



PPOe. - 010

# ASPECTOS AMBIENTALES DE LOS METALES Y METALOIDES EN EL SISTEMA HIDROLÓGICO DEL DESAGUADERO

Proyecto Piloto Oruro

Ministerio de Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente Secretaría Nacional de Minería

Swedish Geological AB



Date:

May 20, 1996

ID:

R-Bo-E-9 45-9605-PPO 9607

# Contenido

ABSTRACTO	I
I. INTRODUCCIÓN	3
2. MUESTREO Y ANÁLISIS	_ 4
2.1 Lugares de Muestreo/Observación	4
2.2 Información Hidrológica	6
2.3 Muestreo y procedimientos analíticos	7
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	8
3.1 Ríos Desaguadero y Mauri, desde el Lago Titicaca hasta Eucaliptus	8
Metales y metaloides en el agua	8
Metales en sedimentos	9
Metales en plantas acuáticas	11
Antecedentes geológicos; posibles fuentes de metaloides	_ 12
3.2 El sistema del río Desaguadero desde Eucaliptus hasta los lagos Uru Uru y Poopó	_ 13
Metales en el agua	_ 13
Metales en sedimentos	_ 16
Metales en Plantas Acuáticas	_ 16
Discusión	_ 16
3.3 Exploración Biológica (Fauna Béntica)	_ 25
4. CONCLUSIONES, Y DISCUSIÓN SOBRE LA APLICACIÓN DE ECOTOXICOLOGIA DEL	26
ARSÉNICO A LAS CONDICIONES DEL ÁREA DE ORURO.	_ =0
APÉNDICE ALGUNOS ASPECTOS AMBIENTALES DEL ARSÉNICO	_ 29
Química y propiedades del arsénico	_ 29
Ocurrencia natural del arsénico	_ 30
Ciclo metabólico del arsénico en ecosistemas acuáticos	_ 32
Ecotoxicología del arsénico en el ambiente acuático	. 34
Toxicidad del arsénico para el hombre	_ 37
Límites recomendables para arsénico en agua	_ 3\$
REFERENCIAS	41

### 1. INTRODUCCIÓN

El Proyecto Piloto Oruro (PPO) es un proyecto totalmente integrado que (1) estudia y evalúa la contaminación -tanto antropogénica como natural- y sus efectos ecológicos, (2) enfoca los amplios problemas de una de las áreas mineras más importantes en Bolivia, y (3) tiene como objetivo desarrollar una estrategia óptima con directrices para una gestión ambiental segura, de acuerdo a principios de un desarrollo sostenible.

Durante las investigaciones realizadas en del proyecto, se encontró niveles de arsénico excepcionalmente elevados en varios cursos de agua. Una parte de la contaminación se origina aparentemente en varias actividades mineras. Otra emana de áreas no perturbadas, situadas en los tramos superiores de los ríos Desaguadero y Mauri, por ello se cree que son de origen enteramente natural, o sea, originadas por intemperismo del lecho. Esta contaminación natural es comparable en concentración a algunos de los peores casos de contaminación antropogénica. Por ser de gran importancia la explicación de estas cuestiones, fueron llevadas a cabo campañas de muestreo en regiones fuera del área del proyecto.

Estudios previos del sistema hidrológico del Desaguadero, por ejemplo Quintanilla & Lorini (1993) y Garnica (1995), no han reportado niveles altos similares de arsénico en el río Mauri o las cuencas altas del río Desaguadero. No se conoce la razón de esta discrepancia entre esos estudios y el estudio hecho por el PPO.

El presente documento representa primariamente una contribución a la Parte 2 del programa del PPO - El Establecimiento de Datos de Fondo - definida en el Programa de Trabajo Detallado (PPO-9401, enmienda PPO-9601). El objetivo operativo de la Parte 2 es una determinación de las concentraciones químicas de fondo -de metales y metaloides-naturales, específicas del lugar, en aguas superficiales, sedimentos, biota, y otros medios de muestreo que pueden servir como base para el establecimiento tanto de normas racionales para efluentes, específicas al área, como de objetivos de calidad ambiental. Debido a que el estudio trata todo el sistema hidrológico afectado por la actividad humana, desde el Lago Titicaca hasta los lagos Uru Uru y Poopó, este documento es también una contribución a la Parte 4d - Investigación del Nivel de Contaminación Antropogenica de Aguas Superficiales. El informe también incluye un Apéndice que discute algunos aspectos ambientales del arsénico con posibles implicaciones para las condiciones del Altiplano.

La recolección de datos y los estudios de campo fueron realizados por los Grupos GEO y BIO del equipo de PPO. El informe fue preparado por Olof Sangfors (MFG), Lars Landner (MFG), Pavel Adamek (SGAB), y Víctor Zabaleta.

# 2. MUESTREO Y ANÁLISIS

# 2.1 Lugares de Muestreo/Observación

Las estaciones de observación/muestreo mencionadas en este documento están listadas en la Tabla 1, y se muestran en el mapa de la Figura 1. Las Estaciones E, IR, PY, CH y PE dentro del área del proyecto, fueron monitoreadas y muestreadas en forma sistemática durante los periodos de 1994 y 1995. Las estaciones restantes, T1, T2, D1, D2, M1, M2, D3, D4, D6 y D8, fueron muestredas una a tres veces, como parte del reconocimiento de una región mayor.

Tabla 1. El sistema hidrológico del Desaguadero - Estaciones de observación, ubicaciones y

características.

Punto Obs.	UBICACIÓN	Coordenadas UTM E~N	TIPO DE AGUA
Tl	Lago Titicaca, Tiquina	516100 - 8207100	Agua clara de lago
T2	Lago Titicaca, Isla del Sol	513500 - 8212600	Agua clara de lago
D1	Río Desaguadero, salida del Lago Titicaca	496400 - 8169100	Agua clara de lago/ río, flora y fauna ricas
D2	Río Desaguadero, Puente Concordia, aguas arriba de la confluencia con el río Mauri	541800 - 8093300	Moderadamente rico en sólidos en suspensión
M2	Río Mauri, Camacho	525900 - 8073100	Agua clara de río
MI	Río Mauri, Calacoto, aguas arriba de la confluencia con el río Desaguadero	5382% - 80888%	Agua clara de río
D3	Rio Desaguadero, Chilahuala	605400 - 8068000	Rico en sólidos en suspensión
D4	Río Desaguadero, Capitán Castrillo	624100 - 8059400	Rico en sólidos en suspensión
E	Río Desaguadero, Eucaliptus	656400 - 8053800	Muy rico en sólidos en suspensión
ΙR	Rio Desaguadero, puente en La Joya, aguas arriba de las operaciones de Inti Raymi	662700 - 8034500	Rico en sólidos en suspensión
PY	Rio Desaguadero, rama oriental en Puyuta	67000 - 8024200	Rico en sólidos en suspensión
D6	Río Desaguadero, rama oriental en Burguillos	674900 - 8012600	Rico en sólidos en suspensión
СН	Rio Desaguadero, rama oriental en Challacollo	683300 - 7998700	Rico en sólidos en suspensión
D8	Canaleta de Itos	688500 - 8013500	Rico en sólidos en suspensión
THA2	Laguna Tajarita en Playa Iroco	6822% - 80096%	Moderadamente rico en sólidos en suspensión
PE	Rio Tajarita en el Puente Español	695900 - 8005600	Rico en sólidos en suspensión
J	Río Juchuy Jahuira en el Puente Aroma, rama occidental del río Desaguadero en Toledo	663400 - 7985500	Moderadamente rico en sólidos en suspensión

