaragua) 200
 Bolivia 54, 59, 64, 70, 137, 161, 164, 168
 Borralha (Portugal) 98
 Bragança 96
 Brahmaputra (India) 54, 61
 Brasil 2, 54, 56, 59, 63, 64, 70, 137, 172-174, 179
 Buena Esperanza (Argentina) 159
 Buenos Aires (Argentina) 50, 139, 146, 147

C

Cabezo Rajao (España) 124
 Caborca (México) 191
 Cáceres (España) 121
 Cadenas Costero-Catalanas (España) 129

- Cala Aeropuerto Siguanea (Cuba) 196
 Calama (Chile) 54, 164-166
 Caldas (Colombia) 56, 59, 179
 Caldes de Malavella (España) 129, 130
 Callao (Perú) 171
 Camarones (Argentina) 159
 Camarones (Chile) 160-164
 Camoapa (Nicaragua) 200
 Campo El Tatio (Argentina) 58
 Canadá 38, 54, 104, 203
 Cantabria (España) 111
 Cantón Quijos (Ecuador) 175
 Carabobo (Venezuela) 59
 Carolina del Sur (Estados Unidos de América) 80
 Castellanos (Argentina) 148
 Castilla-León (España) 112
 Cataluña (España) 126-130
 Catrilo (Argentina) 140
 Centroamérica 188
 Cerro Pacho (El Salvador) 201
 Cerro Prieto (México) 194
 Cerrón Grande (El Salvador) 202, 206
 Cinturón Carbonífero del Duero (España) 96
 Cinturón de Oro-Antimonio Valongo/Gondomar (España) 96
 Coahuila (México) 188
 Coatepeque (El Salvador) 188, 201-203
 Cochicó (Argentina) 51, 52
 Colombia 56, 59, 63, 70, 137, 179
 Colonia (Uruguay) 172
 Columbia Británica (Canadá) 80
 Com. Fernández (Argentina) 152
 Comalapa (Nicaragua) 200
 Comarca Lagunera (México) 60, 187-191
 Complejo esquistos-grauváquico 96
 Complejo granítico de Sta. Eulalia 97
 Complejo vulcano-sedimentario 107
 Comunidad Autónoma de Aragón (España) 125
 Conheló (Argentina) 140
 Cordillera Cantábrica 112
 Cordillera de los Andes 54-55, 160, 164-168, 176
 Cordillera de San Buenaventura 157
 Cordillera Occidental (Bolivia) 168, 178
 Cordillera Oriental 55, 168
 Cordillera Real (Ecuador) 178
 Cordilleras Costero-Catalanas 127
 Córdoba (Argentina) 139, 141-145
 Coronel Dorrego (Argentina) 68, 147
 Coronel Moldes (Argentina) 143
 Coronel Pringles (Argentina) 159
 Corvo (Portugal) 97, 98, 106, 107
 Costa atlántica 50, 64, 65, 67, 146, 147
 Costa Rica 59, 60, 188
 Cotopaxi (Ecuador) 178
 Cuadrángulo de Hierro (Brasil) 56, 59
 Cuadrilátero de Hierro (Brasil) 70, 173, 179
 Cuapa (Nicaragua) 200
 Cuba 56, 60, 70, 187, 188, 195-197
 Cuchilla Dionisio (Uruguay) 172
 Cuellar Páramo (España) 108
 Cuenca de Bengala (India) 43, 61
 Cuenca de Burruyacú (Argentina) 152-156
 Cuenca del Colorado (Argentina) 64
 Cuenca del Ebro (España) 125, 127
 Cuenca del Litoral (Uruguay) 172
 Cuenca del río Salí (Argentina) 49, 152-156
 Cuenca intracratónica Paraná (Brasil) 63
 Cuenca Santa Lucía (Uruguay) 173
 Cuenca Sedimentaria del Paraná 172
 Cuencas hidrogeológicas 139
 Cuencas pampeanas meridionales 55
 Cumbayá (Ecuador) 179
 Cumbres Calchaquíes (Argentina) 154
 Chaco (Argentina) 139, 151, 152
 Chalileo (Argentina) 140
 Chapaleufú (Argentina) 140
 Charata (Argentina) 152
 Chile 2, 9, 55, 58, 63, 64, 70, 80, 137, 159, 161, 163-167, 171, 179
 Chimantla (Guatemala) 60
 China 9, 38, 57, 61
 Chinameca (El Salvador) 201
 Chipilapa (El Salvador) 201
 Chontales (Nicaragua) 200
 Chubut (Argentina) 159
 Chuquicamata (Chile) 165
 Chuy (Uruguay) 58, 59, 179
- D**
 Delta Bengalí (Bangladesh) 61

