

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**  
**ESCUELA DE POSGRADO**  
**DOCTORADO EN CIENCIA TECNOLOGIA Y MEDIO**  
**AMBIENTE**



**TESIS**

**EVALUACIÓN GEOQUÍMICA DEL ARSÉNICO EN AGUAS  
SUBTERRÁNEAS DE LA SUBCUENCA DEL RÍO CALLACAME,  
DESAGUADERO PUNO**

**PRESENTADA POR:  
MIGUEL ELÍAS CALCINA BENIQUE**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:  
DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA, TECNOLOGIA Y MEDIO  
AMBIENTE**

**PUNO, PERÚ**

**2017**

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

DOCTORADO EN CIENCIA TECNOLOGIA Y MEDIO  
AMBIENTE

TESIS

EVALUACIÓN GEOQUÍMICA DEL ARSÉNICO EN AGUAS  
SUBTERRÁNEAS DE LA SUBCUENCA DEL RÍO CALLACAME,  
DESAGUADERO - PUNO

PRESENTADA POR:

MIGUEL ELIAS CALCINA BENIQUE

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTORIS SCIENTAE EN CIENCIA, TECNOLOGIA Y MEDIO AMBIENTE

APROBADA POR EL SIGUIENTE JURADO:

PRESIDENTE



Dr. WALTER ALEJANDRO ZAMALLOA CUBA

PRIMER MIEMBRO



Dr. EDUARDO FLORES CONDORI

SEGUNDO MIEMBRO



Dr. DANTE SALAS AVILA

ASESOR DE TESIS

  
Dr. VICTORIANO ROLANDO APAZA CAMPOS

Puno, 27 de diciembre de 2017

## DEDICATORIA

A mi querida madre *Lidia Feliciano*, (☼21-02-1937–†22-10-2017) en su memoria

Quién, me enseñó a luchar por la vida, amar la naturaleza, trabajarla y buscar la superación. Su recomendación *Anda con Dios*.

Para *Raquel Berenice*,

Por el amor a la lectura, optimismo a los desafíos, quién me fortalece para seguir adelante.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios todo poderoso, por sus bendiciones, por la salud y permitir llegar hasta aquí.

A la Universidad Nacional del Altiplano, Escuela de postgrado, por darme la oportunidad de concluir mis estudios de doctorado, nivel máximo que todo docente académico quisiera llegar.

Agradezco al Dr. Rolando Apaza Campos, que apostó por mi capacidad, convenciéndome realizar el presente estudio, por su paciencia y orientación. Aportando sus estudios preliminares.

Agradezco al Dr. Erasmo Carnero Carnero, amigo por su apoyo moral y sus consejos.

Dr. Pablo Meza Aréstigue, compañero de promoción, amigo profesional quien motivó poner el primer peldaño para realizar mi maestría en Brasil, a quién quedo muy agradecido.

Agradezco, a Beatriz, mi esposa por su insistencia en concluir con este trabajo.

A los amigos del megalaboratorio de la UNA Puno, Martín y Ludwin, por los análisis de las muestras de sedimentos y aguas.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron con sus comentarios en la ejecución de la presente tesis.

**ÍNDICE GENERAL**

	<b>Pág.</b>
DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
ÍNDICE GENERAL .....	iii
ÍNDICE DE TABLAS .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
ÍNDICE DE ANEXOS .....	x
RESUMEN .....	xi
ABSTRACT.....	xii
INTRODUCCIÓN .....	1

**CAPÍTULO I****REVISIÓN DE LITERATURA**

1.1 Marco Teórico.....	4
1.1.1 El agua subterránea como recurso natural .....	4
1.1.2 Flujo de agua en la zona insaturada y zona saturada .....	4
1.1.3 Química del arsénico.....	5
1.1.4 Características fisicoquímicas del arsénico.....	6
1.1.5 Ocurrencia geoquímica del arsénico .....	7
1.1.6 Minerales de arsénico.....	9
1.1.7 Arsénico en rocas y sedimentos .....	10
1.1.8 Arsénico en agua .....	13
1.1.9 Arsénico en aguas subterráneas .....	15

1.1.10	Adsorción y coprecipitación .....	16
1.1.11	Disolución y precipitación .....	18
1.1.12	Reacciones Redox .....	19
1.1.13	Movilidad y transporte de As en aguas subterráneas .....	20
1.1.14	Modelación hidrogeoquímica.....	21
1.1.15	Modelado de especiación acuosa .....	22
1.2	Antecedentes .....	23

## CAPÍTULO II

### PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

2.1	Planteamiento del Problema.....	24
2.2	Justificación .....	25
2.3	Formulación del Problema .....	26
2.3.1	Problema general.....	26
2.3.2	Problema específico .....	26
2.4	Objetivos .....	26
2.4.1	Objetivo general .....	26
2.4.2	Objetivos específicos .....	27
2.5	Hipótesis.....	27
2.5.1	Hipótesis general .....	27
2.5.2	Hipótesis específico .....	27

## CAPÍTULO III

### MATERIALES Y MÉTODOS

3.1	Ámbito y Lugar de Estudio.....	28
-----	--------------------------------	----

3.2	Población y Muestra.....	31
3.3	Muestreo de Aguas Subterráneas, para determinar la Movilidad Geoquímica del Arsénico. ....	31
3.3.1	Validación del equipo de medición.....	31
3.3.2	Preservación, etiquetado, transporte y cadena de custodia .....	34
3.3.3	Metodología de muestreo en sedimentos .....	35
3.3.4	Análisis de sedimentos .....	36
3.3.5	Muestras de taladros de perforación de la Mina Santa Ana.....	37
3.4	Métodos.....	37
3.4.1	Análisis de metales traza en aguas .....	37

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1	Determinación de la Fuente Generadora de Arsénico .....	39
4.1.1	Petrografía de rocas .....	39
4.1.2	Contenido de arsénico en rocas .....	43
4.1.3	Arsénico en sedimentos.....	44
4.1.4	Contenido de elementos traza en sedimentos.....	44
4.2	Movilidad Geoquímica del Arsénico en Aguas Subterráneas .....	50
4.2.1	Química de las aguas.....	50
4.2.2	Caracterización fisicoquímica .....	52
4.2.3	Movilidad geoquímica del arsénico .....	54
4.2.4	Efectos del potencial REDOX sobre el transporte de arsénico.....	54
4.2.5	Condiciones reductoras de las aguas subterráneas .....	54

4.2.6	Concentración de arsénico y su especiación en aguas subterráneas .....	56
4.3	Modelamiento Hidrogeoquímico .....	57
4.3.1	Especiación química y distribución de arsénico en aguas subterráneas .	57
4.3.2	Determinación de índices de saturación del mineral.....	58
4.3.3	Modelación hidrogeoquímica sistema agua – sedimentos .....	60
	CONCLUSIONES .....	62
	RECOMENDACIONES.....	64
	BIBLIOGRAFÍA .....	65
	ANEXOS .....	71

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
1. Propiedades fisicoquímicas del As.....	6
2. Minerales de arsénico.....	10
3. Rangos típicos de las concentraciones de arsénico en rocas, sedimentos, suelos y otros depósitos superficiales.....	12
4. Contenido de arsénico en aguas .....	13
5. Validación de los buffers de solución .....	32
6. Requisitos para la toma de muestras de agua y preservación.....	33
7. Referencia de los métodos de ensayo.....	37
8. Resultados del contenido de elementos traza en sedimentos (mg/kg) .....	45
9. QM-P1M1-1Espectros atómicos .....	49
10. QM-P1M1-2, Espectros atómicos .....	50
11. Datos fisicoquímicos de campo.....	53
12. Especies de arsénico presentes en aguas subterráneas de la Cuenca de Callacame .....	58
13. Índices de saturación para diferentes minerales en aguas subterráneas .....	59

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
1. Ciclo geoquímico del arsénico en sistemas acuíferos. ....	8
2. Diagrama pH-Eh, para especies acuosas de arsénico. ....	15
3. M-1 Mapa de ubicación. ....	29
4. M-2 Mapa de ubicación de Pozos. ....	30
5. Cuenca del río Callacame lugares de muestreo. ....	32
6. Muestreo de Sedimentos: A.- máquina perforadora, con brocas de 4", B.- lodos extraídos según el cambio de litología. ....	35
7. Procesamiento de muestras de sedimentos. ....	36
8. Equipos e instrumentos analíticos. ....	38
9. Microfotografías de las formaciones litológicas, donde: ....	41
10. M-3 Mapa geológico. ....	42
11. Contenido de arsénico en sedimentos y aguas. As (color rojo) y en agua (color azul). ....	47
12. Contenido de As en sedimentos arcillosos (mg/k) y CO (%). ....	47
13. Contenido de arsénico vs iones elementales. ....	48
14. Contenido de arsénico en carbono orgánico. ....	48
15. QM-P1M1-1. Espectro atómico de material de sedimentos de pozo, QM-P1M1-1. ....	49
16. Espectro atómico del material de sedimentos de pozo. QM-P1M1-2. ....	50
17. Diagrama de clasificación de las aguas subterráneas de Callacame. ....	51
18. Especiaciones de Arsénico, en el sistema As - Fe - H <sub>2</sub> O. ....	55
19. Especiaciones de hierro, en el sistema Fe - H <sub>2</sub> O. ....	56

20. Concentración de As y su especiación. A= Arsénico vs ORP, B= Arsénico vs profundidad, C= Arsénico vs hierro total, D= Arsénico vs sulfato. .... 57
21. Relaciones entre ORP y IS para minerales de Gohetita, magnetita, hematita, jarosita. .... 60

## ÍNDICE DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
1. Formato de cadena de custodia .....	72
2. Resultados de análisis químico de muestras de rocas .....	73
3. Composición química de aguas subterráneas (Unid. Según parámetros) .....	75
4. Composición química de aguas subterráneas (mg/L).....	76
5. Composición química de aguas subterráneas (mg/L).....	77

## RESUMEN

La presente investigación responde los objetivos propuestos sobre la procedencia, los factores de la movilidad y transporte de arsénico en aguas subterráneas de la subcuenca del río Callacame-Desaguadero, Puno. Fueron evaluadas en muestras de aguas subterráneas, en sedimentos y rocas de los sectores de Huacullane, Huanocollo, Kelluyo y Cicuyani. La concentración de arsénico en aguas es del orden de 1.4 a 446 ug/L; que es superior a los 10 ug/L recomendados por la OMS. En sedimentos es del orden de 10.00 a 42.70 mg/kg y en rocas de 2 a 62 ppm, cuyos resultados son atribuidos a las formaciones de rocas volcánicas ácidas y sedimentarias circundantes a la cuenca y al afloramiento de alteración hidrotermal con mineralización de sulfuros de Ag-Pb-Zn. Las correlaciones entre sus constituyentes para ORP han demostrado ser positivos y negativos indicando que el arsénico en aguas subterráneas está en sus dos estados de oxidación (AsIII) y (AsV). La correlación Fe con As positiva indica que estaría presente el As con óxidos e hidróxidos de hierro en ambiente oxidante. La correlación negativa de sulfatos con As indica que estaría adsorbido en los minerales de yeso, jarositas, sulfuros de hierro y materia orgánica presentes en ambiente reductor. El modelamiento hidrogeoquímico determinado por el índice de saturación estas aguas están supersaturados en hidróxidos de hierro, gohetita, magnetita y que estos minerales son importantes para la adsorción o coprecipitación de arsénico. Son subsaturados en anhedrita, yeso y jarosita los cuales liberan el arsénico al medio subterráneo. Las especies acuosas y minerales de As presentes en las soluciones son: ácido arsénico ( $H_3AsO_3$ ), arseniato ácido ( $HAsO_3^{-2}$ ), arseniato de Mn, arseniato de Ca, Arsenolita y Escorodita.

**Palabras claves:** Arsénico, aguas subterráneas, contaminación natural, Callacame, hidrogeoquímica, movilidad.

## ABSTRACT

The proposed aims of this research are to study the origin, mobility factors and transport of arsenic in underground waters of the sub-basin of River Callacame-Desaguadero, Puno. Samples of underground waters, in sediments and rocks at Huacullane, Huanocollo, Kelluyo and Cicuyani were assessed. The concentration in the water is from 1.4 to 446 ug/L, which is higher than the 10 ug/L recommended by WHO. In sediments, it is from 10.00 to 42.70 mg/kg and in rocks from 2 to 62 ppm; these results are attributed to the formations of volcanic acid and sedimentary rocks surrounding the basin and the flow of hydrothermal alteration with the mineralization of sulfides of Ag-Pb-Zn. The correlations among its constituents for ORP are both positive and negative, indicating that arsenic in underground waters appears in both its oxidation state (AsIII) and (AsV). The positive correlation of Fe with As indicates that it may be present along with As iron oxides and hydroxides in an oxidizing environment. The negative correlation of sulfides with As indicates that it may be absorbed by minerals of gypsum, jarosite, iron, sulfides and organic matter in a reducing environment. According to the hydrogeochemical modeling determined by the saturation index; these waters are supersaturated in iron hydroxides, goethite, magnetite, and these minerals are important for the absorptions or co-precipitation of arsenic. They are sub-saturated in anhydrite, gypsum and jarosite, which release arsenic to the underground. The aqueous species and minerals of As present in the solutions are: arsenic acid ( $H_3AsO_3$ ) acid arsenate ( $HAsO_3^{-2}$ ), Mn arsenate, Ca arsenate, Arsenolite and Scorodite.

**Keywords:** Arsenic, Callacame, contamination natural, hydrogeochemical, mobility underground, waters.

## INTRODUCCIÓN

El arsénico es un elemento natural presente en el medio ambiente, tanto en formas inorgánicas y orgánicas. El arsénico inorgánico se considera que es la forma más tóxica del elemento y se encuentra en aguas subterráneas y aguas superficiales; una amplia variedad de efectos adversos para la salud, incluyendo la piel y cánceres internos, efectos cardiovasculares y neurológicos, se han atribuido a la exposición crónica al arsénico, principalmente de agua potable. (Bhattacharya, *et al.*, 2002, Smedley y Kinniburgh, 2002, Lillo, 2003 y Apaza, 2012).

Estudios recientes realizados por Smedley y Kinniburgh, (2002) en aguas subterráneas de grandes áreas del oeste de Bengala, Bangladesh, eventos hispano-latinoamericano sobre temas actuales en hidrología subterránea citados por Galindo, *et al.*, (2005. En Perú Castro de Esparza, (2006, 2005), Vietnam (Nguyen, 2008), han reportado altos contenidos de arsénico. En la región de Puno estudios sobre la calidad de aguas subterráneas realizadas en el distrito de Huata y Carancas por Apaza y Calcina, (2014), EWB-USA. (2012), Apaza, (2012) en pozos profundos, muestran presencia de arsénico hasta 500  $\mu\text{g/L}$ , las cuales están asociadas a acuíferos confinados. Investigaciones realizadas por George, *et al.*, (2014) en los distritos de Juliaca y Caracoto indican que el 96% de las muestras de agua subterránea superaron los límites permisibles de 10  $\mu\text{g/L}$  de la OMS. Estas ocurrencias plantean una amenaza para la salud pública que requiere una mayor investigación; de lo dicho anteriormente sobre la presencia de arsénico ha llevado a una reevaluación de los factores que controlan las distribuciones de As en ambientes naturales y los caminos por los cuales pueden ser movilizados.

La metodología seguida en trabajos de campo se desarrolló de junio del 2015 donde se recopilaron 11 muestras y en septiembre del 2016 un total de 22 muestras, durante ese periodo se tomó muestras de agua de los puntos pre establecidos registrándose en mapas a escala 1: 100 000. En los puntos de muestreo, se realizó mediciones de parámetros fisicoquímicos como la conductividad eléctrica, la temperatura, el pH-Eh y los TDS (sólidos totales disueltos). Los instrumentos utilizados son multiparámetro WTW y Horiba. El análisis de elementos menores aniones se realizó por método de cromatografía iónica, Análisis de metales traza en aguas se han analizado por el método de ICP-OES en los laboratorios de ALS-CORPLAB en la ciudad de Arequipa y en el megalaboratorio de la UNA, Puno. Muestreo de sedimentos en los pozos perforados en

la comunidad de Quiñones Mamani y Chuncarcollo para determinar el contenido de arsénico, se hicieron determinación de los elementos mineralógicos por método de microscopio electrónico de barrido, método de energía dispersa de rayos X (EDX).

En el capítulo de los resultados, se da respuesta a los objetivos propuestos indicando que la **fuentes generadora de arsénico de la subcuenca** del rio Callacame se debe a la meteorización y disolución de las rocas volcánicas de las formaciones Maure, Barroso y Sencca que son de composición intermedias a acidas que existen bordeando y como basamentos de la cuenca; cuya calidad de las aguas es indicado como calco alcalina sulfatadas provenientes de dichas fuentes. Las rocas volcánicas son los principales reservorios del arsénico por su afinidad geoquímica así como también las zonas mineras de Huacullane conformado por sulfuros polimetálicos Ag-Pb-Zn de origen hidrotermal, también se observan zonas brechadas con baritina, MnO y gohetita (Rios, 2008). Según Smedley y Kinniburgh (2002). Las áreas fuente de arsenico son variados, sin embargo, una de las fuentes naturales principales son los depósitos minerales como arsenopirita (FeAsS), enargita (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>) o tenantita son la fuente potencial de arsénico, pero la pirita (FeS<sub>2</sub>) puede ser extremadamente rico en este elemento (superior a 7.7 %). Las piritas ricas en arsénico son susceptibles a la oxidación y disolución en respuesta al oxígeno disuelto.

**La movilidad geoquímica del arsénico**, El arsenico es movil bajo un amplio rango de de pH y Eh, ambos oxianiones de arsenitos As (III) o arsenatos As (V). Si las condiciones son oxidantes las especies de arsenatos como (HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) es dominante sobre los arsenitos (H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>). (Smedley y Kinniburgh, 2002)

Las correlaciones entre sus constituyentes para ORP han demostrado ser positivos y negativos indicando que el arsénico en aguas subterráneas está en sus dos estados de oxidación (AsIII) y (AsV). La correlación Fe con As positiva indica que estaría presente el As con óxidos e hidróxidos de hierro en ambiente oxidante. La correlación negativa de sulfatos con As indica que estaría adsorbido en los minerales de yeso, jarositas, sulfuros de hierro y materia orgánica presentes en ambiente reductor.

Estas características son importantes en el acuífero de Callacame, en razón de que la cuenca está constituida por sedimentos Mio-pliocenos y formaciones volcánicas como riolitas, dacitas y piroclastos, adicionalmente la existencia de zonas de alteración hidrotermal de depósitos de Ag-Pb-Zn (Mina Santa Ana –Huacullani, Rios, 2008).

Los resultados de la especiación son determinados **por modelamiento en programa PHREEQC**, muestra que los hidroxidos de hierro son minerales importantes para la adsorción o coprecipitación de arsénico. Esta abundancia, puede ser atribuida también por la descomposición de la oxidación de minerales tales como yeso, jarositas que liberan el sulfato o arsenopiritas que pueden ser la fuente de arsénico en muestras de aguas óxicas. Los índices de saturación de estas aguas están supersaturados en hidróxidos de hierro, gohetita, magnetita y que estos minerales son importantes para la adsorción o coprecipitación de arsénico. Son subsaturados en anhedrita, yeso y jarosita los cuales liberan el arsénico al medio subterráneo. Las especies acuosas y minerales de As presentes en las soluciones son:  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HAsO}_3^{-2}$ ,  $\text{HAsO}_4^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)^2$ :  $8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ , Arsenolita y Escorodita.

## CAPÍTULO I

### REVISIÓN DE LITERATURA

#### 1.1 Marco Teórico

##### 1.1.1 El agua subterránea como recurso natural

El agua subterránea es el agua que se encuentra bajo tierra en las grietas y espacios porosos del suelo, y la roca. Se almacena y se mueve lentamente a través de formaciones geológicas del suelos y rocas llamadas acuíferos (Groundwater fundation, 2015). Estrictamente se considera como agua subterránea la que satura los poros y fisuras del terreno. Esto excluye al agua del medio no saturado (zona vadosa), ya que, al estar el agua sometida a succión, o sea a presión menor que la atmosférica, no fluye a las captaciones (Llamas y Custodio 2003).

Las aguas subterráneas son recursos naturales importantes. A nivel mundial, más de dos mil millones de personas dependen del agua subterránea para su abastecimiento diario. Una gran proporción de la agricultura y la irrigación del mundo dependen de las aguas subterráneas, así como un gran número de industrias (Hiscok, 2005).

##### 1.1.2 Flujo de agua en la zona insaturada y zona saturada

El flujo de agua en la zona saturada, el lixiviado de los desechos se filtra al acuífero y la pregunta es qué tan rápido los diversos compuestos químicos viajan a través del subsuelo, y bien aguas abajo dónde y cuándo contaminan los pozos de agua potable. Para obtener una respuesta, debemos definir las líneas de flujo del agua subterránea en el acuífero y deducir el tiempo de viaje. El cálculo detallado

de los patrones de flujo generalmente se realiza con modelos numéricos (Appelo y Postma, 2005).

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: 1) Zona insaturada, cerca de la superficie y en la que únicamente los poros más pequeños están saturados de agua. 2) Zona intermedia, que se extiende desde la parte inferior de la zona insaturada hasta la parte superior de la zona capilar. 3) Zona capilar, que se halla entre el nivel freático y la altura determinada por el ascenso capilar del agua en el suelo. 4) Zona saturada, en la que los poros están completamente llenos de agua. (Bundschuh *et al.*, 2008).

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 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) (Appelo y Postma, 2005, Bundschuh *et al.*, 2008).

### 1.1.3 Química del arsénico

El arsénico es un elemento ubicuo que se encuentra en la atmósfera, suelos y las rocas, en aguas naturales y en los organismos. El Arsénico 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 (Bundschuh *et al.*, 2008). Este elemento se encuentra en un nivel

prioritario entre los principales contaminantes del medio ambiente a escala global. (Smedley y Kinniburgh, 2002, Bundschuh *et al.*, 2008 y Mayorga, 2014).

La partición de arsénico en la mineralogía de los sedimentos tales como adsorción y precipitación influye en la movilidad del arsénico en sistemas acuáticos.

La adsorción de arsenato As (V) para óxidos e hidróxidos de hierro es particularmente fuerte aún en concentraciones muy bajas en soluciones. Por el contrario altas concentraciones de arsenito As (III) la adsorción de arsenito aumenta continuamente con el aumento de la concentración de hierro ferroso. La adsorción para óxidos de Al y Mn puede ser también importante si estos óxidos están presentes cuantitativamente. El arsénico puede también ser adsorbido en la superficie de los minerales de arcilla y en la superficie de caliza (Nguyen, 2008).

#### 1.1.4 Características fisicoquímicas del arsénico

Elemento químico, cuyo símbolo es As y su número atómico, 33. El arsénico se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza (cerca de  $5 \times 10^{-4}$  % de la corteza terrestre). Es uno de los 22 elementos conocidos que se componen de un sólo nucleído estable,  $^{33}\text{As}$ ; el peso atómico es de 74.922. Se conocen otros 17 nucleídos radiactivos de As (Lenntech.es, 2007).