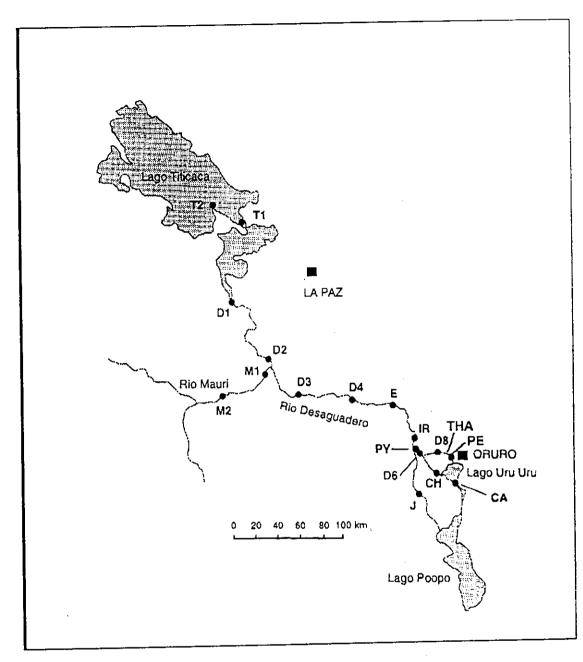


Figura 1. El sistema hidrológico del Desaguadero con estaciones de muestreo.

## 2.2 Información Hidrológica

El Lago Titicaca (3 809 m s.n.m.), el río Desaguadero y el Lago Uru Uru - Poopó (3 686 m s.n.m.) son los elementos principales del sistema hidrológico en la cuenca endorreica del Altiplano. El río Desaguadero drena el Lago Titicaca, y como se explica en otros informes (PPO-9603, PPO-9606), la descarga anual por el río está directamente relacionada con el nivel del agua en el Lago Titicaca. El único tributario significativo (permanente) del Desaguadero es el río Mauri, con su confluencia en Calacoto (M2), unos 80 km al sur del Lago Titicaca (Figura 1). El caudal anual promedio del río Mauri en Calacoto se estima en 18.9 m³/s (1965-1989), mientras que el caudal promedio del Desaguadero en Ulloma (en la vecindad de las estaciones D3 y D4), unos 100 km aguas abajo de la confluencia fue de 94 m³/s durante 1975-1990. Durante el periodo seco de los inicios de los años 70, se notó un flujo en reversa, del río Mauri hacia el Lago Titicaca, en dirección norte.

El Desaguadero entra al área del proyecto en Eucaliptus (E). Aguas abajo, en La Joya (IR), se parte en dos ramas. La rama occidental fluye hacia el sur por Toledo (J) hasta la parte noroeste del Lago Poopó. Las operaciones de Inti Raymi en Kori Kollo están junto a la ribera occidental de esta rama, y si existe algún impacto de las operaciones sobre la calidad del agua del río, éste puede ser observado en la estación de Toledo (J). La rama oriental fluye en dirección sureste y por Burguillos (D6) y Challacollo (CH) entra desde el oeste al Lago Uru Uru. Entre las estaciones D6 y Lago Uru Uru, el curso del agua se ramifica y pasa por varias llanuras de inundación, que pueden ser bastante extensas durante la temporada de lluvias (nótese que el periodo del proyecto fue más seco, y el flujo hacia el sistema del río Desaguadero fue menor al promedio; ver informe PPO-9606). En Burguillos, unos 22 km aguas abajo de La Joya, un canal toma agua de la rama oriental hacia la planta de concentración de Itos/BAREX y hacia la laguna de Tajarita. La estación D6 está en el Desaguadero, justo aguas arriba de la salida del canal. La laguna, que intermitentemente forma una gran llanura de inundación, es desaguada durante la época de lluvias hacia el Lago Uru Uru a través del río Tajarita, pasando por el Puente Español (PE). El flujo en las dos ramas del río y en el canal es grandemente influenciado por la aducción de agua para irrigación, y en menor grado, para procesamiento de minerales. Durante el periodo de monitoreo 1994/1995, el caudal en la rama occidental fue casi cero desde el inicio de Julio 1995 hasta Enero 1996. El caudal que pasa por el canal de Itos fue también restringido desde el inicio de Agosto 1995, dando lugar a una sola ruta de descarga hacia el Lago Poopó a través del Lago Uru Uru. En base al balance hídrico observado entre estaciones E/IR, PE, CH v J, se puede estimar que debido a las influencias antropogénicas, causales de una mayor evaporación e infiltración hacia aguas subterráneas, el caudal del río Desaguadero fue reducido en un 40% a 60% en el tramo entre La Joya y los lagos Uru Uru y Poopó. El consumo de agua en la planta de Itos-BAREX (aproximadamente 100 m³/día) es insignificante (menos del 1% del balance total).

## 2.3 Muestreo y procedimientos analíticos

Las muestras de agua fueron tomadas en partes del río donde la corriente era más fuerte. En el Lago Titicaca el muestreo fue realizado desde un bote a apreciables distancias de la orilla. Las muestras fueron tomadas justamente por debajo de la superficie del agua usando botellas de polietileno de un litro enjuagadas con ácido. Se tomó dos muestras en cada estación de monitoreo sistemático; una muestra fue enviada para su análisis, la otra fue conservada como respaldo y para un subsiguiente control. Algunas muestras fueron recolectadas en botellas de vidrio para análisis por mercurio. No se hizo ningún tratamiento ni conservación de las muestras de agua en el campo, a fin de evitar el riesgo de contaminación.

En las estaciones de monitoreo, las muestras fueron recolectadas durante el periodo Agosto 1994 a Diciembre 1995, con una frecuencia de muestreo de una a cinco muestras por mes (ver Tabla 4). Para cada estación, se registró en campo temperatura, pH, conductividad, caudal y hora exacta. Muestras de sedimentos y muestras de plantas acuáticas (si existían) fueron también recolectadas en cada estación. Las muestras de sedimentos fueron recolectadas de aguas detenidas, o sitios similares donde se depositaron los sedimentos orgánicos en botellas de plástico de boca ancha. Las plantas acuáticas fueron ya sea secadas a 60°C, o pesadas y preservadas en tubos que contenían ácido nítrico supra puro. Muestras duplicadas fueron pesadas y secadas para determinación del peso seco. Adicionalmente se investigó semicuantitativamente la fauna macro-béntica. La fauna fue muestreada con una red y recogiéndola de rocas del río. Se registró la abundancia de distintos grupos taxonómicos de acuerdo a una escala de tres categorías: rara, común y abundante.

