



Evaluación geoquímica del arsénico en aguas subterráneas de la subcuenta del río Callacame, Desaguadero Puno

Geochemical assessment of arsenic in groundwater of the sub-basin of river Callacame, Desaguadero, Puno

Miguel Calcina Benique¹, Rolando Apaza Campos¹

¹Universidad Nacional del Altiplano Puno, EPI Geológica, Av. Floral 1153, Puno miguel.calcina@unap.edu.pe

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 anhidrita, 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 groundwaters 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.





INTRODUCCION

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).

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 sorpción 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).

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; Apaza, 2012).

Estudios 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 (Galindo *et al* 2005, Castro de Esparza, 2006), 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 (Apaza y Calcina, 2014, *Engineer Without Borders* USA. 2012, Apaza, 2012) en pozos profundos, muestran presencia de arsénico hasta 500 µg/L, las cuales están asociadas a acuíferos confinados. Investigaciones realizados 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 ug/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 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 (FeAsS), enargita (Cu_3AsS_4) y tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), Rejalgar (AsS), Oropimente-Stibnita (As_2S_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).

Como principales objetivos propuestos fueron: 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.

MATERIALES Y MÉTODOS

El área de estudio se encuentra ubicado en la Cuenca del río Callacame tributario del río Desaguadero, provincia de Chucuito, Distrito de Desaguadero, Puno a una altitud de 3 850 a 3 820 msnm, con una extensión de 84,1 Hás enmarcados dentro de las coordenadas UTM 460 000 – 489 500 E y 8 155 000 - 8 173 000 N.

Geológicamente la cuenca limita por el oeste por una secuencia de 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 porfíricas 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. (Ingemmet, s/f).

Para determinar la fuente generadora de arsénico de la subcuenca del río Callacame se tomó resultados de 35 muestras de rocas de taladros de perforación. 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 arsénico son variados, sin embargo uno de los fuentes naturales principales son los depósitos minerales como arsenopirita (FeAsS), enargita (Cu_3AsS_4) o tenantita son la fuente potencial de arsénico, pero la piritita (FeS_2) 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.

Los sedimentos se han recogido de la perforación de pozos de los poblados de (Quiñones-Mamani y Chuncarcollo, de 18 a 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 para análisis químico.

En el análisis de sedimentos por DRX se procedió de la siguiente manera: 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 15 mm de diámetro, 6.- Llevado al Microscopio Electrónico de barrido para su análisis por elementos

Para determinar la movilidad geoquímica del arsénico se muestreo en junio del 2015 y septiembre del 2016, durante ese periodo se realizó la toma de muestras de pozos pre-establecidos registrándose en mapas a escala 1: 100 000 en un total de 32 muestras de agua. El arsénico es móvil 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_4^{2-}) es dominante sobre los arsenitos (H_2AsO_3^-). (Smedley y Kinniburgh, 2002)

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.

Los métodos utilizados para determinar los aniones fue por cromatografía iónica Método EPA 300.1, los metales totales fueron determinados por ICP-MS Método EPA 6020 A. Los sulfuros por el método SMWW-APHA-AWWA-WEF Part 4500-S2-D.

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).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fuente generadora de Arsénico

La fuente generadora de arsénico de la subcuenca del río Callacame se debe a la meteorización y disolución de las rocas volcánicas de las formaciones Maure, Barroso y Senca que son de composición intermedias a ácidas que existen bordeando y como basamentos de la cuenca. Los resultados de los análisis químicos de muestras de rocas del prospecto minero Santa Ana muestran valores de 2 – 92mg/kg, con un promedio de 12.76 mg/kg, (Tabla 1) que son valores altos; haciendo una comparación de los rangos típicos de concentraciones de arsénico de Smedley y Kinniburgh, (2002) corresponden a rocas de naturaleza básicas a ácidas, como lo existente en el sector de Huacullani.