Tabla 1  
*Propiedades fisicoquímicas del As*

Símbolo	As
Número atómico	33
Serie química	Metaloides
Peso atómico	74,9216 u
Isótopo natural	As (100%)
Configuración electrónica	[As] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>
Valencia	3, 5
Estado de oxidación	-3, 0, +3, +5
Número de coordinación	2, 3, 4, 5, 6
Electronegatividad	2.18 (Pauling)
Densidad (a 14°C)	5727 kg/m <sup>3</sup>
Punto de fusión	1090 K (816,8°C)
Punto de ebullición	887 K (613,8°C)
Entalpía de vaporización	34,76 KJ/mol
Entalpía de fusión	369,9 KJ/mol
Calor específico	330 J/kg-K
Radio atómico	114 pm (1.14 °A)
Radio covalente	119 pm (1.19 °A)
Radio iónico	222 pm (2.22 °A)
Presión de vapor	1 mm (375 °C)

Fuente: Flores del Pino, L., (2003), Bojorquez, (2009).

### 1.1.5 Ocurrencia geoquímica del arsénico

El arsénico está presente en más de 200 minerales identificados, el 60% son arseniatos, 20% como minerales de sulfuros y sulfatos, el restante 20% incluyen arseniuros, arsenitos, óxidos y As elemental. El mineral más común de arsénico es la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) y arsénico es encontrado en asociación con muchos tipos de depósitos minerales especialmente aquellos incluyendo mineralización de sulfuros. La concentración de arsénico es desde unos pocos partes por millón (ppm) hasta cantidades de porcentuales. Hay relativamente una pequeña diferencia en la concentración de As en rocas, del orden de 2 mg/kg en ígneas y sedimentarias, pero en rocas de grano fino arcillosas y fosfatos el promedio de arsénico es de 10 a 15 mg/kg. Altos niveles de arsénico son frecuentemente asociados con la presencia de minerales de sulfuros tales como piritas. El contenido de As en rocas metamórficas refleja de aquellas rocas ígneas o sedimentarias (O'Neill, 1995, en Alloway, 1995).

Investigaciones realizadas sobre arsénico por BGS, DPHE. (2001), Smedley, y Kinniburgh (2002), indican 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. Es además un componente ubicuo en sistemas geotermales tanto activos como fósiles, donde aparece junto a Hg, Sb, Se, Tl, B, Li, F y  $\text{H}_2\text{S}$ , todos ellos reconocidos actualmente como contaminantes de origen geotermal (Webster, *et al.*, 2003). En la naturaleza, el arsénico puede existir en alguno de los cuatro diferentes estados de oxidación como:  $\text{As}^{-3}$ ,  $\text{As}^0$ ,  $\text{As}^3$  y  $\text{As}^5$ , pueden ser como especies inorgánicas y orgánicas. (Ferguson y Gavis, 1972, Boyle y Jonasson 1973 en Nguyen, 2008). El estado metálico no es común para ciertos tipos de depósitos minerales. En aire seco el arsénico elemental es de color acero gris en apariencia, sin embargo, en presencia de humedad este se cubre con óxido de color negra (Rivera, 2007).

Reacciones químicas conducen a la oxidación de arsénico en minerales sedimentarios para As (III) y As (V). Esas reacciones también influyen el transporte de As (III), As (V). Es posible que el arsénico se disuelva o se movilice bajo condiciones redox y luego transportados hacia acuíferos o sistemas de aguas superficiales para otras localidades donde estos pueden ser adsorbidos. Hay

evidencias considerables que altas concentraciones de arsénico en aguas subterráneas pueden estar asociadas a condiciones reductoras, particularmente en ambientes deltaicos y aluviales. (Smedley y Kinniburgh, 2002). Una de las principales causas del alto contenido de arsénico en aguas subterráneas es posible a la disolución de óxidos/hidróxidos de Fe y/o la liberación de arsénico adsorbido; gracias a ello es posible que el arsénico se disuelva o se movilice bajo condiciones redox. En general el arsénico ocurre en varias formas químicas y su fórmula química es el resultado de transformaciones químicas y biológicas en los sistemas acuáticos (Nguyen, 2008).

El As (-III) está presente en compuestos gaseosos como  $\text{AsH}_3$  (arsina) que puede ocurrir bajo condiciones naturales limitadas. El ión arsenato As (V) está presente en condiciones óxicos, donde el ión arsenito As (III) está presente en condiciones anaóxicos. El arsénico se encuentra como elemento incompatible en cantidades menores en sulfuros y en una gran variedad de productos de oxidación secundaria, particularmente en sulfatos y fosfatos, etc. La principal fuente de arsénico en rocas y en muchos tipos de depósitos minerales es la pirita, el ciclo geoquímico del arsénico se muestra en la figura 1 (Nguyen, 2008).

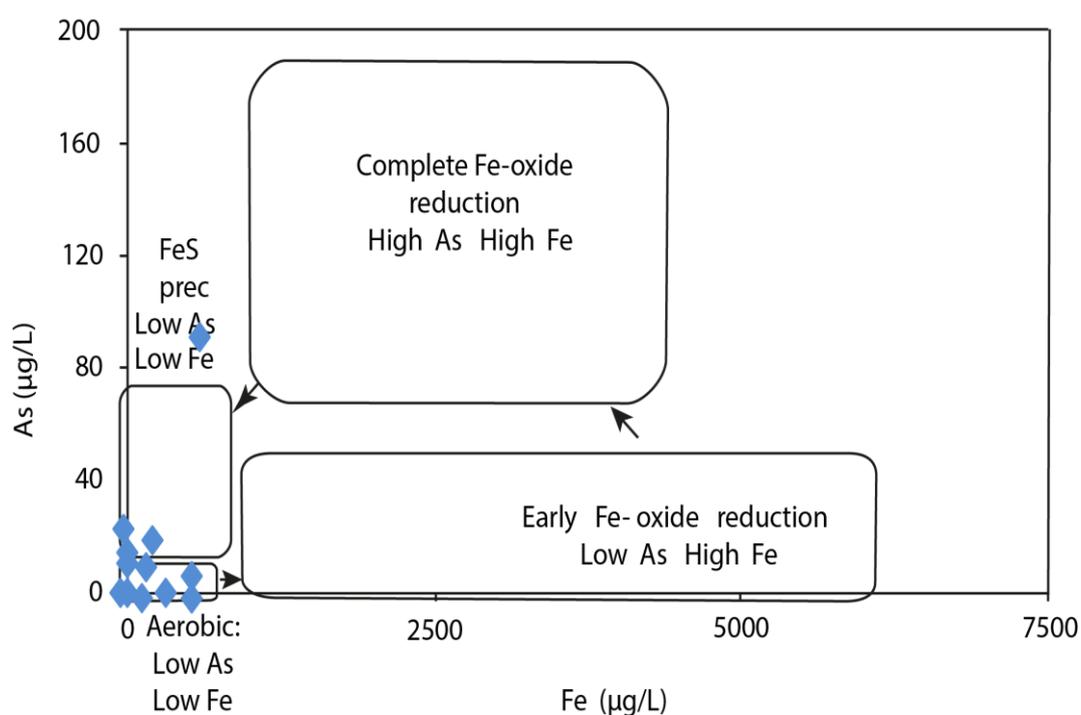


Figura 1. Ciclo geoquímico del arsénico en sistemas acuíferos.

Fuente, Ferguson y Gavis, (1972), Boyle y Jonasson, (1973) y Nguyen, (2008).

### 1.1.6 Minerales de arsénico

El arsénico es frecuentemente usado como *pathfinding* o elemento indicador en los métodos de prospección geoquímica para la identificación de los depósitos minerales. Es particularmente buen indicador porque está asociado con una amplia variedad de depósitos minerales, en general los niveles de *background* de As en rocas son bajos; estos frecuentemente forman volátiles o fases solubles que los elementos mayores con los cuales están asociados y por lo tanto el halo de As es más ampliamente dispersado. El As es especialmente usado para depósitos de Au y Ag pero también está asociado con metales de Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Py y depósitos de Sb, Se, Sn, U, W y Zn. (O'Neill, 1995, en Alloway, 1995).

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 (Bundschuh, *et al.*, 2008).

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. Las superficies sólidas de estos minerales muy sensibles a cambios redox, pueden jugar un importante papel en las relaciones de oxidación reducción. Los minerales de las arcillas también pueden ser capaces de oxidar As (III) (Appelo y Postma, 2005).

El hidróxido de hierro (FeOH) es una forma de sedimento 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, así como 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) (Plant, *et al.*, 2003).

El arsénico aparece en la naturaleza como arsénico nativo y también como arseniato, sulfuro, óxido, sulfato, sulfosal, arseniuro y arsenito. Entre los minerales más comunes (Tabla 2) se encuentra la pirita arsénica  $Fe(SAs)_2$  que puede contener más del 10% de arsénico (Plant, *et al.*, 2003), la arsenopirita

(FeAsS), el rejalgar (AsS), el oropimente (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), la cobaltita (CoAsS), la niquelita (NiAs) y la escorodita (FeAsO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O). Respecto a los sulfoarseniuros, probablemente la fuente más importante de arsénico en zonas mineralizadas sea la pirita. Por su parte, el rejalgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) y el oropimente (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), 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<sub>3</sub>As<sub>4</sub>) y la tenantita (Cu,Fe)<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>. En cualquier caso, la fuente primaria más importante de arsénico son los sulfuros (Plant, *et al.*, 2003).

Tabla 2

*Minerales de arsénico*

Mineral	Formula química
Arsénico nativo	As, trigonal
Arsenolita	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cúbico
Arsenopirita	FeAsS
Claudetita	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , monoclinico
Cobaltita	CoAsS
Conicalcita	CaCu(AsO <sub>4</sub> )(OH)
Enargita	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>
Escorodita	FeAsO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
Niquelita	NiAs
Oropimente	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , monoclinico
Pirita arsénica	Fe(S,As) <sub>2</sub>
Rejalgar	AsS, monoclinico
Tennantita	(Cu,Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>
Pararejalgar	AsS monoclinico

Fuente: Nordstrom y Donald (2003), Smedley y Kinniburgh (2002).

**1.1.7 Arsénico en rocas y sedimentos**

Diversos autores hacen referencia que las concentraciones de arsénico en las rocas ígneas son del mismo orden que las encontradas en la corteza y poco variables en las diferentes variedades de rocas. Tal - como lo indicado en la tabla 3, los

valores medios para las rocas ácidas y básicas refieren concentraciones por lo general por debajo de 5 mg/kg. Hay referencias de un valor medio de 1,5 mg/kg para todos los tipos de rocas ígneas. Respecto a las rocas básicas, los basaltos y diabasas contienen una media de 2,0 mg/kg, mientras que aportan una cantidad ligeramente inferior (1,5 mg/kg) en los gabros. Podemos considerar que el valor medio para las rocas basálticas es de 1,5 mg/kg. Para las rocas intermedias, se citan valores medios de 2,1 mg/kg y de 1,5 mg/kg para las rocas graníticas, de modo que apenas existen diferencias entre los valores correspondientes a las rocas ácidas y básicas. Las riolitas y los vidrios silicatados son ricos en arsénico, especialmente estos últimos. Generalmente, los vidrios volcánicos muestran valores medios cercanos a 6 mg/kg (Bundschuh *et al*, 2008).

Según Smedley y Kinniburgh, (2002), Plant, y Kinniburgh, (2004) en Bundschuh, *et al.*, (2008), la concentración de arsénico en las rocas sedimentarias se sitúa en el rango de 5-10 mg/kg; son, por consiguiente, las rocas que albergan mayores concentraciones del metaloide, aunque los valores pueden ser muy variables. Las mayores concentraciones (20-200 mg/kg) se hallan en pizarras ricas en sulfuros y materia orgánica, rocas ferruginosas, rocas fosfatadas y algunos carbones. Los limos y arcillas son las rocas que contienen mayores cantidades de arsénico, con valores medios en torno a 13 mg/kg. 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. Los materiales sedimentarios más ricos en arsénico son los carbones, donde se ha llegado a encontrar valores de hasta  $3,5 \times 10^4$  mg/kg, aunque la concentración media está comprendida en el rango 1-17 mg/kg. 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 piritita 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.

Tabla 3

*Rangos típicos de las concentraciones de arsénico en rocas, sedimentos, suelos y otros depósitos superficiales*

<b>Rocas /Tipo de sedimento</b>	<b>Arsénico(mg/kg)</b>
<b>Rocas ígneas</b>	
Ultrabásicas	0,03-15,8
Básicas	0,06-113
Intermedias	0,09-13,4
Acidas	0,2-15
<b>Rocas metamórficas</b>	
Cuarcita	2,2-7,6
Corneanas	0,7-11
Filitas y pizarras	0,5-143
Esquistos/gneis	<0,1-18,5
Anfibolita y greenstone	0,4-45
<b>Rocas sedimentarias</b>	
Lutitas marinas/fangolitas	3 - 15 (hasta 490)
Lutitas no-marinas	3 - 12
Areniscas	0,6 - 120
Calizas/dolomias	0,1 - 20,1
Formaciones de Fe y sedimentos ricos en Fe	1 - 2.900
Evaporitas (yeso/anhidrita)	0,1 - 10
Carbones	0,3 - 35.000
<b>Sedimentos no consolidados</b>	
Arenas aluviales (Bangladesh)	1,0 - 6,2
Arcillas aluviales (Bangladesh)	2,7 - 14,7
Sedimentos de lago	0,5 - 44
Promedio mundial sedimentos en río	5
Limos de ríos y lagos	<1 - 72
<b>Concentración típica en cuerpos de aguas naturales (línea de base)</b>	
Aguas de lluvia	0,02
Aguas de río (norte de Chile alto arsénico)	190 – 21 000 y 400-450
Influencia geotermal	0,20 a 370
Influencia minera	0,2 – 7 900
Aguas de lago	0,28 – 9.2
Influencia geotermal	0,38 – 1 000
Influencia minera	10 – 530
Aguas subterráneas	10 – 5 000
Agua subterránea contaminación minera	50 – 10 000
Aguas geotermales	10 – 50 000
Drenajes de mina	>850 000

Fuente: Smedley y Kinniburgh (2002).

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. Los valores son generalmente del orden de 5-15 mg/kg, aunque en suelos de áreas pantanosas y turberas las concentraciones de arsénico son mayores, con un valor promedio de 13 mg/kg. (Smedley y Kinniburgh, 2002; Yan-Chu, 1998 en Bundschuh, *et al.*, 2008).

### 1.1.8 Arsénico en agua

El arsénico en aguas se encuentra en bajas concentraciones (0.001 – 0,002 mg/L) en aguas naturales tales como ríos, lagos, agua de lluvia y manantiales de quebradas de donde tiende a pasar a las aguas subterráneas con altas concentraciones de arsénico (Tabla 4).

Tabla 4

*Contenido de arsénico en aguas*

Tipo de agua	Rango (ug/L)	Promedio (ug/L)
Aguas de lluvia y nieve	0,01 – 13.9	1.44
Lagos y ríos	0.25 – 22,400	3.08
Manantiales calientes	0.2 – 40,000	2,090
Aguas termales asociados a depósitos epitermales	50 -200	117
Aguas subterráneas comunes	0.01 - 800	17.9
Aguas subterráneas de mina cerca de depósitos sulfuros	3.0 - 400,000	
Aguas de mares y océanos	0.0056 – 11.24	2.57

Fuente: Boyle y Jonasson (1973) en Nguyen, (2008).

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. Menos frecuentes son las especies arsénico (0), arsénico (-I) y arsénico

(-II). El As (V) aparece como  $H_3AsO_4$  y sus correspondientes productos de disociación ( $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  y  $AsO_4^{3-}$ ; pKa1: 2,3; pKa2: 6,8 y pKa3: 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  $AsO_3^{3-}$ ; pKa1: 9,2; pKa2: 12,7) (Smedley y Kinniburgh, 2002, Lillo, J. 2003, en Bundschuh *et al.*, 2008).

El potencial redox y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación de As inorgánico. En condiciones oxidantes, el arsénico pentavalente aparece generalmente como  $H_2AsO_4^-$  (pH < 6.9) o  $HAsO_4^{2-}$  (pH > 6.9). En ambiente reductor, el arsénico trivalente se encuentra como  $H_3AsO_3$  (pH < 9.2) y  $H_2AsO_3^-$  (pH > 9.2) Figura N° 2. El arsénico nativo es estable en condiciones fuertemente reductoras (Plant *al.*, 2003).

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 monometil arsénio, dimetil arsénio, dimetil arsina, 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 (V), al estar más oxigenada que las aguas subterráneas (Bundschuh, *et al.*, 2008).

En las aguas fluviales los contenidos de arsénico son relativamente bajos, inferiores a  $1\mu g/L$  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 (Smedley y Kinniburgh, 2002).

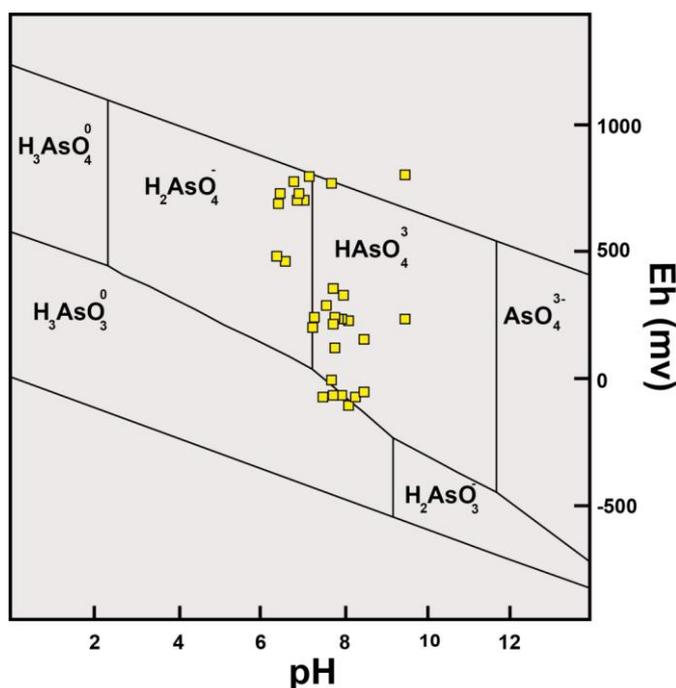


Figura 2. Diagrama pH-Eh, para especies acuosas de arsénico.

Fuente: Nordstrom y Archer en Welch y Stollenwerk (2003).

### 1.1.9 Arsénico en aguas subterráneas

En general, los valores de fondo de concentración de arsénico en aguas subterráneas son para la mayoría de los casos inferiores a 10  $\mu\text{g/L}$ . Sin embargo, los valores citados en la literatura para aguas en condiciones naturales definen un rango muy amplio entre  $<0,5$  y 5 000  $\mu\text{g/L}$  (Smedley y Kinniburgh, 2002). Las concentraciones altas no se restringen a determinadas condiciones o ámbitos, apareciendo en acuíferos en condiciones oxidantes y de pH alto, acuíferos en condiciones reductoras, acuíferos con circulación geotermal, acuíferos afectados por procesos ligados a la actividad minera o relacionados con depósitos minerales, y acuíferos ligados a otros procesos antropogénicos (actividad industrial, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria, etc.). Sin embargo, la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de arsénico tienen un origen ligado a procesos geoquímicos naturales. A diferencia de la contaminación antropogénica, la cual afecta un carácter más local, la ocurrencia de concentraciones altas de arsénico de origen natural afecta a grandes áreas. Los numerosos casos de “contaminación” natural de aguas subterráneas por arsénico que existen en el mundo están relacionados con ambientes geológicos muy diferentes: metasedimentos con filones mineralizados, formaciones volcánicas, formaciones

vulcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales actuales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias, etc. (BGS y DPHE, 2001; Boyle *et al*, 1998; Smedley y Kinniburgh, 2002, Lillo, 2003).

En los valores típicos de pH de las aguas subterráneas, las formas estables de As son  $\text{As}_2\text{O}_5$  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:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ . En condiciones medianamente reductoras,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  y  $\text{HAsO}_3^{2-}$  son predominantes (Fig 2).

### 1.1.10 Adsorción y coprecipitación

La adsorción y la coprecipitación son probablemente los procesos más importantes que determinan la concentración de arsénico disuelto en los ambientes de agua dulce óxicos. Los impactos de estos procesos en el transporte del contaminante son aspectos importantes para la remoción de muchas especies de arsénico en el sistema de aguas subterráneas. Geoquímicamente, el arsénico puede formar precipitados insolubles en presencia de calcio, azufre, hierro y aluminio en las aguas naturales. Sin embargo, estas reacciones tienden a que el arsénico es más susceptible de adsorberse a la superficie de precipitados. Dado que la adsorción y la coprecipitación son difíciles de distinguir, ambos procesos se denominarán sorción. El intercambio de ligandos es el principal mecanismo de sorción mediante el cual el arsénico está complejoado con grupos hidroxilos superficiales y oxihidróxidos, minerales arcillosos, materias orgánicas y silicatos amorfos (Nguyen, 2008).

En aguas óxicas, oxihidróxidos de hierro amorfos, hidróxidos de aluminio y óxidos de manganeso tienden a concentrar arsénico probablemente porque el anión arsenato negativo son fuertemente atractivos por los coloides de hierro positivos. Muchos autores como Boyle y Jonasson, (1973); Aggett y O'Brien, (1985); Seyler y Martin, (1989); Azcue y Nriagu (1995) en Nguyen (2008) informaron una correlación lineal de arsénico disuelto, hierro y manganeso en aguas de sedimentos del lago Moira. Esto está demostrado por Mucci *et al.* (2000), en Nguyen, (2008), que la fijación del ión arsenato es probable, y también tiene lugar por adsorción sobre minerales arcillosos y por intercambio

aniónico con estos minerales. Luego bajo condiciones ligeramente ácidas, la sustitución de un ión  $\text{OH}^-$  en los complejos minerales de arcilla por el ión arsenato soluble puede ocurrir:

Mineral de arcilla- $\text{OH}^-$  +  $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$  (móvil)  $\rightarrow$  mineral de arcilla- $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (fijo) +  $\text{OH}^-$  (Nguyen 2008).

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 pueden 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. (Cortina, *et al.*, 2008, en Bundschuh *et al.*, 2008).

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 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. 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. (Cortina, *et al.*, 2008, en Bundschuh *et al.*, 2008).

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. Se ha encontrado una mayor adsorción de arseniato en la clorita y haloisita respecto de la caolinita, montmorillonita e illita. Así mismo, se reportó una mayor proporción de As(V) adsorbido en illita,

seguido de caolinita y montmorillonita a valores de pH básicos (Cortina, *et al.*, 2008, en Bundschuh *et al.*, 2008).

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 así como 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 (Smedley y Kinniburgh, 2002).

La transformación de los óxidos de hierro amorfos hacia formas más cristalinas provoca la liberación del arsénico retenido. Esta disolución por procesos de reducción puede deberse a interacción con materia orgánica, contaminantes orgánicos o ácidos orgánicos. Se ha observado una desorción rápida del As retenido en hidróxido férrico al incrementarse el pH (Sracek, *et al.*, 2004).

#### **1.1.11 Disolución y precipitación**

Otro importante proceso geoquímico controlador de la disolución del concentrado de arsénico en ambientes acuáticos es la disolución y precipitación. La mayoría de los minerales de arsénico son sulfuros (arsenito) o arseniatos metálicos. Los sólidos orgánicos arsenicales son también inestables para existir en aguas naturales (Ferguson y Gavis, 1972. Moore *et al.*, 1988 en Nguyen, 2008) concluyeron que los sulfuros diagenéticos eran sumideros importantes para el arsénico en ambientes reducidos y sulfurosos. Sin embargo, también señalaron que, aunque la formación de sulfuros autógenos puede almacenar una gran cantidad de arsénico, también pueden ser una fuente potencial de contaminación secundaria de sulfuros inestables si son trasladados a ambientes oxidantes (Nguyen, 2008).