Las muestras de agua fueron filtradas en el laboratorio (0.45 μm), acidificadas (1 ml HNO<sub>3</sub> supra puro para 100 ml de muestra) y analizadas por Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Sn y Zn. Las muestras de sedimentos fueron secadas a 60°C, digeridas en bomba con ácido nítrico en un horno de microondas y analizadas por Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn y Zn. Una submuestra fue secada a 105°C y calentada hasta 550°C, a fin de determinar el peso seco y el contenido orgánico (pérdida por ignición, LOI). Las muestras de plantas acuáticas secadas a 60°C fueron digeridas con HNO<sub>3</sub> supra puro. Las muestras preservadas en ácido fueron analizadas directamente por As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Sb, Se, Ta y Zn. Una submuestra no fue secada para la determinación de Hg. La mayoría de los análisis fueron realizados por Svensk Grundämnesanalys AB, Suecia, usando ICM-MS (espectrometría de masa por emisión de plasma acoplada inductivamente) y/o ICP-AES (espectrometría de emisión con plasma acoplada inductivamente) para las muestras de agua (método EPA modificado 200.7 y 200.8), e ICM-MS para sedimentos y biota. Algunas muestras fueron analizadas en MeAna Konsult AB (MeAna), Suecia, por Espectrometría de Absorción Atómica con un horno de grafito.

Todos los parámetros de las muestras, y los resultados de los análisis y mediciones están almacenados en la base de datos del PPO en Oruro, y están disponibles si se requiriera revisión.

# 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

# 3.1 Ríos Desaguadero y Mauri, desde el Lago Titicaca hasta Eucaliptus

Metales y metaloides en el agua

Un estudio preliminar de proyección, realizado en Junio 1994, reveló una alta concentración de arsénico - 240 µg/l - en el agua del río Desaguadero, muestreada en el puente de La Joya (estación IR en la Figura 1), aguas arriba de la mina de oro de Kori Kollo. El arsénico estaba acompañado por concentraciones ligeramente elevadas de cobre y plomo. Niveles más bajos de arsénico fueron hallados en varias ramas del Desaguadero aguas abajo de La Joya (estaciones PE, CH y J). Se tuvo la apariencia de que la fuente del arsénico estaba fuera del área del proyecto.

Tabla 2. Concentraciones de metales y otros elementos en el sistema del Desaguadero, registradas durante las exploraciones de reconocimiento en Septiembre 1994, (análisis por MeAna Konsult y en Diciembre 1995 (análisis por Svensk Grundāmnesanalys).

Estación de	Fe	S	Ag	As	Cd	Cu	Min	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn	Ca
Muestreo	tng/l	mg/l	<u>μg/l</u>	μg/l	μg/1	ug/l	µg∕1	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/1	mg/kg
		·				tianak a	- 1004			<del></del>			
722		·	<del></del>	1 24			e 1994	1 1 4	0.6	L 0.5	<del></del> -	12	7.0
D2	<u> </u>	ــــــــــــــــــــــــــــــــــــــ		24	0.08	9.4	<u> </u>	1.4	8.6	0.8	Щ	13_	76
Ml				588	0.03	4.0		0.4	3.6	7.2		2	27
D3	<u> </u>		]	366	0.05	7.9		3.4	3.7	3.8		5	63
D4				368	0.05	9.6		1.6	5.6	3.2		10	67
E				378	0.05	9.0		1.4	5.3	3.0		7	63
IR.				381	0.05	8.9		1.4	5.4	3.0		8	63
		*1.		31 2 2	Dic	iembre	1995	nngker-	466_1	36% <u>-                                    </u>	8.5 <u>-</u>		
Tl	< <u>\$</u>	88	<0.1	14	0.05	0.3	1	1.8	<0.05	0.6	0.1	1.5	
T2	<5	83	<0.1	14	0.07	1.0	1	1.9	<0.05	0.6	0.1	3.9	
_D1	10	122	<0.1	23	0.08	0.6	16	4.0	<0.05	1.1	0.1	12.2	
D2	150	211	<0.4	48	0.20	3.3	333	5.7	1.0	1.3	0.3	11.1	
M2	<5	19	<0.1	1 080	0.28	1.6	10	3.5	<0.05	9.8	0.2	2.0	
Mì	20	29	<0.1	765	0.25	1.7	18	3.4	<0.05	7.3	0.2	1.6	
E	80	92	<0.1	432	0.42	11.2	36	14.7	1.9	3.7	0.4	12.0	
IR	70	114	<0.2	581	0.24	8.5	27	4.3	1.0	3.5	0.1	7.4	
PY	80	100	<0.2	455	0.21	8.1	31	3.8	1.4	3.8	<0.1	5.0	
D6	80	97	<0.1	458	0.43	12.4	63	12.4	3.1	3.3	0.25	4.5	
D8	80	122	<0.2	496	0.33	8.9	22	5.8	1.4	4.9	0.3	7.0	
CH	30	103	<0.2	464	0.33	8.6	18	3.6	1.0	3.5	0.2	43.0	
<del></del>	<5	1 340	53	573	5.16	27.0	3 200	112	<1.0	3.4	4.7	60.1	

Estos resultados motivaron dos exploraciones de reconocimiento de todo el sistema del río, a fin de establecer la fuente del ingreso de arsénico. Durante estos dos estudios, realizados en Septiembre 1994 y Diciembre 1995, los niveles más altos de arsénico - 1 080 4 g/l y 770 4 g/l - fueron encontrados en el río Mauri, el principal tributario del Desaguadero (estaciones M1 y M2 en Figura 1). Una concentración mucho más baja de arsénico - 24-48 4 g/l - fue encontrada en el río Desaguadero inmediatamente por encima de su confluencia con el Mauri (D2). Adicionalmente al arsénico, el Mauri contiene cantidades altas de antimonio - 7-9 g/l - pero no de otros elementos.

En Diciembre de 1995, se estimó que el caudal del río Mauri en Calacoto (M1) era de unos 4.5 m³/s, y el contenido de arsénico fue de 770 μg/l. En el río Desaguadero, en la estación D2 (Puente Concordia), los valores correspondientes eran 2 m³/s y de 48 μg/l As. Un cálculo del contenido de arsénico en el agua mezclada aguas abajo de la confluencia da un valor de unos 540 μg/l As, que es cercano a los valores registrados aguas más abajo (estaciones D3, D4 y E; ver Tabla 2 y Figura 2). La mejor estimación posible ha sido la realizada para el transporte de arsénico por el río Mauri, en el punto M1-Calacoto, en 1994/1995. Tiene un monto de unos 90 000 a 180 000 kg por año (Octubre a Septiembre). La estimación está basada en análisis disponibles, combinados con el promedio calculado del caudal de 16.3 m³/s durante este periodo, y en un análisis de regresión de las concentraciones de arsénico contra el caudal en el punto IR. La mayor estimación del transporte es la de mayor probabilidad.