Las rocas volcánicas son los principales reservorios del arsénico por su afinidad geoquímica, así también las zonas mineras de Huacullane conformado por sulfuros polimetálicos Ag-Pb-Zn de origen hidrotermal, se observan zonas brechadas con baritina, MnO y gohetita (Rios, 2008).

Tabla 1

Contenido de As en rocas

| Análisis | Al | As | Ba | Ca | Cd | Cu | Fe | Mg | Mn | Pb | S | Zn |
|-----------------|-------------------|-------|---------|------|------|-------|------|------|---------|---------|------|--------|
| Unid | % | ppm | ppm | % | ppm | ppm | % | % | ppm | ppm | % | ppm |
| LD | 0,01 | 2 | 10 | 0,01 | 0,5 | 1 | 0,01 | 0,01 | 5 | 2 | 0,01 | 2 |
| NºDatos | 35 | 32 | 35 | 35 | 31 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 34 | 35 |
| Vmax | 1,83 | 92 | 4020 | 0,49 | 13,9 | 139 | 4,2 | 0,68 | 5280 | 7630 | 0,3 | 1800 |
| Vmin | 0,44 | 2 | 120 | 0,02 | 0,5 | 7 | 0,29 | 0,01 | 31 | 23 | 0,01 | 21 |
| Prom | 1,02 | 13,06 | 1698,85 | 0,16 | 3,70 | 39,97 | 2,18 | 0,18 | 603,91 | 1045,88 | 0,08 | 471,42 |
| SD | 0,37 | 17,55 | 1216,68 | 0,12 | 3,49 | 28,58 | 1,04 | 0,18 | 1074,04 | 1492,11 | 0,06 | 459,73 |
| *Rs básicas | 0,06 – 11,3 mg/kg | | | | | | | | | | | |
| *Rs intermedias | 0,09 – 13,4 mg/kg | | | | | | | | | | | |

Fuente: Mina Santa Ana, * Smedley y Kinniburgh, 2002)

Elementos traza en sedimentos



El muestreo de sedimentos fue colectado de dos lugares: Sector Quiñones Mamani (QM) y Sector Chucarcollo (CH), tomados a profundidades de 18 a 20m mediante una perforadora y taladros de 4” de diámetro.

Los sedimentos de los taladros de Callacame presentan arsénico de 10.0 a 42.7 mg/kg (tabla 2). El arsénico disuelto presente en el pozo Quiñones Mamani (PT1) = 0.1411 mg/L, en Chucarcollo (PT2) = 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 2

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, | 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 |

Arsénico en aguas subterráneas

Para determinar la calidad de las aguas los datos fueron ploteados en el diagrama Piper para 32 muestras de aguas subterráneas indicando que son aguas calcoalcalinas sulfatadas que son provenientes de minerales constituyentes de rocas félsicas (Fig 1), así mismo los parámetros físico químicos indican un pH de 6.4 a 9.5; CE (uS/cm) 29. 8 a 1,907. STD 17 a 1520, ORP (mV) -114 a 794, Alk (mg/L) -98 a 681.

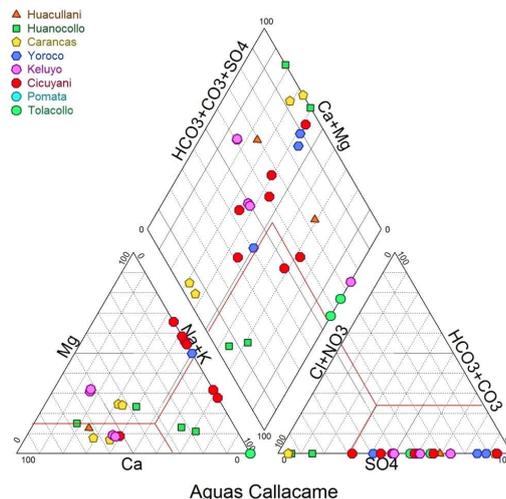


Figura 1: Diagrama de clasificación de las aguas subterráneas

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, Tabla 3.