El mineral de oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) es uno de los sulfuros arsenitos más comunes formados en condiciones anóxicas. A bajos pH y Eh en presencia de sulfuros, el oropimente puede controlar la solubilidad del arsénico disuelto. Sin embargo, en la presencia de otros elementos como el hierro, la actividad del sulfuro puede estar limitada y el sulfuro de arsénico no puede alcanzar la saturación (Cherry *et al.*, 1979, en Nguyen, 2008). Las condiciones de Redox pueden también afectar la

solubilidad de los arsenatos tales como  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$  y  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ; bajo condiciones oxidantes,  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$  es más estable que todos los minerales arsenitos y en condiciones reductoras, los sulfuros de arsenitos ( $\text{AsS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  y  $\text{As}_2\text{S}_2$ ) fueron los minerales arsénicos más estables, ver figura 18 (Nguyen, 2008).

En la 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 (Litter, *et al.*, 2008).

### 1.1.12 Reacciones Redox

El Eh es una medida de potencial de oxidación reducción (redox) de un sistema. Este proceso envuelve transferencia de electrones por lo tanto son considerados como propiedades eléctricas y expresados en V, mV (Lloyd, 1998).

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). (Bundschuh, *et al.*, 2008).

En aguas subterráneas, la concentración de oxígeno,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , y  $\text{CH}_4$ , son controlados por condiciones de oxidación - reducción. Las reacciones de redox también controlan la movilidad del arsénico en ambientes naturales. Dependiendo sobre el estado de redox de las aguas o sedimentos el arsénico inorgánico podría estar oxidado o reducido. El diagrama pH – Eh (Figura 2) presenta la estabilidad de las especies de arsénico disuelto en ambientes oxidantes o reducidos. Las especies arsenato son termodinámicamente estables a altos valores de Eh y pH neutrales, Mientras que el arsenito es estable en condiciones de reducción (Nguyen, 2008).

Según Masscheleyn *et al.*, (1991) en Nguyen, (2008) indican que la influencia del pH y el potencial redox en el estado de oxidación del arsénico afectaron notablemente su solubilidad. A altos niveles de redox, la movilidad de arsénico es baja. En condiciones alcalinas o reductoras, la reducción de arseniato a arsenito da como resultado la movilización de arsénico. En condiciones moderadamente

reducidas ( $ORP = 0 -100$  mV), la solubilidad del arsénico fue controlado por la disolución reductiva de oxihidróxidos de hierro.

Smedley y Kinniburgh (2002) señalan que la naturaleza anóxica de algunas aguas subterráneas reduciría al arsénico (V) a arsénico (III) y causaría la disolución del arsénico porque el As(III) es adsorbido menos fuertemente por los oxihidróxidos; sin embargo bajo condiciones oxidantes predominaría el As(V) y a valores altos de pH se movilizaría. También Appelo *et al.*, (2002) en Moyano (2002) puntualizaron el efecto del desplazamiento por el anión bicarbonato de los arseniatos y arsenitos adsorbidos sobre la ferrihedrita debido a la competencia por los sitios de adsorción.

### **1.1.13 Movilidad y transporte de As en aguas subterráneas**

La movilidad geoquímica es la facilidad con que un elemento o sustancia puede moverse dentro de un ambiente específico. El conocimiento de cuáles son las formas químicas estables en un determinado conjunto de condiciones (pH, Eh, concentración, adsorción, contenido de materia orgánica, existencia de sales disueltas, presencia de cationes y aniones, clima, y temperatura, por ejemplo es el punto esencial para comprender la movilidad de los elementos contaminantes en los diversos ambientes de la tierra. El contenido de los elementos contaminantes en un medio es función de las fases móviles originadas a partir de los contaminantes iniciales. La característica geoquímica fundamental de las emisiones antrópicas contaminantes es justamente el desequilibrio químico, con la consecuencia existencia de los elementos en las fases móviles. La movilidad de los contaminantes ambientales puede ser considerada como movilidad en ambiente superficial, perteneciendo al ciclo exógeno (Plumlee y Logsdon, 1999).

La movilidad del arsénico en el agua subterránea es controlada por varias reacciones es decir, disolución/precipitación, adsorción/desorpción, y la reducción/oxidación. Por otra parte, numerosos procesos han dado un lugar a la existente general para los altos niveles de arsénico en aguas naturales. La meteorización de los minerales de sulfuro se prevé la disolución reductiva de oxihidróxidos de hierro ricas en arsénico (Panagiotaras, *et al.*, 2012).

Diversos autores citados en Mayorga (2014) sobre la adsorción del As (V) en las superficies de los coloides de suelos y sedimentos es un proceso muy importante, que afecta su movilidad. Los grupos hidroxilo de la superficie de algunos minerales son los sitios de adsorción más abundantes y reactivos, particularmente en los óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio y magnesio que tienen fuerte afinidad por el As (V).

El grado de adsorción y desorción de As en gran medida es controlado por el pH; As (III) y As (V) responden de manera diferente a los cambios en pH. Arsenato se adsorbe sobre el rango de pH encontrado en la mayoría de las aguas subterráneas; sin embargo, la adsorción es mucho más fuerte a valores bajos de pH. A medida que aumenta el pH por encima de aproximadamente 7, el aumento de la carga negativa de la superficie sólida y las especies de la fase acuosa de As(V) resultan significativamente menos adsorbidos. Arsenito también adsorbe sobre un rango grande de pH. En contraste la adsorción de As (V), a As (III) aumenta con el pH, que alcanzan un máximo aproximadamente de pH 8 a 9. Como resultado de este comportamiento de contraste, As (III) es generalmente más móvil que As (V) en ambientes ácidos y menos móviles en ambientes alcalinos (Stollenwerk, 2003).

#### **1.1.14 Modelación hidrogeoquímica**

La modelación hidrogeoquímica trata de interpretar y/o predecir las reacciones entre minerales, gases y materia orgánica con soluciones acuosas en sistemas (reales o hipotéticos) agua - roca. La modelación Inversa, consiste en determinar la composición química inicial, la final y que reacciones de disolución y/o precipitación de los datos de las aguas subterráneas han ocurrido, es decir combina la información de índices de saturación con relación a varios minerales para cuantificar las reacciones en el sistema agua – roca mediante el uso del software PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999).

El modelado inverso utilizando el enfoque de balance de masa es una de las herramientas más poderosas disponibles para identificar los procesos responsables de la química del agua superficial y subterránea. El modelado inverso como un enfoque general para la resolución de problemas se refiere a un problema donde los resultados finales de un proceso son conocidos y sus condiciones iniciales o la naturaleza de los procesos mismos las que se desconocen. El enfoque de

equilibrio de masas para la modelización geoquímica de la interacción agua-roca descrita aquí se basa estrictamente en las composiciones del agua y de posibles sustancias reaccionantes y minerales productos. El objetivo básico del modelado del balance de masas es para determinar uno (o más) conjuntos de reacciones que sean suficientes para dar cuenta de los cambios conocidos en la composición del agua causados por las interacciones minerales-agua. Si hay muestras de agua disponibles en dos o más puntos a lo largo de un flujo, entonces las diferencias en la concentración de varios constituyentes disueltos pueden usarse para determinar posibles conjuntos de reacciones agua-roca que pueden haber causado los cambios en la química (Alpers y Nordstrom, 1999).

El programa geoquímico, PHREEQC que incluye la base de datos termodinámica wateq4f.dat, fue utilizada para calcular la distribución de especies acuosas de As (especiación). El programa resuelve ecuaciones de balance de masa y acción de masa (reacción química) y evalúa el índice de saturación (SI) de los minerales en el agua subterránea. Los valores SI positivos y negativos representan el potencial termodinámico para la precipitación y la disolución (Nguyen e Itoi, 2009).

#### **1.1.15 Modelado de especiación acuosa**

La especiación acuosa es la distribución de constituyentes disueltos entre diversos complejos acuosos e iones individuales libres. El cálculo de la especiación es fundamental para la mayoría de los modelos geoquímicos y se usa de forma rutinaria para interpretar los análisis de agua para los cuales se han determinado todos los iones principales. Los resultados de especiación son necesarios para calcular el grado de saturación de una solución acuosa con respecto a diversos minerales.

Los cálculos de especiación pueden proporcionar algunas limitaciones en las interacciones agua-roca, pero sobre todo indican, qué reacciones son posibles termodinámicamente, no necesariamente qué reacciones pueden ocurrir. Las barreras cinéticas inhiben muchas precipitaciones minerales o reacciones de disolución que tienen lugar (Alpers y Nordstrom, 1999).

## 1.2 Antecedentes

En el Perú, existen diversas investigaciones realizadas por Castro de Esparza (2004, 2005, 2006), que dan cuenta de la existencia de As por encima de los niveles permisibles 10 ug/L. Las aguas de los ríos que se originan en los Andes y que fluyen hacia el Océano Pacífico. En algunos de estos ríos se han detectado trazas de arsénico, por ejemplo el río Locumba (0,5 mg As/L), que atraviesa Puno y Moquegua (Valle de Ilo), donde la población expuesta a este elemento es de aproximadamente 250.000 habitantes.

Publicaciones recientes como George, *et al* (2014) en su investigación “*Arsenic exposure in drinking water: an unrecognized health threat in Peru*” publicado en el boletín de la OMS, concluyen que varios distritos del Perú, el agua potable muestra una contaminación por arsénico que supera los límites permisibles de 10 ug/L de la OMS, en los distritos de Juliaca y Caracoto el 96% de las muestras de agua subterránea superaron los límites de la OMS. Esto plantea una amenaza para la salud pública que requiere una mayor investigación y acción.

Así mismo estudios de calidad de aguas subterráneas realizadas en las localidades de Huata y Carancas en pozos profundos de 48 metros muestran presencia de arsénico hasta 500 µg/L (Apaza, 2012, EWB-USA, 2012), las cuales están asociadas a acuíferos confinados compuesto por sedimentos del Holoceno.

Las cantidades mayores pueden hallarse tanto en ambiente oxidante y altos pH como en condiciones reductoras y áreas afectadas por actividades geotermales o mineras (Smedley y Kinniburgh, 2002).

## CAPÍTULO II

### PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

#### 2.1 Planteamiento del Problema

El arsénico es un elemento natural presente en el medio ambiente, tanto en formas inorgánicas y orgánicas. El arsénico inorgánico se considera que es la forma más tóxica del elemento y se encuentra en aguas subterráneas y aguas superficiales; una amplia variedad de efectos adversos para la salud, cánceres internos, efectos cardiovasculares y neurológicos incluyendo la piel, se han atribuido a la exposición crónica del arsénico, principalmente en el agua potable. Los estándares ambientales fijados por la USEPA y WHO (2001) y normas nacionales para aguas de bebida es de  $10\mu\text{g/L}$ . (Bhattacharya, 2002; Smedley y kinniburgh, 2002; Lillo, 2003; Apaza, 2012).

La cuenca de río Callacame, se caracteriza por albergar dos tipos de rocas de mayor ocurrencia como son la presencia de rocas metasedimentarias del Grupo Puno, la formación Maure y la presencia de rocas volcánicas cenozoicas como: Senca, Capillune, Barroso y depósitos fluviales y aluviales. El arsénico está presente en las rocas volcánicas félsicas y en rocas con presencia de mineralización hidrotermal con contenidos de As, los minerales más comunes son arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) y tenantita ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ), Rejalgar ( $\text{AsS}$ ), Oropimente-Stibnita ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), por lo tanto el As en sistemas acuosos proviene de la disolución de estos minerales, la erosión y desintegración de rocas y por deposición. En el agua el As se presenta en dos estados de oxidación: As(V), As(III); siendo el arsenito más peligroso que el arsenato. (Plant, *et al.*, 2003).

Estudios de calidad de aguas subterráneas realizadas en el distrito de Huata y alrededores de la provincia de Puno y en pozos profundos de la comunidad campesina

de Carancas del distrito de Desaguadero, muestran presencia de arsénico hasta 500  $\mu\text{g/L}$ , las cuales están asociadas a acuíferos confinados compuesto por sedimentos del Holoceno (Apaza y Calcina, 2014, EWB- USA. 2012).

George, *et al* (2014) en su investigación “*Arsenic exposure in drinking water: an unrecognized health threat in Peru*” publicado en el boletín de la OMS, concluyen que varios distritos del Perú, el agua potable muestra una contaminación por arsénico que supera los límites permisibles de  $10\mu\text{g/L}$  de la OMS, en los distritos de Juliaca y Caracoto el 96% de las muestras de agua subterránea superaron los límites de la OMS. Esto plantea una amenaza para la salud pública que requiere una mayor investigación y acción.

## 2.2 Justificación

El agua es un elemento vital para todas las actividades humanas y los ecosistemas que dependen de ellas. El desarrollo de la calidad de vida en todas sus formas y variedades, fundamentalmente dependen de la calidad de los recursos hídricos, de esta premisa, parte o inicia la conservación, preservación de las fuentes naturales, así como la evaluación de aquellas áreas donde la calidad de las aguas vienen siendo deterioradas de manera natural o provocada. En razón de lo señalado, el presente trabajo de investigación contribuirá con los resultados en los siguientes aspectos: **1.- Social**, la salud pública de los pobladores de la cuenca del Rio Callacame viene siendo vulnerada por la mala calidad de las aguas que traen consigo una diversidad de problemas a la salud de las personas que ingieran estas aguas, causando enfermedades estomacales, arsenocosis, etc. de esta forma informar a las poblaciones asentadas en la cuenca de río Callacame sobre la calidad de las aguas subterránea que hacen uso en sus actividades básicas, a fin de que puedan tomar medidas de prevención y buscar alternativas de solución al problema de abastecimiento para consumo humano. **2.- Ambientales**, la alteración de las propiedades físicas, químicas y biológicas del medio ambiente causado de forma natural o provocada pueden afectar los ecosistemas que dependen de estas aguas. **3.- Económicas**, la falta de buena calidad de agua para consumo humano afecta directamente la economía de las poblaciones rurales, encareciendo el costo de vida; **4.- Científico**, el desarrollo del proyecto propuesto, contribuirá en la confirmación o negación de muchas teorías existentes respecto a la movilidad del arsénico en el agua y comportamiento geoquímico en las condiciones geológicas e hidrogeológicas de la

subcuenca del río Callacame; **5.- Tecnológico**, el estudio geoquímico del arsénico en aguas subterráneas sólo puede ser detectadas por **instrumentos tecnológicos** de última generación como son la Cromatografía Iónica, Análisis de Espectrometría por Plasma Inductivamente coplado – MS, la Fluorescencia de Rayos X y el Microscopio Electrónico de Barrido.

Por lo expuesto anteriormente, es necesario realizar aportes en el conocimiento y dimensión del problema del arsénico en las aguas subterráneas en el ámbito de la subcuenca del río Callacame - Desaguadero, Puno.

## **2.3 Formulación del Problema**

### **2.3.1 Problema general**

¿Debido a qué factores naturales o provocados las aguas subterráneas de los acuíferos de la cuenca baja del río Callacame, distrito de Desaguadero tienen presencia de arsénico en concentraciones que sobrepasan los límites permisibles para aguas de consumo humano de  $10\mu\text{g/L}$ , considerando que estas aguas son las únicas fuentes de abastecimiento de las poblaciones asentadas en estas áreas?

### **2.3.2 Problema específico**

- ¿Cuál es la fuente natural o antrópico que viene generando la presencia de arsénico en aguas subterráneas de la subcuenca de río Callacame?.
- ¿Cuáles son los factores condicionantes de la movilidad y transporte de arsénico en acuíferos porosos, conformados por sedimentos detríticos de la zona de estudio?.
- ¿Qué tipo de reacciones geoquímicas interactúan en el sistema agua sedimentos?

## **2.4 Objetivos**

### **2.4.1 Objetivo general**

Evaluar la fuente generadora responsables de la presencia de arsénico y los factores condicionantes sobre la movilidad y transporte en aguas subterráneas de

la cuenca del río Callacame, distrito de Desaguadero, provincia de Chucuito, departamento de Puno.

#### 2.4.2 Objetivos específicos

- a) Determinar la fuente generadora de Arsénico de la subcuenca del río Callacame.
- b) Explicar los factores condicionantes de la movilidad y transporte de arsénico en acuíferos porosos, de la zona de estudio.
- c) Realizar la modelación hidrogeoquímica en el sistema agua-sedimento.

### 2.5 Hipótesis

#### 2.5.1 Hipótesis general

Las aguas subterráneas de la cuenca baja del río Callacame presentan arsénico en estado disuelto y en sedimentos, debido a la presencia de formaciones geológicas vulcano – sedimentarias, estas rocas con alto contenido de sílice contienen especies minerales de arsénico, convirtiéndose en fuentes generadoras naturales.

#### 2.5.2 Hipótesis específico

- H1:** El Arsénico disuelto es incorporado en aguas subterráneas debido a la meteorización de los materiales volcánicos que afloran en las nacientes de la cuenca del río Callacame.
- H2:** La movilidad y transporte del arsénico está controlada principalmente por pH-Eh, óxidos-hidróxidos, arcillas y materia orgánica presentes en los sedimentos que conforman la estructura del acuífero libre y confinado de la cuenca de río Callacame
- H3:** La modelación hidrogeoquímica combina la información de índices de saturación con relación a varios minerales para cuantificar las reacciones en el sistema agua-sedimento.

## CAPÍTULO III

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 **Ámbito y Lugar de Estudio**

El área de estudio se encuentra ubicada en la Cuenca del río Callacame tributario del río Desaguadero, provincia de Chucuito, Distrito de Desaguadero, Puno, (Ver Mapa de ubicación M-1) a una altitud de 3850 a 3820 msnm, con una extensión de 84,1 Hás. Aproximadamente. (40 x 21 km), enmarcado dentro de las coordenadas UTM 460 000 - 489 500 E y 8 155 000 – 8 173 000 N.

Dentro de la cuenca parte baja del río Callacame se encuentran las comunidades de Huacullane, Colpacotaña, Huanucollo, Carancas, Cicuyani estas dos últimas se ubican en la llanura de la desembocadura del río Callacame, ésta confluye con el río Desaguadero formando una delta fluvio-lacustre, cuya base se extiende en una distancia de 7 a 8 Km (ver Mapa de ubicación de Pozos M-2). El río Callacame en la zona central atraviesa las comunidades de Quiñones-Mamani al norte y Chuncarcollo al oeste de la cuenca casi nacientes del río Callacame, se encuentra las comunidades de Huaycollo, Challacollo, Sancaycollo, Yorochocho y Huacullane (INGEMMET).

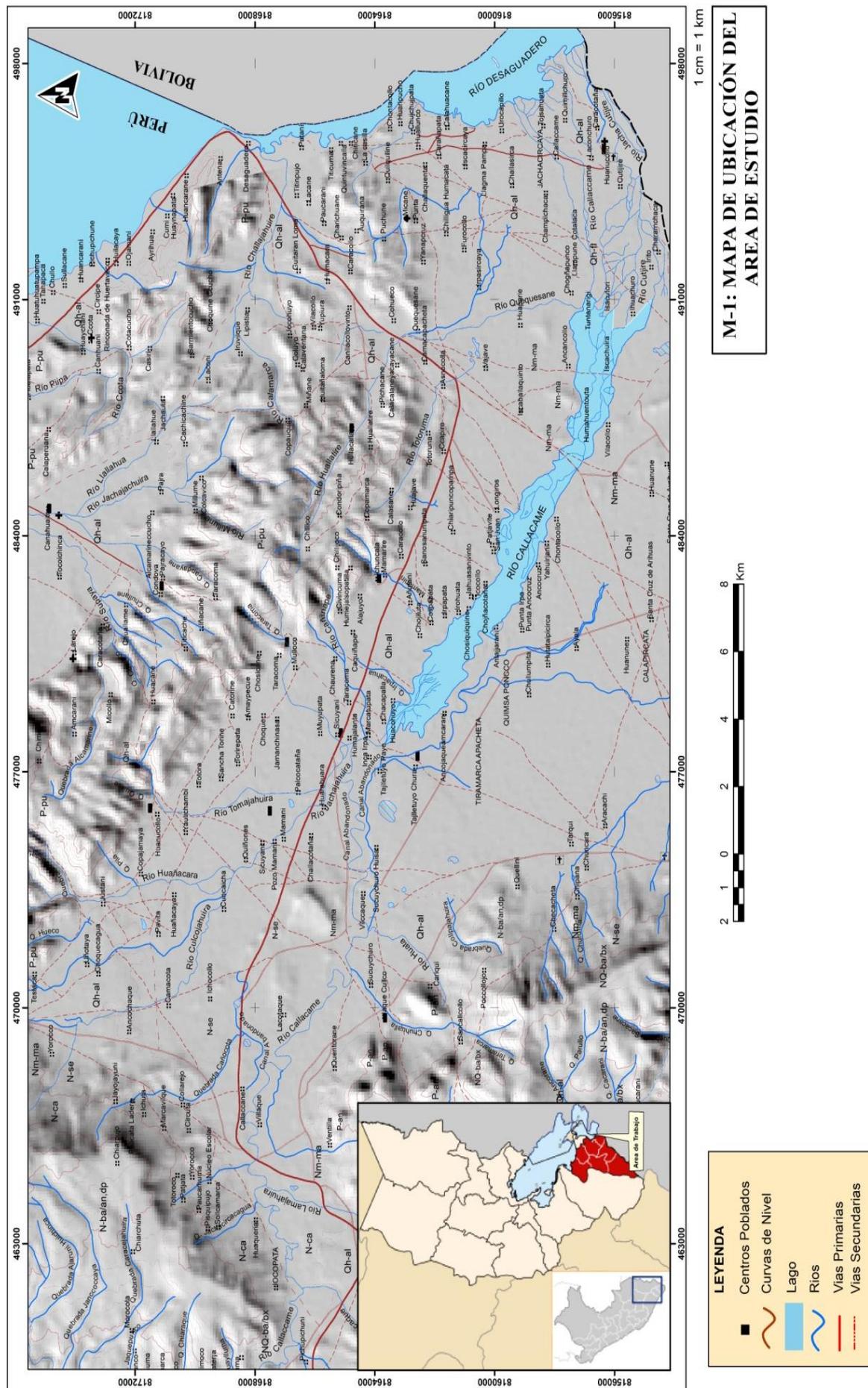


Figura 3. M-1 Mapa de ubicación.