Normalmente el agua de los ríos no es utilizada para consumo humano. Generalmente se usa el agua de tributarios menores para el suministro de poblaciones. Las fuentes (riachuelos pequeños) de agua potable para los pueblos de Calacoto y Camacho fueron muestreadas en Diciembre 1995. Los resultados se muestran en la *Tabla 3*. En ambas muestras, el contenido de arsénico excede la concentración máxima admisible según las leyes bolivianas.

Tabla 3. Resultados de los análisis de las fuentes de agua potable para los pueblos de Camacho y Calacoto en el rio Mauri. Análisis realizados por Svensk Grundämnesanalys, Diciembre 1995, ("<" - por debajo del límite de detección de 0.005 µg/l).

	Fe	S	Hg	As	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
	m	g/l					μg/l	· · ·		_		
Camacho	<	3.7	<b>~</b>	76	0.4	0.8	<0.2	2	1.5	0.2	<	180
Calacoto	0.06	12.4	<	93	0.1	0.5	71	1	<	1.4	<	2

## Metales en sedimentos

Los resultados analíticos de las muestras de sedimentos de todo el sistema del Desaguadero se presentan en la Tabla 4 en mg/kg de peso seco. La pérdida por ignición (LOI) es utilizada como indicador del contenido de materia orgánica. A fin de normalizar los distintos contenidos de la materia orgánica en las muestras se ha recalculado las concentraciones sobre la base del LOI, o sea, mg/kg LOI. Los valores recalculados (también mostrados en Tabla 4) deben ser tomados con algunas precauciones debido a que la mayoría de los valores de LOI son bajos.

Los niveles de concentración de diferentes elementos en los sedimentos de los tramos superiores del río Desaguadero y del río Mauri pueden ser juzgados en general como relativamente bajos, debido al carácter casi completamente minerogénico de los sedimentos muestreados. Los valores recalculados indican el carácter contrastante de los sedimentos en el río Mauri con altas concentraciones de As, pero significativamente menos Pb y Zn, en comparación con los tramos superiores del río Desaguadero. El estaño anómalo en la estación D1 puede ser causado por la presencia de casiterita en la fracción pesada del sedimento.

Las concentraciones registradas en las estaciones aguas abajo de la estación E serán discutidas más adelante.

Tabla 4. Análisis de sedimentos de río del sistema Desaguadero. LOI (pérdida por ignición) es el indicador del contenido de materia orgánica. Análisis realizados por Svensk Grundämnesanalys y MeAna (\*).

As	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
		m	g/kg peso :	seco				
7	0.2	9	90	6	7	<0.04	1.1	52
10	0.2	14	430	13	8	<0.04	0.07	50
24	0.4	11	180	6	3	<0.04	0.08	26
25	0.5	21	430	15	6	<0.04	0.2	26
38	0.4	29	580	18	17	<0.04	0.09	74
13	0.2	24	313	11	14	<0.04	0.07	46
18	0.2	23	310	11	8	<0.04	0.09	42
17	0.1	12	150	6	6	<0.04	0.07	23
10	0.08	10	160	5	5	<0.04	0.08	21
59	0.5	64			51			160
87	2.6	56			56	·		180
26	0.4	45	300	18	11	<0.04	0.2	72
27	0.1	10	410	9	5	<0.04	0.3	33
	LO	I concen	traciones	normal	izadas (n	ng/kg L0	OI)	
210	6	270	2 700	180	210		33	1 600
560	11	780	24 000	720	440		4	2 800
890	15	410	6 700	220	110		3	970
930	19	780	16 000	560	220		7	970
970	10	740	15 000	460	440		2	1 900
1 100	13	1 400	19 000	690	500		6	2 600
1 700	10	1 200	15 000	600	600		7	2 300
1 100	9	1 100	18 000	560	560		9	2 300
910	8	980			780			2 500
940	28	600			600			1 900
870	13	1 500	10 000	600	370		7	2 400
1 300	5	500	20 000	450	250		15	1 600
	870	870 13 1 300 5	870 13 1 500 1 300 5 500	870 13 1 500 10 000	870     13     1 500     10 000     600       1 300     5     500     20 000     450	870     13     1 500     10 000     600     370       1 300     5     500     20 000     450     250	870     13     1 500     10 000     600     370       1 300     5     500     20 000     450     250	870     13     1 500     10 000     600     370     7       1 300     5     500     20 000     450     250     15

### Metales en plantas acuáticas

La planta acuática "milenrama", Myriophyllum, fue muestreada sistemáticamente a lo largo del sistema del Desaguadero. Los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 5. Las muestras de las estaciones D1 y D2 pueden ser consideradas como valor de fondo, sin ninguna contaminación natural o antropogénica, para el Myriophyllum en el río Desaguadero. En general, la capacidad de acumulación de metales y metaloides en el Myriophyllum es alta, lo que hace que esta planta sea especialmente adecuada para estudios ambientales y posiblemente también para aplicaciones en llanuras de inundación artificiales.

No se encontró Myriophyllum en el río Mauri, más bien se muestreó allí un cierto tipo de alga, llamada localmente "Cochayuya" o "Yaitha". La taxonomía de esta alga es desconocida, pero su apariencia recuerda al alga-verde Enteromorpha. Las algas son consumidas ocasionalmente por humanos. Aunque son numerosas en el río Mauri, no se las ha encontrado en ningún lugar dentro del área del proyecto, con excepción del río Poopó, donde aparecen en un medio muy especial, aguas abajo de la entrada de agua termal. Las altas concentraciones de arsénico y antimonio en el agua del Mauri están reflejadas en el incremento de las concentraciones de estos elementos en las algas. (La alta concentración de cadmio en la muestra del Poopó refleja la influencia del agua termal).

Tabla 5. Análisis de plantas acuáticas, Myriophyllum y alga (Enteromorpha?), del sistema del río Desaguadero (análisis realizados por Svensk Grundämnesanalys y MeAna\*). Se muestra para efectos de comparación el análisis de un alga del río Poopó.