Tabla 3

Composición química de las aguas de la cuenca del río Callacame.

| | Ph | CE (uS/cm) | ORP (mV) | As (ug/L) | Sulfatos (mg/L) | Fe (ug/L) | Cl (mg/L) | Mg (mg/L) | Na (mg/L) | K (mg/L) |
|--------|------|---------------|-------------|--------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| Nº Dat | 33 | 33 | 33 | 30 | 32 | 33 | 28 | 29 | 33 | 33 |
| Vmax | 9,50 | 1907,00 | 794,00 | 1430,00 | 670,00 | 115800,00 | 323,80 | 49,70 | 111,88 | 15,25 |
| Vmin | 6,40 | 29,80 | -114,00 | 1,00 | 0,46 | 0,00 | 0,72 | 1,50 | 2,40 | 1,67 |
| Prom | 7,68 | 657,64 | 307,55 | 103,90 | 110,75 | 3826,67 | 47,43 | 13,68 | 37,68 | 5,86 |
| SD | 0,76 | 413,73 | 306,98 | 279,77 | 151,82 | 20110,18 | 70,45 | 11,30 | 33,46 | 3,41 |

Por los indicadores bajo ORP, alto contenido de hierro, alta alcalinidad, alto contenido de carbono orgánico disuelto, el arsénico proveniente sería por un proceso de desorción y disolución de óxidos de hierro, de la misma manera el alto pH, alcalinidad, ORP indica un proceso de desorción de óxidos de hierro.

Movilidad y transporte geoquímico del arsénico

La movilidad del arsénico en el agua subterránea es controlada por varias reacciones, es decir, disolución/precipitación, adsorción/desorción, y la reducción/oxidación. Por otra parte, numerosos procesos han dado un lugar al 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).

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 sedimentos de los pozos nos indican una variabilidad en el potencial redox de -114 a + 794 (mV) y con valores de presencia de carbono orgánico de 22,200 a 23,100 mg/kg muestran condiciones reductoras As(III), bajo este ambiente el arsénico presente en arcillas y óxidos-hidróxidos de hierro serán liberados de las condiciones reductoras y son incorporadas en el agua subterránea.

El comportamiento geoquímico del arsénico en aguas naturales defiere de los cationes según 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 (HAsO₄²⁻) es dominante sobre los arsenitos (H₂AsO₃⁻). Gulens *et al* (1979) han estudiado la movilidad de As(III) y As(V) a través de una columna de arena (conteniendo 0,6% Fe y 0.01 Mn) con aguas subterráneas en rangos de pH y Eh usando ⁷⁴As radioactivo con una vida media de 17.7 días y ⁷⁶As con una vida media de 26.4 horas y han demostrado que el As(III) se moviliza 5-6 veces más rápido que el As(V) bajo condiciones oxidantes (pH 5.7), con agua subterránea neutral (pH 6.9) el As(V) se mueve mucho más rápido que la condición anterior pero aún más lento que As(III), con aguas subterráneas reductoras con pH 8.3 ambos As(III) y As(V) se movieron rápidamente a través de la columna de arena. Por este postulado el As en el río Callacame son altamente móviles. Es así que tenemos especiaciones de arsénico como: H₃AsO₃, HAsO₃⁻², HAsO₄⁻², H₂AsO₄⁻, Mn₃(AsO₄)², Ca₃(AsO₄)², Arsenolita, Escorodita. Fig 2 A

La figura 2B nos indica que algunas muestras están ubicados en el límite entre el Fe²⁺ y Fe(OH)₃ indicando que el Fe²⁺ es fácilmente oxidado y precipitado para Fe(OH)₃, así como el Fe(OH)₃ puede disolverse para Fe²⁺ tan solo por cambiar las condiciones ORP del medio.