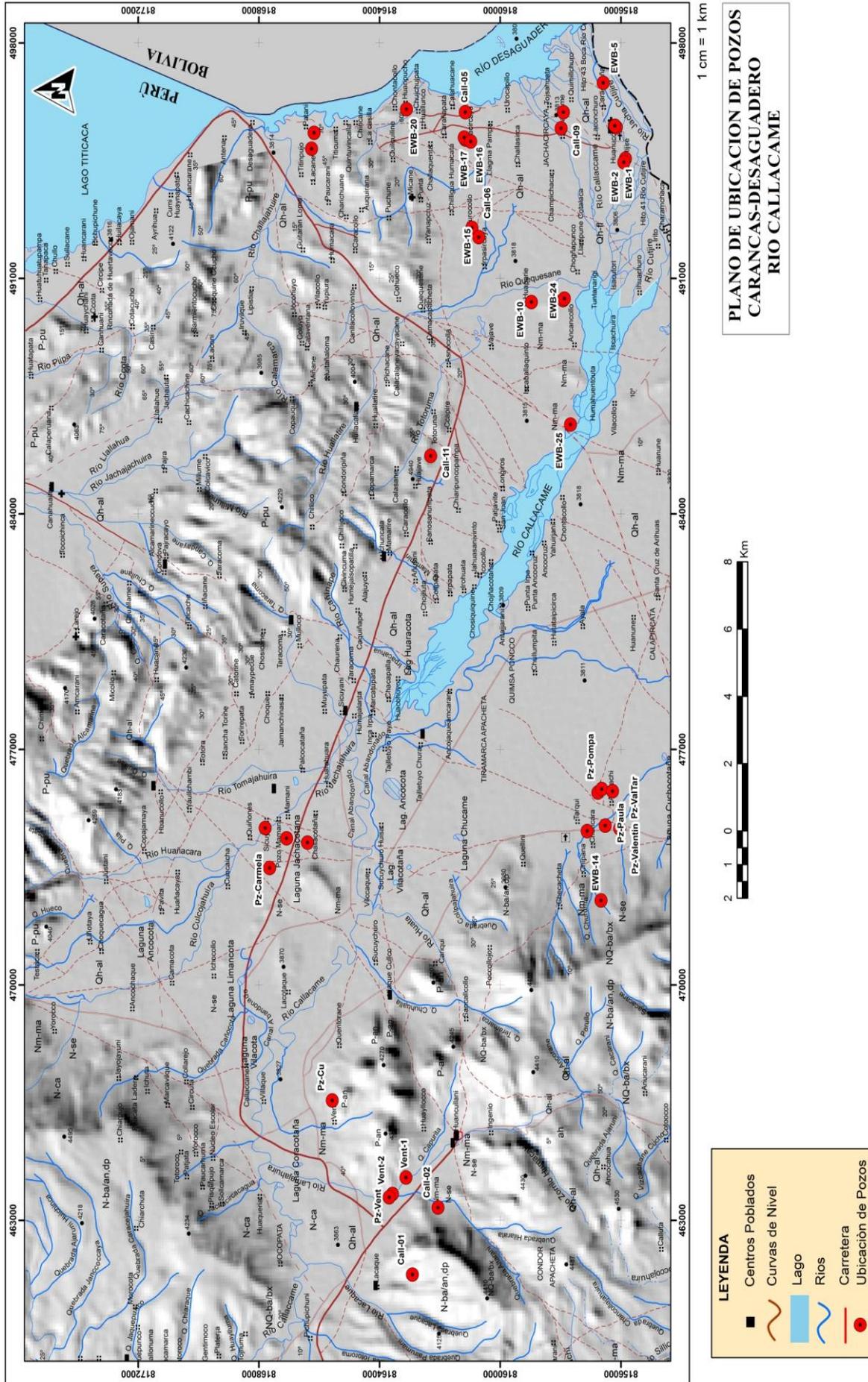


Figura 4. M-2 Mapa de ubicación de Pozos.

### **3.2 Población y Muestra**

En la cuenca del río Callacame se tiene gran cantidad de pozos de muestreo realizados en diferentes épocas y por distintas organizaciones como Gobiernos locales, Gobierno Regional y FONCODES. El número de muestras utilizadas son 33 para metales traza y 32 para parámetros fisicoquímicos y metales tóxicos entre ellos el arsénico y 35 muestras de rocas de la zona cabecera.

### **3.3 Muestreo de Aguas Subterráneas, para determinar la Movilidad Geoquímica del Arsénico**

El muestreo de aguas subterráneas se realizó en junio del 2015 y septiembre del 2016, durante ese periodo se realizó un muestreo de pozos pre-establecidos registrándose en mapas a escala 1: 100000. En los puntos de muestreo, se hizo mediciones de parámetros fisicoquímicos como la conductividad eléctrica, la temperatura, el pH-Eh, TDS (sólidos totales disueltos), las muestras fueron enviadas al laboratorio ALS CORPLAB.

La identificación de los puntos de muestreo, se registró con GPS (Garmin) en coordenadas UTM en el sistema WGS84. Los equipos multiparámetros (WTW y Horiba) fueron calibrados, GPS, etc.), que deben verificarse antes de iniciar el trabajo de campo.

#### **3.3.1 Validación del equipo de medición**

Los controles de calidad usados para una medición correcta y válida, se realizarán en el procedimiento de verificación de los buffers o soluciones tampón. El cuadro N° 5 nos muestra los valores aceptables de la verificación.

En el caso que los buffers o soluciones tampón, medidos en la verificación, excedan los valores de la tabla; será necesario un ajuste del equipo, de lo contrario, no se podrá empezar a trabajar.

Tabla 5

*Validación de los buffers de solución*

Parámetros	Valor	Criterio de aceptación	Unidades
pH	4.00	± 0.09	U pH
	7.00		
	10.00		
C.E.	100	± 0.2	uS/cm
	1413	± 16	uS/cm
	12900	± 70	uS/cm
Salinidad	35	32.26 – 34.68	ppt
	50	47.09 – 50.27	
O.D.	Lectura	± 2% (valor tabla)	mg/L

Fuente: multiparámetro (WTW).



Figura 5. Cuenca del río Callacame lugares de muestreo.

Donde: A. Pozo tubular resurgente, B. Pozos con profundidades entre 10-20 m, C. Pozos con profundidades entre 30 a 50 m, D. Cursos de agua del río Callacame, Desaguadero.

Tabla 6

*Requisitos para la toma de muestras de agua y preservación*

Determinación/ parámetro	Recipiente	Volumen mínimo de muestra	Tipo de muestra	Preservación y conservación	Tiempo máximo de duración recomendado
Físico- químico					
Oxígeno disuelto		Análisis inmediato en campo			
pH		Análisis inmediato en campo			
Conductividad	P.V	500	AS.AR	Refrigerar	28 días
Sust. Activas al azul de metileno	P.V	250	AS.AR	Refrigerar	48 horas
Fenoles	P.V	500 mL	AS.AR	Refrigerar, agregar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , hasta pH<2	40 días
DBO	P.V	1000 mL	AS.AR	Refrigerar	48 horas
DQO	P.V	100 mL	AS.AR	Analizar lo mas pronto posible o agregar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , hasta pH<2, refrigerar	28 días
Fosfato	V(A)	100 mL	As	Para fosfato disuelto filtrar inmediatamente, refrigera	48 horas
Metales totales	P	100 mL	As	Agregar HNO <sub>3</sub> , hasta pH <2	6 meses
Cromo VI	P(A) V(A)	300 mL	As	Refrigerar	24 horas
Arsénico	P(A) V(A)	500 mL	As	Agregar HNO <sub>3</sub> , hasta pH <2, 4 °C, refrigerar	2 meses
Mercurio	P(A) V(A)	500 mL	As	Agregar HNO <sub>3</sub> , hasta pH <2, 4 °C, refrigerar	28 días
N-amoniacal	P V	500 mL	AS.AR	Analizar lo mas pronto posible o agregar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , hasta pH<2, refrigerar	28 días
Nitrato	P V	100 mL	AS.AR	Analizar lo más pronto posible o refrigerar	48 días (28 días para muestras cloradas)
Nitrito	P V	100 mL	AS.AR	Analizar lo más pronto posible o refrigerar	48 días (28 días para muestras cloradas)
Orgánico	P V	500 mL	AS.AR	Refrigerar, Agregar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , hasta pH<2,	28 días
STD	P V	500 mL	AS	Refrigerar	De 3 a 7 días
Sulfatos	P V	100 mL	AS.AR	Refrigerar	28 días
Sulfuro	P V	100 mL	AS.AR	Refrigerar, agregar 4 gotas de acetato de zinc, 2N/100mL, agregar NaOH hasta pH>9	7días

V: vidrio, P: plástico, (VA) o (PA): lavado 1 + 1HNO<sub>3</sub>

Fuente: Ministerio Agricultura, ANA, (2011).

### 3.3.2 Preservación, etiquetado, transporte y cadena de custodia

Se tomó en consideración la recomendación dada por ANA, 2011 (ver tabla 6) que consiste en:

- Se recomienda que los frascos de muestreo no contengan preservantes químicos.
- En cada punto, colocarse los guantes descartables, antes de iniciar la toma de muestras de agua.
- Tener cuidado al manipular los reactivos químicos ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $NaOH$ , Acetato de zinc, lugol ácido, etc), por ser nocivos a la salud.
- Dejar un espacio de aprox. 1% de la capacidad del envase, para permitir la expansión, adición del preservante y homogenización de la muestra.
- Evitar tomar la muestra de agua, cogiendo el frasco por la boca.
- Rotular los frascos, de preferencia usar plumón de tinta indeleble y cubrir la etiqueta con cinta adhesiva transparente.

Las muestras de agua recolectadas, preservadas y rotuladas, deben colocarse en un cooler con refrigerante (*ice pack*), de tal manera que se asegure su llegada al laboratorio en condiciones de conservación. Así mismo se debe evitar roturas en el caso de frascos de vidrio, utilizando bolsas de poliburbujas.

#### Preservación de muestras

Una vez tomada la muestra de agua, se procedió a adicionar el reactivo de preservación requerido de acuerdo a lo estipulado en el reverso de la cadena de custodia “Requerimientos especiales para la toma, manipulación y conservación de las muestras”.

Una vez preservada la muestra, cerrar herméticamente el frasco y para mayor seguridad encintar la tapa para evitar cualquier derrame de líquido y agitar para uniformizar la muestra.

**Análisis de aniones**, se tomó frascos de PVC de alta densidad de 500 mL, se procedió enjuagar por tres veces con el agua extraída del pozo, luego el rotulado respectivo.

**Análisis de cationes**, se tomó frascos de vidrio de 250 mL, después de enjuagar se llenó de agua, adicionándole cinco gotas de ácido nítrico, luego el rotulado correspondiente.

### **Transporte y cadena de custodia**

Una vez preservadas, tapadas herméticamente y rotuladas, las muestras han sido refrigeradas en los coolers o hieleras, en posición vertical, con sus respectivos *ice packs* (o refrigerantes), a baja temperatura (4°C). Al transportar las muestras hasta el laboratorio, adjuntando siempre la cadena de custodia (Anexo 1), siendo comunicado de inmediato al área de recepción de muestras para su recojo. (Laboratorios Ambientales ALS CORPLAB, ECOLAB, Calidad Ambiental).

### **3.3.3 Metodología de muestreo en sedimentos**

Los sedimentos se han recogido de la perforación de pozos de los poblados de (Quiñones-Mamani y Chuncarcollo, figura 6) de 20m de profundidad, la extracción de la muestra se hizo con perforadora, propulsado por un motor de 15 HP, del cual se extraía sedimentos (lodos), que iban siendo separados por su textura y color. Luego recogido en pomos de polietileno de PVC pesado y enviado al laboratorio ALS CORPLAB.



*Figura 6.* Muestreo de Sedimentos. A. máquina perforadora, con brocas de 4", B. lodos extraídos según el cambio de litología.

### 3.3.4 Análisis de sedimentos

Para el análisis de sedimentos se procedió de la siguiente manera: figura 7

- 1.- Secado, a la temperatura ambiental por espacio de 15 días
- 2.- Triturado y molido en un matraz
- 3.- Pulverizado y cuarteado
- 4.- Tamizado en malla 50 y 100 mesh
- 5.- Comprimido de pastillas de 15mm de diámetro
- 6.- Llevado al Microscopio Electrónico de barrido para su análisis por elementos.

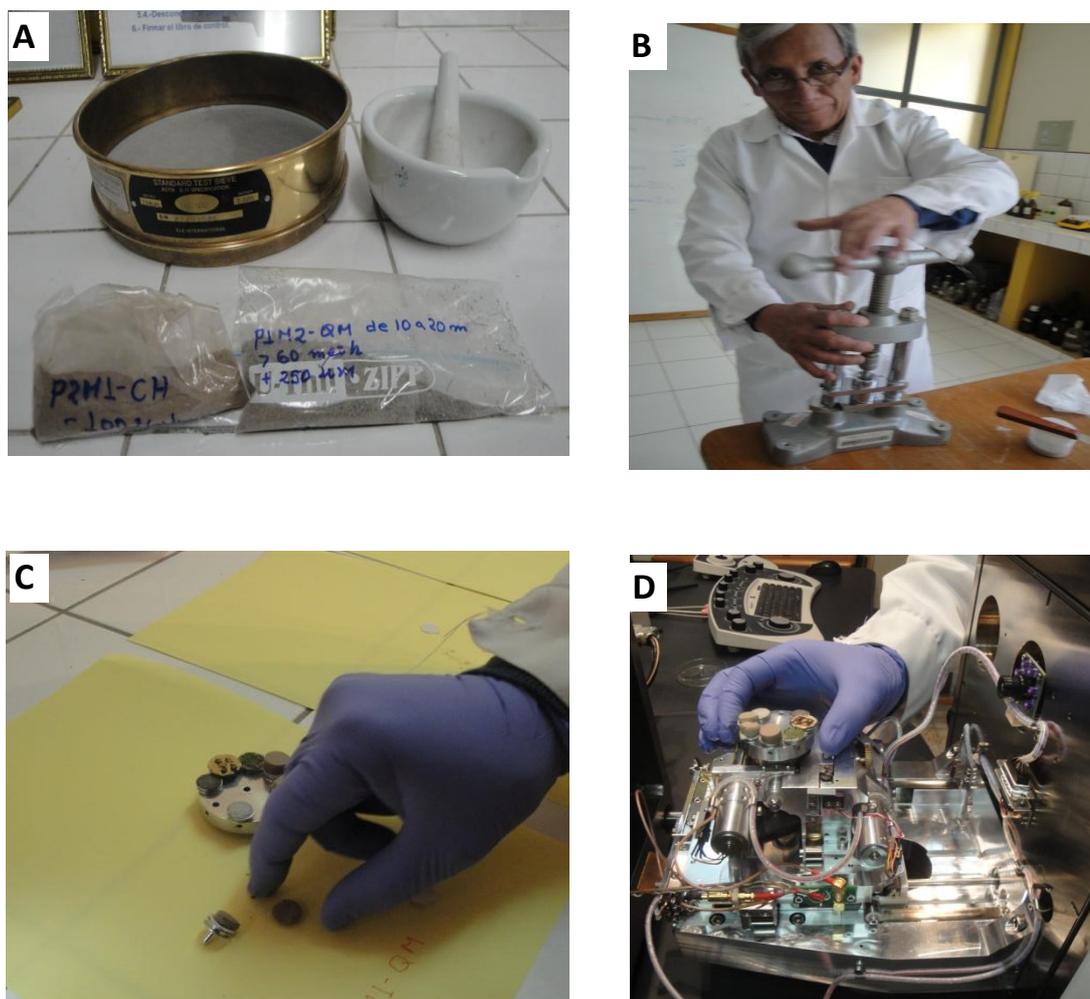


Figura 7. Procesamiento de muestras de sedimentos.

Donde: A. Tamizado de la muestra, B. Comprimido de la muestra para obtener pastillas. C. Colocado de pastillas a portamuestra. D. Colocado de portamuestra dentro del MEB Evo-LS10, UNA Puno.

### 3.3.5 Muestras de taladros de perforación de la Mina Santa Ana

Se han reportado 35 muestras de rocas, de las áreas anómalas de mineralización, consisten en *chip rock* tomados de los afloramientos y estructuras mineralizadas. También se han tomado muestras de taladros. Anexo 2 indica los resultados de análisis químico de las muestras de taladros en las líneas de base 3400 y 3339 realizados por la prospección minera Santa Ana (Ríos, 2008).

## 3.4 Métodos

### 3.4.1 Análisis de metales traza en aguas

Las muestras de agua tomadas de los pozos se han analizado por parámetros según la referencia de los métodos de ensayo en los laboratorios de ALS-CORPLAB (Tabla 7) en la ciudad de Arequipa y en los megalaboratorios de la UNA, Puno.

Tabla 7

*Referencia de los Métodos de Ensayo*

Ref.	Sede	Parámetro	Método de Referencia	Descripción
1827	AQP	Aniones por cromatografía iónica	EPA METHODO 300.1 Rev. 1 1997	Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion
11420	LME	Metales Totales por ICP-MS	EPA 6020 A, Rev.1 February 2007	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
8806	AQP	Sulfuros	SMWW-APHA-AWWA-WEF Part 4500-S2 -D, 22nd Ed. 2012	Determination of Sulfide – Methylene Blue Method

Fuente: ALS - CORPLAB, AQP, (\*) Los métodos indicados no han sido acreditados por INICAL – DA.

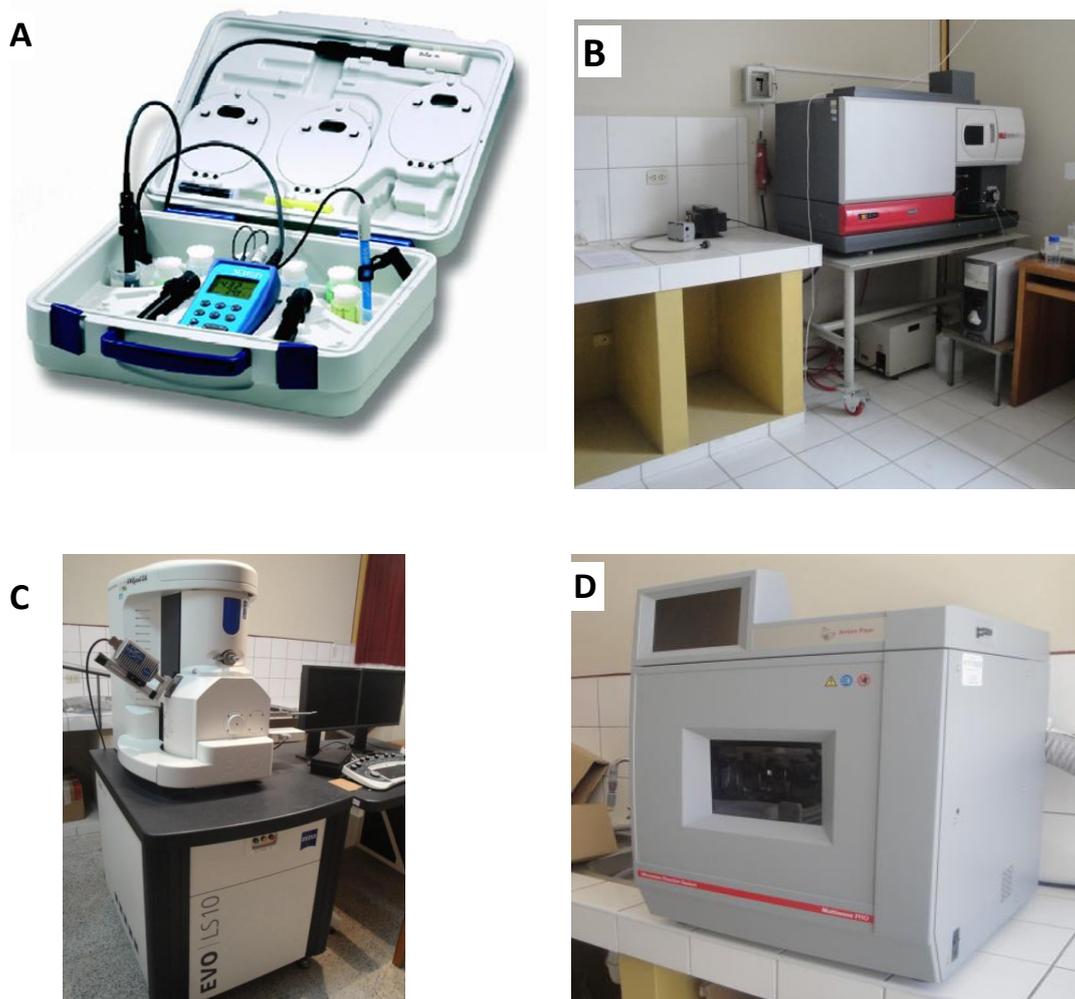


Figura 8. Equipos e instrumentos analíticos.

Donde: A. Analizador Multiparametro, B. Espectrometría de emisión óptica, plasma inductivamente coplado (ICP-OES) megalaboratorio UNA, C. Microscopio óptico de barrido (MEB) Evo-LS10, UNA Puno, D. Digestor micronda Anton Par.

Los parámetros que se determinaron en el laboratorio fueron considerados según la actividad productiva y a los establecidos por ECA en: **Poblacionales** C. total, DQO, nitritos, nitrógeno amoniacal. **Agroindustrial**, Carbono total, Cloruros, DQO, dureza, fosforo total, nitrógeno amoniacal, nitratos, nitritos, STD, sulfatos, sulfuros, Al, As, Ba, Be, B, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Se y Zn, entre otros. (ANA, 2011).

Los resultados fueron cotejados con las Normas Nacionales de la Calidad de las Aguas de consumo Humano del Ministerio de Salud establecidos en el DS 031-2010-SA.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Determinación de la Fuente Generadora de Arsénico

Para determinar la fuente generadora de arsénico de la cuenca del río Callacame, es necesario ver el contexto geológico regional de la cuenca.

La cuenca del río Callacame se sitúa entre el límite del sector nororiental de la provincia de Chucuito limitando por el este con la república de Bolivia, la cuenca limita por el oeste por una secuencia de cerros como: Chaquire, Huancarne, Condorjipiña y cerro Cruzane, formado por rocas sedimentarias del Grupo Puno. Al sur y sur oeste la litología está formada por areniscas tobaceas limolitas y arcillitas de la formación Maure, atravesada por pequeños stocks de andesita dacitas porfiríticas de la formación Barroso bien característicos en el sector de Huacullane (Mina Santa Ana), la parte inferior del río Callacame, está constituida por una secuencia de sedimentos lacustre fluvial de arenas, limos, arcillas, horizontes salinos interestratificados con espesores variables propio de depósitos de delta fluvio-lacustre. (Ver Mapa geológico.M-3).

##### 4.1.1 Petrografía de rocas

Al sur este de la comunidad de Huanucollo aflora una unidad de volcánicos de lavas, ignimbritas y bloques de tobas porosas, constituida de cuarzo feldespatos potásicos, biotitas y hornblendas de textura afanítica, color blanquesino friable, asignadas a la **Formación Maure (Nm-ma)**, estas rocas están presentes en los cerros Calvario y Sancayune así como en el cerro Tanca Tanca de la comunidad de Challacotaña. Al norte y noreste del pueblo de Huacullane en las laderas de un conjunto de varios cerros (Cerro Huajranti, Ajaruni, Convento, Cunca Aycha),

están también presentes este tipo de rocas. La formación Maure es atravesada por pequeños stocks de andesita dacitas porfíricas del volcánico Barroso (ver fig. 9-A).

**Volcánico Barroso (N-ba).** El grupo Barroso es de una edad Mio-pleistocénico, corresponde a una secuencia volcánica efusiva y explosiva de los andes peruanos. Litológicamente el volcánico Barroso está constituido por andesitas, traquiandesitas y lavas dacitas brechas, aglomerados y tufos en el sector de Lacaque y Huacullane son bloques de andesitas y dacitas porfíricas, al noroeste está conformado por los cerro Chutapata, Mamadin, Jayujayuni constituida por lavas andesíticas y dacitas; mineralógicamente tienen plagioclasas, biotitas, piroxenos y hornblendas minoritariamente. El grupo Barroso es interesante porque son hospederos de mineralizaciones polimetálicas epitermales, como la ocurrencia del prospecto Santa Ana (ver fig. 9-B).

**Volcánico Sennca (N-se).** Al Norte y Noreste del pueblo de Kelluyo, al Oeste de Huacullane y norte del Cerro Tanca Tanca afloran diques constituida por tobas riolíticas soldadas de color blanquesino, amarillentos, mineralógicamente están constituidos por fenocristales de plagioclasas, biotitas y cuarzo criptocristalino, presenta opacos (ver fig. 9-C).

**Formación Capelluni.** Está formada por areniscas arcósicas y tobas redepositadas, conglomerados finos a gruesos de color gris amarillento poco compactas. Las arcillas se encuentran en capas delgadas hasta laminares por lo general constituyen bancos de aspecto pseudoestratificado. Microscópicamente presenta una matriz criptocristalino con venillas de calcedonia fibrosa y cuarzo – feldespatos. Se ubican en las laderas de los cerros, es atribuido a la edad Mio-plioceno.