	As	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn	Hg	Cd	Ta	Sn		
			mg/l	kg ps			μg/kg ps					
Myriophyllum	-	•		-				= 111				
Lago Titicaca	12	2	3	2.9	152	26	30	4	9	40		
Desaguadero D1	19	3	0.5	0.3	119	·36	56	8	17	76		
Desaguadero D2	51	10	2	1.8	109	30	55	7	17	73		
Desaguadero E	91	16	1	1.4	160	31	57	8	18	76		
Desaguadero IR	85	18	1	0.4	92	28	66	9	20	88		
Desaguadero CH	440	26	7	4.4	350	26	54	1 380	17	72		
Laguna TajaritoTHA2*	86	12		4.8		52	<6	1 400				
Puente Español PE*	130	30		9.4		110	21	9 700				
Puente Aroma Ja	130	10	4.5	2.2		12	13	620				
Puente Aroma Jb	96	10	4.1	1.4		12	13	490				
	As	Сп	: Ni.	··: Pb	Sb	Zn	Hg	Cd	Ta	Sn		
	<u>_</u>		mg/l	cg ps				μg/k	g ps			
Alga (Enteromorpha?)												
Mauri M1	77	24	10	4.1		27	95	13	29	130		
Mauri M2	110	10	8	1.7	270	12	120	16	35	160		
Rio Poopó	12	5	3	2.6	4	260	70	2 040	20	340		

Antecedentes geológicos; posibles fuentes de metaloides

Al no existir operaciones mineras o industriales activas dentro de la cuenca del Mauri, o sus cercanías, las elevadas concentraciones de arsénico en el agua del río deben ser explicadas por posibles fuentes geológicas. La cuenca del río Mauri yace sobre rocas sedimentarias del Eoceno al Oligoceno continental, volcánicas del Mioceno y volcanoclásticas e intrusivas. Las rocas sedimentarias más antiguas incluyen los redbeds (arenitas y esquistos arcillosos) de la Formación Berenguela y arcosas negras a rojas (parte inferior de la Formación Mauri). La Formación Mauri contiene capas intrusivas o flujos de andesita piroxénica. Unidades volcánicas ricas más jóvenes (parte superior de las Formaciones Mauri y Cerke) incluyen areniscas intercaladas, conglomerados, sedimentos de tobas fragmentadas y depósitos piroclásticos de origen eólico. Un elevado estrato de toba en la sección ha sido datado en unos 10 Ma. Hacia el oeste, la sección estratigráfica contiene considerablemente más depósitos piroclásticos y depósitos de dacitas de corriente de lodo, que fueron derivados de una cadena de volcanes que incluye los Cerros Cerke y Hauricuna. Riolita, riodacita y lacolitos de dacita, domos y diques, con edades desde 15 a 5 Ma intruyeron todas las unidades sedimentarias y volcanoclásticas. La unidad más joven en el área es la Ignimbrita Pérez, que ha sido datada en 2 Ma, y tiene un volumen total estimado en más de 150 km<sup>3</sup>. Vetas polimetálicas de plata, oro, cobre, arsénico, zinc, cadmio, plomo y antimonio se hospedan tanto en rocas sedimentarias como volcánicas, con excepción de la Ignimbrita Pérez. En el encaje volcánico, las vetas se adjuntan a brechas hidrotermales y zonas de alteración hasta unos cuantos cientos de metros de ancho, con valores anómalos de arsénico (hasta 600 ppm, MINTEC, comunicación verbal) y otros metales.

Es concebible que detritus de varias rocas volcánicas, con las mineralizaciones asociadas, sean la fuente de arsénico para el agua del río Mauri.

Se ha registrado menores incrementos en las concentraciones de cobre y plomo en las aguas del Desaguadero entre el Puente Concordia y Eucaliptus. En esta sección del río drena un área que yace sobre redbeds - lutitas, areniscas, yeso y conglomerados - pertenecientes a las Formaciones Huayllamarca Terciaria, Caquiaviri y Totora (el equivalente estratigráfico del Mauri) con extensas mineralizaciones de cobre (plomo±plata±zinc) contenidas en estratos. Se puede concebir que las altas concentraciones de cobre y plomo se originen en estas formaciones.

Desde la confluencia de los ríos Mauri y Desaguadero, la concentración "natural" de arsénico en el agua se diluye a través del sistema. Cualquier adición posterior de arsénico estaría causada por perturbaciones antropogénicas relacionadas a actividades mineras.

# 3.2 El sistema del río Desaguadero desde Eucaliptus hasta los lagos Uru Uru y Poopó

## Metales en el agua

Todos los parámetros medidos en las estaciones monitoreadas sistemáticamente E, IR, PY, CH, PE y J han sido analizados estadísticamente, y han sido calculadas las cargas de metales y el transporte anual de metales en varias estaciones de observación. Un análisis de correlación de las concentraciones de metales y caudales indicó que ambos parámetros están bastante intercorrelacionados. Sin embargo, el tipo y grado de correlación son diferentes para varias estaciones. Consiguientemente, el uso no calificado de valores promedio o valores aislados de caudal y concentraciones podría dar lugar a grandes errores en la estimación de cargas de metales. También es importante reconocer que aunque la concentración de ciertos elementos está negativamente correlacionada con el caudal, esto no es necesariamente cierto para las cargas. Las cargas de metales y transporte anual en el agua han sido, por lo tanto, estimados como promedios ponderados: concentración × caudal × periodo (días). En general, se estableció la duración del periodo usando el espacio de tiempo entre dos "puntos intermedios" localizados entre las fechas de dos muestreos sucesivos. En ciertos casos, empero, la duración fue ajustada con relación al inicio o la conclusión del periodo seco o de lluvias, respectivamente. Los caudales generalmente usados fueron los medidos por el PPO. Solamente en ciertos casos, cuando el caudal medido para algún periodo mensual se desvió bastante del caudal modelado (ver informe PPO-9606), se realizó un ajuste. En casos donde no existían datos de caudales para una muestra analizada, se usó el caudal modelado. En la estación E, se calculó el transporte anual como producto de las concentraciones promedio medidas × caudal promedio de 1994/1995 medido por el SENAMHI. Las estimaciones del transporte anual son menos precisas para las estaciones de observación CH, PE y J, ya que los caudales estuvieron fuertemente influenciados por actividades antropogénicas. Las estimaciones menos confiables son las de la estación J (Toledo). Los resultados se presentan en las Tablas 6 y 7, y en las Figuras 2-6 al final de esta sección.