Depresión de Laprida (Argentina) 64,
67, 147
Depresión Interandina (Ecuador) 178
Depresiones Neógenas de Cataluña
(España) 130
Doñana (España) 80
Durango (México) 60, 188, 191

E

Ecuador 56, 59, 70, 137, 175, 177, 179
Eje Volcánico Mexicano 194, 195
El Alto (Bolivia) 59
El Baño (Ecuador) 178
El Carchi (Ecuador) 178
El Encón (Argentina) 158
El Indio (Chile) 167
El Jicaral-El Tule (Nicaragua) 198
El Quinche (Ecuador) 179
El Realejo-Chinandega (Nicaragua) 198
El Rucio (España) 110
El Salvador 2, 56, 60, 64, 70, 187, 200-
206
El Zapote (Nicaragua) 60, 197-199
Escobar (Argentina) 147
Escudo brasileño 50
España 2, 56-58, 60, 70, 80, 95, 101,
107, 108, 110-112, 116-125
Esquiña (Chile) 162-163
Estados Unidos de América 9, 54, 80,
202, 203
Etchojoa (México) 191
Etruria (Argentina) 144
Extremadura (España) 121

F

Facies arcillosa Zaratán 108
Facies Dueñas (España) 109
Facies Los Páramos (España) 109
Facies Tierra de Campos (España) 109
Faja Pirítica Ibérica 57, 96, 97, 106, 122,
130
Faja polimetálica mesoandina 168
Finisterre (México) 190
Formación Agua Blanca (Argentina) 53,
66
Formación Alpa Corral (Argentina) 141
Formación Alto Paraná (Paraguay) 59
Formación Asencio 172-173
Formación Chasicó (Argentina) 53

Formación Chuy (Uruguay) 59
Formación Guichón (Uruguay) 172
Formación Ituzaingó (Argentina) 148
Formación Las Escobas (Argentina) 53,
54, 66
Formación Las Lagunas (República
Dominicana) 60
Formación Libertad (Uruguay) 173
Formación Macuchi (Ecuador) 178
Formación Matadero Saldungaray
(Argentina) 53, 66
Formación Misiones (Paraguay) 59
Formación Neves (Portugal) 97
Formación Pampa (Argentina) 148-149
Formación Pampeano (Argentina) 53,
54, 56, 58, 66, 68, 146, 150
Formación Paraná (Argentina) 141
Formación Paraná 59, 141, 146, 148
Formación Puelche (Argentina) 58, 146
Formación Puelches (Argentina) 141
Formación Pulo de Lobo (Portugal) 97
Formación Punta Médanos (Argentina)
66
Formación Saavedra (Argentina) 53, 66
Formación Tigre Muerto (Arg.) 141
Francisco I. Madero (México) 188

G

Garayalde (Argentina) 159
General Belgrano (Argentina) 152
General López (Argentina) 148
General Pedernera (Argentina) 159
General Pico (Argentina) 141
General San Martín (Argentina) 145
General Sarandí (Uruguay) 172
Girona (España) 130
Gobernador Dupuy (Argentina) 159
Golfo de Fonseca (El Salvador) 202
Golfo de México 194
Guadarrama (España) 118
Guaminí (Argentina) 51-52
Guanajuato (México) 60, 195
Guatemala 60
Guatraché (Argentina) 140
Guayllabamba (Ecuador) 59, 179
Guinzhou (China) 38

H

Hermosillo (México) 189, 191

Hidalgo (México) 192
 Honar (Chile) 165, 166
 Honduras 60, 202, 205
 Hoyo del Cuajaste (El Salvador) 201
 Huancarane (Chile) 162, 163
 Huancavelica (Perú) 170
 Huaytará (Perú) 170
 Hucal (Argentina) 140
 Huelva (España) 57, 99, 107, 122, 123
 Huinca Renancó (Argentina) 142
 Hungría 9