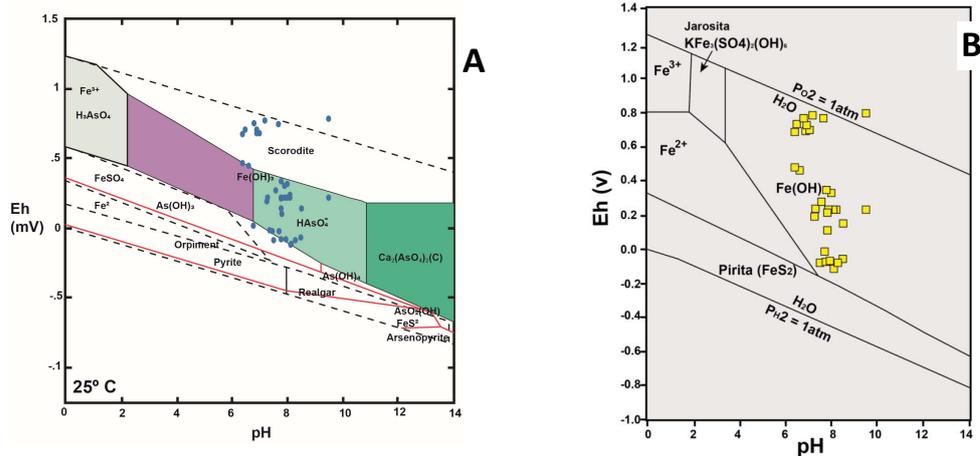


Figura 2. Especiaciones de arsénico: A. sistema pH-Eh, B. sistema Fe - H₂O.

Según Nguyen e Itoi (2009) bajo condiciones oxidantes, el óxido hidratado de Fe(III) como el Fe(OH)₃ puede remover los ácidos arsénicales y arsénico de la solución. En sentido opuesto, cuando el Fe(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. 2B).

Las correlaciones entre sus constituyentes para ORP han demostrado ser positivos y negativos (Fig 3-A) indicando que el arsénico en aguas subterráneas está en sus dos estados de oxidación (AsIII) y (AsV), La figura 3-B se grafica un grupo de muestras cuyas profundidades son menores a 10m presenta valores hasta 100 µg/L, el grupo donde las profundidades son entre 30 y 40 m los valores de arsénico son superiores a 100 µg/L.

La correlación Fe con As positiva (Fig 3-C) indica que el As estará presente con óxidos e hidróxidos de hierro en ambiente oxidante. La correlación negativa de sulfatos con As (Fig 3-D) indica que la adsorción de As estaría en los minerales de yeso, jarositas, sulfuros de hierro y materia orgánica presentes en ambiente reductor, en donde el arsénico compite fuertemente con sulfatos en estos minerales que al ser reducidos son liberados el arsénico a medios acuosos. Los sulfatos están presentes con valores de 4.2 a 670 mg/L, con un promedio de 337mg/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.

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 (Rios, 2008).