Tabla 6. Coeficientes de correlación - Caudal vs. Concentraciones de metales

		Estaci	ones de Mon	itoreo	
_	E (N=9)	IR (N=11)	CH (N=20)	PE (N=15)	J (N=9)
Fe	0.92	0.70	0.12	0.77	0.99
S	0.67	0.40	-0.23	0.1	-0.68
As	-0.85	-0.75	-0.09	-0.88	-0.75
Cd	0.87	0.85	0.01	-0.77	-0.45
Cu	0.95	0.73	0.25	-0.14	0.59
Mn	0.91	0.65	0.25	0.61	0.12
Ni	0.80	0.78	0.06	0.07	-0.64
Pb	0.90	0.63	0.25	0.77	0.99
Sb	-0.70	-0.62	-0.01	0.13	-0.85
Zn	0.83	0.62	0.19	0.51	0.99

Tabla 7. Concentraciones promedio, rango de carga diaria y transporte anual de metales, arsénico y azufre en aguas superficiales y siete estaciones de observación en el sistema del Río Desagüadero, registrados durante el programa de monitoreo 1994/1995. "N"=cantidad de muestras

Punto Obs.	Período de monit.	N		pН	mS/cm	Fe	s	As	Cd	Cu	Ma	Ni	Pb	Sb	Zn
		Ì			<u> </u>	mg/l en conc	entraciones			}	ıg/l en concen	traciones			<u> </u>
E Eucaliptus	95.03.29 - 95.09.14	12	Concentración promedio	8.3	1.77	0.9	60	350	0.1	19	85	6	4	3.0	12
			Rango de carga kg/día			45 - 2 400	20 000 - 110 000	110 - 250	0.02- 0.3	1.8 - 58	6 - 310	1.2 - 11	0.3 - 16	0.9 - 2.9	1.4 - 25
- 17 - 17 - 21 - 21			Transporte kg/año			4.1 × 10 <sup>5</sup>	2.7 × 10 <sup>5</sup>	16 × 10 <sup>4</sup>	40	8 600	38 000	2 700	1 800	1 300	5 400
IR La Joya	95.01.10 - 95.08.29	16	Concentración promedio	8.2	2.00	13.0	100	270	1.0	79	1 040	36	37	1.7	92
-			Rango de carga kg/día			470 - 59 000	31 000 - 560 000	99 - 560	0.03- 9.5	4 - 490	18 - 6 100	2 - 260	0.9 - 230	0.7 <b>-</b> 3.2	2 - 530
			Transport e kg/año			48 × 10 <sup>5</sup>	37 × 10 <sup>6</sup>	10 × 10 <sup>4</sup>	370	30 000	39 × 10 <sup>4</sup>	14 000	14 000	650	35 000
PY Puyuta	94.07.14 - 95.07.04	18	Concentración media	8.1	1.94	8.0	71	260	0.8	43	610	20	26	2.1	55
CH Challacollo	94.08.18 - 95.08.30	22	Concentración promedio	8.4	1.97	1.0	64	250	0.2	18	190	5	8	2.7	11
			Rango de carga kg/día			11 - 560	2 000 - 29 000	4 - 120	0.004- 0.1	0.3 -	1.4 - 140	0.1 - 1.6	0.1 - 5.6	0.1 - 1.2	0.1- 3.0
			Transporte kg/año			41 000	2.6 × 10 <sup>6</sup>	10 000	10	710	7 700	180	340	110	450

Punto Obs.	Período de monit.	N		pH	mS/cm	Fe	S	As	Cd	Cu	Ma	NI	Pb	Sb	Zŋ
					}	mg/lencond	centraciones				g/l en concer	traciones			- <u>-</u> -
THA 2 aguna Tajarito	94.03.25	1	Carcentración					400	3.3	95			130		150
PE Puente	95.01.11 - 95.08.02	16	Concentración promedio	8.5	2.7	3.2	70	150	0.4	20	170	9	8	3.9	30
Español			Rango de carga kg/día			3 - 6 200	560 - 90 000	3 - 150	0.004- 0.5	0.2 - 34	0.8 - 310	0.1 - 17	0.01 <b>-</b> 17	0.04 - 8.7	0.07 - 54
			Transporte kg/año			7.4 × 10 <sup>5</sup>	16 × 10 <sup>6</sup>	35 000	80	4 500	4 000	2 100	1 900	900	6 800
J Puente	94.11.23 - 95.01.27	5	Concentración promedio			5.5	91	210	0.3	28	420	11	19	1.5	34
Aroma, Toledo			Carga promedio kg/día			10 000	17 × 10 <sup>4</sup>	380	0.5	50	770	20	30	3	60
·	95.07.21 - 95.12.06	7	Concentración promedio			0.2	560	710	1.1	26	450	93	0.7	3.5	7
			Carga promedio kg/dia			380	1 100	1 300	2	50	860	180	1	7	10
	94.11.23 - 95.12.06	21	Concentración promedio	8.4	2.81	3.6	300	410	0.7	30	510	51	13	2.3	30
			Transporte kg/año			11 × 10 <sup>5</sup>	17 × 10 <sup>6</sup>	44 000	60	5 900	91 000	2 800	3 900	310	7 100
Wedepohl, K.F	I., 1991		Concentration ric	promed	io	0.04	1	1.7	0.02	2	4	0.3	0.3		7
Clasificación b	oliviana de a	guas	Clase 'A' (Potab	ole)		0.3	100 as SO <sub>4</sub>	50	5	50	500	50	50	10	200
dulces (Reglam	duices (Reglamentos de la Ley Clase "B"			0.3	133 as SO <sub>4</sub>	50	5	1 000	1 000	50	50	10	200		
del Medio Ami	biente), Máxii	n <b>a</b>	Clase 'C'	· <u> </u>		1.0	133 as SO <sub>4</sub>	50	5	1 000	1 000	500	50	10	500
Concentración	admisible		Clase 'D'			1.0	133 as SO <sub>4</sub>	100	5	1 000	1 000	500	100	10	500

#### Metales en sedimentos

Los resultados de los análisis de sedimentos fluviales en el área del proyecto se muestran en la Tabla 4. Los contenidos normalizados (sobre la base de LOI) indican que la mayor parte de los incrementos en valores totales de metales puede ser explicada por acumulación en la fracción orgánica de los sedimentos. Esto es particularmente cierto para el cinc y el plomo en la laguna Tajarita (THA2) y su salida hacia el Puente Español (PE). El valor, un tanto más alto, recalculado para el arsénico en las estaciones D6 y J es probablemente producto del cálculo y por lo tanto no es significativo. Consiguientemente, el único contenido metálico anómalo significativo en los sedimentos es el de 2.6 mg/kg de cadmio y 0.07 mg/kg de mercurio muestreado en el PE.

El mercurio está altamente concentrado en la capa superior de 10 cm de espesor de las colas desbordadas hacia la Playa Iroco, donde las concentraciones de mercurio pueden llegar a 20 g/t. El mercurio deriva aparentemente del tratamiento de concentrados de oro en pequeñas minas de cooperativas, al este de la Playa Iroco. El agua, en la laguna Tajarita, contiene 240 ng/l de mercurio y en el Puente Español, 33 ng/l de mercurio. Una muestra del efluente de mina de una cooperativa contenía 1.3 µg/l de mercurio.

Debido al carácter predominantemente minerogénico de los sedimentos fluviales en el sistema del Desaguadero, este medio de muestreo no es muy adecuado para estudios ambientales

#### Metales en Plantas Acuáticas

Como puede verse en la Tabla 5, las concentraciones de As, Cu, Pb, Sb, Zn y Cd en Myriophyllum en el sistema del Desaguadero dentro del área del proyecto (estaciones E, IR, CH, THA2, y PE) llegan a ser 1 300 veces más altas que el fondo natural (estaciones D1 y D2). Parece que esta planta tiene una gran capacidad para acumular Cd, Pb y As. En especial, se registraron altas concentraciones de todos estos elementos en la estación PE, aguas abajo de Itos, y en Challacollo (CH). En general, las concentraciones de metales/metaloides en Myriophyllum y en agua no están correlacionadas.

