



EVALUACIÓN FÍSICO - QUÍMICA DE METALES TÓXICOS EN EL RIO GRANDE, ANANEA - CRUCERO PUNO

PHYSICAL - CHEMICAL EVALUATION OF TOXIC METALS IN THE RIO GRANDE, ANANEA - CRUCERO PUNO

Grover Linder Flores Ponce^{1*}

¹Universidad Privada San Carlos, Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, Jr. Conde de Lemos N° 128, Puno, Perú,
groverflores@hotmail.com

RESUMEN

Las principales afecciones al medio ambiente a nivel global, se relacionan con el agotamiento y contaminación del recurso natural agua. En nuestra región la cuenca Azángaro, principal afluente del Lago Titicaca, sufre contaminación por metales pesados y metaloides producto de la actividad de explotación minera y pasivos mineros existentes en la zona, el río Grande es utilizado para el riego de áreas agrícolas y ganadera en las partes bajas antes de evacuar sus aguas al Lago Titicaca. El trabajo de investigación pretende mostrar los niveles de contaminación del río Grande por medio del análisis químico de los metales pesados y metaloides. Para realizar el trabajo de investigación, se ha seleccionado 05 puntos de muestreo, tomando como criterio la contaminación por actividad antropogénica y litológica en el río Grande que recorre las provincias de Ananea y Crucero. La toma de muestras se realizó durante dos épocas del año 2016, la primera, en mayo y la segunda en octubre. Los resultados del análisis de aguas indican; que los valores de los metales tóxicos en evaluación Al (149.869-33.569mg/L); Pb (0.186-0.059mg/L); As (0.712-0.132mg/L); Fe (16.000-65.605mg/L) en los puntos 1 y 2, Ni (0.214mg/L) en el punto 2 y Fe (5.469-9.760mg/L) en el punto 4 y 5, de la Primera evaluación (época de lluvias), se encuentran por encima de los estándares de calidad ambiental de aguas. La contaminación por el movimiento de grandes cantidades de mineral que se realiza para recuperar el oro por: dragado y lavado, genera materia en suspensión (silicio como coloide), algunos mineros están utilizando coagulantes, por eso aparece altas concentraciones de Aluminio, convirtiéndose ambos (Al y Si) en elementos tóxicos haciendo al río Grande no apto para riego y consumo humano antes de ser tratada adecuadamente; El pH (5.40-5.80) es ligeramente ácido por lo cual solubiliza y moviliza cierto número de metales tóxicos como el Pb, As, Al y Ni y son arrastrados río abajo y aumenta la conductividad.

Palabras Claves: Actividad antropogénica, agua, contaminación, minería, Ramis, Río Grande

ABSTRACT

The main affections to the environment at global level, are related to the depletion and contamination of the natural water resource. In our region, the Azángaro basin, the main tributary of Lake Titicaca, suffers from heavy metal and metalloid contamination as a result of the mining activity and mining liabilities existing in the area, the Río Grande is used for the irrigation of agricultural and livestock areas in the lower parts before evacuating its waters to Lake Titicaca. The research work aims to show the contamination levels of the Río Grande through the chemical analysis of heavy metals and metalloids. To carry out the research work, 05 sampling points have been selected, taking as a criterion the contamination by anthropogenic and lithological activity in the Río Grande that runs through the provinces of Ananea and Crucero. Sampling took place during two seasons of 2016, the first in May and the second in October. The results of the water analysis indicate; that the values of the toxic metals in evaluation Al (149.869-33.569mg / L); Pb (0.186-0.059mg / L); As (0.712-0.132mg / L); Fe (16,000-65,605mg / L) in points 1 and 2, Ni (0.214mg / L) in point 2 and Fe (5,469-9,760mg / L) in points 4 and 5, of the First evaluation (epoch of rainfall), are above the water quality standards. The pollution caused by the movement of large amounts of mineral that is made to recover the gold by: dredging and washing, generates suspended matter (silicon as a colloid), some miners are using coagulants, which is why high concentrations of aluminum appear, both becoming (Al and Si) in toxic elements making the Río Grande not suitable for irrigation and human consumption before being treated properly; The pH (5.40-5.80) is slightly acidic so it solubilizes and mobilizes a number of toxic metals such as Pb, As, Al and Ni and are carried downstream and increases the conductivity.

Palabras Claves: anthropogenic activity, water, pollution, mining, Río Grande

*Autor para Correspondencia: groverflores@hotmail.com





INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la contaminación de los ríos es muy intensa lo cual se convierte en un problema social y ambiental, razón que preocupa a propios y extraños. Por lo que se optó por desarrollar la presente investigación con la finalidad de obtener probables soluciones que permitan a los ciudadanos vivir en condiciones adecuadas. El marco coyuntural de la presente investigación fue en la cuenta Azángaro en el Rio denominado Grande; por lo que empezaremos en los primeros capítulos explicando los principales conceptos relacionados.

El suelo es un componente esencial del medio ambiente, base de los ecosistemas terrestres, principio de muchas cadenas tróficas y soporte del medio urbano e industrial. Los suelos interaccionan químicamente con la litosfera, la hidrosfera y la atmósfera y, sobretodo, recibe el impacto de los seres vivos que, directa o indirectamente, pueden romper su equilibrio químico (Doménech, 1995). Mientras que, los compuestos orgánicos son más o menos biodegradables, excepto en algunos casos recalcitrantes (V. Dioxina), descomponiéndose y eliminándose hacia los freáticos o a la atmósfera en un tiempo no excesivamente largo (Bech *et al.*, 2002). Dentro de las funciones del suelo este actúa como tampón, controlando el transporte de elementos químicos y sustancias hacia la atmósfera, hidrosfera y biosfera (Kabata, Pendias y Pendias, 2000). Sin embargo, la función más importante del suelo es su productividad, base de supervivencia de los seres humanos. Por tanto, el mantenimiento de sus funciones ecológicas y agrícolas es una responsabilidad de toda la humanidad.

Se definen como metales pesados a aquellos elementos químicos que tienen una densidad mayor que 5 g/cm³ o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos). Pero este término se suele utilizar en el lenguaje corriente con una connotación negativa, que hace referencia al riesgo de toxicidad que genera su presencia cuando supera determinados niveles en el suelo (Reid, 2001 y Gratão *et al.*, 2005). Los metales pesados contenidos en el material original, al meteorizarse, se concentran en los suelos. Estas concentraciones naturales de metales pueden llegar a ser tóxicas para el crecimiento de las plantas. Con respecto a su concentración habitual en la biósfera, los elementos ya sean metálicos o no metálicos se separan a su vez en dos grupos, macro y microelementos, según si su contenido en la materia seca viva sea mayor o menor que 0,01%. Algunos de los microelementos son indispensables para el desarrollo de los procesos biológicos, los *oligoelementos*; estos se encuentran en concentraciones que oscilan entre 0,1 y 0,001 mg/kg y pasado cierto umbral se vuelven tóxicos (Ginocchio y Baker, 2004, García y Dorranson, 2005). Existen metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos ocasiona disfunciones en el funcionamiento de sus organismos, tales como *Cd*, *Hg* y *Pb* (López y Grau, 2005). En condiciones normales los procesos geoquímicos que originan las rocas determinan su contenido en metales pesados (Roca, 2004). Rocas básicas y ultramáficas, solidificadas en primer lugar a partir del magma, incorporan metales pesados como el Co, Ni, Zn y Cr por reemplazamientos isomórficos de Fe y Mg. Las arcillas incorporan elementos como el Fe, Zn, Cr y Mn al sustituir el Al de los octaedros, y adsorben gran cantidad de Cu, Co, Mn, Ni y Zn gracias a su gran superficie específica (Reeves, 2006).