I

Ilo (Perú) 170
 Ilopango (El Salvador) 56, 188, 201-206
 Illapata (Chile) 162, 163
 Imbabura (Ecuador) 178
 Inclán (Perú) 170
 Independencia (Argentina) 152
 Independencia (México) 189, 195
 India 9, 54, 57, 61
 Iriondo (Argentina) 148
 Isla de la Juventud (Cuba) 60, 187, 195-197
 Itabo (Cuba) 196

J

Jamanco (Ecuador) 175, 176
 Jerez (Chile) 165, 166
 Jinotega (Nicaragua) 200
 Jujuy (Argentina) 49
 Junin (Argentina) 147

K

Kinuma (Nicaragua) 199, 200

L

La Cruz de la India (Nicaragua) 198
 La Libertad (Nicaragua) 199, 200
 La Pampa (Argentina) 37, 58, 139, 146
 La Parrilla (España) 121
 La Peña (España) 110
 La Puna 49, 58, 70, 156, 157
 La Selva (España) 129-130
 La Tigra (Nicaragua) 199
 La Unión (España) 99, 124
 Lago Aricota (Perú) 55, 170
 Lago Olomega (El Salvador) 56, 188, 201-203

Lago Poopó (Bolivia) 55, 161, 169
 Lagoa Salgada (Portugal) 98
 Laguna Cochicó (Argentina) 51
 Laguna de la Ninfas (El Salvador) 201
 Laguna Pozuelos (Argentina) 49
 Laguna Verde (El Salvador) 201
 Lagunas Encadenadas del Oeste (Argentina) 51, 64, 67, 107
 Las Burras (El Salvador) 201, 202, 205
 Las Colonias (Argentina) 148
 Las Cuestas (España) 109
 Latinoamérica 55, 58, 62
 León (España) 112
 Levalle (Argentina) 142
 Lima (Perú) 171
 Loa (Chile) 164
 Los Altos de Jalisco (México) 194
 Los Azufres (México) 189, 194
 Los Frailes (Bolivia) 55
 Los Frailes (España) 101, 107
 Los Humeros (México) 189, 194
 Los Indios (Cuba) 196
 Los Pereyra (Argentina) 156
 Los Ruedos (España) 110
 Lousal (Portugal) 97
 Llano La Tejera (Nicaragua) 200
 Llanura Albarsonada (Argentina) 152
 Llanura Chaco-Pampeana (Argentina) 38, 49, 50, 58, 64, 70, 137, 139, 140, 156, 179
 Llanura Norventánica (Argentina) 64
 Llanura Subventánica Occidental (Argentina) 50, 53, 64
 Lluta (Chile) 160-162

M

Macizo de Morais (96)
 Macizo Ibérico (96)
 Madrid (España) 60, 118-121, 130, 133
 Magdalena (México) 191
 Maipú (Argentina) 152
 Majagua (Cuba) 196
 Manzanillo (Cuba) 56, 196
 Maracó (Argentina) 140
 Marcos Juárez (Argentina) 145
 Mariana (Brasil) 175
 Matagalpa (Nicaragua) 198, 200
 Matamoros (México) 190
 Mayor J. Fontana (Argentina) 152