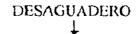
#### Discusión

Una evaluación de la correlación entre las concentraciones de elementos, y entre las concentraciones y el caudal, así como un análisis crítico de las cargas y transportes hicieron posible la disposición de los datos en tres grupos, que podrían representar tres regimenes diferentes:

## (a) Rama principal del sistema del Desaguadero incluyendo estaciones E, IR, PY y CH

Las cuatro estaciones muestran un patrón idéntico de correlación entre las concentraciones de elementos, caracterizado por una correlación positiva entre As y Sb (tanto el As y el Sb muestran una correlación más débil - negativa - con otros elementos), y entre Pb y Zn (Figura 2). La correlación Zn:Cd es más débil, pero significativa. Se mostró una correlación negativa significativa para Sb:Pb, y Sb:Cd. El patrón de correlación entre las concentraciones y el caudal es idéntico para los puntos E e IR, con una correlación negativa

1. - 4 - 1



Eucaliptus (N=12)												
As	Cd	Cu	NI	РЬ	Sb	Zn						
1.00												
-0.69	1.00											
-0.74	0.91	1.00										
0.65	0.92	0.90	1.00									
-0.77	0.92	0.87	0.92	1.00								
0.91	-0,72	-0.79	-0.72	-0.79	1.00							
-0.62	0.89	0.86	0.92	0.94	-0.73	1.00						
	1.00 -0.69 -0.74 -0.65 -0.77 0.91	As Cd 1.00 -0.69 1.00 -0.74 0.91 -0.65 0.92 -0.77 0.92 0.91 -0.72	As Cd Cu 1.00 -0.69 1.00 -0.74 0.91 1.00 -0.65 0.92 0.90 -0.77 0.92 0.87 0.91 -0.72 -0.79	As Cd Cu N} 1.00 -0.69 1.00 -0.74 0.91 1.00 -0.65 0.92 0.90 1.00 -0.77 0.92 0.87 0.92 0.91 -0.72 -0.79 -0.72	As Cd Cu NI Pb  1.00  -0.69 1.00  -0.74 0.91 1.00  -0.65 0.92 0.90 1.00  -0.77 0.92 0.87 0.92 1.00  0.91 -0.72 -0.79 -0.72 -0.79	As         Cd         Cu         N}         Pb         Sb           1.00         -0.69         1.00         -0.74         0.91         1.00         -0.74         -0.92         0.90         1.00         -0.77         0.92         0.87         0.92         1.00         -0.77         0.92         0.72         -0.79         -0.72         -0.79         1.00						

				_1				_
		L	a Joya	(N=	16)			
	As	Cd	Cu	N	Pb	Sb	Zn	
As	1.00							
Cd	-0.76	1.00						
Cu	-0.76	0.74	1.00					
Ni	-0.79	0.96	0.81	1.00				
Pb	-0.82	0.90	0.89	0.93	1.00			
Sb	0.95	-0.70	-0.78	-0.75	-0.80	1.00		
Zn	-0.82	0.91	0.87	0.96	0.99	-0.79	1.00	
i								

Toledo (N=21)

As Cd Cu Ni Pb Sb Zn

As 1.00

Cd 0.70 1.00

Cu -0.20 0.39 1.00

Ni 0.85 0.89 0.25 1.00

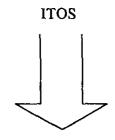
Pb -0.67 -0.04 0.81 -0.29 1.00

Sb 0.81 0.34 -0.56 0.54 -0.89 1.00

Zn -0.62 0.02 0.85 -0.22 0.98 -0.82 1.00

		. <b>F</b>	uyuta	(N=1	8)	_	
	As	Cq	Cu	NI	PЪ	Sb	Zn
As.	1.00						
Cd	-0.68	1.00					
Cu	-0.62	0.78	1.00				
N	-0.62	0.64	0.90	1.00			
Pb	-0.71	0.69	0.90	0.86	1.00		
Sb	0.89	-0.81	-0.68	-0.71	-0.75	1.00	
Zn	-0.77	0.76	0.95	0.93	0.95	-0.81	1.00

	Challacollo (N=22)							
	As	Cd	Cu	NI	Pb	Sb	Zn	
As	1.00							
Cq	-0.70	1.00						
Сп	-0.73	0.83	1.00					
M	-0.43	0.79	0.76	1.00				
Pb	-0.63	0.76	0.90	0.63	1.00			
Sb	0.95	-0.73	-0.71	-0.44	-0.65	1.00		
Zn	-0.56	0.64	0.84	0.63	0.89	-0.56	1 00	
		89						



	Puente Español (N=16)									
	As	Cđ	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn			
As	1.00									
Cd	0.54	1.00								
Cu	0.34	0.00	1,00							
Ni	-0.04	0.04	0.69	1.00						
Рb	-0.79	-0.58	0.01	0.23	1.00					
Sb	0,11	0.35	-0.26	0.04	-0,14	1.00	<b>4</b> 2.5			
Zn	-0.51	-0.31	0.03	0.02	0.81	4.33	. 1.44			
							100			

pronunciada del caudal con As y Sb, y una correlación positiva fuerte con los elementos restantes. En contraste con las estaciones IR y E, las concentraciones y el caudal en la estación CH muestran relaciones completamente aleatorias.

Una característica sobresaliente del patrón del transporte de metal dentro de esta parte del sistema del Desaguadero es el elevado incremento de las cargas de Fe (+1 100%), Mn (+900%), Pb (+700%), Zn (+500%), Ni (+400%) y Cu (+250%), entre las estaciones de Eucaliptus (E) y La Joya (IR) (ver la *Tabla 6* y la *Figura 5*). Las concentraciones de As y Sb, originadas en la cuenca del río Mauri, se diluyen posteriormente, y además el transporte de estos elementos disminuye en este sector del río.

Debemos remarcar que ambas estaciones E e IR están situadas aguas arriba de las operaciones en el Kori Kollo. En Eucaliptus, el río Desaguadero cruza la estructura del anillo exterior de la Caldera Soledad, y hacia el sur corre a lo largo del margen occidental de la caldera actual. Los únicos puntos donde el bedrock está expuesto están en los cerros al sur de Eucaliptus y alrededor de La Joya, en las cercanías de las estaciones de observación. En su mayor parte, el río drena un área cubierta por depósitos Cuaternarios. Se infiere que, entre Eucaliptus y La Joya, y al este del río, por debajo del lago seco, el bedrock está formado por tobas Soledad de composición dacítica mayormente no consolidadas. Estas rocas fueron datadas en unos 5.4 Ma (Redwood, 1987). Porciones más pequeñas de terreno podrían estar asentados sobre sedimentos Silúricos. En la vecindad de La Joya hay un grupo de cerros (domos volcánicos) -formados por pórfidos dacíticos- la mayor parte de los cuales está extensamente alterada hidrotermalmente y hospeda mineralizaciones de metales preciosos y metales base. Estos domos predatan la formación de la caldera principal y tienen una edad cercana a 15 Ma (La actividad volcánica de la caldera Soledad fue contemporánea con la de Mauri).