Las actividades humanas han ejercido un efecto considerable en la concentración y movilidad de los metales en suelos, así como un destacable efecto medioambiental y, en algunas ocasiones, graves efectos a la salud de los seres vivos. El uso de los metales pesados ha ido aumentando paralelamente al desarrollo industrial y tecnológico (Förstner y Wittmann, 1981). Dando lugar a las siguientes fuentes:

Origen minero: En nuestra zona de estudio existe minería de tipo metálico (Mina San Rafael, mina la Rinconada, Ananea, Mina Cecilia y otras), que se sitúan en la parte alta de la cuenca Azángaro, en





algunos casos vierten directamente sus aguas al río Crucero, río Antauta (mina San Rafael); en otros casos son pasivos mineros (minas abandonadas), y finalmente por erosión fluvial litogénica.

Pasivos ambientales: Son lugares donde se realizó labor de extracción y concentración de minerales, produciendo impactos ambientales (agua, suelo, flora y fauna), así como la inestabilidad física y la contaminación producida por los pasivos mineros (López, 1981). Los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático: La vía atmosférica, vía terrestre, vía directa.

Investigaciones previas realizaron plantaciones de *Myriophyllum verticillatum* y *Potamogeton pectinatus* en sedimento contaminado y no contaminado para analizar si el cadmio, plomo y zinc eran absorbidos por los retoños o raíces. Después de seis semanas de exposición, las plantas acumularon metales pesados principalmente en las hojas expuestas al agua; se tuvo concentraciones crecientes de plomo río abajo, así como de cadmio y zinc. Sin embargo, las concentraciones de zinc en *M. verticillatum* aumentaron un grado más de lo que hizo *P. pectinatus* (Lewander, 1996).

Se estudiaron ocho especies de plantas autóctonas, en cuatro zonas de una mina abandonada, en función de la distancia al foco efluente de las escombreras del sistema Iberico, Bubierca– Zaragoza, España habiéndose demostrado que *Scirpus holoschoenus*, *Cirsium*, *Mentha* y *Thymus vulgaris* son sensibles a diferentes metales acumulándolos independientemente de la distancia, frente a otras como *Retama sphaerocarpa* y *Rubis ulmifolius*, que son insensibles a la dispersión no reteniendo metales pesados ni en la zona de salida de mina. Los valores acumulados en las plantas fueron: cobre desde 13 a 126 ppm, plomo de 10 a 54 ppm; zinc de 10 a 553 ppm; bario de 4 a 288 ppm; y no evidenciaron una alta toxicidad. (Gutierrez A, 1997). Los síntomas de la toxicidad de *Pb* han sido bien documentados tanto en animales como en humanos. Muchos animales han muerto producto de un envenenamiento con *Pb* ya sea por la inhalación del polvo tóxico en la hierba o bien por el consumo de plantas con un alto contenido de metales pesados. En niños se pueden presentar síntomas de toxicidad con niveles bajos de *Pb*, que causan daños cerebrales selectivos (Williamson *et al.*, 1982).

En el río Illpa, diferentes metales pesados fueron analizados y comparados en *Schoenoplectus tatora* "totora" indicando que: en cobre se obtuvieron valores entre 0,3 y 1,05 mg/kg; el zinc entre 2 y 8,5 mg/kg; en cambio, los valores fueron menores o iguales a 0,005 mg/kg; en cromo se obtuvieron valores de 0,4 y menores a 0,2 mg/kg; en arsénico, valores menores a 0,2 mg/kg y en mercurio, entre 0,2 y 0,3 mg/kg. En el caso del plomo debido a su alta potencialidad de contaminación sólo se consideraron los valores registrados en febrero del 2006 que están entre 0,2 y 0,4 mg/kg. Los diferentes elementos analizados y comparados entre agosto y febrero del del río Ramis indican que: en cobre se obtuvieron valores entre 0,45 y 1,85 mg/kg; en zinc entre 2,5 y 10 mg/kg; cadmio, desde 0,01 a valores menores o iguales a 0,005 mg/kg; para el cromo se obtuvieron valores de 0,25 y menores a 0,2 mg/kg, en arsénico, 0,22 y menores a 0,2 mg/kg; en mercurio los valores son menores a 0,2 y 0,3 mg/kg y finalmente en plomo, los valores registrados estuvieron entre 0,10 y menores e iguales a 0,05 mg/kg (Aquino, 2005).

En Cerrito Blanco, México, en el análisis de muestras de agua (filtrada y no filtrada) procedentes de varios sitios de sistema de pozos y canales, se encontraron concentraciones de arsénico en agua entre 4 800 y 7 000 µg/l. Este contenido de arsénico excede por más de 100 veces al límite máximo permisible (50 µg/lAs) por la Norma Oficial Mexicana de Calidad de Agua para consumo humano siendo también 500 veces superior al contenido de arsénico en agua natural no contaminada en el área (10 µg/lAs), encontrada en el otro sistema de pozos y canales, que llega a la Carbonera. La concentración de As disuelto en el agua natural de Cerrito Blanco es superior al valor máximo reportado hasta ahora en el mundo para aguas naturales contaminadas por arsénico (5000 µg/lAs) y tan elevada como los valores máximos reportados para aguas ligeramente alcalinas contaminadas por actividad minera (5000-7500





µg/l As), (Monroy, *et. al.*, 2002).

Constitución Política del Perú: La Constitución Política del Perú de 1993, establece en su artículo 2º, inciso 22, establece que “Toda persona tiene derecho a la paz, la tranquilidad, al disfrute del tiempo libre y al descanso, así como a gozar de un ambiente equilibrado y adecuado para el desarrollo de su vida”.

Ley Marco del Sistema Nacional de Gestión Ambiental - Ley N° 28245 y su respectivo reglamento indica que el objetivo de la Política Nacional Ambiental es el mejoramiento continuo de la calidad de vida de las personas.

Ley de recursos hídricos Ley N° 29338, Ley General del Ambiente - Ley N° 28611 y sus respectivas modificatorias mediante D.L. N° 1055. en su Artículo 27º “De los Planes de Cierre de Actividades”; menciona que los titulares de todas las actividades económicas deben garantizar que al cierre de actividades no subsistan impactos ambientales negativos de carácter significativo.

Legislación Sectorial Aplicable: Ley General de Minería (N° 014-92-EM), con sus modificatorias mediante Ley 27341. El texto Único Ordenado de la Ley General de Minería, aprobado por Decreto Supremo N° 014-92-EM (4 de junio de 1992) constituye la norma principal que rige las actividades mineras, incluyendo la prospección, exploración, explotación, procesamiento de minerales, metalurgia extractiva, transporte de minerales por medios continuos y comercialización de minerales, disponiéndose esta como el marco de definición de las actividades del cierre.

La calidad del agua es un conjunto de características físicas, químicas y biológicas del agua en su estado natural o después de ser alterados por acción del hombre.

Conocer la calidad del agua, sólo se logra efectuando estudios sistemáticos que permitan identificar actividades que el hombre realiza. En tal sentido, se puede considerar los usos: 1. Uso primario, Uso poblacional y Uso productivo.

Los principales usos referidos a: Población, Ganadería, Agricultura, Minería, Industria, Energía, Recreación deben ser autorizados. La formación de los ecosistemas lénticos o lóticos, dan lugar a la existencia de vida acuática (flora y fauna).