Mejillones (Chile) 55
 Mendoza (Argentina) 159
 Meoqui (México) 189, 191
 Merced de Nono (Ecuador) 178
 Mercedes (Uruguay) 59, 172, 179
 Mesopotamia (Argentina) 146
 México 2, 9, 54, 60, 63, 64, 187, 188, 191-195
 Michoacán (México) 194
 Mina de Agua-Rincón (Nicaragua) 198
 Mina de Barruecopardo (España) 115
 Mina de Montesinho (Portugal) 98
 Mina de Panasqueira (Portugal) 98
 Mina de Valongo/Gondomar (Portugal) 98
 Mina El Limón (Nicaragua) 198
 Mina Quisilalá (Nicaragua) 199
 Mina Santa Águeda (España) 112
 Mina Santa Pancha (Nicaragua) 198
 Mina Topacio (Nicaragua) 199
 Minas de Candín (España) 112
 Minas Gerais (Brasil) 56, 59, 63, 70, 173, 179
 Mirandela (Portugal) 105
 Mongolia Interior 57
 Monte (Argentina) 51, 52
 Monte Hermoso (Argentina) 66
 Moquegua (Perú) 170
 Morales (México) 193
 Morelos (México) 60
 Murcia (España) 99, 124
 Muy Muy (Nicaragua) 200
N
 Napo (Ecuador) 175
 Nariño (Colombia) 56, 59
 Nepal 9, 54
 Neves Corvo (Portugal) 97, 98, 106, 107
 Nicaragua 2, 54, 60, 63, 64, 187, 197-200
 Nico Perez (Uruguay) 172
 Nova Lima (Brasil) 174
O
 Océano Atlántico 50, 79
 Océano Pacífico 59, 170
 Oroya (Perú) 170
 Oruro (Bolivia) 59
 Ossa-Morena (Portugal) 101

Ouro Preto (Brasil) 174, 175

P

Pachac (Perú) 170
 Pampa Interserrana (Argentina) 64
 Pampa Ondulada (Argentina) 146, 147
 Pampa Sudatlántica (Argentina) 64
 Papallacta (Ecuador) 56, 175-177
 Paraguay 59, 139, 172
 Parinacota (Chile) 160, 162
 Patagonia 54, 139, 140, 159
 Península de Baja California (México) 194
 Península Ibérica 2, 3, 95, 96, 100, 105, 130-133
 Perú 2, 55, 59, 64, 70, 137, 160, 164, 169-171, 179
 Pichincha (Ecuador) 178
 Piedra Alta (Uruguay) 172
 Pifo (Ecuador) 179
 Pigué (Argentina) 51
 Pino (Cuba) 196
 Pirineos (España) 125
 Placa del Caribe 56, 63, 198, 200
 Placa del Coco 163, 194, 198-200
 Planicies Indogangéticas Centrales (India) 54
 Portalegre (Portugal) 101
 Portugal 2, 95, 97-107, 119
 Pozo Bodega (Cuba) 196
 Pozo Los Blanquitos (Cuba) 196
 Pozo Malva (Cuba) 196
 Precordillera de los Andes 165
 Puebla (México) 60, 194
 Puumbo (Ecuador) 179
 Puno (Perú) 59, 170-171
 Punto Jeep (Cuba) 196

Q

Quebrada Cachiyacu (Ecuador) 178
 Quebrada de Camarones (Chile) 162
 Quebrada de la Yarada (Perú) 170
 Quebrada Ilaló (Ecuador) 178
 Quemú Quemú (Argentina) 140
 Quitilipi (Argentina) 152
 Quito (Ecuador) 59

