



## Geoquímica del Arsénico en aguas subterráneas de la Cuenca del Río Callacame, desaguadero Puno

Miguel Calcina Benique<sup>(1)</sup> y Rolando Apaza Campos<sup>(2)</sup>

<sup>1,2</sup>Universidad Nacional del Altiplano Puno

### RESUMEN

La presente investigación responde los objetivos propuestos sobre la fuente generadora, los factores de la movilidad, transporte de arsénico en aguas subterráneas y el modelado hidrogeoquímico 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 ar-

sénico al medio subterráneo. Las especies acuosas y minerales de As presentes en las soluciones son: ácido arsénico ( $H_3AsO_3$ ), arseniato ácido ( $HAso_3^-$ ), 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 study the origin, mobility, transport factors of arsenic in underground and the hydrogeochemical modeling 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 organ-

ic 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 presente in the solutions are: arsenic acid ( $H_3AsO_3$ ) acid arsenate ( $HAsO_3^{-2}$ ), Mn arsenate, Ca arsenate, Arsenolite and Scorodite.

**Key words:** underground waters, arsenic, Callacame, natural contamination, hydrogeochemical, mobility.

## 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).

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) en pozos profundos, muestran presencia de arsénico hasta 500  $\mu\text{g/L}$ , 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  $\mu\text{g/L}$  de la OMS. Estas ocurrencias plantean una amenaza para la salud pública que requiere una mayor investigación, como principales objetivos propuestos fueron: A. Determinar la fuente generadora de Arsénico, B. Explicar los factores condicionantes de la movilidad y transporte de arsénico en acuíferos porosos, de la zona de estudio y C. Realizar la modelación hidrogeoquímica en el sistema agua-sedimento.

## MATERIALES Y METODOS

El área de estudio se encuentra ubicado en la Cuenca del río Callacame tributario del río Desaguadero, provincia de Chucuito, Puno, a una altitud de

3850 a 3820 msnm, con un extensión de 84,1 Hás. Geológicamente la cuenca está, formado por rocas sedimentarias del Grupo Puno al norte y NE. 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 Huacullani (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.

El muestreo de aguas subterráneas se realizó en junio del 2015 y septiembre del 2016, en pozos pre-establecidos registrándose en mapas a escala 1:100000. En los puntos de muestreo, se hizo mediciones de parámetros fisicoquímicos como la CE, la temperatura, el pH-Eh, ORP, las muestras de agua y sedimentos fueron enviadas al laboratorio ALS CORPLAB y Megalaboratorios de la UNA Puno. 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.

## RESULTADO

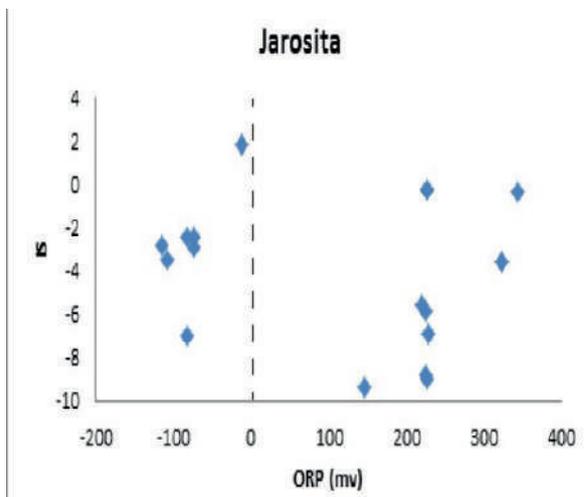
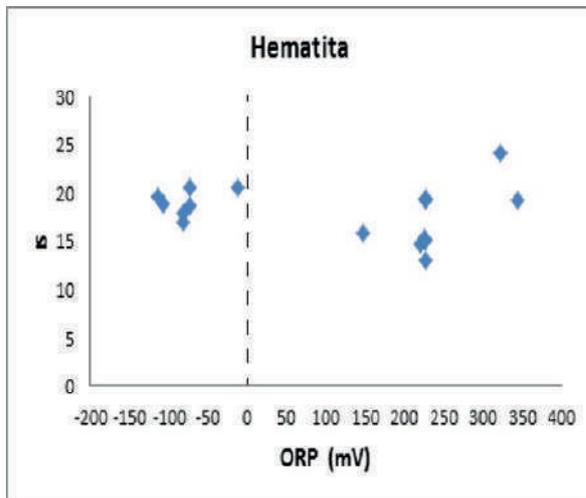
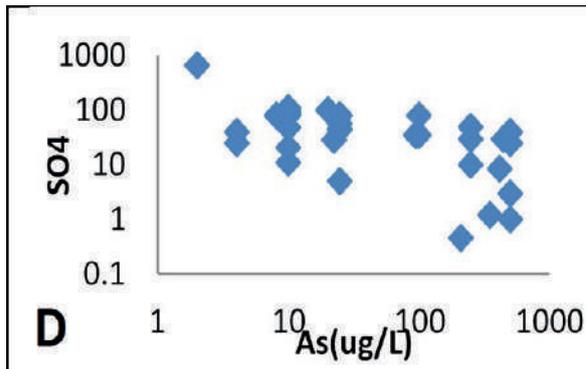
En este item se da respuesta a los objetivos propuestos indicando que la fuente generadora de arsénico de la subcuenca del río Callacame se debe a la meteorización y disolución de las rocas volcánicas de las formaciones Maure, Barroso, Sencca y Capillune que son de composición intermedias a acidas que existen bordeando y como basamentos de la cuenca. Los resultados de los análisis químicos de rocas del prospecto minero Santa Ana muestran valores de 2 – 92mg/kg, con un promedio de 12.76 mg/kg, haciendo una comparación de los rangos típicos de concentraciones de arsénico de Smedley y Kinniburgh, (2002) corresponden 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 como también las zonas mineras de Huacullani conformado por sulfuros polimetálicos Ag-Pb-Zn de origen hidrotermal (Ríos, 2008)

### Arsénico en sedimentos

Los sedimentos de los taladros del Sector Quiñones



arsénico en muestras de aguas óxicas. Los índices de saturación de estas aguas están supersaturados en hidróxidos de hierro, hematita magnetita (Fig E), y que estos minerales son importantes para la adsorción o coprecipitación de arsénico. Son subsaturados en anhedrita, yeso y jarosita (Fig F) 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 (Fig A).



## CONCLUSIONES

1.- La fuente generadora de arsénico están en los sedimentos que han dado como resultado de 10 a 42,7 mg/kg de As. La segunda fuente generadora de arsénico son las zonas anomalías de los depósitos epitermal de Huacullani en cuyos suelos dio 2 - 130 As ppm, y el muestreo en rocas dio 2 a 62 ppm.

2.- El arsénico presente en sedimentos arcillosos sílice-aluminoso, oxi-hidróxidos de hierro de la Cuenca de Callacame, están en condiciones reductoras 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 en  $H_3AsO_3$ ,  $HAsO_3^{-2}$ ,  $HAsO_4^{-2}$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $Mn_3(AsO_4)_2$ ,  $Ca_3(AsO_4)_2$ , Arsenolita, Escorodita

3.- La modelización numérica 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 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.

## REFERENCIAS

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.

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.

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.

George, Ch., M., Sima, L., Jahaira, M., Michalic, 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/>. Acceso Marzo 15, 2015.

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](http://www.aulados.net/Temas.../Peligros_geoquimicos_As_2.pdf). Accesado julio13, 2013.

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.research gate.net/publication](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.

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://wwwbrr.cr.usgs.gov/>