Descripción de los metales contaminantes

El arsénico está presente en el aire, agua y diversos alimentos, no tiene color, ni sabor, ni olor, por lo tanto, no se puede detectar si está presente en el agua, comida, o aire. Puede ser orgánico, cuando se halla combinado con carbono o hidrógeno o en las aguas superficiales predomina la reacción de oxidación de arsenito a arseniato. El cobre es un elemento abundante en la corteza terrestre estimándose en el rango de 24-55 µg/g. Se encuentra en el ambiente ya sea en rocas, suelos, agua y en el aire. Se presenta principalmente en forma de sulfatos, carbonatos, de sulfuros de Fe y Cu, calcopirita (CuFeS₂), bornita (Cu₅FeS₄), cuprita (óxido de cobre), malaquita y azurita (carbonatos de cobre). El plomo es un elemento frecuente en la litosfera, su contenido en la corteza terrestre es aproximadamente 15mg/g, puede encontrarse en forma de galena (PbS), cerucita (PbCO₃) y anglesita (PbSO₄). En la superficie del metal se forma una pequeña capa de óxido de plomo (PbO), en presencia de oxígeno y agua, el plomo metálico se convierte en hidróxido de plomo Pb(OH)₂ (Finkelman 2005).

El zinc es una contaminación ambiental muy común y por lo general supera a todos los otros metales considerados en abundancia y se encuentra comúnmente asociado con plomo y cadmio (Denton, et al. 1997, Finkelman 2005). Las principales fuentes de zinc para el medio acuático incluyen la descarga de aguas residuales domésticas; centrales térmicas de carbón; procesos de fabricación de metales; y precipitaciones atmosféricas (Denton *et al.*, 2001).





El níquel es moderadamente tóxico para la mayoría de las especies de plantas acuáticas, aunque es uno de los agentes inorgánicos menos tóxicos para invertebrados y peces. La principal fuente de descarga a las aguas naturales son las aguas residuales municipales, seguidas por la fundición y el refinado de metales no ferrosos (Denton, *et al.*, 2001). El hierro es un metal abundante en la corteza terrestre, se encuentra más comúnmente en la naturaleza en la forma de óxidos, hallándose en grandes cantidades en suelo y rocas (Gray, 1996), es soluble en su estado Fe^{+2} , y se oxida en presencia de aire a la forma insoluble de Fe^{+3} , así cuando las aguas subterráneas son anaeróbicas, o tienen baja concentración de oxígeno disuelto, el hierro estará en su forma soluble (Gray, 1996). El aluminio es uno de los elementos metálicos más abundantes en la corteza terrestre. Es liberado al medio por procesos naturales, procesos de erosión del suelo y erupciones volcánicas, y por acciones antropogénicas. La mayor parte de la ingesta humana de aluminio proviene de la alimentación, a través de diferentes fuentes: Por el contenido natural del metal en los alimentos, en el agua para cocinar y beber y por el uso de alimentos (ATSDR, 2008).

Los suelos contienen generalmente del 5% al 40% silicio (Kovda, 1973). La mayor parte del Silicio en el suelo está como cuarzo (inerte) o como silicatos cristalinos (muy lentamente solubles). Las sustancias activas de silicio en el suelo están representadas por el soluble ácido monosilícico, los ácidos polisilícicos y los compuestos organosilicados (Matichenkov y Ammosova, 1996). Estas formas son permutables entre sí y con otros minerales y organismos vivos (los microorganismos y las plantas del suelo). Es un mineral esencial para los seres humanos, juega un rol en los procesos biológicos (Sabatier *et al.*, 2002). Desempeña como cofactor y activador de más de 300 reacciones enzimáticas, glicólisis, metabolismo del ATP, transporte de elementos como Na, K, y Ca por las membranas, la síntesis de proteínas y ácidos nucleicos, y la excitabilidad neuromuscular. Es uno de los elementos más abundante del cuerpo, desempeña dos papeles predominantes en él, es necesario para el funcionamiento correcto de numerosos procesos intracelulares y extracelulares, como la contracción muscular, la conducción nerviosa, la liberación de hormonas y la coagulación sanguínea (Merck, 1999); más del 99% está situado en huesos, donde desempeña un rol importante en su estructura y fuerza (Gurr, 1994).

MATERIALES Y MÉTODOS

El río Crucero tiene un área de 4,396 km², se ubica en el nevado Ananea Chico y su parte más baja se ubica en la cota 3,869 msnm donde confluye con el río Nuñoa. El río principal toma diferentes nombres en su recorrido desde sus orígenes así tenemos que en la parte alta se denomina río Grande (Unión de los ríos Ananea y San Miguel), (Ministerio de Agricultura - Convenio de cooperación técnica interinstitucional ALT – INRENA, 2003). La Cuenca Azangaro se ubica en la región Sureste del Perú, sector Norte de la Vertiente del Titicaca se extiende entre los paralelos 14°03'00 - 15°24'00 S y 71°07'00 - 69°34'00 O, ocupa un área aproximada de 8754 Km², entre las altitudes de 3832 hasta 5100 msnm.

En nuestra región la cuenca Azángaro donde se inicia el río Ramis, principal efluente del lago Titicaca, sufre una contaminación por metales pesados y metaloides producto de la actividad de explotación minera y pasivos mineros existentes en la zona, el río Grande (Cabecera del río Ramis) en estudio, es uno de los principales afluentes que presenta contaminación orgánica e inorgánica (Geo Titicaca, 2011). Motivo por el cual el trabajo de investigación pretende mostrar los niveles de contaminación por metales y metaloides tóxicos del río Grande por medio del análisis químico de aguas, además, considerando que este río es el principal aportante de aguas al río Ramis y es utilizado para el riego de grandes áreas agrícolas para autosostenimiento y ganadería de soporte económico en las partes bajas antes de evacuar sus aguas al Lago Titicaca que en la actualidad es considerada Maravilla Natural de la Humanidad.





Con el objeto de determinar las concentraciones de metales tóxicos presentes en aguas y evaluar la contaminación del río Grande y de determinar el pH, temperatura y Conductividad del agua, como medio de contaminación de aguas. Se ha seleccionado 05 puntos de muestreo, tomando como criterio la contaminación por actividad antropogenica en la cabecera del río Grande que recorre las provincias de Ananea y Crucero; la toma de muestras se realizó durante dos épocas del año 2016: La primera, en el mes de mayo; La segunda, en el mes de octubre. Se realizó un muestreo simple para estudiar la evolución estacional de los parámetros elegidos por el investigador entre una campaña y otra.

Coordenadas en UTM WGS84 de los puntos de muestreo:

Punto 1:	446507.00E,	8376370.00N
Punto 2:	440286.00E,	8377489.00N
Punto 3:	425655.00E,	8394843.00N
Standar:	420630.80E,	8399037.34N
Punto 4:	391845.00E,	8411160.00N
Punto 5:	374356.00E,	8416411.00N

Técnicas de muestreo

El proceso de la toma de muestras se aplicó el protocolo correspondiente, evitando toda contaminación accidental, con un transporte adecuado y conservación en condiciones idóneas. Se realizó el muestreo en zonas de máximo caudal de agua, evitando la remoción de sedimentos. La toma de muestras se realizó en recipientes de polietileno de alta densidad, lavados previamente en el laboratorio con ácido nítrico al 1% de acuerdo al protocolo. Se cebó tres veces el recipiente con agua de río del punto de muestreo. La muestra se trasladó al Laboratorio de Calidad de la Universidad la Católica Santa María de Arequipa Perú.