R

Rancul (Argentina) 140

- República Checa 38
República Dominicana 60
Resistencia (Argentina) 151
Ría de Huelva (España) 57, 122, 123
Riaño-Valdeburón (España) 112
Ribeira de Freseida (Portugal) 98
Río Agrio-Guadiamar (España) 123
Río Aguanaval (México) 188
Río Alberche (España) 118
Río Bermejo (Argentina) 49
Río Callazas (Perú) 170
Río Caritaya (Chile) 162
Río Colazas (Perú) 55
Río Cuarto (Argentina) 145
Río das Velhas (Brasil) 174, 175
Río de la Plata (Argentina) 146
Río de San Tirso (España) 110
Río Duero (España) 56, 60, 96, 97, 107-109, 116-119, 130, 133
Río Dulce (Argentina) 150, 151
Río El Ángel (Ecuador) 178
Río Felipe (Cuba) 196
Río Ganges (Bangladesh) 61
Río Grande (Chile) 165
Río Grande do Norte (Brasil) 63
Río Guá (Cuba) 56, 196
Río Guadiamar (España) 70, 123, 124
Río Henares (España) 118
Río Jarama (España) 118
Río Jauna (Chile) 165
Río Juramento (Argentina) 49
Río Lauca (Chile) 160
Río Lempa (El Salvador) 202-206
Río Loa (Chile) 80
Río Locumba (Perú) 170
Río Lluta (Chile) 160
Río Magauca (Rep. Dominicana) 60
Río Manzanares (España) 118
Río Márquez (Bolivia) 56
Río Mauri (Bolivia) 55
Río Nazas (México) 188
Río Negro (Uruguay) 173
Río Odiel (España) 57, 70, 122, 123
Río Padma (Bangladesh) 61
Río Paraná 50, 59, 63, 146, 148, 172
Río Pergamino-Arrecifes (Arg.) 147
Río Primero (Argentina) 145
Río Quequén Salado (Argentina) 50, 51
Río Rímac (Perú) 170
Río Salado (Argentina) 147, 170
Río Salado (Chile) 165
Río Salado (Perú) 55, 170
Río Sama (Perú) 170
Río San José (Chile) 160
Río San Pedro (Ecuador) 178
Río San Pedro de Atacama (Chile) 165
Río Seco (Chile) 160
Río Sevaruyo (Bolivia) 56
Río Tajo (España) 118
Río Tambo (Ecuador) 56, 175-177
Río Tignamar (Chile) 160
Río Tinto (España) 57, 122
Río Uruguay 172
Río Verde (México) 189, 195
Río Vilama (Chile) 165
Río Yauli (Perú) 170
Río Zêzere (Portugal) 105, 106
Ríos Ajatama (Chile) 162
Rivera (Uruguay) 173, 194
Robles (Argentina) 149
Roque Sáenz Peña (Argentina) 152
Rumania 9
- ## S
- S. Domingos (Portugal) 97, 107
Salamanca (España) 56, 60, 115, 118
Salamanca (México) 60, 189, 195
Salar de Atacama (Chile) 165, 166
Salgadinho (Portugal) 98
Salinas de Garci Mendoza (Bolivia) 168
Salta (Argentina) 139, 151
San Antonio de los Cobres (Argentina) 49, 158
San Antonio El Triunfo (México) 189, 194
San Cristóbal (Argentina) 148
San Jerónimo (Argentina) 148
San José (Uruguay) 172
San Juan (Argentina) 158
San Juan de Limay (Nicaragua) 198, 200
San Justo (Argentina) 145
San Lorenzo (Argentina) 152
San Lucas-Somoto (Nicaragua) 198
San Luis (Argentina) 159
San Luis de Potosí (México) 60, 193, 195
San Martín (Argentina) 148
San Pablo (Brasil) 63

San Pedro de Atacama (Chile) 165, 166
 San Pedro de las Colonias (México) 190
 Santa Ana (El Salvador) 60
 Santa Fe (Argentina) 139, 146, 148
 Santa Iglesia (Argentina) 152
 Santa Rosa del Peñón (Nicaragua) 60, 198
 Santa Sylvina (Argentina) 152
 Santiago (Chile) 164
 Santiago del Estero (Argentina) 139, 150, 151, 158
 Sá-Santa Valha-Sonim (Portugal) 105
 Segovia (España) 118
 Sevilla (España) 123
 Shaanxi (China) 61
 Sierra Ballena (Uruguay) 172
 Sierra de Altomira (España) 118
 Sierra de Bravard (Argentina) 51
 Sierra de Curamalal (Argentina) 51
 Sierra de Guadarrama (España) 118
 Sierra de la Ventana (Argentina) 50, 53
 Sierra del Aconquija (Argentina) 152
 Sierra Ecuatoriana (Ecuador) 178
 Sierras Pampeanas (Argentina) 139
 Siria (Honduras) 60
 Sistema de Tandilia (Argentina) 50
 Sistema de Ventania (Argentina) 50, 51, 53, 64-66, 146
 Somosierra (España) 118
 Sonora (México) 60, 63, 191
 Sudamérica 58
 Sudeste de Asia 60
 Susucayán-Ciudad Sandino (Nicaragua) 198

T

Tacna (Perú) 170
 Taco Pozo (Argentina) 152
 Tailandia 61
 Taiwán 9, 57, 61
 Talhadas (Portugal) 106
 Taltape (Chile) 162
 Tandil (Argentina) 147
 Termas de Pompeya 157
 Teustepe (Nicaragua) 200
 Tlahualilo (México) 188, 190
 Toay (Argentina) 140
 Tocopilla (Chile) 55
 Toledo (España) 118