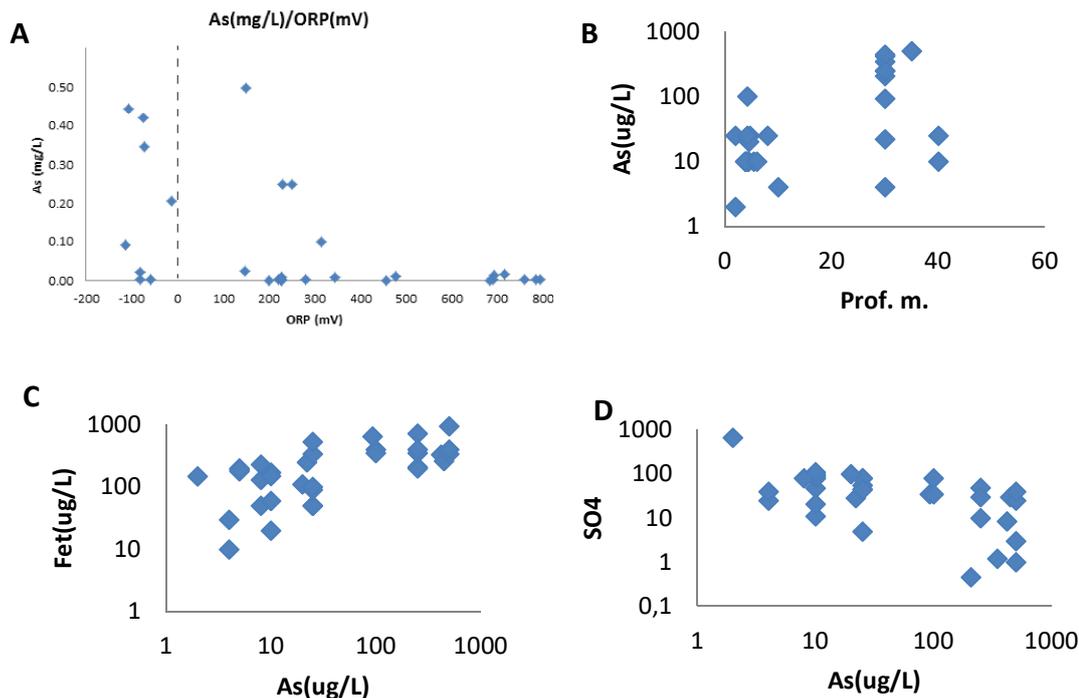


Figura 3. Concentración de As y su especiación. A. Arsénico vs ORP, B= Arsénico vs profundidad, C= Arsénico vs hierro total, D= Arsénico vs sulfato

Modelamiento hidrogeoquímico

Los resultados de la especiación son determinados por modelamiento en programa PHREEQC, 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. 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: H_3AsO_3 , $HAsO_3^{-2}$, $HAsO_4^{-2}$, $H_2AsO_4^{-}$, $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ca_3(AsO_4)_2$, Arsenolita y Escorodita. (Figura 4)

Según Alpers y Nordstrom, (1999). 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, como se puede mostrar en la figura siguiente.