Determinaciones in situ: Para que los resultados tengan una evaluación de la naturaleza real de la muestra. Los parámetros físico-químicos que se han determinado in situ son: temperatura, pH y conductividad. La conductividad del agua da una buena apreciación de la concentración de los iones disueltos en disolución y una conductividad elevada se traduce en una salinidad elevada o en valores anómalos de pH. El pH del agua, que indica el comportamiento ácido o básico de la misma, es una propiedad de carácter químico de vital importancia para el desarrollo de la vida acuática. Tiene influencia sobre determinados procesos químicos y biológicos. La temperatura en grados centígrados es una variable física que influye notablemente en la calidad de un agua, afecta a parámetros o características tales como: Para el análisis químico presentes en aguas se realizó en el Laboratorio acreditado de Calidad Ambiental de la Universidad Católica Santa Maria - Arequipa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetros químicos

Todos los resultados obtenidos que se presentan en los están comparados con los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua; Decreto Supremo No 004-2017 MINAM y evaluar la toxicidad o no de estos elementos. Varios estudios internacionales han mostrado que la inhalación de un tipo específico de polvo de aluminio es la causa de fibrosis pulmonar (Elinder y Sjogren, 1986) encontró acumulación de aluminio en el cerebro de enfermos de Alzheimer (Perl 1985; Martyn *et al.*, 1989), entre las tasas de enfermedad de Alzheimer y otros tipos de demencias en 88 distritos de Inglaterra y Gales, indican que existe una relación entre los niveles promedio de Al en agua para beber y la incidencia de la enfermedad del Alzheimer (Martyn, *et al.*, 1989), consideran que, aun siendo la alimentación fuente de ingesta importante del Al, es en el agua donde presenta una forma más biodisponible para ser absorbida por el intestino. (Forster *et al.*, 1995). Las cantidades de Al en el punto 1 y 2 del primer monitoreo de aguas





están por encima de los estándares establecidos por la MINAM, es decir que es posible que se esté utilizando sulfato de aluminio como floculante en forma irresponsable (Figura 1). Porque los Puntos 1 y 2 están cerca a actividades mineras informales e ilegales (DREM-Puno) que vienen desarrollando con chutes y pozas de sedimentación no adecuadas.

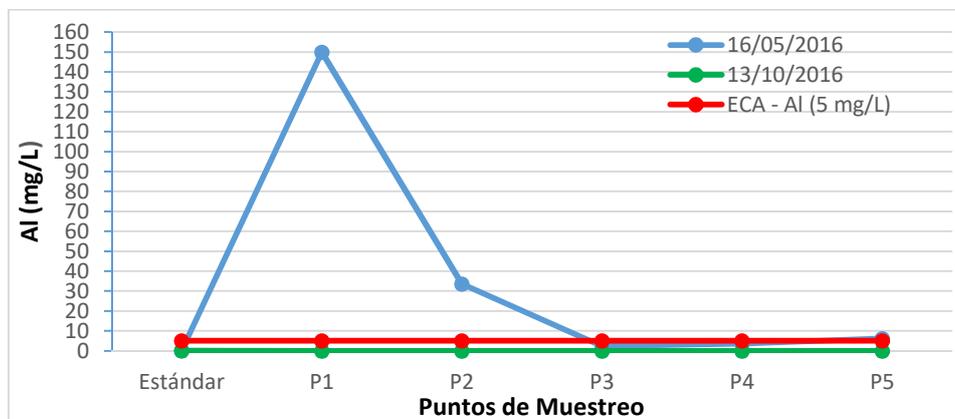


Figura 1. Concentración de Aluminio (Al) en los puntos de monitoreo

Arsénico (As): Los resultados de la concentración de arsénico (mg/L) en las muestras de agua en los diferentes periodos muestréales, analizadas de acuerdo a la metodología expuesta se visualizan en la figura 2, se ve que en los puntos 1 y 2 los niveles de As, están por encima de los estándares de la MINAM. La presencia de As también es por erosión litogenica natural, porque toda la cordillera tiene halos de dispersión definidos de As (Fernandez *et al.*, 2005). Se ha considerado el parámetro para riego de vegetales que es de 0.1 mg/L.

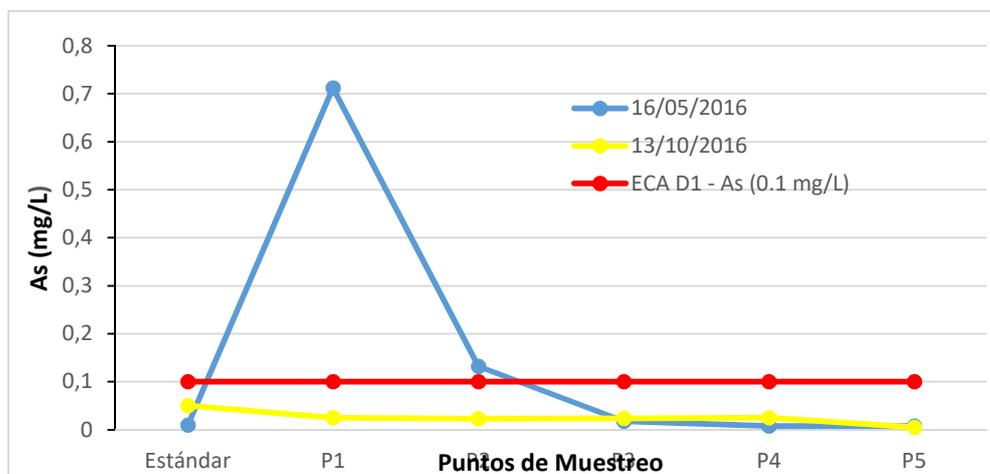


Figura 2. Concentración de Arsénico (As) en los puntos de monitoreo

Plomo (Pb): Los resultados de la concentración de plomo (mg/L) en las muestras de agua en los periodos muestreados, analizadas de acuerdo a la metodología expuesta, se observan en la figura 16, es resaltante los del primer monitoreo de los puntos 1 y 2, que está por encima de los estándares nacionales. El contenido de plomo en casi todas las aguas no contaminadas varía entre 0.001 y 0.02 µg/ml, cantidad que es muy inferior al límite establecido por la Organización Mundial de la Salud (1979). La concentración media de plomo (Pb) en la tierra es de 1,6 g por cada 100 Kg de suelo (Pain, 1995).