**Grupo Puno** se depositó en facies continentales, durante el cretáceo superior - terciario inferior y el oligoceno reciente (83 – 35 Ma). Consiste de areniscas feldespáticas de grano medio a fino de color gris violáceo, asociado a conglomerados polimícticos de clastos redondeados de origen fluvial. Al Norte y Noreste de la cuenca del río Callacame (Cerro Puchune, Condoripiña, Iñacane, Condorojipiña, Bacacala) está presente en paquetes intercalados de areniscas

cuarzosa con lutitas e intercalaciones calcareas y evaporitas. Bajo el microscopio es constituida por cuarzo, feldespatos potásicos aliotromorfos (ver fig. 9-D).

### Cuaternario, Aluvial y Fluvial (Qh-al)

Toda la cuenca del río Callacame está constituida por gravas, arenas y limos, en el sector de Quiñones-Mamani se aprecia un horizonte de más o menos 1.80m, de material de turba, de color negruzco característico de ambiente lacustrino, seguido de gravas y arenas; esta misma secuencia se presenta en el sector de Kelluyo. En el sector de Carancas y Huanucollo está formado por depósitos de limos interstratificados con arcillas limosas.

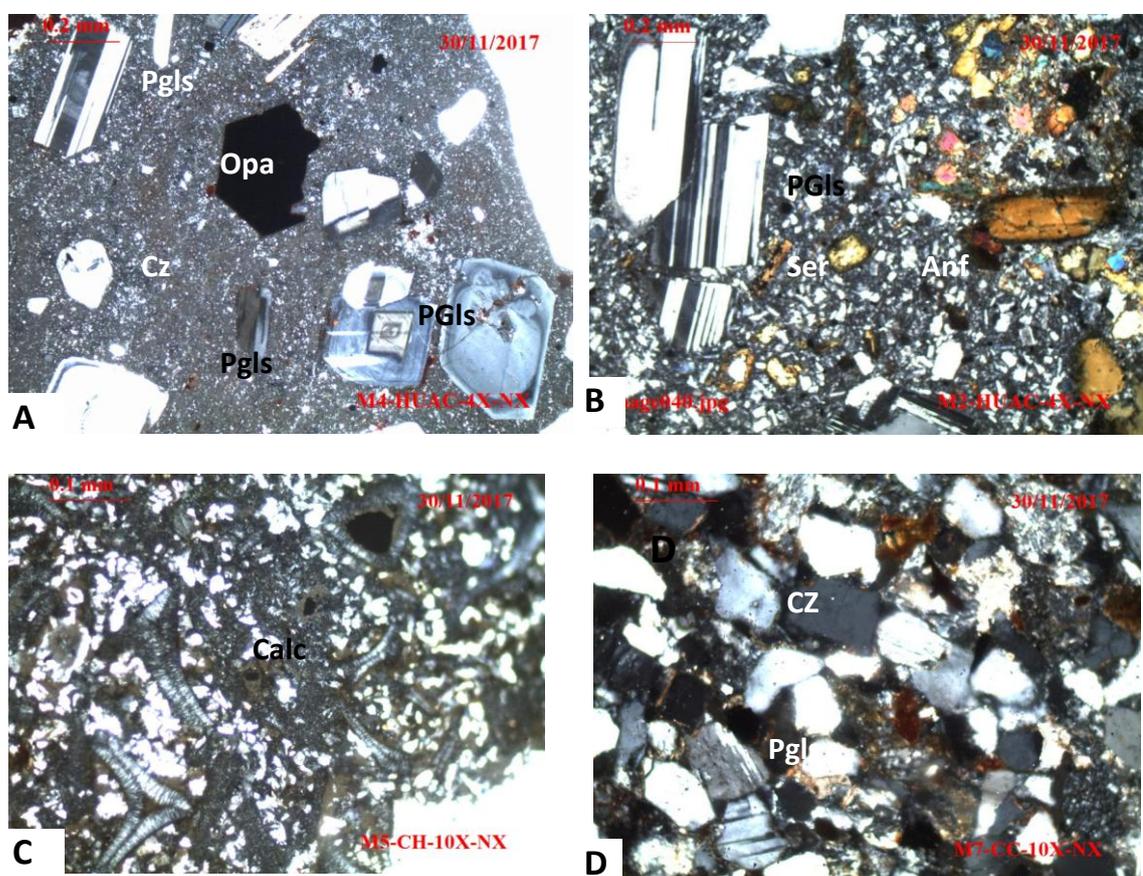


Figura 9. Microfotografías de las formaciones litológicas. Donde:

- A. Microfotografía. Fenocristales de cuarzo (Cz), plagioclasa (plg), biotita (bio) están envueltas por una matriz microgranular agregado de plagioclasa, cuarzo, minerales opacos y arcillas. Corresponde a la formación Sencca (plg+qz+op). 40X.
- B. Microfotografía. Grupo Barroso Fenocristales de plagioclasa (plg) alteradas a sericita (ser) y algunas de ellas, están envueltas por la matriz microgranular que está constituida por el agregado de plagioclasa, anfíboles, cuarzo y minerales opacos (plg+qz+op). 4X, NX.
- C. Microfotografía. Microcristales de cuarzo, feldespatos, venillas de calcedonia fibrosa que corresponden a la formación Capelluni. 10X-NX.
- D. Microfotografía. Granos de cuarzo, feldespatos, fragmentos líticos, fragmentos calcareas dentro de una matriz limo arcilloso, pertenecientes al grupo Puno 10X-NX.

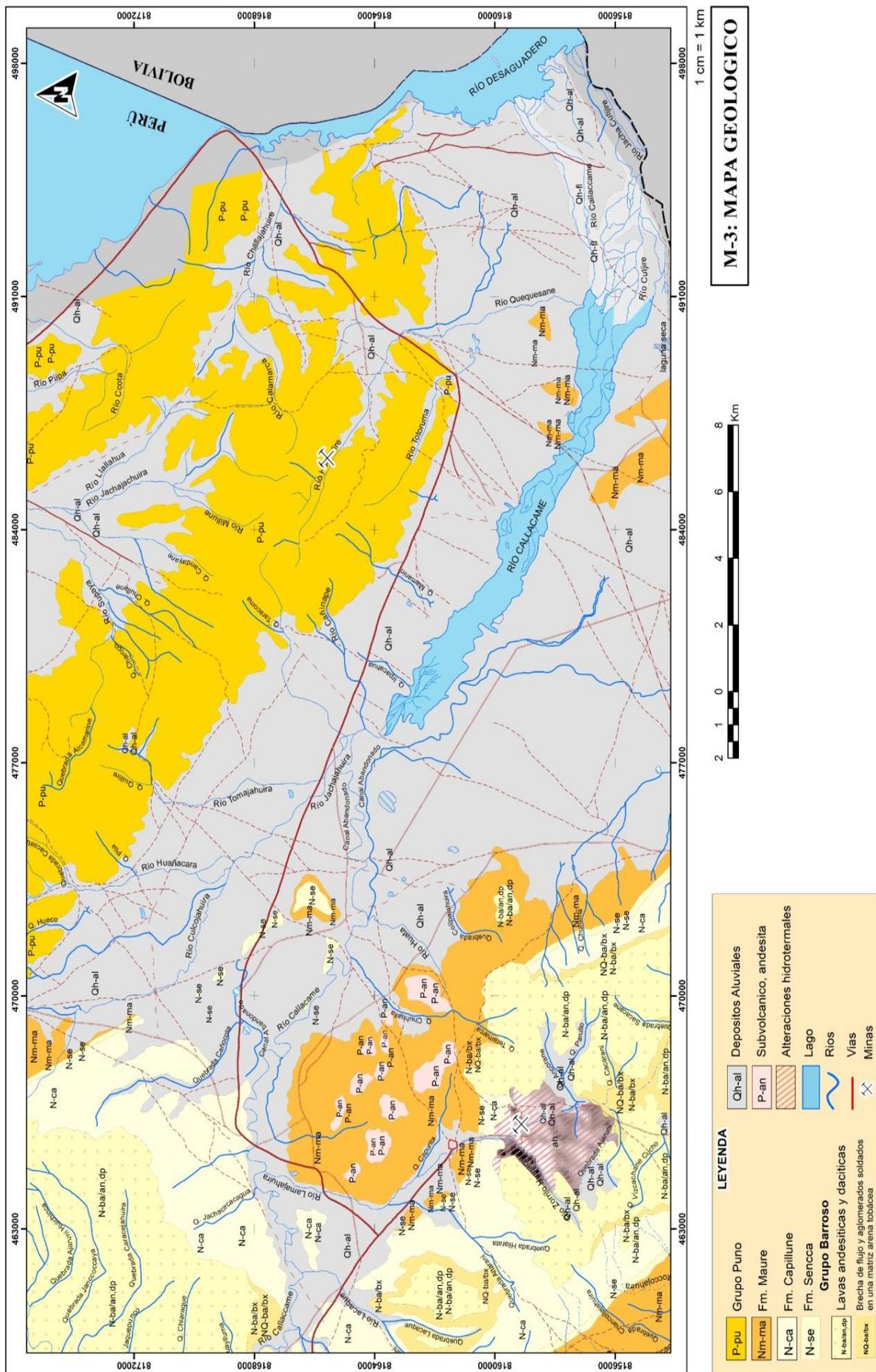


Figura 10. M-3 Mapa geológico.

#### 4.1.2 Contenido de arsénico en rocas

Los resultados de los análisis químicos de 35 muestras de rocas del prospecto minero Santa Ana muestran valores de 2 – 92 mg/kg, con un promedio de 12.76 mg/kg, (Anexo 2) haciendo una comparación de los rangos típicos de concentraciones de arsénico tabla 3 de Smedley y Kinniburgh, (2002) corresponden rocas de naturaleza básicas a ácidas, como lo existente en el sector de Huacullani.

Según Smedley y Kinniburgh, (2002). Las áreas fuentes de arsénico son variadas, sin embargo una de las fuentes naturales principales son los depósitos minerales. No sólo los minerales de arsénico como arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) o tenantita son la fuente potencial de arsénico, pero la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) puede ser extremadamente rica en este elemento (superior a 7.7 %).

Estas características son importantes en el acuífero de Callacame, en razón de que la Cuenca está constituida por sedimentos volcánicos como riolitas, dacitas y piroclastos, adicionalmente la existencia de zonas de alteración hidrotermal de depósitos de Ag-Pb-Zn (Mina Santa Ana - Huacullani).

La concentración alta de hierro, la concentración muy baja de  $\text{SO}_4^{2-}$  y las relaciones inversas entre las concentraciones disueltas de As, Fe y  $\text{SO}_4^{2-}$  en aguas subterráneas de este estudio sugieren que las oxidaciones de pirita/sulfuro no son un proceso dominante para la liberación de arsénico.

Las fases sólidas del cambio de arsénico de fases predominantes oxihidróxidos y fases orgánicas para fases de sulfuro a través de la interfase redox durante el tiempo geológico. (Moore *et al.*, 1988, en Anawar 2003). Los minerales de sulfuro de Fe pueden actuar tanto de fuente como trampas/sumidero para el arsénico dependiendo de las características geoquímicas del acuífero y la pirita puede ser un sumidero, pero no una fuente de arsénico en el agua subterránea de la cuenca del río Callacame. Si la pirita puede ser oxidada, su arsénico sería absorbido por el oxihidróxido de Fe resultante, en lugar de ser liberada al agua subterránea (McArtur, 1999, en Anawar, *et al.*, 2003).

#### 4.1.3 Arsénico en sedimentos

Los sedimentos de los taladros de Callacame presentan arsénico de 10.0 a 42.7 mg/kg (tabla 8). El arsénico disuelto presente en el pozo Quiñones Mamani (P1) = 0.1411 mg/L, en Chuncarcollo (P2) = 0.0445 mg/L. Según Smedley y Kinniburgh (2002) el arsénico en arcillas aluviales es de 2,7 – 14.7 mg/kg y en sedimentos de lago va de 0,5 – 44,0 mg/kg (tabla 3).

El tamaño de grano de los sedimentos tiene un pronunciado rol en controlar la distribución y movilidad de arsénico en sedimentos, debido a la fuerte asociación entre arsénico y minerales de arcilla de grano fino. Fracciones de grano fino poseen un área de superficie más grande y por lo tanto adsorben la mayor parte del arsénico sobre sus superficies. Minerales de arcilla, de fases aluminosilicatos no cristalinos, hidróxidos de amorfos de Fe, Mn, y Al son la principal fase de componentes en fracciones de partículas finas, que absorben alto contenido de arsénico como funciones del pH y gobiernan la movilidad y biodisponibilidad de arsénico.

La adsorción de As por metales oxihidróxidos y minerales de arcilla puede ser probablemente el principal control sobre el transporte de As en aguas subterráneas. Estudios han demostrado que la adsorción de As es una función compleja de las interrelaciones entre las propiedades de la superficie sólida, el pH, la concentración de As la competición de iones, y la especiación. La figura 11 muestra el contenido de arsénico en sedimentos y aguas, donde se puede observar la relación del contenido.

#### 4.1.4 Contenido de elementos traza en sedimentos

El muestreo de sedimentos fue colectado de dos lugares: 1. Sector Quiñones Mamani (QM) y 2. Sector Chucarcollo (CH), (tabla 8) tomados a profundidades de 18 a 20 m.

Los constituyentes de las arcillas: sílice presentan cantidades de 830.1 a 1,136.0 mg/kg. Aluminio con 7,893.0 a 21,420.0 mg/kg. Calcio 11,110.0 a 31,186.0 mg/kg. Manganeso 2,890.0 a 3,553.0 mg/kg. Sodio 341.3 a 611.8

mg/kg. Potasio 1,358.0 a 3,330.0 mg/kg y materia orgánica 22,200.0 a 23,100.0 mg/kg.

Los minerales metálicos como hierro de 12,579 a 21,831 mg/kg, manganeso de 240.1 a 419.1mg/kg, arsénico de 10.0 a 42.7 mg/kg. Según Smedly y Kenniburg (2002), el arsénico en arcillas aluviales es de 2,7 – 14.7 mg/kg y en sedimentos de lago va de 0,5 – 44,0 mg/kg, que estaría dentro del rango determinado por dichos autores (Figuras 12, 13, 14,15).

Tabla 8

*Resultados del contenido de elementos traza en sedimentos (mg/kg)*

Muestra	Ca	Mg	Na	K	Carb Org	Al_diss	As_diss	Fe_diss	Mn_diss
PT1- QM1	22570.0	2890.0	341.3	1358.0		9824.0	10.0	14954.0	240.1
PT1- QM2	18805.0	6745.0	477.6	3330.0	22200.0	21420.0	42.7	21831.0	394.3
PT2- CH1	11110.0	3021.0	611.8	1490.0		7893.0	10.0	14421.0	406.5
PT2- CH2	31186.0	3553.0	606.4	1859.0	23100.0	9012.0	14.6	12579.0	419.1

Minerales y metaloides del arsénico están presentes en los sedimentos en varias formas, variando la biodisponibilidad, toxicidad y movilidad. La toxicidad, la movilidad de metales y metaloides dependen principalmente de las formas químicas específicas y de su estado oxidación precipitan con minerales primarios y secundarios, complejos ligandos con materia orgánica (Nguyen, 2008).

Factores importantes que afectan la química de arsénico y por lo tanto su movilidad en suelos o sedimentos se deben a la solución química, pH, las condiciones redox, la composición mineralógica de sedimentos, las fases portadoras de arsénico y adsorción y/o desorción. Los constituyentes de los suelos relacionados a la movilidad del arsénico son óxidos/ hidróxidos de Fe, Mn y Al. Raven *et al.*, (1998) en Nguyen (2008), minerales de arcilla y materia orgánica Manning y Golberg, (1997) en Nguyen, (2008). Las asociaciones químicas de arsénico con varias fases sólidas de los suelos son mostrados en las figuras 12, 13 y 14.

### **Metabolismo microbioal de la materia orgánica y liberación de arsénico**

El metano es común en el agua subterránea que refleja la fermentación de la turba, la producción de amoníaco y la reducción de los oxihidróxidos de hierro. Durante el holoceno mediano y tardío cuando la tasa de transgresión de hielo se hizo más lenta las tierras bajas gradualmente se convirtieron en pantanos y mal drenados (Umitsu, 1993 en Anawar, *et al.*, 2003).

Según Nguyen (2008), los procesos causan cambios en la química del redox de hierro, son importantes desde que ellos pueden afectar la movilidad del arsénico. Las causas del alto contenido de arsénico en aguas subterráneas es la disolución de óxidos hidróxidos de hierro reducidos o bien la liberación de arsénico adsorbido por sedimentos arcillosos y materia orgánica presente en estas formaciones.

Smedley y Kinniburgh, (2002) indican que la secuencia de reducción comienza cuando el oxígeno es consumido por la descomposición de la materia orgánica, seguidamente pasa a nitrito por la reducción a nitrato hasta el gas nitrógeno y finalmente la reducción de nitrógeno para amoníaco: los óxidos/hidróxidos de hierro insolubles son reducidos para  $Fe^{2+}$ . Posteriormente este proceso continúa por el sulfato  $SO_4^{2-}$  que se reduce a azufre ( $S^{2-}$ ). La reducción de arsenato ocurre después de la reducción de  $Fe^{3+}$ , pero antes de la reducción de  $SO_4^{2-}$ .

Anexo 3 y la figura 20-A nos indica que las muestras se han dividido en dos grupos, basados sobre las condiciones de redox: Con valores de ORP negativo (bajo condiciones reductoras) y valores de ORP positivos (bajo condiciones oxidantes). El comportamiento de arsénico bajo condiciones reductoras o ORP negativo presentan altos valores superiores a 100  $\mu g/L$ . Estas condiciones reductoras indican el poco o ausencia del contenido de nitratos y nitritos. El alto contenido de sulfatos posiblemente se deba a un proceso de oxidación de sulfuros, sulfatos de calcio y jarosita presentes en los ambientes de la cuenca.

Masscheleyn *et al.*, (1991) en Nguyen (2008), informaron que la influencia del pH y del potencial redox sobre el estado de oxidación del arsénico es afectado notablemente en su solubilidad. A altos niveles redox, la movilidad del arsénico es baja. Bajo condiciones alcalinas o reductoras, la reducción de arsenato a arsenito

resulta en la movilización de arsénico. Bajo condiciones moderadamente reducidas (ORP = 0 -100 mV), la solubilidad de arsénico se controló mediante disolución reductiva de oxihidróxidos de hierro.

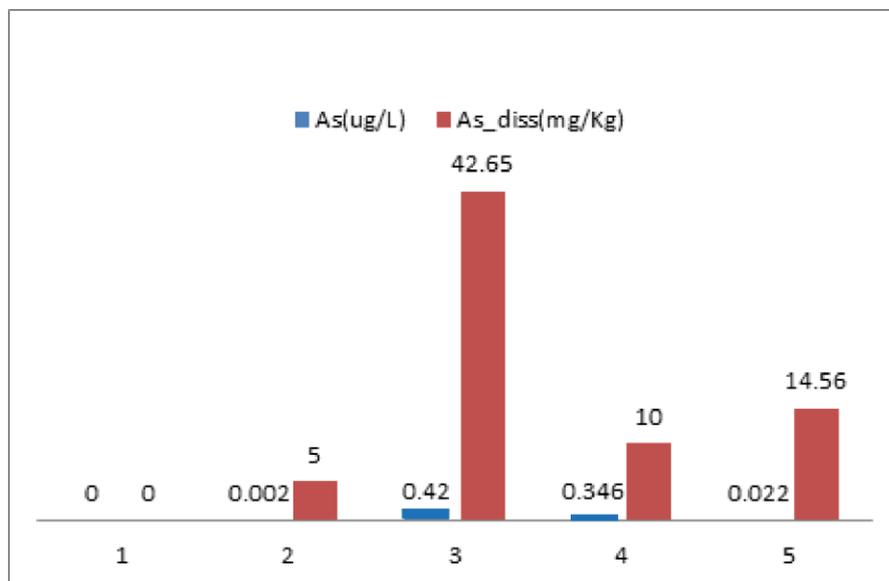


Figura 11. Contenido de arsénico en sedimentos y aguas. As (color rojo) y en agua (color azul).

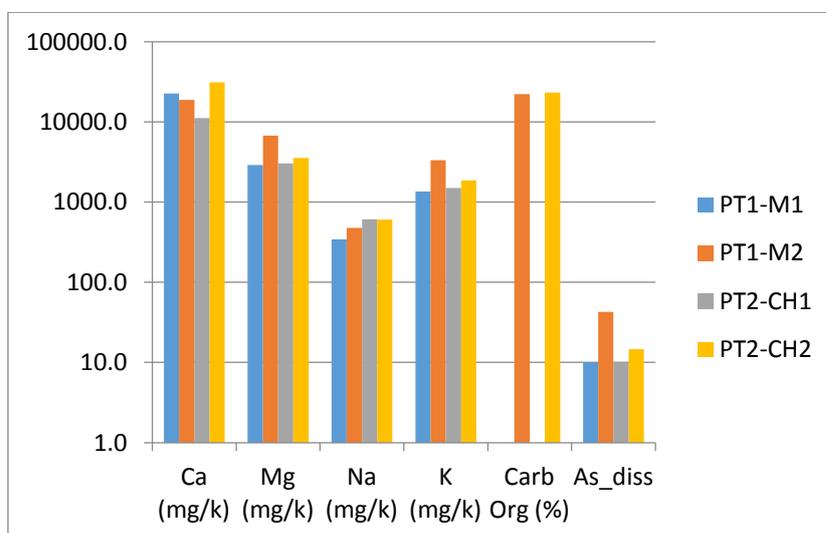


Figura 12. Contenido de As en sedimentos arcillosos (mg/k) y CO (%).

La figura 11 muestra el contenido de arsénico en sedimentos y agua. El As en sedimentos está asociado a arcillas y materia orgánica como son también indicados en la figura 12, vemos que los constituyentes mayoritarios de estos sedimentos son Ca, Mg, Na y K. del cual podemos deducir que son los constituyentes principales de los feldespatos-plagioclasas.

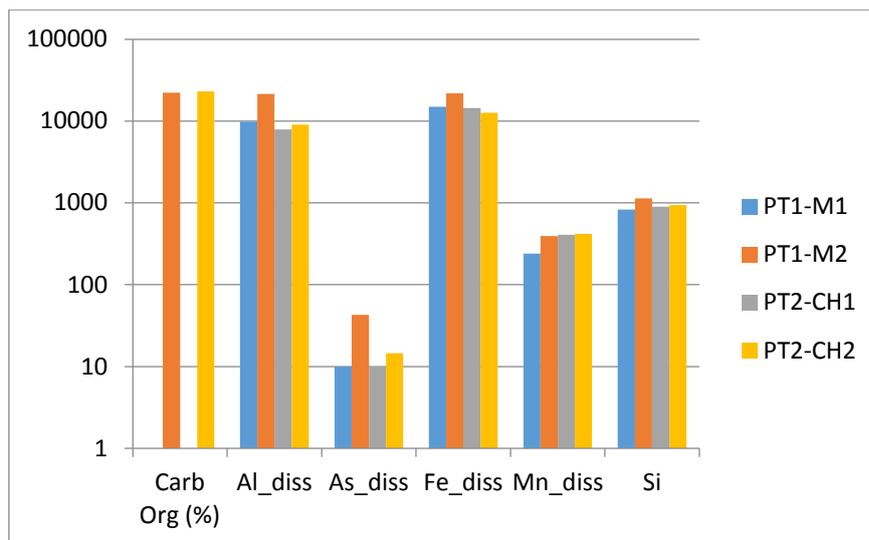


Figura 13. Contenido de arsénico vs iones elementales.