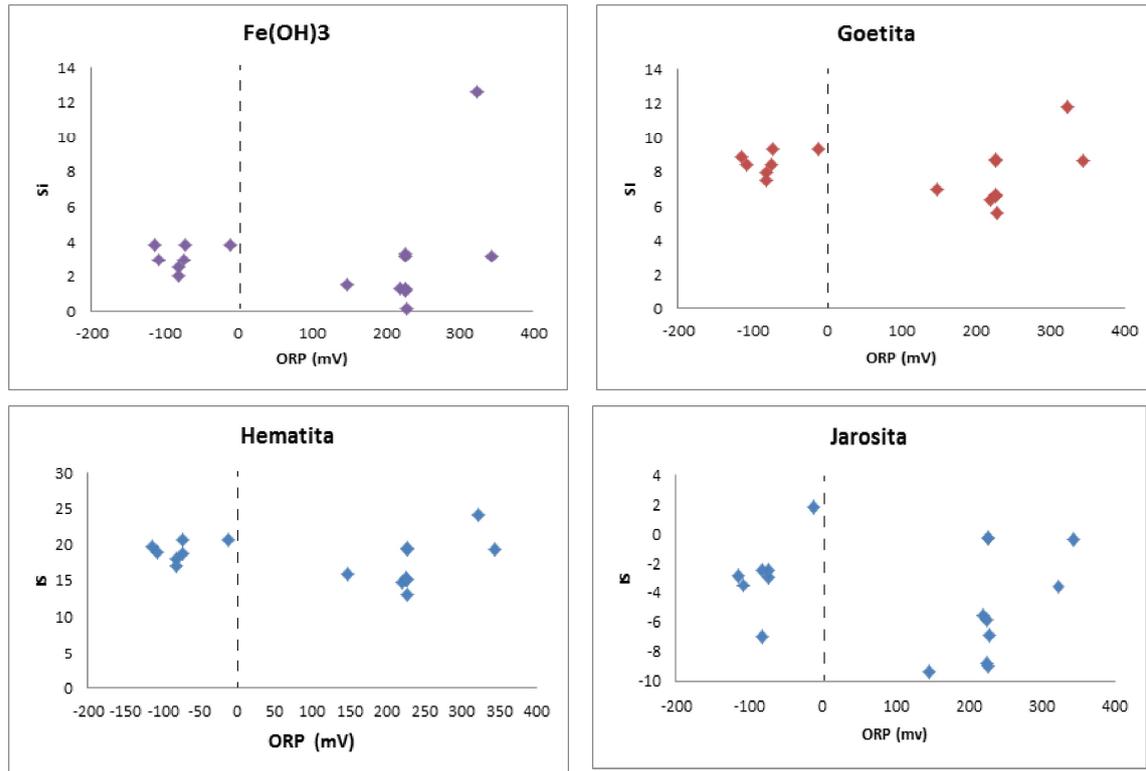


Fig 4. Relaciones entre ORP y IS para minerales de hidróxido férrico, Gohetita, hematita y jarosita.

CONCLUSIONES

La presencia de arsénico en aguas subterráneas de la Cuenca de Callacame son de fuentes naturales y no antrópicas teniendo como fuente generadora a las rocas volcánicas y sedimentos, 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. 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. En el C° Ajurani, donde existe la mina Huacullani, en cuya litología existen afloramientos de alteración hidrotermal de mineralización de sulfuros de Ag, Pb y Zn que constituye la segunda fuente generadora de arsénico cuyos análisis en muestras de las zonas anómalas en el depósito epitermal de Huacullani en los suelos dio 2 - 130 As ppm, y el muestreo en rocas dio 2 a 62 ppm. La 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, hematita que están supersaturados, y dan como subsaturados para anhedrita, yeso, jarosita, 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.



AGRADECIMIENTOS

Las autoras de este artículo extienden su agradecimiento a las comunidades de Huacullane, Huanocollo, Kelluyo y Cicuyani del distrito de Desaguadero, por las facilidades prestadas para la ejecución del trabajo de investigación. Así mismo se agradece a los miembros de las mencionadas comunidades que participaron en ella.

CONFLICTOS DE INTERÉS

Los autores (MCB) (RAC) declaran no tener conflictos de interés.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alpers, C.N., & Nordstrom. (1999). Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions in Mining Environments. *Reviews in Economic Geology*, Vol 6 A. pp. 289 – 323.
- 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.
- 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.
- 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, Área desarrollo sostenible y salud ambiental CEPIS/JPB*, 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).
- 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.
- 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., Jahuir, 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) Sitio web: <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>, (Accesado Febrero 12, 2018).
- Gulens, J., Champ, D.R. Jackson, R.E. (1979). Influence of Redox Environments on the Mobility of Arsenic in Ground Water, Vol 93, Chapter 4, pp 81-95 sitio web: <https://pubs.acs.org/isbn/9780841204799>, Accesado Mayo 2018
- Instituto Geológico Minero Metalúrgico. Cuadrángulo, de Pichacani, esc: 1/100 000.





- Lillo, J. (2003). Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos GEMM Sitio web:www.aulados.net/Temas.../Peligros_geoquimicos_As_2.pdf. Consultado julio 13, 2013.
- 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>, (Consultado Febrero 12, 2018).
- 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). Disponible en Internet: <http://www.researchgate.net/publication> (Fecha de acceso septiembre 14 del 2014).
- Ríos, Christian, (2008). The geology of Santa Ana. A newly discovered epithermal silver deposit, Puno Province, Perú, Tesis Department of geosciences, University of Arizona.
- 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](https://www.intechopen.com/geochemistry-system-arsenic-g), (Consultado 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. Water Resources Investigations Report U.S. Geological Survey, pp 99-4259. <https://www.brr.cr.usgs.gov/>
- 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. Online Access: <http://www.Elsevier.com/locate/jconhyd> (Fecha de acceso, abril 2017).
- World Health Organization, (2001). Environmental Health Criteria 224: *Arsenic compounds* 2nd edition, Geneva.