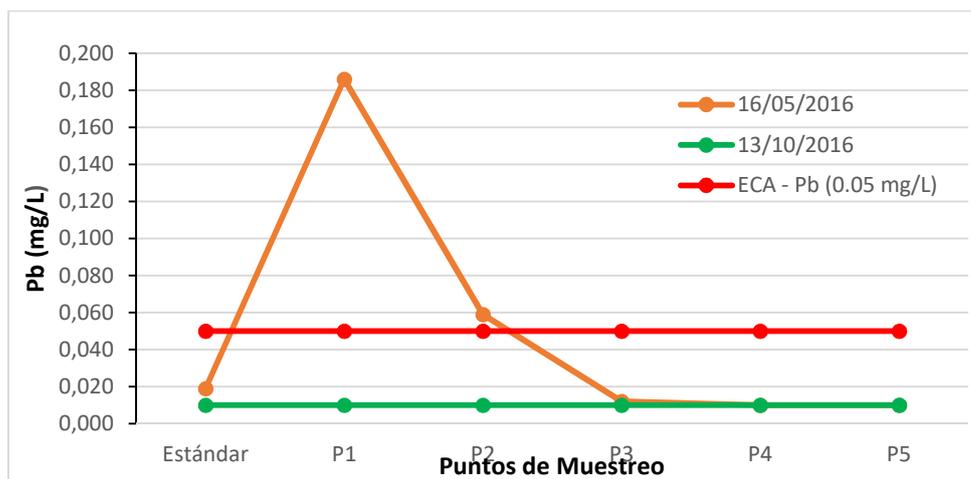


Figura 3. Concentración de Plomo (Pb) en los puntos de monitoreo

Cobre (Cu): Los resultados de la concentración de cobre (mg/L) en las muestras de agua en los diferentes periodos muestreados de la sub cuenca rio Grande, analizadas de acuerdo a la metodología expuesta se observa en la figura 4, los niveles de cobre están por debajo de los estándares. En la corteza terrestre, el cobre se encuentra a una concentración aproximada de 70 ppm y en una gran variedad de formas. Así mismo, forma dos tipos de sales con las dos valencias Cu¹⁺ y Cu²⁺ (Budavari, 1996). Cuando la alcalinidad aumenta, manteniendo el pH constante, la toxicidad del cobre decrece, sin embargo, la magnitud de este efecto varía con la dureza y otras condiciones experimentales e incluso a veces no se observa (Erickson et al., 1996). El cobre tiene una gran afinidad por la materia orgánica siendo superior a la del Zn (Bringolf *et al.*, 2006), por ello el cobre se considera como elemento no toxico a bajas concentraciones. Se ha considerado el parámetro para riego de vegetales que es de 0.2 mg/L.

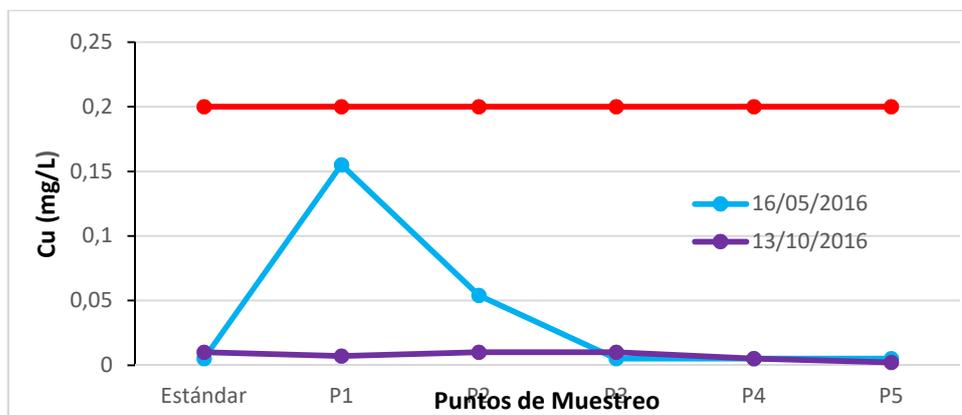


Figura 4. Concentración de Cobre (Cu) en los puntos de monitoreo

Fierro (Fe): Como es sabido, la presencia de Fe y Mn en aguas superficiales y subterráneas provoca inconvenientes en los sistemas de abastecimiento, tales como la aparición de manchas en las ropas, sanitarios y utensilios domésticos, modificación de las características organolépticas del agua de bebida, además de todos los problemas asociados de bioensuciamiento y corrosión microbológica causado por las “bacterias del hierro” De la figura 5 podemos concluir del primer monitoreo que la presencia de fierro en los puntos 1,2 y 5 por encima de los estándares, se debe a la erosión litogénica natural y a la corrosión del fierro de la maquinaria, equipos y otros utilizados en el trabajo minero que se desarrolla en la zona. En el segundo monitoreo todos están dentro de los estándares establecidos.



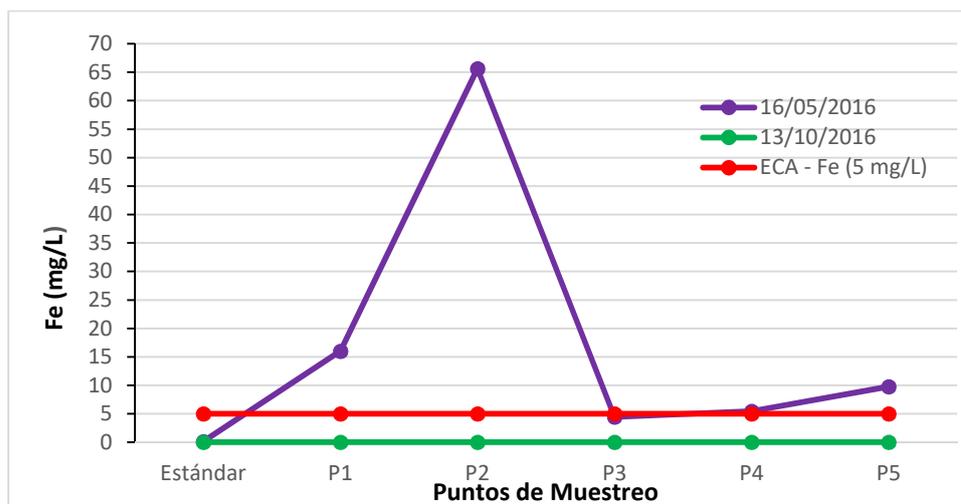


Figura 5. Concentración de Hierro (Fe) en los puntos de monitoreo

Zinc (Zn): La contaminación ambiental por zinc, y sus efectos sobre la población, no son tan conocidos como en el caso de la producida por los elementos como el Pb o el Hg. Sin embargo, cada vez son más numerosos los estudios que ponen de manifiesto su elevada concentración en aguas subterráneas y de superficie, y en las destinadas al consumo humano, siempre acompañando a concentraciones elevadas de otros elementos: cadmio, plomo y mercurio, especialmente en determinadas zonas de la cordillera altiplánica, pudiendo también estar presente en pasivos mineros de la zona en estudio. La figura 6 presenta cantidades de Zn por debajo de los estándares nacionales.

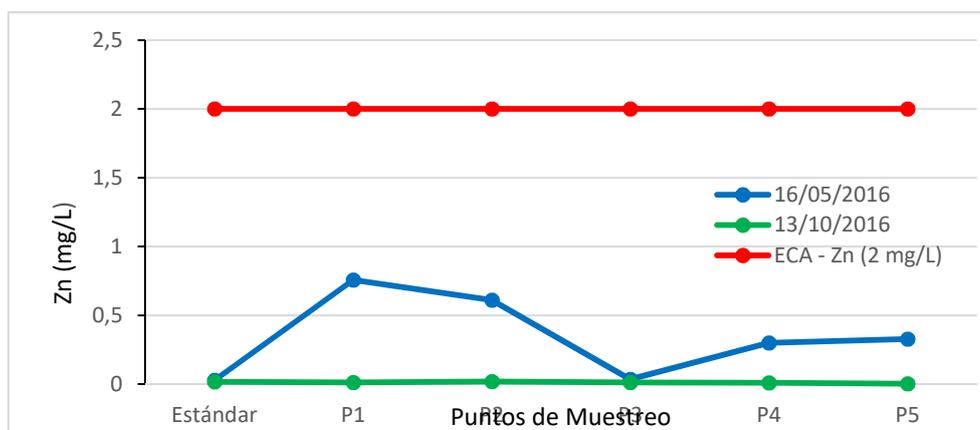


Figura 6. Concentración de Zinc (Zn) en los puntos de monitoreo

Niquel (Ni): La actividad industrial y el tráfico automotor cumplen un rol importante en la formación de partículas y participan directa e indirectamente en la formación de aerosoles secundarios; la concentración de partículas en áreas urbanas es alta comparada con áreas no urbanas (Saskia 1998, Fernández *et al.*, 2000). La figura 7 nos muestra elevadas cantidades de Ni en el primer monitoreo en el punto 2, por lo que su presencia se debe a la emisión de residuos metálicos como el Ni de los vehículos pesados utilizados en la minería del oro en Ananea.