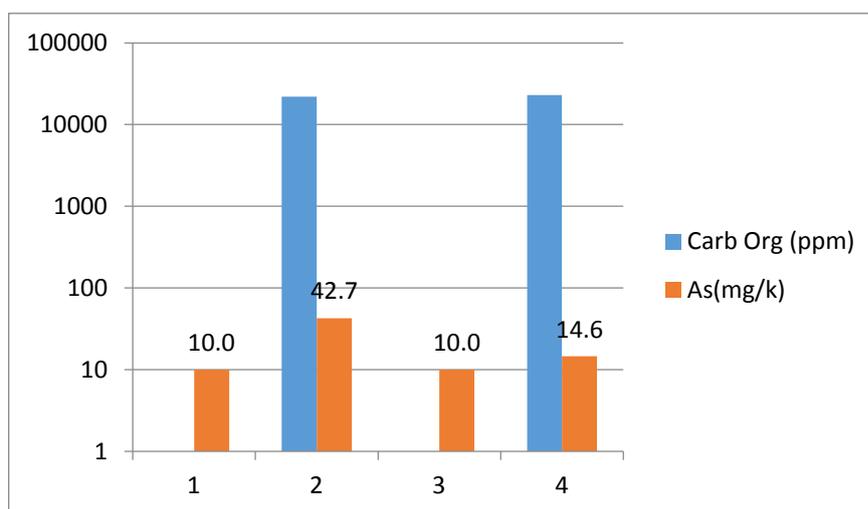


Figura 14. Contenido de arsénico en carbono orgánico.

Los espectros atómicos mostrados de los taladros Quiñones–Mamani y Chuncarcollo, fue determinado por MEB análisis EDX, de los cuales son obtenidas las siguientes figuras. 15 y 16 por constituyentes de átomos, los resultados indican la presencia de óxidos hidróxidos de hierro amorfos, sílice, calcio, aluminio, magnesio, azufre; los contenidos de arsénico no se muestran en estos resultados, posiblemente por la presencia de iones de arsénico, en este caso el equipo EVO 10L no determina los iones (Tablas 9 y 10, Figuras 15 y 16).

Tabla 9

QM-P1M1-1 Espectro atómico

Elem	N° Atom	Series	Contenido. (% peso)	Contenido (% peso) normalizado	Cont Atomi co (% atom)	% Error
O	8	K	74.62	51.39	65.85	8.4
Si	14	K	37.15	25.59	18.68	1.8
Ca	20	L	11.83	8.15	4.17	2.3
Fe	26	L	5.95	4.10	1.51	1.0
Al	13	K	4.90	3.38	2.57	1.8
C	6	K	4.67	3.21	5.49	0.7
Br	35	K	4.12	2.84	0.73	2.6
Mg	12	K	1.13	0.78	0.66	0.1
S	16	K	0.81	0.55	0.35	0.1
TOTAL			145.19	100.00	100.00	

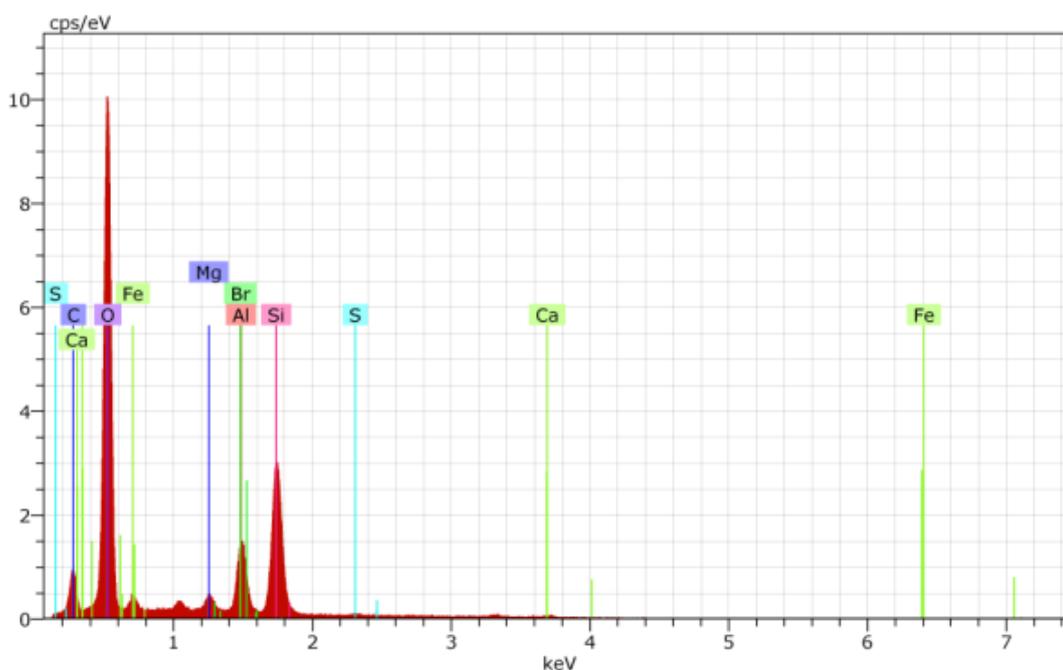


Figura 15. QM-P1M1-1. Espectro atómico de material de sedimentos de pozo, QM-P1M1-1.

Tabla 10

QM-P1M1-2, Espectro atómicos

Elem	N° Atom	Series	Contenido (% peso)	Contenido (% peso) normalizado	Cont Atómico % atom	% Error
O	8	K	76.74	49.63	64.76	8.6
Si	14	K	39.26	25.39	18.87	1.9
Ca	20	L	14.11	9.12	4.75	2.6
Br	26	L	7.22	4.67	1.22	3.0
Fe	13	L	6.74	4.36	1.63	1.1
C	6	K	5.49	3.55	6.17	0.8
Al	35	K	3.80	2.46	1.90	2.0
Mg	12	K	1.27	0.82	0.70	0.1
TOTAL			154.62	100.00	100.00	

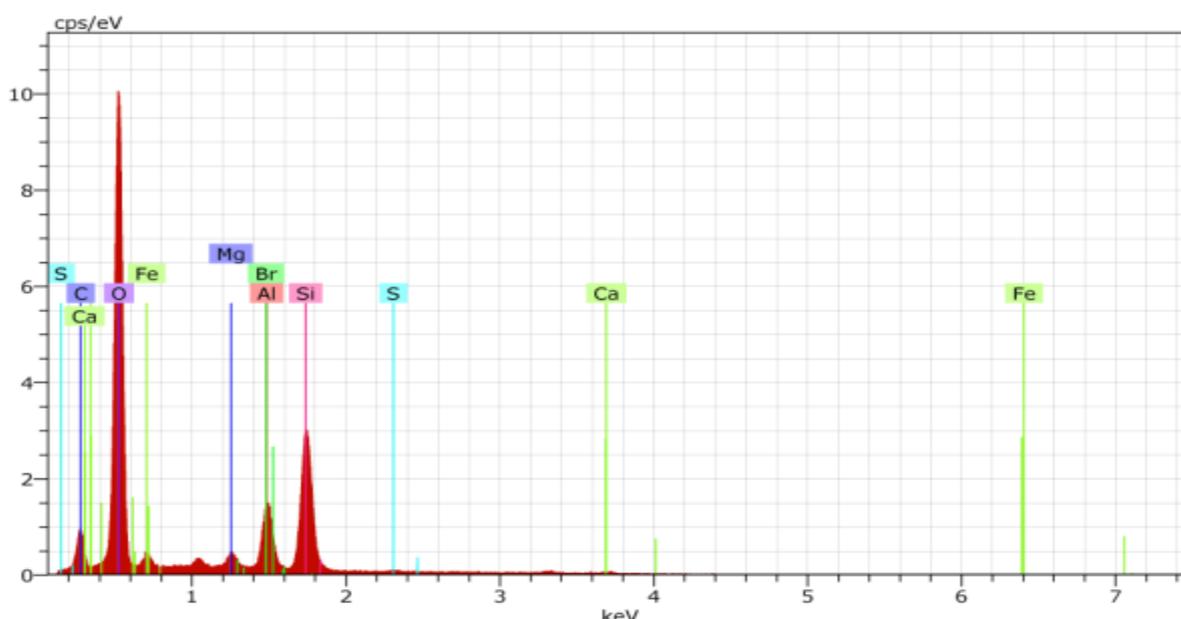


Figura 16. Espectro atómico del material de sedimentos de pozo. QM-P1M1-2.

## 4.2 Movilidad geoquímica del arsénico en aguas subterráneas

### 4.2.1 Química de las aguas

La química natural de las aguas subterráneas está influenciada principalmente por la composición química de las rocas y del subsuelo por las que el agua fluye sobre o en los intersticios, ya sean de los arroyos y aguas fluviales, manantiales y acuíferos, presas y lagos. Las aguas adoptan la química de los minerales formadores de rocas y cualquier mineral sulfuro metálico en las rocas, especialmente la piritita, ( $FeS_2$ ). Esto influirá a su vez en las características físico-

químico-biológicas de las aguas tales como temperatura, pH, potencial redox, adsorción o desorción de sedimentos inorgánicos y orgánicos en suspensión o sedimentos de fondo, intercambio catiónico, dilución- evaporación y formas de vida presentes.

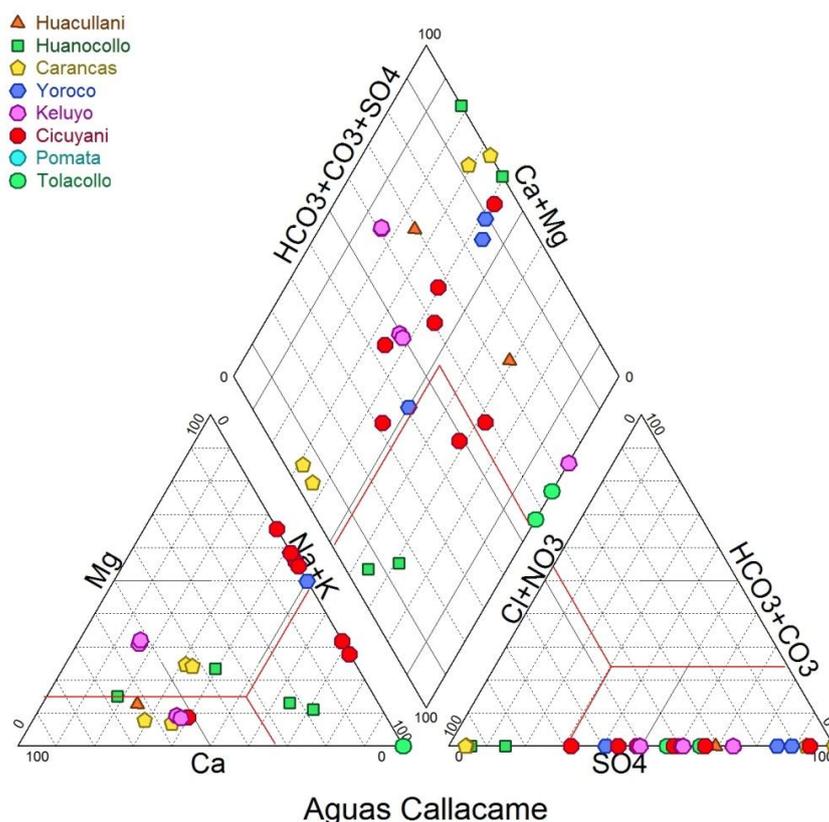


Figura 17. Diagrama de clasificación de las aguas subterráneas del Callacame.

La composición química incluyendo la concentración de arsénico para las aguas subterráneas de la cuenca de Callacame son resumidos en los anexos 3, 4 y 5 tabla 11. La figura 17 muestra el diagrama Piper para 32 muestras de aguas subterráneas indicando que el pH está comprendido en el rango de 6.4 a 9.5, los valores de conductividad eléctrica están en el rango de 2.98 a 1,907 uS/cm.

Esta figura nos indica que son aguas calco-alcalinas sulfatadas. El origen de las aguas calco – alcalinas nos indican que son provenientes de minerales feldespato (Plagioclasa cálcica a alcalina) formado por rocas volcánicas intermedias a acidas.

#### 4.2.2 Caracterización fisicoquímica

Para determinar la calidad química de las muestras, se han tenido en cuenta criterios fisicoquímicos según las normas técnicas. Mediante el estudio estadístico son mostrados en la tabla 11.

Los resultados de análisis reportados por los Laboratorios Ambientales (ALS CORPLAB Arequipa), la calidad de las aguas de los pozos muestreados presentan las siguientes características: Los valores de temperatura, pH, sólidos totales en suspensión, se encuentran dentro de los límites normales, excepto una ligera diferencia en los valores de conductividad eléctrica que varía entre 29.8 uS/cm (Capilla) hasta 1 466 (Tarqui Yupanqui y 1 907 uS/cm (Pozo Paula) en la tabla 11 se indican estas variaciones.

Hay un aparente existencia de sulfuros de hierro a profundidades sin embargo el contenido de arsénico va de 10.0 a 42.7 mg/k. Las figuras 11, 12, 13, 14, 15 y 16 indican el contenido de arsénico en sedimentos, materia orgánica y elementos traza en mg/k.

Las concentraciones de metales trazas como Fe, Mn, Al, Ca, Mg, Na, K, fueron determinados por ICP-OES, después de realizar los métodos de descomposición. (Anexo 3, 4 y 5).

Tabla 11

*Datos fisicoquímicos de campo*

<b>COD</b>	<b>PH</b>	<b>CE (uS/cm)</b>	<b>STD</b>	<b>T° C</b>	<b>ORP(mV)</b>	<b>Alk(mg/L)</b>
Call-01	7.82	104.90	70.00	12.60	110.00	49.10
Call-02	7.27	1361.00	900.00	10.10	201.00	9.77
Call-03 IE	7.78	675.00	450.00	13.30	-74.00	315.00
Call-04	7.96	613.00	390.00	13.70	-73.00	145.00
Call-05 PS	7.53	664.00	420.00	13.10	-82.00	130.00
Call-06	7.72	392.00	260.00	13.40	-12.00	130.00
Call-07 IE	8.30	580.00	420.00	13.50	-82.00	185.00
Call-08	8.15	420.00	280.00	13.10	-108.00	230.00
Call-09	8.14	600.00	350.00	13.50	-114.00	135.00
Call-10 PS	8.50	542.00	180.00	14.00	-60.00	95.00
Call-11	8.52	280.00	400.00	13.60	147.00	175.00
Ventilla-1	6.40	811.00	586.70	13.90	478.00	11.40
Ventilla-2	6.50	739.00	530.00	15.40	717.00	-98.50
Pz-Cumo	6.60	186.70	138.30	13.80	457.00	18.30
Pz-Ventilla	7.70	627.00	550.00	14.40	759.00	146.00
Pz-Chuncarcollo	9.50	532.00	371.80	13.40	794.00	130.00
Pz-Julia	6.80	933.00	654.50	15.30	765.00	-93.30
Pz-X	6.90	299.00	209.50	14.80	718.00	-23.60
Capilla	7.00	29.80	17.00	11.00	694.00	2.98
Pz-Pujoni	6.90	92.60	67.00	14.60	691.00	3.17
Pz-Carmela	6.40	359.00	253.50	14.60	684.00	5.69
Pz-PedroMamani	7.20	536.00	372.00	14.70	784.00	-71.40
CC-Chuncarcollo	7.80	945.00	594.00	----	344.00	130.00
Pz-ValTarqui	7.60	908.00	656.00	13.90	280.00	195.00
Pz-PpaCahualla	7.80	1180.00	815.00	4.60	220.00	250.00
Pz-Paula	7.30	1907.00	1520.00	13.80	228.00	230.00
Pz-TarqYupanqui	8.00	1466.00	992.50	12.00	226.00	285.00
Tulacollo-1	8.10	315.00	214.00	11.00	226.00	179.20
Tulacollo-2	8.00	315.00	221.50	13.00	227.00	181.30
Chuncarcollo-1	7.80	945.00	594.00	13.40	227.00	182.20
Chuncarcollo-2	7.90	945.00	572.00	12.50	227.00	180.10
Quiño-Mamani	8.00	867.00	482.00	13.20	323.00	681.00
<b>N° datos</b>	<b>32</b>					
<b>Promedio</b>	<b>7.62</b>	<b>661.56</b>	<b>454.1</b>	<b>13.14</b>	<b>310.1</b>	<b>128.9</b>
<b>Vmax</b>	<b>9.5</b>	<b>1907</b>	<b>1520</b>	<b>15.4</b>	<b>794.0</b>	<b>681</b>
<b>Vmin</b>	<b>6.4</b>	<b>29.8</b>	<b>17</b>	<b>4.6</b>	<b>-12.00</b>	<b>-98.5</b>
<b>SD</b>	<b>0.69</b>	<b>419.72</b>	<b>305.82</b>	<b>1.983</b>	<b>311.5</b>	<b>148</b>

#### 4.2.3 Movilidad geoquímica del arsénico

El comportamiento geoquímico del arsénico en aguas naturales difiere de los cationes para Smedley y Kinniburgh, (2002). Por ejemplo el arsénico es móvil bajo un amplio rango de pH y Eh, ambos oxianiones de arsenitos As (III) o arsenatos As (V). Si las condiciones son oxidantes las especies de arsenatos como ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) es dominante sobre los arsenitos ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ). Es así que tenemos especiaciones de arsénico como:  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HAsO}_3^{-2}$ ,  $\text{HAsO}_4^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)^2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)^2$ , Arsenolita, Escorodita (Fig.18).

#### 4.2.4 Efectos del potencial REDOX sobre el transporte de arsénico

El transporte de arsénico del suelo hacia aguas subterráneas depende de la interacción suelo-agua en el ambiente del subsuelo. El estado de oxidación/reducción en capas de suelo está controlado por el factor químico para el transporte del arsénico. Los muestreos de aguas y de los sedimentos de los pozos nos indican una variabilidad en el potencial redox de  $-114$  a  $+794$  (mV), tabla 11, así como la tabla 12 indica la presencia de carbono orgánico de 22,200 a 23,100 mg/kg mostrando condiciones reductoras, bajo este ambiente el arsénico presente en arcillas y óxidos-hidróxidos de hierro serán liberados de las condiciones reductoras e incorporadas en el agua subterránea. Los óxidos de hierro, minerales de arcilla y material orgánico en suelos absorbe y desorbe arsénico cuando la composición iónica y/o cambia el pH – Eh. (Gambrell *et al.*, 1980 en Nguyen, 2008).

#### 4.2.5 Condiciones reductoras de las aguas subterráneas

Los valores de ORP en las aguas subterráneas de la Cuenca de Callacame están en el orden de  $-114$  a  $794$  mV (tabla 11), los resultados de los análisis químicos de estas aguas indican condiciones reductoras ya que presentan valores negativos de ORP.

Bajo condiciones oxidantes, el hierro (III), oxida a hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), este puede remover arsénico (III) y arsénico (V) y ácidos arsénicales de la solución. Opuestamente cuando el hidróxido férrico se disuelve bajo condiciones reductoras, el arsénico es liberado en la solución. La tabla 13 y figuras 18, 19 y 21 muestran las relaciones entre ORP vs IS y el estado de especiación del arsénico

para diferentes minerales indicando las condiciones de precipitación y disolución para minerales de hidróxidos de hierro, gohetita, hematita, magnetita, jarosita, anhedrita en muestras de aguas que han sido graficados sobre el diagrama de estabilidad de hierro (Fig.18). La figura 19 nos indica que algunas muestras están ubicadas en el límite entre el  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  indicando que el  $\text{Fe}^{2+}$  es fácilmente oxidado y precipitado para  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , así como el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  puede disolverse para  $\text{Fe}^{2+}$  tan solo por cambiar las condiciones del ORP del medio.

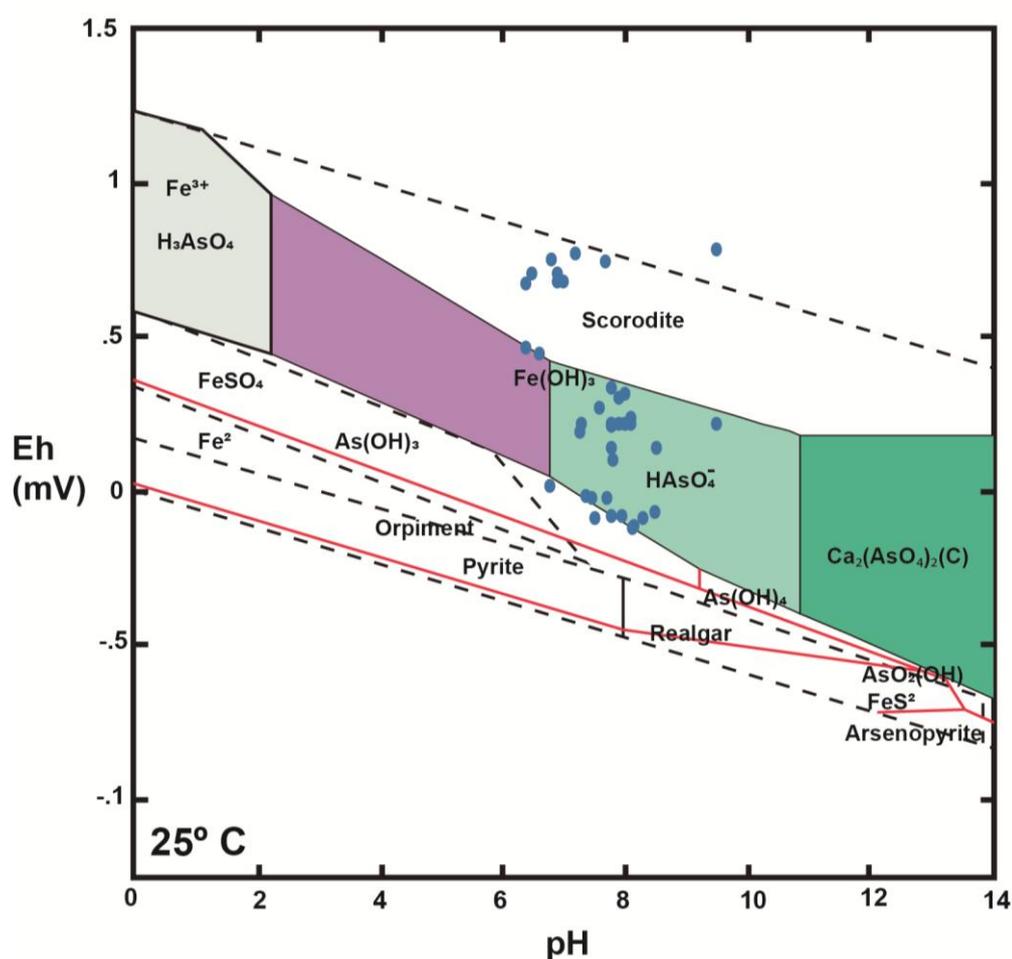


Figura 18. Especiaciones de Arsénico, en el sistema As - Fe - H<sub>2</sub>O.

Según Nguyen e Itoi (2009) bajo condiciones oxidantes, el óxido hidratado de Fe(III) como el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  puede remover los ácidos arsénicos y arsénico de la solución. En sentido opuesto, cuando el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se disuelve en condiciones reductoras, el As se libera en la solución. Con el fin de confirmar las condiciones de disolución-precipitación para los valores de Fe, Eh y pH de las muestras de agua subterránea se trazan en el diagrama de estabilidad de Fe (Fig. 19).