Tolima (Colombia) 56, 59, 63
 Trás-os-Montes (Portugal) 96, 102
 Treinta y Tres (Uruguay) 172
 Trenel (Argentina) 140
 Tres Arroyos (Argentina) 147
 Tres Morros (Argentina) 158
 Tucumán (Argentina) 139, 152, 156
 Tuela (Portugal) 104
 Tumbaco (Ecuador) 59, 179
 Tungurahua (Ecuador) 178

U

Unión (Argentina) 145
 Uruguay 56, 58, 70, 171, 172, 179
 Uttar Pradesh (India) 61

V

Vale das Gatas (Portugal) 98, 102, 104
 Valpaços (Portugal) 105
 Valladolid (España) 115, 118
 Valle de Azapa (Chile) 160
 Valle de Guadiana (México) 191
 Valle de Ilo (Perú) 170
 Valle de Sébaco (Nicaragua) 198
 Valle de Zimapán (México) 60
 Valle del Elqui (Chile) 167
 Valle del Guadiana (México) 191
 Valle Ribera (Brasil) 56, 59
 Vedia (Argentina) 147
 Venado (Argentina) 51
 Vera (Argentina) 148
 Vietnam 9, 61
 Villanueva (Nicaragua) 198
 Volcán Antisana (Ecuador) 176
 Volcán San Salvador (El Salvador) 201
 Volcán San Vicente (El Salvador) 201
 Volcán Tacora (Chile) 161
 Volcán Tecaza (El Salvador) 201
 Volcán Yucamane (Perú) 170

W

West Bengal 61

X

Xinjiang 61

Y

Yangtze Kiang (China) 61
 Yara (Cuba) 56, 196, 197

Yaruquí (179)

Yi-Piriápolis (Uruguay) 172

Yukon (Canadá) 38

Z

Zacatecas (México) 60

Zimapán (México) 60, 187, 189, 192,
193

Zona altiplánica (Chile) 164

Zona Cantábrica (España) 96

Zona Central Ibérica (España) 96, 97,
100, 115

Zona de Candín (España) 112

Zona Ossa-Morena (Portugal) 97

Zona Sur Portuguesa 97

Impreso en Argentina / Printed in Argentina
Octubre 2008
Editado por CYTED
ISBN: 13 978-84-96023-61-1

Entre los contaminantes presentes en aguas subterráneas y superficiales utilizadas para consumo humano y producción de alimentos, el arsénico ocupa un lugar relevante con relación a los problemas de salud ocasionados por su ingesta.

La Red CYTED “*El arsénico en Iberoamérica. Distribución, metodologías analíticas y tecnologías económicas de remoción*” (IBEROARSEN), constituida en el año 2006, está integrada actualmente por 46 grupos de investigación de 17 países Iberoamericanos, y su principal objetivo es aumentar el conocimiento, el intercambio de información y la formación de recursos humanos en Iberoamérica en tres aspectos principales: a) distribución geográfica y geológica del arsénico en Iberoamérica; b) metodologías analíticas para determinación de arsénico a nivel trazas; c) tecnologías de remoción económicas de arsénico.

Una de las principales actividades de IBEROARSEN es la publicación de trabajos científicos relacionados con los tres aspectos mencionados. En este caso, tenemos el gusto de presentar el primero de ellos, “Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana”, que abarca aspectos referidos a las formas presentes del elemento en agua y suelo, fuentes y liberación al medio ambiente, ambientes afectados, movilidad y procesos de transporte, formas de exposición humana y distribución en las distintas regiones de Iberoamérica.

Lo invitamos a conocer IBEROARSEN ingresando a:
<http://www.enea.gov.ar/xxi/ambiental/iberoarsen/>

Los editores.

IBEROARSEN

DISTRIBUCIÓN DEL ARSÉNICO EN LAS REGIONES IBÉRICA E IBEROAMERICANA

ISBN: 13 978-84-96023-61-1

EDITORES:

J. BUNDSCHUH, A. PÉREZ CARRERA, M.I. LITTER