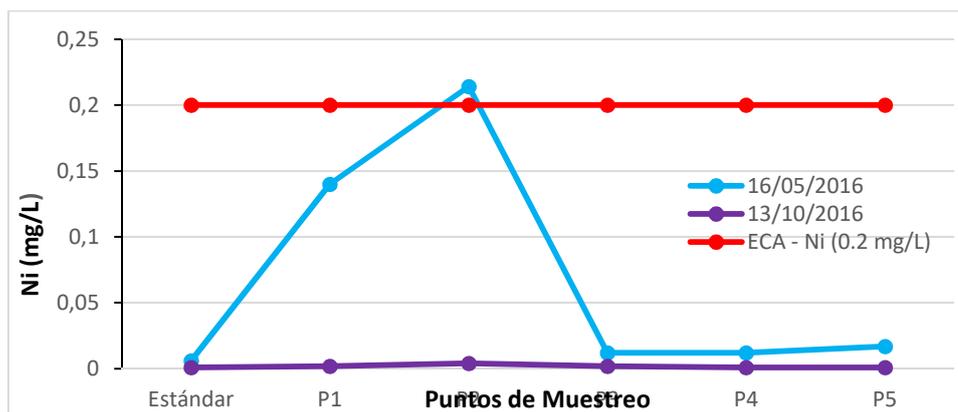


Figura 7. Concentración de Niquel (Ni) en los puntos de monitoreo

Silicio (Si): La fuente primaria del silicio en cuerpos acuáticos proviene de la meteorización o desgaste de feldespatos. Estos últimos constituyen el grupo más importante de minerales petrográficos. Están formados por aluminosilicatos de potasio, sodio, calcio y en raras ocasiones de bario. Su fórmula general es: $W(ZO_2)_4$, donde $W = Na^+, K^+, Ca^{2+}$ ó Ba^{2+} ; $Z = Si^{4+}, Al^{3+}$ (la relación Si : Al varía de 3:1 a 1:1). La concentración del silicio en aguas interiores varía entre 0.1 y 4,000 mg/L. En ríos y lagos particularmente, la concentración del silicio, medida como sílice (SiO_2), oscila entre 0.2 y 60 mg/L. La figura 8, nos muestra que los niveles de silicio, esto proveniente del movimiento de material a ser lavado en los chutes, además de presentarse en forma de coloides.

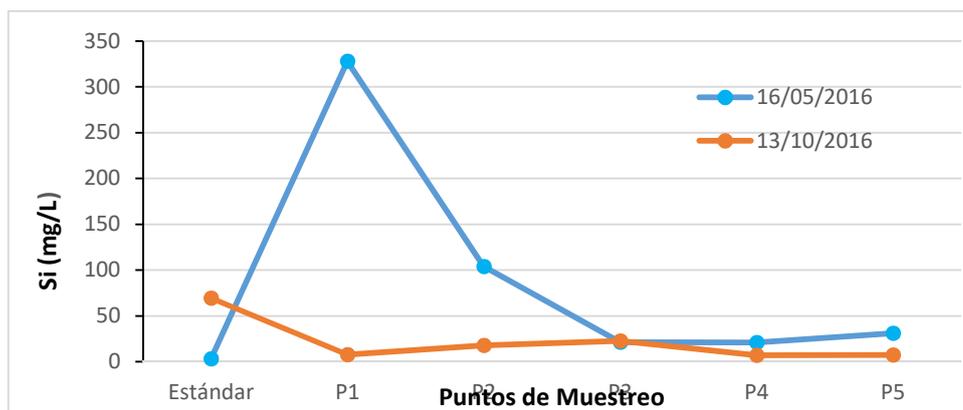


Figura 8. Concentración de Silicio (Si) en los puntos de monitoreo.

Magnesio (Mg): El magnesio, menos abundante que el calcio, posee unas características geoquímicas similares a éste. Se presenta en substratos ígneos en los minerales ferromagnesianos principalmente, los cuales se alteran con mucha facilidad liberando el ión Mg^{2+} , que realmente migra como catión hexahidratado $(Mg(H_2O))_6^{2+}$. Este elemento es bastante abundante en formaciones de tipo evaporítico asociado a carbonatos, cloruros y sulfatos.

La solubilidad del magnesio viene condicionada así mismo por el sistema CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} , y en términos generales, como se ha indicado, su geoquímica es similar a la del calcio aunque su abundancia es menor por estar presente en menos minerales que éste, no obstante, un descenso en la concentración de Mg^{2+} en aguas. Para el parámetro de Mg para riego de vegetales no presenta valor en ese parámetro para la sub categoría. Se ha considerado el parámetro D2 para bebida de animales que es de 250 mg/L. La figura 9 nos muestra que los niveles de Mg están dentro del estándar de calidad de la MINAM para el río de categoría 3.



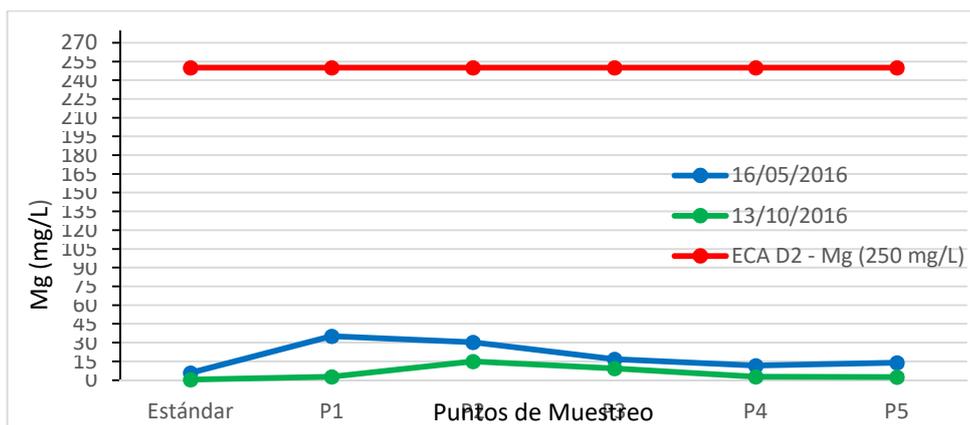


Figura 9. Concentración de Magnesio (Mg) en los puntos de monitoreo

Calcio (Ca): La concentración de calcio presente en las aguas de lluvia es bastante baja. La mayor parte de este ion procede de la meteorización de rocas de tipo silicato y sobre todo de los depósitos de origen evaporítico. El Ca entra en el ciclo biogeoquímico con la incorporación a los huesos de los vertebrados. Dentro de los ECA de la categoría 3 no se encuentra valores para el Ca, por lo que se considerado los valores de la categoría 1-A que son para aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable, donde la dureza tiene un valor de 500 mg/L. Se deduce que el Ca como dureza del agua se encuentra por debajo de los Estándares de calidad de aguas destinadas a la producción de agua potable, valor es 500 mg/L. (figura 10)

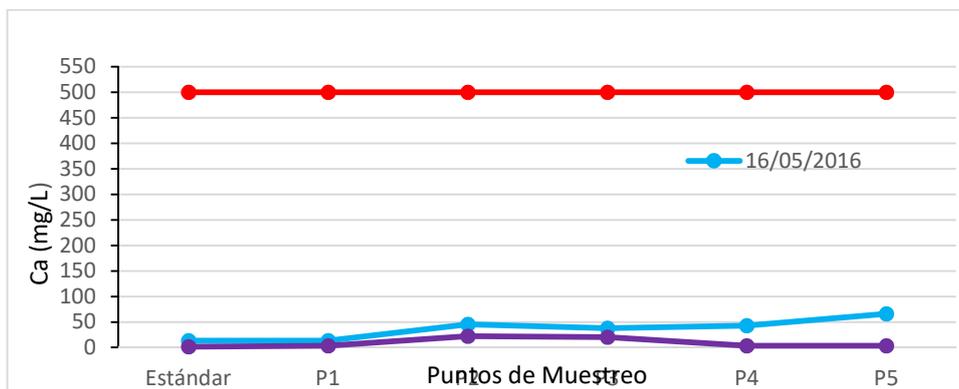


Figura 10. Concentración de Calcio (Ca) en los puntos de monitoreo
 Parámetros físico – químicos