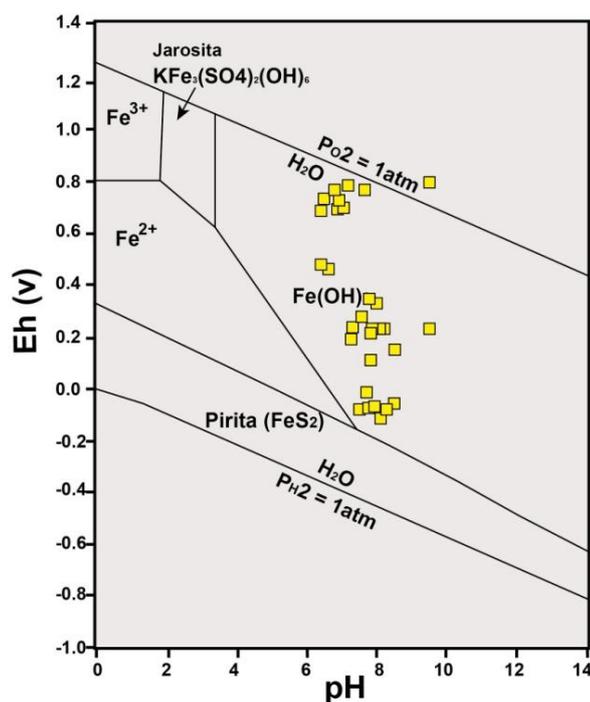


Figura 19. Especiaciones de hierro, en el sistema Fe - H<sub>2</sub>O.

#### 4.2.6 Concentración de arsénico y su especiación en aguas subterráneas

La figura 20 muestra la distribución de la concentración de arsénico que va desde 0.002 mg/L hasta 0.446 mg/L, y con un valor muy alto de 1.430 mg/L. (ver Anexo 3).

En muchos pozos los resultados de análisis químicos son graficados según sus contenidos totales para indicar la ocurrencia de arsénico. En esta figura 20-A las muestras de agua son divididos en dos grupos basados por el contenido de ORP: Grupo 1: Call-01, Call-02, Call-11, pozos de Ventilla, Chuncarcollo, Keluyo-Tulacollo, Cicuyani, Cicuyani-QM, estas muestras tienen ORP positivos: El grupo 2 está formado por los pozos Call-3 a Call-10, que corresponden a muestras con ORP negativos.

La figura 20-B grafica arsénico vs profundidad nos muestra la existencia de dos grupos de arsénico, un grupo de muestras cuyas profundidades son menores a 10 m presenta valores hasta 100 µg/L, el grupo B donde las profundidades son entre 30 y 40 m los valores de arsénico son superiores a 100 µg/L. Si correlacionamos el contenido de hierro con As (Fig. 20-C), se observa que hay una correlación positiva, lo que indica que el arsénico estaría presente con óxidos e hidróxidos de hierro.

La figura 20-D, muestra la presencia de sulfatos con arsénico que presenta una correlación negativa, de este gráfico podemos inferir la presencia de yeso, jarositas y sulfuros de hierro, en donde el arsénico estaría adsorbido en estos minerales que al ser reducidos son liberados a medios acuosos. Los sulfatos están presentes con valores de 4.2 a 670 mg/L, con un promedio de 337 mg/L, las concentraciones altas de sulfatos en estos pozos puede ser causado por la oxidación de la pirita/arsenopirita o por la disolución de yeso o jarosita.

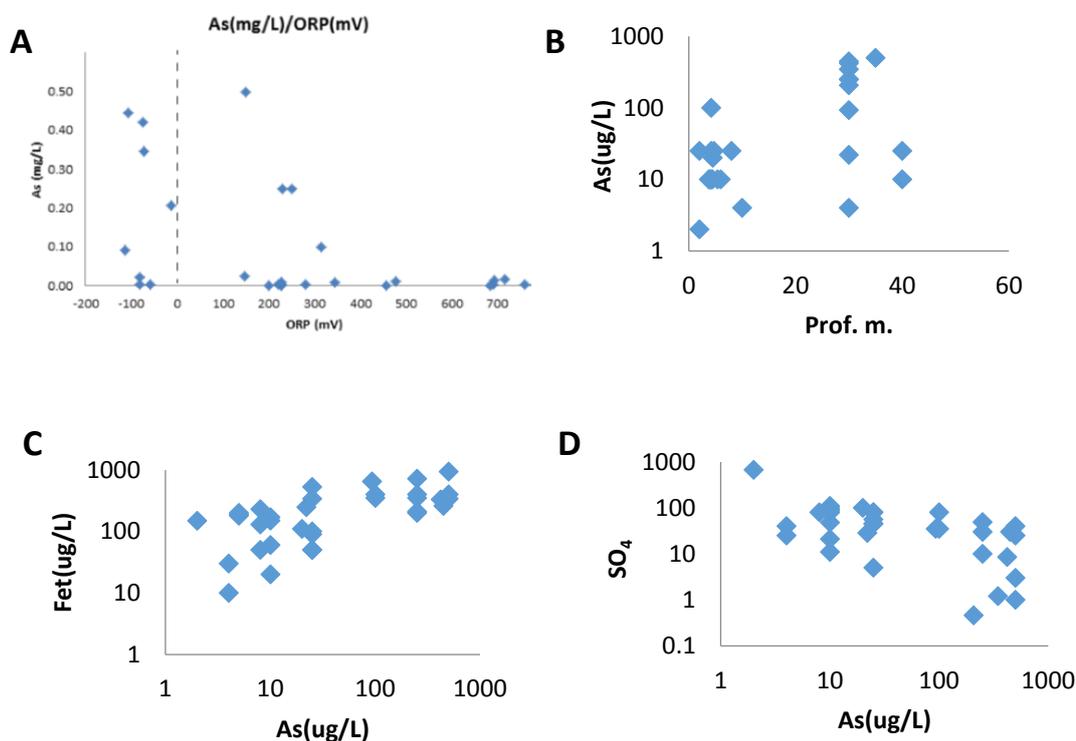


Figura 20. Concentración de As y su especiación. A= Arsénico vs ORP, B= Arsénico vs profundidad, C= Arsénico vs hierro total, D= Arsénico vs sulfato.

### 4.3 Modelamiento hidrogeoquímico

#### 4.3.1 Especiación química y distribución de arsénico en aguas subterráneas

Desde el punto de vista de la química de aguas subterráneas, los hidróxidos de hierro se disuelven en ambientes reductores y liberan el arsénico, son mecanismos predominantes que controlan la alta concentración de arsénico en aguas subterráneas de ambientes reductores. Los resultados de la especiación son determinados por modelamiento en programa PHREEQC, esto muestra que los

hidróxidos de hierro son minerales importantes para la adsorción o coprecipitación de arsénico.

Esta abundancia, puede ser atribuida también por la descomposición de la oxidación de minerales tales como yeso, jarositas que liberan el sulfato o arsenopiritas que pueden ser la fuente de arsénico en muestras de aguas óxicas. La tabla 12 muestra los diferentes especies iónicas y minerales de As que están presentes en las soluciones acuosas graficados en la figura 18 y 19.

Tabla 12

*Especies de arsénico presentes en aguas subterráneas de la Cuenca de Callacame*

Muestra	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> logmolality	HAsO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> logmolality	HAsO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> logmolality	Mn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sup>2</sup> :8H <sub>2</sub> O IS	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sup>2</sup> IS	Arsenolita IS	Escorodita IS
Call-01	-18.098	-26.690	-8.479	-16.60	-16.86	-34.59	-7.59
Call-03	-14.928	-23.487	-5.328	-7.86	-10.24	-28.26	-4.73
Call-04	-15.717	-23.925	-5.39	-6.75	-9.66	-29.85	-4.22
Call-05	-15.226	-24.317	-6.665	-9.89	-12.29	-28.85	-5.95
Call-06	-15.014	-23.689	-5.646	-7.71	-9.95	-28.43	-4.03
Call-07	-19.008	-33.868	-7.297	-14.54	-11.27	-36.42	-8.66
Call-09	-16.986	-24.829	-5.942	-8.68	-9.62	-32.38	-5.62
Ventilla-1	-11.664	-23.010	-7.587	-10.93	-18.97	-21.74	-8.66
Ventilla-2	-11.921	-22.977	-7.296	-19.58	-18.46	-22.29	-8.03
CC- Chuncar1	-16.793	-25.231	-6.989	-12.59	-11.78	-32.01	-6.24
Pompa Cahua	-16.487	-25.318	-7.471	-13.00	-16.43	-31.21	-8.72
Pozo Paula	-15.231	-24.676	-7.457	-19.06	-17.50	-28.87	-8.77
Tola Collo-1	-18.092	-26.148	-7.44	-9.72	-13.10	-34.54	-9.09
Chuncar- 1	-16.719	-25.192	-6.989	-12.64	-11.82	-31.84	-6.21
Quiñones- Mamani	-15.288	-23.358	-4.763	-3.23	-6.52	-28.98	-1.99

### 4.3.2 Determinación de índices de saturación del mineral

La tabla 13 resume los valores de los IS calculados en el programa PHREEQC para varias fases de minerales en aguas subterráneas. La figura 19 muestra los minerales de arsénico y sus especies disueltas dentro del campo de la estabilidad del agua, en ella podemos apreciar que las especies solubles a pH 6.9 mayores esta H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, HAsO<sub>4</sub><sup>-</sup> serán los más estables; pero si las condiciones son más oxidantes y en presencia de Fe, esta solución precipitará formando el mineral de escorodita (FeAsO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O). En condiciones menos oxidantes con presencia de Ca

se formará el mineral de  $\text{CaAsO}_4(\text{OH})$ . La figura 21 muestra también la relación entre la ORP de las aguas subterráneas y los valores de IS para hidróxidos de hierro, gohetita, hematita y magnetita. Las muestras para el grupo oxidado están representados por los valores positivos de ORP y son de condiciones subsaturados con respecto a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , y supersaturados con respecto a gohetita, hematita y magnetita.

Tabla 13

*Índices de saturación para diferentes minerales en aguas subterráneas*

Muestra	ORP	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Gohetita	Hematita	Anhedrita	Gypsum	Jarosita
			4.981	-1.0	-4.58			-9.21
Call-03	-74		2.96	8.41	18.78	-3.30	-3.05	-2.90
Call-04	-73		3.86	9.33	20.62	-4.04	-8.20	-2.42
Call-05	-82	6.91	2.55	8.00	17.96	-2.41	-2.16	-2.48
Call-06	-12	8.34	3.85	9.31	20.58	-2.02	-1.76	1.84
Call-07	-82	6.59	2.05	7.51	16.98	-2.38	-2.12	-7.01
Call-08	-108	7.70	3.00	8.45	18.86	-2.55	-2.30	-3.47
Call-09	-114	7.82	3.88	8.85	19.65	-2.65	-2.40	-2.84
Call-10	147	5.83	1.52	7.01	15.97	-2.66	-2.41	-9.40
Chuncar1	344	7.99	3.17	8.67	19.30	-1.57	-1.32	-0.34
Pompa Cahua	220	6.14	1.28	6.39	14.69	-2.50	-2.24	-5.54
Pozo Paula	228	5.15	0.13	5.61	13.17	-2.40	-2.15	-6.88
Tarqui- Yupanq	226	6.02	1.22	6.62	15.19	-1.16	-0.90	-5.86
Tola Collo-1	226	5.66	1.33	6.70	15.33	-2.92	-2.66	-8.76
Tola Collo-2	227	5.54	1.18	6.62	15.20	-2.96	-2.71	-8.94
Chuncar- 1	227	8.03	3.22	8.68	19.31	-1.58	-1.33	-0.22
Chuncar- 2	227	8.09	3.31	8.73	19.41	-1.59	-1.34	-0.30
Quiñones- Mamani	323	10.08	12.63	11.8	24.1	-3.01	-2.75	-3.61

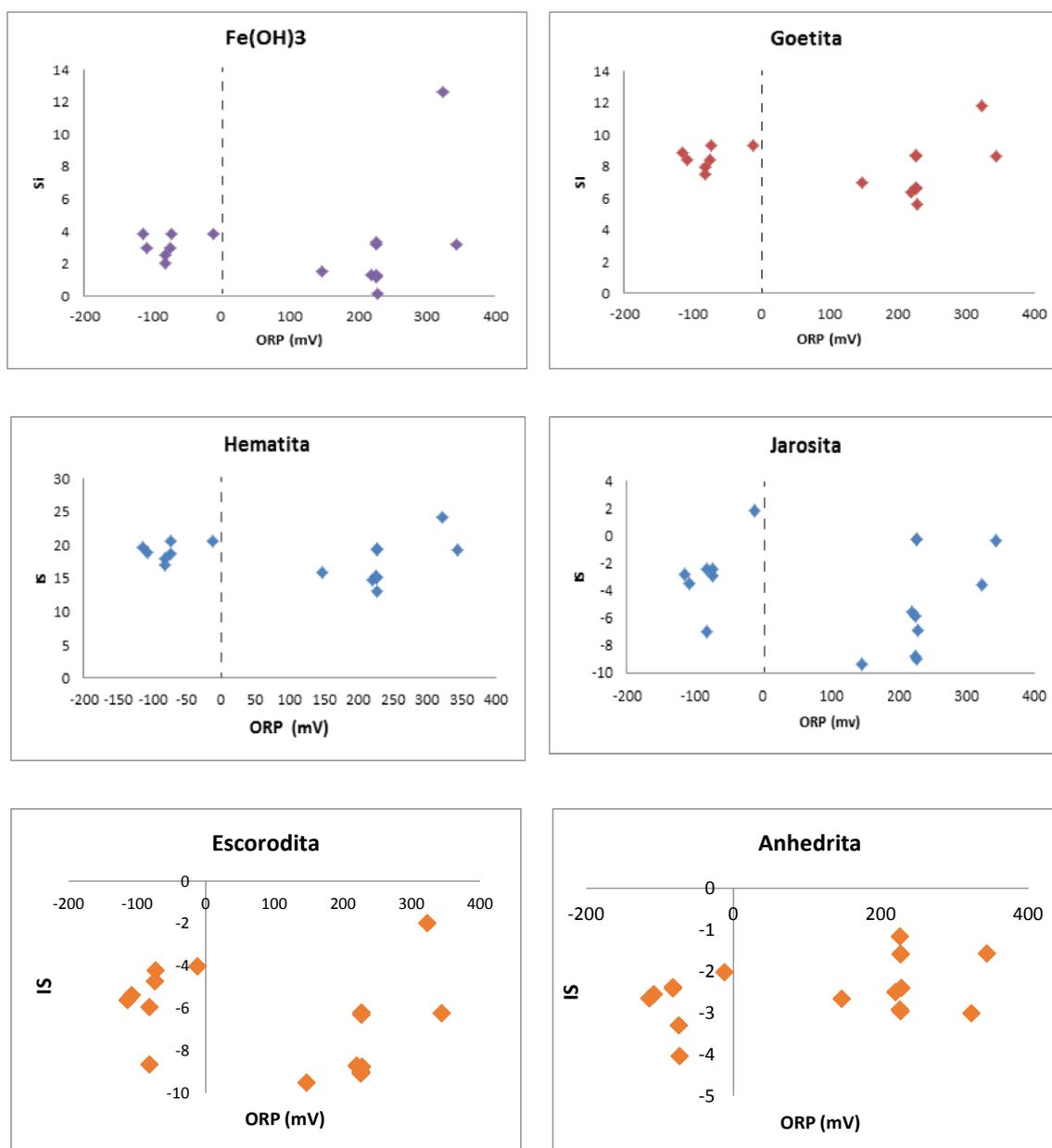


Figura 21. Relaciones entre ORP y IS para minerales de Gohetita, magnetita, hematita, jarosita.

### 4.3.3 Modelación hidrogeoquímica sistema agua – sedimentos

La tabla 13 resume el índice de saturación calculado para hidróxidos de hierro, óxidos de hierro, anhedrita, yeso y jarosita en aguas subterráneas. Las figuras 11 y 21 muestran las relaciones entre agua y sedimentos. ORP de aguas subterráneas y los valores de IS se dan para gohetita, hematita, yeso, anhedrita. Las muestras del grupo oxidado son representados por valores de ORP positivos, bajo condiciones subsaturados con respecto a jarosita, y menos saturados que el

hidróxido férrico. Además son supersaturados a las hematitas y goetitas. Esto demuestra que los minerales de sulfuros se han oxidado y el arsénico se ha liberado a las aguas subterráneas.

## CONCLUSIONES

- La presencia de arsénico en aguas subterráneas de la cuenca de Callacame son de fuentes naturales y no antrópicas teniendo, siendo las rocas volcánicas y sedimentos como fuente generadora de arsénico, cuya lixiviación ha dado la movilidad y transporte a las aguas subterráneas.
- La fuente generadora de arsénico de la cuenca del río Callacame está formada por sedimentos areno limo arcillosos tobaceos volcánicos de la formación Maure, Sencca, Capillune, Barroso y por sedimentos areno lutíticos feldespáticos provenientes del grupo Puno, estas dos formaciones constituyen el basamento de esta cuenca. En los sedimentos del taladro de perforación para agua en la comunidad de Quiñones-Mamani dio como resultado de 10 a 42,7 mg/kg de As y en el pozo Chuncarcollo el contenido fue de 10 a 14.7 mg/kg de arsénico. Al sur oeste de la cuenca Callacame se encuentran los cerros Altarani y C° Ajurani, donde existe la mina Huacullani, en cuya litología existen afloramientos de alteración hidrotermal con mineralizaciones de sulfuros de Ag, Pb y Zn, con zonas brechadas de baritina, MnO y gohetita que constituye la segunda fuente generadora de arsénico, con valores en los suelos de 2 – 130 ppm As, y en rocas de 2 a 62 ppm según análisis.
- El arsénico presente en sedimentos arcillosos sílice-aluminoso, oxi-hidróxidos de hierro de la Cuenca de Callacame cuya movilidad y transporte, se da bajo condiciones reductoras del ambiente debido a la presencia de material orgánico y los cambios de pH-Eh del medio, inician la disolución de los óxidos-hidróxidos de hierro y por ende la subsecuente liberación de arsénico al medio acuoso como lo indican las especiaciones de arsénico de  $H_3AsO_3$ ,  $HAsO_3^{-2}$ ,  $HAsO_4^{-2}$ ,  $H_2AsO_4^{-}$ ,  $Mn_3(AsO_4)^2$ ,  $Ca_3(AsO_4)^2$ , Arsenolita, Escorodita.

- La modelización hidrogeoquímica en sistema agua sedimento realizada por programa Phreeqc, indica que los constituyentes elementales presentes en las aguas subterráneas están dadas por índice de saturación (IS); para minerales de gohetita y hematita que están supersaturados, y para anhedrita, yeso, jarosita dan como subsaturados y menos saturados para hidróxidos de hierro. El estado de supersaturación para especies de hierro indica que los sulfuros y sulfatos se han oxidado y el arsénico se ha liberado a las aguas subterráneas.

### RECOMENDACIONES

- Es debe realizar muestreo de sedimentos por profundidad según las propiedades físicas del suelo o sedimentos.
- Buscar horizontes con presencia de material orgánico, en el cual se debe realizar los análisis en sedimentos por métodos de ICP-OES y rayos X para caracterizar la presencia de arsénico asociado a minerales de arcillas, óxidos/hidróxidos de hierro y manganeso.
- Es necesario realizar estudios en las turberas y partículas orgánicas de la cuenca, en razón de existir metano y otros gases durante la apertura y construcción de pozos para aguas subterráneas que reflejan la fermentación de la turba, la producción de amoníaco y la reducción de los oxihidróxidos de hierro.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alpers, C.N., & Nordstrom. (1999). Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions in Mining Environments. *Reviews in Economic Geology*, Vol 6 A. pp. 289 – 323.
- Alloway, B. (1995). *Heavy Metals in Soils*. (2da edición, pp 381) Great Britain: Blackie Academic & Profesional, Chapman and Hall, Great Britain.
- Anawar, H. M. Akai, J., A., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., I., Safiullah, S., Kato, K., (2003). Geochemical Occurrence of Arsenic in: *Groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes*. *Journal of Geochemical Exploration* 77 (109–131). Recuperado de <http://www.sciencedirect.com>, (Accesado Julio 10, 2014).
- Apaza, R. & Calcina, M. (2014). Contaminación natural de aguas subterráneas por arsénico en la zona de Carancas y Huata. *Rev. Investig. Alto Andina. Vol 16 N° 1*, pp 51-58.
- Apaza, R. (2012). *Estudio de exploración de fuentes de agua para proyecto de agua potable de la comunidad de Lupaca, Carancas, Huallatiri-Collpacotaña. Santa Cruz de Ayrihuas - Distrito de Desaguadero Puno*. Informe técnico.
- Appelo, C. & Postma, D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. (2da edición). Amsterdam, Holanda. A.A. Balkema, Publisher.
- Autoridad Nacional del Agua, (2011). *Protocolo Nacional de Monitoreo de la Calidad del Agua*.

- Baur, W. & Onishi, B. (1969). *Arsenic*. En Handbook of geochemistry (pp 33-133). Alemania: K.H. Wedepohl (eds).
- Bhattacharya, P., Jacks, G., Ahmed, K.M., Routh, J. & Khan, A.A. (2002). Arsenic in groundwater of the Bengal Delta Plain Aquifers in Bangladesh. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 69, pp 538-545.
- Bojorquez, J. (2009). *Evaluación de la contaminación por arsénico del agua para consumo humano y su riesgo potencial en la comunidad de Carancas, Puno*. Tesis Ingeniero Universidad Nacional Agraria la Molina Facultad de Ciencias Departamento de Ingeniería Ambiental, Física y Meteorología. P. 81.
- Boyle, D., Turner R., & Hall, G. (1998). Anomalous arsenic concentrations in ground waters of an island community, Bowen Island. *Environ. Geochem. Health British Columbia*, pp.199-212.
- British Geological Survey (BGS), Department of Public Health Engineering (DPHE) (2001). 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*.
- Bundschuh, J., Perez, C. & Litter, M. (2008). *Distribución del Arsénico en las Regiones Ibéricas e Iberoamericana*. Argentina: CYTED.
- Castro de Esparza, M. L. (2004). Presencia de arsénico en el agua de bebida en America Latina y su efecto en la salud Publica. Lima, Perú. CEPIS/OPS. *Organizacion Panamericana de la Salud (OPS), Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente CEPIS/OPS*. Recuperado de <http://www.bvsde>, (Accesado Abril, 2014).
- Castro de Esparza, M.L. (2005). Estudio para el mejoramiento de la calidad del agua de pozos en Zonas Rurales de Puno. OPS/CEPIS/05/134(LAB). *Organización Panamericana de la Salud (OPS), OSM, Area desarrollo sostenible y salud ambiental CEPIS/JBIG*, 92.
- Castro de Esparza, M. L. (2006). Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud Pública. Lima, Perú. CEPIS/OPS. *Hoja de*

- divulgación técnica HDT N° 95*. Recuperado de <http://www.bvsde>, (Accesado Diciembre 15, 2014).
- Cortina, J.L., Armienta, M.A., Martinez, X. & Ballinas, L. (2008). Movilidad del arsénico y procesos de transporte. *En Distribución del Arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana (pp 84-86)*. Argentina: IBEROARSEN - CYTED.
- Custodio, E. & Llamas. (1983). *hidrologia subterránea Tomo I y II*. Barcelona España: Omega.
- Engineer Without Borders USA. (2012). *Tratamiento de arsénico del Agua subterránea en el Altiplano Huata y Carancas Perú*. Informe de Análisis de alternativas Sección Estudiantil UC Berkeley, Rev 09-2011, EWB USA. Documento 523, pp 1-40.
- Ferguson, J.F., and Gavis, J., (1972). A review of the arsenic cycle in natural waters. *Elsevier Water Research* Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135472900528>, (Accesado Octubre 12, 2016).
- Flores del Pino, L. (2003). *Development of arsenic speciation method for drinking water and its application to human health and risk assessment*. East Lansing-Michigan, (Ph.D. Thesis) Michigan State University, 130 p.
- Galindo, G., Fernández, J., Parada, M. & Gimeno, D. (2005). Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento *II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de Hidrología Subterránea*. V Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina. Recuperado de <http://digital.csic.es/bitstream/>, (Accesado Julio 10, 2013).
- George, Ch., M., Sima, L., Jahuira, M., Mihalic, J., Cabrera, L., Danz, D., Checkleya W., & Gilmana, R. (2014). Arsenic exposure in drinking water: an unrecognized health threat in Peru. *Bull World Health Organ* 92, (pp.565–572) Recuperado de <http://www.scielo.org/scielo.php?arttext/>, (Accesado Marzo 15, 2015).
- Groundwater Foundation National Conference. (2015). *Groundwater Foundation National Conference*. Recuperado de [http:// www.groundwater.org](http://www.groundwater.org), (Accesado Febrero12, 2018).

- Hiscok, K. (2005). *Hydrogeology, Principles and Practice*. London: Ed Blackwell Publishing.
- Instituto Geológico Minero Metalúrgico. Cuadrángulo, de Pichacani, esc: 1/100 000.
- Instituto Geológico Minero Metalúrgico. (2011). Formato de cadena de custodia
- Lenntech, R. (2007). Arsénico, propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente., de water treatmet. Recuperado de <http://www.lenntech.com/español.htm>, (Accesado Marzo 17, 2014).
- Lillo, J. (2002). Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos GEMM. Recuperado de [http://www.aulados.net/Temas.../Peligros\\_geoquimicos\\_As\\_2.pdf](http://www.aulados.net/Temas.../Peligros_geoquimicos_As_2.pdf). (Accesado Julio13, 2013).
- Litter, M., Perez, A. Morgada, M.I., Ramos, O., Quintanilla, J., & Fernández-Cirelli, A. (2008). Formas presentes de Arsénico en aguas y suelos. *En Distribución del Arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana*. IBEROARSEN – CYTED ((pp 5-23). Argentina. Edit. CYTED.
- Llamas & Custodio (2003) y Custodio (2010b). *La investigación hidrogeológica española en el contexto mundial del agua subterránea*. Recuperado de <http://www.rac.es/ficheros/doc/00997.pdf>,(Accesado Febrero 12, 2018).
- Lloyd, J. (1998). *BHP Exploration Geochemistry manual for north and central America*. pp125
- Mayorga, M.P. (2014). *Arsénico en aguas subterráneas su transferencia al suelo y a la planta*. Tesis Doctoral. Universidad Valladolid, Escuela Universitaria de Ingenierías Agrarias.
- Ministerio de Agricultura, Autoridad Nacional del Agua (2011) *Reglamento de Calidad del Agua para Consumo Humano*. DS N° 031-2010-SA, pp 44.
- Nguyen, K. P., (2008). *Geochemical study of arsenic behavior in aquifer of the Mekong delta, Vietnam*. Department of Earth Resource of Engineering Graduate School of Engineering Kyushu University, Fukuoka. Recuperado de <http://ere.mine.kyushu-u.ac.jp/sotsuron/pdfs/2008/kim.pdf>, (Accesado Julio 2016).

- Nguyen, K. P., & Itoi, R. (2009). Source and release mechanism of arsenic in aquifers of the Mekong Delta, Vietnam. *Journal of Contaminant Hydrology* 103 pp 58-69. Recuperado de <http://www.Elsevier.com/locate/jconhyd>, (Accesado, Abril 2017).
- Nordstrom, K. & Archer D. (2003). Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. En *Arsenic in groundwater: Geochemistry and Occurrence* (1-25). NY-London-Moscu: Kluwer Academic Publishers.
- O'Neill, P. (1995). Arsenic. En *Heavy Metals in Soils* (pp 105-119). Great Britain: Blackie Academic & Professional, Chapman and Hall.
- Organización Panamericana de la Salud (OPS)/Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS)/05/134 LAB. (2004). Anexo 10 *Estudio Sobre arsénico en el agua de bebida en América Latina y Aspectos de Salud*. pp 75- 91.
- Panagiotaras, D., Panagopoulos, G. Papoulis, D. & Avramidis, P. (2002). Arsenic Geochemistry in Groundwater System, En *Geochemistry – Earth System Processes*. Ed. Intech Europe, University Campus STe Croatia, (pp 27-38). Recuperado de [http://www.intechopen.com/download/pdf/36460/https://www.intechopen.com/.../geochemistry\\_system.../arsenic-g](http://www.intechopen.com/download/pdf/36460/https://www.intechopen.com/.../geochemistry_system.../arsenic-g), (Accesado Octubre 14, 2014).
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., (1999). User's guide to *PHREEQC* (Version 3)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. In *Water Resources Investigations Report U.S. Geological Survey*, pp 99-4259. Recuperado de [https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/). Last modified: \$Date: 2017-05-10 18:02:47, (Accesado Diciembre 12, 2017)
- Plant, A., Kinniburgh, D. Smedley P., Fordyce, F. & Klinck B. (2003). Arsenic and selenium. In *Environmental Geochemistry*, Vol 9, (pp.17- 66). Eds. H.D. Holland and K. Turekian), Elsevier – Pergamon, Oxford.
- Plumlee, G. & Logsdon, M. (1999). The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part 6<sup>a</sup> Processes, techniques, and Health issues En *Reviews in Economic Geology*, vol 6<sup>a</sup>. Society of Economic Geologist. pp 371.

- Ríos, Christian, (2008). *The geology of Santa Ana. A newly discovered epithermal silver deposit, Puno Province, Perú*, Tesis Department of geosciences, University of Arizona.
- Rivera, H. (2007). *Introducción a la geoquímica General y Aplicada*. (2da Edición, pp 160), B&R PubliGraf, Lima Perú.
- Smedley P.L. & Kinniburgh D.G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17 (2002), (pp 517 - 568). Recuperado de [http://www.research\\_gate.net/publication](http://www.research_gate.net/publication), (Accesado Septiembre 14, 2014).
- Sracek, O., Bhattacharya, P., Gunnar,J., Gustafsson, J. & Von B., (2004). Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, Vol.19(2), pp 169-180.
- Stollenwerk, K.G. (2003) Geochemical processes controlling transport of arsenic in ground water: review of adsorption. En: A.H. Welch y K.G. Stollenwerk (eds): *Arsenic in groundwater: Geochemistry and occurrence* (pp 67-100) Kluwer, Boston, MA,EE.UU.
- United State Environmental Protection Agency. (2001). Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-b-01-002. U.S. *Environmental Protection Agency, Office of Wate*. Washington, DC., (pp. 2.11-4.16). Recuperado de [http://www//water.epa.gov/polwaste/sediments/ cs/upload/collection\\_manual](http://www//water.epa.gov/polwaste/sediments/ cs/upload/collection_manual). (Accesado Mayo 2015).
- Webster, J.G., Nordstrom, D.K. (2003). Geothermal arsenic. En: A.H. Welch y K.G. Stollenwerk (eds): *Arsenic in ground water: Geochemistry and occurrence*. Kluwer, Boston, MA, EE. UU., págs.101-125.
- Welch, A. & Stollenwerk, K. (2003). *Arsenic in groundwater geochemistry and occurrence*. NY. Kluwer Academic Publishees, pp 448.
- World Health Organization, (2001). Environmental Health Criteria 224: *Arsenic compounds* 2nd edition, Geneva.



**ANEXOS**

Anexo 1

Formato de cadena de custodia

<b>FORMATO</b>		Código: DL-F-244	
		Versión: 02	
		Fecha de aprobat: 21/10/2015	
		Página: 1 de 1	
<b>CADENA DE CUSTODIA - ANÁLISIS DE AGUA</b>			
REFERENCIA			
PROYECTO			
RESPONSABLE			
CANTIDAD Y TIPO DE MUESTRAS	FECHA:		
PROCEDENCIA			
<b>RESPONSABLE DEL LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA</b>		<b>LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA</b>	
Recibido por:	Firma:	Fecha:	Fecha:
<b>ANÁLISIS SOLICITADOS</b>			
CANTIDAD DE FRASCOS		PH / C.E. (Medido en el Laboratorio de Química Analítica)	
Muestreado por:		MERCURIO (Hidruros-Hg/Vapor Frio) / (AFS)	
Condición de Recepción de Muestras		*Aniones: CO <sub>3</sub> , HCO <sub>3</sub> (Método Trimétrico)	
		*Aniones: NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> (Mét. Cromatografía Iónica)	
Muestras dentro del periodo de análisis: Resultados • Enviar vía e-mail Conservación de las muestras:		*Aniones: Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Mét. Cromatografía Iónica)	
		**Metales Disueltos: Catiónes + Elementos / ICP-MS	
CÓDIGO		*** Metales Totales: Método ICP-OES / ICP-MS	
		Trazas: Método ICP-OES / ICP-MS	
Nº	Coordenadas UTM	Preserv.	Preserv.
1	Norte	SI NO	SI NO
2	Este	SI NO	SI NO
3		SI NO	SI NO
4		SI NO	SI NO
5		SI NO	SI NO
6		SI NO	SI NO
7		SI NO	SI NO
Ogden de la Fuente		Estado de frascos (Reservado para LAB QUÍMICA)	
Mertz		B	M

\*Refrigeración a 4°C

\*\*Filtrar con membrana 0.45 um y preservar con HNO<sub>3</sub>, pH <2, (8-10 gotas de HNO<sub>3</sub> o 1.5-2.0 mL/L) APHA. Standard Methods of Water of Wastewater.

\*\*\* Preservación HNO<sub>3</sub>, 3mL/L, pH <2, (sin filtrar) APHA. Standard Methods of Water of Wastewater.

Director de Línea

Responsable del Proyecto

V'B\* Dir. Laboratorios

Fuente: Ingemmet, 2018.



28	51900	2.94	1.15	4	4020	0.24	13.9	34	3.58	0.28	0.23	2060	0.01	1410	207	0.1	80	1100	
Rs	Básicas			0,06-11,3															
Rs	Interm			0,09-13,4															
N°	Datos		28	26	28	28	25	28	28	28	28	28	7	28	28	28	28	28	
	Vmax	1.83	92	4020	0.49	13.9	106	4.2	0.3	0.68	5280	0.02	1810	7630	0.3	117	1800		
	Vmin	0.44	2	120	0.02	0.5	7	0.64	0.16	0.01	33	0.01	340	23	0.01	42	21		
	Prom	0.986	12.760	1899.615	0.177	3.670	36.192	2.155	0.245	0.184	641.731	0.013	988.077	1043.346	0.087	68.692	448.769		
	SD	0.412	19.396	1279.217	0.137	3.712	24.744	1.070	0.041	0.184	1202.339	0.005	433.599	1615.757	0.068	20.354	453.938		
L. Base	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	L3339	
Met-Analy	ME-ICP41	Recvd	Wt.	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Min	Na	P	Pb	S	Sr	Zn
Masa		kg	%	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	%	%	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm
1	LD	0.02	0.01	2	10	10	0.01	0.5	1	0.01	0.01	0.01	5	0.01	10	2	0.01	1	2
2	701	2.99	0.96	31	2150	2150	0.1	4.4	40	2.81	0.33	0.05	89	0.01	1360	706	0.11	69	140
3	707	3.56	0.86	14	310	310	0.1	1.8	37	2.57	0.3	0.04	62	0.01	860	397	0.15	49	127
4	708	3.63	0.93	7	560	560	0.09	2.6	66	3.53	0.28	0.05	832	0.01	1370	1170	0.03	50	455
5	709	3.4	1.04	2	2340	2340	0.09	1.6	63	1.31	0.26	0.05	88	0.01	780	917	0.04	56	161
6	710	3.67	1.36	17	1460	1460	0.31	4.5	35	3.19	0.26	0.32	638	0.02	1590	304	0.02	44	914
7	713	3.27	1.45	11	530	530	0.25	10.5	43	2.9	0.31	0.39	1925	0.01	1620	735	<0.01	42	1210
	714	2.91	1.15	17	1810	1810	0.07	3.8	139	2.16	0.27	0.12	351	0.01	1250	3900	0.14	94	1350
N°	Datos		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	6	7	7
	Vmax	1.45	31	2340	0.31	10.5	139	3.53	0.33	0.39	1925	0.02	1620	3900	0.15	94	1350		
	Vmin	0.86	2	310	0.07	1.6	35	1.31	0.26	0.04	62	0.01	780	304	0.02	42	127		
	Prom	1.107	14.143	1308.571	0.144	4.171	60.429	2.639	0.287	0.146	569.286	0.011	1261.429	1161.286	0.082	57.714	622.429		
	SD	0.224	9.209	837.644	0.095	3.029	36.805	0.730	0.027	0.147	668.206	0.004	329.415	1242.872	0.058	18.337	528.953		

Fuente: Mina Santa Ana.

Anexo 3

*Composición química de aguas subterráneas (Unid. Según parámetros)*

LOCALIDAD	CODIGO	pH	CE (uS/cm)	STD	T° C	ORP(mV)	As(mg/L)	Sulfatos (mg/L)
Huacullane	Call-01	7,82	104.9	70.0	12.6	110.0		2.89
Huacullane	Call-02	7,27	1361.0	900.0	10.1	201.0	0.0020	670.00
Huanocollo	Call-03 IE	7,78	675.0	450.0	13.3	-74.0	0.4200	8.51
Huanocollo	Call-04	7,96	613.0	390.0	13.7	-73.0	0.3460	1.20
Carancas	Call-05 PS	7,53	664.0	420.0	13.1	-82.0	0.0220	28.45
Carancas	Call-06	7,72	392.0	260.0	13.4	-12.0	0.2070	0.46
Huanocollo	Call-07 IE	8,3	580.0	420.0	13.5	-82.0	0.0040	20.00
Huanocollo	Call-08	8,15	420.0	280.0	13.1	-108.0	0.4460	10.00
Carancas	Call-09	8,14	600.0	350.0	13.5	-114.0	0.0930	15.00
Carancas	Call-10 PS	8,5	542.0	180.0	14.0	-60.0	0.0040	
C° Collana	Call-11	8,52	280.0	400.0	13.6	147.0	0.0250	25.00
Yoroco	Ventilla-1	6,4	811,0	586,7	13,9	478.0	0.0117	28.20
Yoroco	Ventilla-2	6,5	739,0	530,0	15,4	717.0	0.0181	182.20
Huacullane	Pz-Cumo	6,6	186,7	138,3	13,8	457.0	0.0014	19.10
Yoroco	Pz-Ventilla	7,7	627.00	550.00	14,4	759.0	0.0044	242.90
Kelluyo	Pz-Chuncarcollo	9,5	532,0	371,8	13,4	794.0	0.0044	131.80
K-Tulacollo	Pz-Julia	6,8	933,0	654,5	15,3	765.0		108.20
K-Tulacollo	Pz-X	6,9	299,0	209,5	14,8	718.0		24.40
Pomata	Capilla	7,0	29,8	17,0	11,0	694.0	0.0153	3.60
Cicuyani-QM	Pz-Pujoni	6,9	92,6	67,0	14,6	691.0	0.0040	8.00
Cicuyani-QM	Pz-Carmela	6,4	359,0	253,5	14,6	684.0	0.0017	32.00
Cicuyani-QM	Pz-PedroMamani	7,2	536,0	372,0	14,7	784,0	0.0051	46.30
Kelluyo	CC-Chuncarcollo	7,8	945,0	594,0		344.0	0.0090	140.60
Cicuyani	Pz-ValTarqui	7,6	908,0	656,0	13,9	280.0	0.0045	344.20
Cicuyani	Pz-PpaCahualla	7,8	1180,0	815,0	4,6	220.0	0.0039	197.60
Cicuyani	Pz-Paula	7,3	1907,0	1520,0	13,8	228.0	0.0039	349.20
Cicuyani	Pz-TarqYupanqui	8,0	1466,0	992,5	12,0	226.0	0.0040	412.20
Kelluyo	Pz-Chuncarcollo	9,5	532,0	371,5	13,4	227.0	0.0044	131.80
Keluyo	Tulacollo-1	8.10	315.0	214,0	11.00	226.0	0.0031	11.50
Keluyo	Tulacollo-2	8,0	315.0	221,5	13.00	227.0	0.0026	11.50
Keluyo	Chuncarcollo-1	7.80	945.0	594,0	13.40	227.0	0.0090	140.60
Keluyo	Chuncarcollo-2	7.90	945.0	572,0	12.50	227.0	0.0091	141.70
Cicuyani	Quiño-Mamani	8.00	867.0	482,0	13.20	323.0	1.4300	54.90
<b>N° muestras</b>	<b>32</b>							

Anexo 4

*Composición química de aguas subterráneas (mg/L)*

LOCALIDAD	CODIGO	Mn	Nitrato	Nitrito	Fet	Sulf	Cloruro	Floruro
Huacullane	Call-01	0.01	0.40	<0.001	0.50	0.01	0.72	0.04
Huacullane	Call-02	0.11	<0.003	<0.001	0.15	0.00	0.80	0.31
Huanocollo	Call-03 IE	0.20	<0.003	<0.001	0.33	0.33	36.48	0.15
Huanocollo	Call-04	0.28	<0.003	<0.001	2.15	0.11	14.30	0.13
Carancas	Call-05 PS	0.32	<0.003	<0.001	0.25	0.09	1.63	0.04
Carancas	Call-06	0.29	<0.003	<0.001	2.82	0.10	6.82	0.05
Huanocollo	Call-07 IE	0.01	<0.003	<0.001	0.03	85.10		
Huanocollo	Call-08	0.17	<0.003	<0.001	0.26	18.00		
Carancas	Call-09	0.12	<0.003	<0.001	0.65	17.30		
Carancas	Call-10 PS				0.35	0.11	1.78	0.44
C° Collana	Call-11	0.00	<0.003	<0.001	0.01	14.80		
Yoroco	Ventilla-1	< 0,002	0,6515	0,0010	0,021		29,9	
Yoroco	Ventilla-2	< 0,002	0,0943	0,0010	0,041		23,1	
Huacullane	Pz-Cumo	< 0,002	0,0847	0,0023	0,568		4,9	
Yoroco	Pz-Ventilla	< 0,002	0,1223	<0,0004	<0,004		22,1	
Kelluyo	Pz-Chuncarcollo	< 0,002	6,15	0,0026	0,059		30,9	
K-Tulacollo	Pz-Julia	< 0,002	1,64	0,0012	0,029		59,9	
K-Tulacollo	Pz-X	< 0,002	2,83	0,0014	0,095		7,9	
Pomata	Capilla	<0,002	0,2730	0,0006	0,035		<2,6	
Cicuyani-QM	Pz-Pujoni	< 0,002	0,4937	0,0025	0,060		3,9	
Cicuyani-QM	Pz-Carmela	< 0,002	4,84	0,0194	0,046		12,8	
Cicuyani-QM	Pz-PedroMamani	<0,002	13,52	0,0068	0,021		65,7	
Kelluyo	CC-Chuncarcollo	0,05576	3,31		0,57786		103,9	
Cicuyani	Pz-ValTarqui	<0,002	2,77	0,0029	<0,004		15,2	
Cicuyani	Pz-PpaCahualla	0,117	3,41	0,0329	<0,004		150,5	
Cicuyani	Pz-Paula	<0,002	8,17	0,0022	<0,004		323,8	
Cicuyani	Pz-TarqYupanqui	0,351	<0,0035	<0,0004	<0,004		152,1	
Kelluyo	Pz-Chuncarcollo	<0,002	6,15	0,0026	0,059		30,9	
Keluyo	Tulacollo-1	0.00	0.97		0.00		4.90	
Keluyo	Tulacollo-2	0.00	0.98		0.00		4.90	
Keluyo	Chuncarcollo-1	0.06	3.31		0.58		103.90	
Keluyo	Chuncarcollo-2	0.05	3.22		0.56		103.90	
Cicuyani	Quiño-Mamani	2.30	0.05		115.88		10.40	
<b>N° muestras</b>	<b>32</b>							

Anexo 5

*Composición química de aguas subterráneas (mg/L)*

LOCALIDAD	CODIGO	Fosfat	P	Ca	Mg	Na	K	Si	Al	
Huacullane	Call-01	<0.020	0.18	12.56	1.56	3.15	4.37	24.02	0.58	
Huacullane	Call-02	<0.020	0.11	237.50	3.73	49.67	1.68	11.81	0.08	
Huanocollo	Call-03 IE	<0.020	0.29	24.14	8.89	104.10	9.36	28.58	<0.001	
Huanocollo	Call-04	<0.020	0.27	27.81	9.49	82.64	9.96	30.53	1.16	
Carancas	Call-05 PS	<0.020	0.18	52.13	3.96	24.56	4.91	22.92	<0.001	
Carancas	Call-06	<0.020	0.62	55.16	18.65	39.77	9.17	30.47	0.26	
Huanocollo	Call-07 IE	<0.020		106.70	14.60	31.50	3.90	35.70	0.02	
Huanocollo	Call-08	<0.020		88.23	33.60	102.10	10.30	60.60	0.01	
Carancas	Call-09	<0.020		53.80	18.50	41.80	10.70	65.40	0.07	
Carancas	Call-10 PS		0.22	54.35	4.05	35.34	8.45	20.56	0.85	
C° Collana	Call-11	<0.020		55.60	3.10	10.10	3.10	18.80	0.03	
Yoroco	Ventilla-1				15,0	26,65	3,29		---	
Yoroco	Ventilla-2				16,9	23,02	3,39		---	
Huacullane	Pz-Cumo				4,1	8,74	14,65		<0,17	
Yoroco	Pz-Ventilla				20,6	25.50	3.75		<0,17	
	Pz-				<0,002				<0,17	
Kelluyo	Chuncarcollo					3,39	4,47			
K-Tulacollo	Pz-Julia				<0,002	45,11	4,77		<0,17	
K-Tulacollo	Pz-X				<0,002	45,11	4,77		----	
Pomata	Capilla				<0,7	2,40	1,96		----	
Cicuyani-QM	Pz-Pujoni				1,5	3,94	1,67		<0,17	
Cicuyani-QM	Pz-Carmela				8,2	8,71	6,09		<0,17	
Cicuyani-QM	Pz-P.Mamani				10,6	13,62	5,63		----	
	CC-									
Kelluyo	Chuncarcollo			109,27	11,31	81,98	4,07	47,3	0,60077	
Cicuyani	Pz-ValTarqui			----	17,0	20,58	4,23	----	<0,17	
	Pz-				----	17,0	66,93	4,64	----	<0,17
Cicuyani	PpaCahualla				----	17,0	66,93	4,64	----	<0,17
Cicuyani	Pz-Paula				----	49,7	44,56	8,47	----	<0,17
	Pz-									
Cicuyani	TarqYupanqui			129,9	13,3	111,88	6,00	----	<0,17	
	Pz-									
Kelluyo	Chuncarcollo			----	3,4	3,39	4,47	----	<0,17	
Keluyo	TulacolloM-1			35.22	12.48	9.75	4.47	38.20	0.02	
Keluyo	TulacolloM-2			35.31	13.09	9.76	4.38	33.30	0.02	
Keluyo	Chuncarcollo-1			109.27	11.31	81.98	4.05	47.30	0.60	
Keluyo	Chuncarcollo-2			104.20	10.00	83.13	3.50	54.90	0.55	
Cicuyani	Quiño-Mamani			150.13	41.10	39.78	15.25	44.00	39.53	
<b>N° muestras</b>	<b>32</b>									