Tabla 1. Aguas (16 de mayo de 2016)

Parametro	Estándar	P1	P2	P3	P4	P5
pH	7.30	6.35	6.70	6.60	6.70	6.70
Conductividad (uS/cm)	50	61	171.4	187.6	190	150
Temperatura (°C)	14	15	14	15	16	16

Fuente: Elaboración propia





Tabla 2 Aguas (13 de octubre de 2016)

Parametro	Estándar	P1	P2	P3	P4	P5
Ph	6.70	5.60	5.40	5.80	7.00	7.00
Conductividad (Us/Cm)	45	60	232	160	330	350
Temperatura (°C)	14	14	16	14	14	14

Fuente: Elaboración propia

El pH es un parámetro importante en el análisis de agua porque afecta a la especiación química y a la movilidad de muchos metales pesados. Este factor juega asimismo un papel importante en las interacciones de los metales pesados con parámetros como la dureza del agua (principalmente carbonatos) y con los compuestos orgánicos. El valor del pH en las aguas superficiales viene influenciado por causas naturales como el ácido carbónico disuelto (Tabla 1 y Tabla 2).

Considerando el parámetro del potencial de hidrogeno (pH) para la categoría 3.

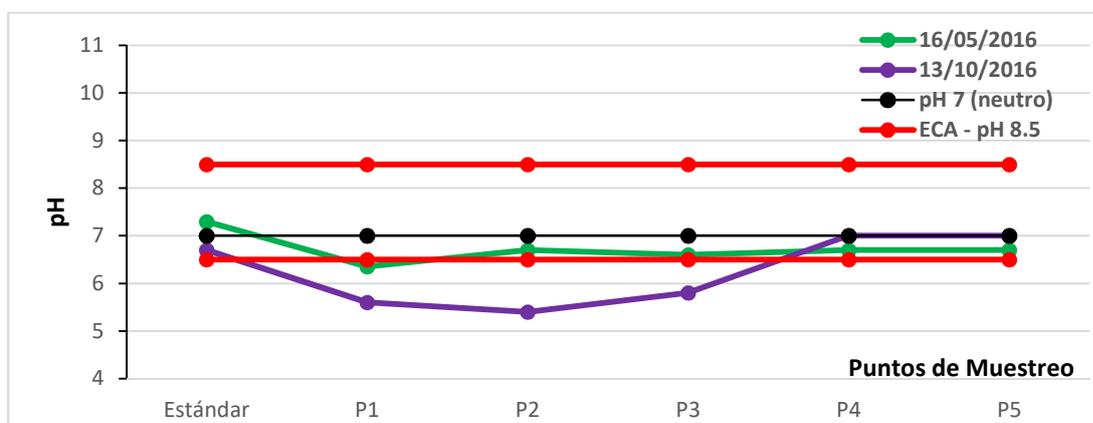


Figura 11. Potencial de Hidrogeno (pH) en los puntos de monitoreo

Estos cambios de pH influyen fuertemente en la adsorción o liberación de cationes (desorción) por las sustancias orgánicas, p.e. a pH alcalinos se precipitan algunos metales como hidróxidos y contrariamente a pH ácidos algunos metales incrementaran su movilidad (por ejemplo el plomo), es decir se vuelven solubles. En la figura 11 se puede apreciar cierta acides de las aguas en estudio.

Conductividad: La conductividad en un agua natural superficial depende principalmente del tipo de terreno que atraviesa. Así en terrenos fundamentalmente calizos suelen ser superiores a 1000 uS/cm, mientras que en terrenos graníticos son menores a 500 uS/cm.

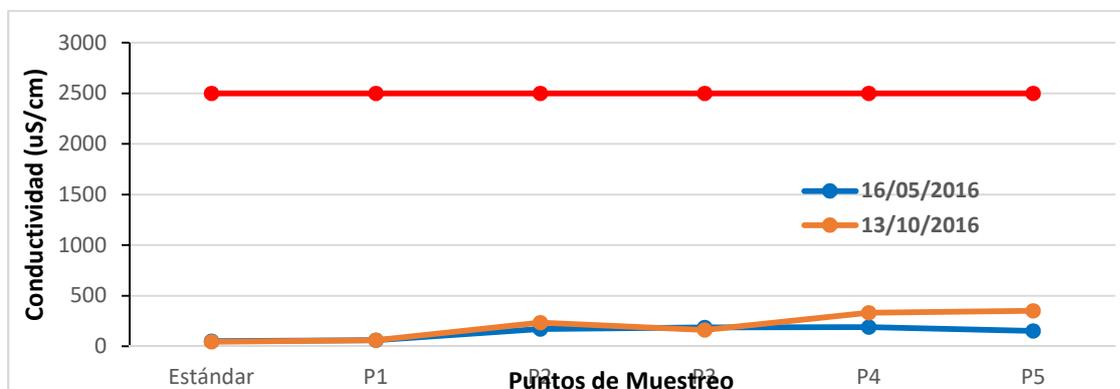


Figura 12. Conductividad en los puntos de monitoreo





De la figura 12, se puede deducir que conforme se va río abajo se incrementa el contenido de iones disueltos, por presencia de metales, materia orgánica, residuos orgánicos y otros.

La temperatura del agua en cuencas fluviales está en función de la época del año, el caudal, la situación de la zona de muestreo, la hora del día de su determinación y la profundidad del medio. La temperatura influye en la solubilidad de los metales (figura 13), la variación de la temperatura no es muy significativa porque los muestreos se realizaron en horarios entre las 9:00 am a 4:00 pm, es decir que la temperatura es constante porque los días de muestreo presentaban características de cielo despejado y soleado siendo la temperatura promedio de 15 °C.

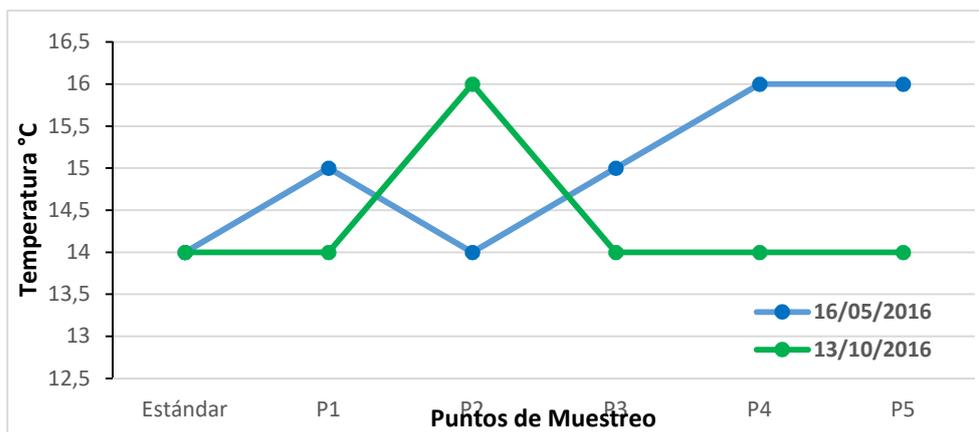


Figura 13. Temperatura en los puntos de monitoreo

CONCLUSIONES

Los resultados del análisis de aguas indican que los valores de los metales tóxicos en evaluación Al, Pb, As, Fe en los puntos 1 y 2, Fe en el punto 5 y Ni en el punto 3 de la primera evaluación (época de lluvias), se encuentran por encima de los estándares de calidad ambiental de aguas. La contaminación por movimiento de grandes cantidades de material que se realiza para recuperar el oro por: dragado y lavado, genera materia en suspensión (silicio como coloide), por lo que algunos mineros están utilizando coagulantes, por eso aparece altas concentraciones de Aluminio, convirtiéndose ambos (Al y Si) en elementos tóxicos haciendo al río Grande no apto para riego y consumo humano antes de ser tratada adecuadamente.

El pH es ligeramente ácido por lo cual solubiliza y moviliza cierto número de metales tóxicos como el Pb, As, Al y Ni y son arrastrados río abajo y se refleja en el incremento de la conductividad.

AGRADECIMIENTOS

A mis Docentes de la Maestría en Ciencias, por sus grandes conocimientos y experiencia.

LITERATURA CITADA

- Aquino, E. (2005). "Contaminación por mercurio y cianuro en el Distrito Minero de Ananea Puno". Reflexiones y Propuestas". OUI. UNA (Puno - Perú) 2005; 153
- Becerril, M., Barrutia, O., García, I., Hernández, A., Olano, J.M y Garbisu, C. (2007). Especies nativas de suelos contaminados por metales: Aspectos ecofisiológicos y su uso en fitorremediación. Ecosistemas, 2007/2.
- Bech, J., Poschenrieder, C., Barceló, J. and Lansac., A. (2002). Plants from mine spoils in the South American Area as Potential Sources of Germplasm, for Phytoremediation Technologies. Acta Biotechnol. 22: 1-2, 5-11..





- Domenech X. (1995) Química de la hidrosfera, Origen y destino de los contaminantes. Ed Miraguano. Madrid pp 174.
- Denton, G.R.W., Bearden, B.G., Concepcion, L.P., Siegrist, H.G., Vann, D.T., and Wood, H.R. (2001). Contaminant Assessment of Surface Sediments from Tanapag Lagoon, Saipan, Water and Environmental Research Institute of the Western Pacific, Technical Report No. 93, University of Guam, Mangilao, Guam.
- Denton, W., Wood, R., Concepcion, P., Siegrist, H.G., Eflin, V.S., Narcis, D. K., Pangelinan, G.T. (1997). Analysis of In-Place Contaminants in Marine Sediments from Four Harbor Locations on Guam: A Pilot Study, Water and Environmental Research Institute of the Western Pacific, Technical Report No. 87, University of Guam, Mangilao, Guam.
- Finkelman, B. (2005). Sources and Health Effects of Metals and Trace Elements in our Environment: An Overview in T.A. Moore, A. Black, A. Centeno, J.S. Harding, D. A. Trumm (ed.), Metal Contaminants in New Zealand, Resolutionz Press, Christchurch, New Zealand, 25-46
- García, I. y Dorronsoro, C. (2005). Contaminación por metales pesados. En: Tecnología de Suelos. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola. <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15/introd.ht>
- Ginocchio, R. y Baker, A. (2004). Metallophytes in Latin America: a remarkable biological and genetic resource scarcely know and studied in the region. *Revista chilena de historia natural*. 77: 185-194
- GEO Titicaca. (2011). Apoyo a la gestión integrada y participativa del agua en el sistema hídrico Titicaca-Desaguadero Poopó-Salar de Coipasa (TDPS). PNUMA. Editorial Novo Art, S.A. Panamá, Panamá
- Gratão, P., polle, A., Lea, P. y Azevedo, R. (2005). Making the life of heavy metal-stressed plants a little easier. *Functional Plant Biology*. 32 (481-494)
- GuevarA, R., Gonzales, J. y Sanoja, E. (2005). Vegetación pionera sobre rocas, un potencial biológico para la revegetación de áreas degradadas por la minería de hierro. *Interciencia* 30(10).
- Gulson, B. (1996). Tooth Analyses of Sources and Intensity of Lead Exposure in Children. *Environmental health perspectives*. 104 (3), 306-312.
- Gutierrez, A. (1997). “Concentraciones de metales pesados en la vegetación autóctona desarrollada sobre suelos del entorno de una mina abandonada Bubierca-Zaragoza”. *Boletín Geológico y Minero*. 1997; 108 (1): 69-74.
- Gurr, M. (1994) Calcium in Nutrition. *American Journal of Clinical*, 60, 744–750.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (2000). Trace Elements in Soils and Plants. (3 rd edition) CRC Press. Boca Ratón, Florida, EEUU. 412 pp
- Lopez, V. (1981). “Tratamiento Biológico de Aguas Residuales en Prospectiva de la Biotecnología”. México :Ed. CONACYT.
- López, M. y Grau J.M. (2005). Metales pesados, Materia orgánica y otros parámetros de la capa superficial de los suelos agrícolas y de los pastos de la España peninsular. II Resultados por Provincias. Ministerio de Educación y Ciencia e Instituto Nacional de Tecnología Agraria y Alimentaria
- Martyn CN, Barker DJ, Osmond C, Harris EC, Edwarson JA, Lacery RF. (1989). Geographical relation between Alzheimer’s disease and aluminum in drinking water. *Lancet*, Volumen 1, No. 8629. p.59-62.
- Matichenkov, V., and J.M. Ammosova. (1996). Effect of amorphous silica on soil properties of a sod-podzolic soil. *Eurasian Soil Science* 28(10):87-99.
- Matichenkov VV, PINSKY DL, BOCHARNIKOVA EA. (1995). Influence of mechanical compaction of soils on the state and form of available silicon. *Eurasian Soil Science* 27: 58-67.
- Merck, H. (1999) Manual de Diagnóstico y Tratamiento. Harcourt, S.A, España, 2828p.
- Monroy, M. Diaz, F., RAZO, I. y Carrizales, L (2002). “Evaluación de la contaminación por arsénico y metales pesados (Pb, Cu, Zn) y análisis de riesgo en salud en Villa de la Paz, Matehuala, S.L.P”, *Cuad. med. Forense* 2004, 35 (fecha de acceso 15 de junio del 2009), disponible en ambiental.uaslp.mx/docs/FDBYMMF-020701-NotaContVPMat.pdf.
- Perl DP. (1985). Relationship of aluminium to Alzheimer’s disease. *Environ Health Perspect* 63, p. 149-153
- Programa de Gestión Ambiental del Sistema TDPS (1993), para la elaboración del Plan de Manejo para la Reserva Binacional del Altiplano del Titicaca.
- Reeves, R.D. (2006). Hyperaccumulation of trace elements by plants. In: *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils*. Ed. Springer. 2 (68), pp 25-52.
- Reid, R. (2001). Mechanisms of micronutrient uptake in plants. *Australian Plant Physiology*. 28, 659-666
- Roca, N. (2004). Salinidad, alcalinidad y metales pesados en suelos semiáridos de Fray Mamerto Esquiú (Catamarca, Argentina): Aplicabilidad de la taxonomía de suelos. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona.
- Universidad de San Luis en St. Louis, Missouri, Estados Unidos, y el Arzobispado de Huancayo, (2005). INFORME.
- Williamson, N.A., Johnson, M.S. and Bradshaw, A.D. (1982). Mine Wastes Reclamation. *Mining Journal Books*. London. 103p. Williamson et al. 1982).