Un estudio geoquímico de los domos de dacita, llevado a cabo por el USGS (Learned et al., 1992) estableció asociaciones de elementos características para varias rocas, mineralizaciones y áreas. Una de las asociaciones, concretamente Zn-Cd-Mn-Co-Ni-Pb, se compara favorablemente con la serie de metales que contribuyen a la carga incrementada (solamente falta Fe). Los elementos tienen una movilidad alta, tanto en ambientes superficiales como en sistemas hidrotermales, y despliegan una gran dispersión desde los centros de mineralización. En el cerro Quiviri, justo aguas arriba del punto de observación IR, se han identificado concentraciones de minerales en las rocas que llegan a 7 000 ppm Pb, 2 000 ppm Zn y 25 ppm Cd.

Aguas abajo de la estación IR, una zona de alteración NNW-SSE, de unos 1.5 km de ancho, con concentraciones de arsénico en rocas sistemáticamente elevadas(28-1 500 ppm As, concentración promedio 500 ppm As) cubre el yacimiento de oro de Kori Kollo y sus alrededores. Las rocas que ocurren dentro de la zona se caracterizan por asociaciones elementales de Au-Bi-As-Ag y/o Pb-Sb-As-Ag-Cu, relacionadas a la mineralización de oro.

Los elevados valores de las rocas se reflejan en los suelos y sedimentos con concentraciones de Mn hasta de 3 000 ppm, Pb hasta 710, Zn hasta 1 000 ppm, Cu hasta 500 ppm. As hasta 1 200 ppm y Sb hasta 650 ppm.

Se puede asumir en forma segura que las cargas de metal incrementadas registradas en la estación IR son de origen natural. También aparece que la carga de metales no se origina en un bedrock con la asociación de elementos característica del yacimiento de Kori Kollo. En conclusión, y como hipótesis preliminar, se propone que el transporte de metal y las relaciones entre las concentraciones de elementos en el cauce entre estaciones E, IR, Py, D6 y CH son una característica del sistema del río Desaguadero sin perturbaciones antropogénicas. Se piensa que las relaciones específicas de caudal y concentraciones de elementos en la estación CH, reflejan la influencia de una vegetación acuática en las tierras húmedas. Las altas concentraciones de metales y metaloides (Cd, As y Sb) en Myriophyllum de esta estación, parecen corroborar esta hipótesis. Un macrofito acuático muy similar - Ceratophyllum demersum - ha sido muestreado en Nueva Zelandia. Una concentración de arsénico tan alta como 970 mg/kg (comparada con 1.4 mg/kg en plantas de referencia) fue hallado en Ceratophyllum en aguas superficiales contaminadas por fuentes geotérmicas (Reay, 1972).

(b) El canal de Itos, laguna Tajarita y río Tajarita, hasta el Lago Uru Uru, con puntos de observación D6, D8, THA-2 y PE

Durante los niveles de agua elevados, la laguna Tajarita inunda la planicie de Iroco, que está cubierta por una capa de colas antiguas originadas en la ahora inactiva planta de Itos. Minas pequeñas de oro de cooperativas descargan in forma intermitente sus aguas hacia la laguna desde el este. No hay ninguna descarga de las operaciones de BAREX en Itos.

En la estación de monitoreo PE, aguas abajo de la laguna (y la planicie de Iroco), el patrón de correlación entre las concentraciones de metales es claramente diferente de aquella descrita líneas arriba. Del grupo de correlaciones positivas fuertes, solamente queda Pb:Zn; faltando en forma conspicua As:Sb y Zn:Cd. En la correlación de caudal vs. concentración, está presente una fuerte relación negativa entre caudal y As, sin embargo, aquella entre Sb y caudal es aleatoria.

Las elevadas cargas "naturales" y las concentraciones en las estaciones IR y PY, combinadas con grandes pérdidas de agua del sistema, y la consiguiente incapacidad para establecer un balance hídrico, hacen dificil la interpretación del impacto de los metales lixiviados de las colas de Iroco sobre las aguas superficiales. Empero, una adición de As, Cd, Cu, Pb, Sb y Zn se debe obviamente al muestreo de distintos medios (el Sb resalta en forma especialmente fuerte en la carga en el punto PE). Esta asociación de elementos tiene concordancia con la composición de las colas de Iroco. La disminución en las concentraciones entre la laguna Tajarita (THA-2) y el Puente Español (PE) es explicada por adsorción sobre los sedimentos (Cd), y por la acumulación de metales (Cd, Pb, Zn y As) en las abundantes plantas acuáticas del curso de agua.

(c) Rama Occidental del sistema Desaguadero, desde La Joya via Toledo (J) hasta el Lago Poopó (el río Juchuy Jahuira)

Se ha mencionado anteriormente que todos los cálculos basados en el uso de las observaciones recolectadas en la estación de Puente Aroma (J) en Toledo son algo inciertas. La incertidumbre es ocasionada principalmente por extremas variaciones del caudal en este

punto. Consiguientemente, la interpretación se dificulta por la incapacidad de establecer un balance hidrico adecuado entre las estaciones IR, PE, CH y J.

El patrón de correlación en la estación J difiere de todos los otros. Se tiene una correlación fuertemente positiva entre las concentraciones As:Sb, Cd:Ni, Zn:Pb y Zn:Cu, pero la correlación Cd:Zn y Cd:Pb está marcadamente ausente. La relación entre el caudal y las concentraciones recuerda a la de las estaciones E e IR, excepto por S, Mn y Cd. Se ha notado grandes diferencias entre las concentraciones de la temporada seca y la de lluvias para Fe, S, As, Cd, Ni, Pb, Sb y Zn (ver la Tabla 6). Durante la temporada seca fueron registradas concentraciones de arsénico que llegan a 1.14 mg/l.

La falta de un balance de agua comprobado dificulta la identificación de posibles contribuyentes adicionales a las cargas de metales. El flujo combinado en las estaciones J y PE representa en promedio aproximadamente 50% del flujo en la estación IR. Sin embargo, el transporte de arsénico combinado en J + PE es equivalente a un 80 % del transporte de arsénico en IR. Respecto al antimonio, el transporte combinado en PE y J es mayor que aquel en IR, y la fuente principal de contribución adicional de antimonio al sistema hidrológico está en las colas de Itos/Iroco.

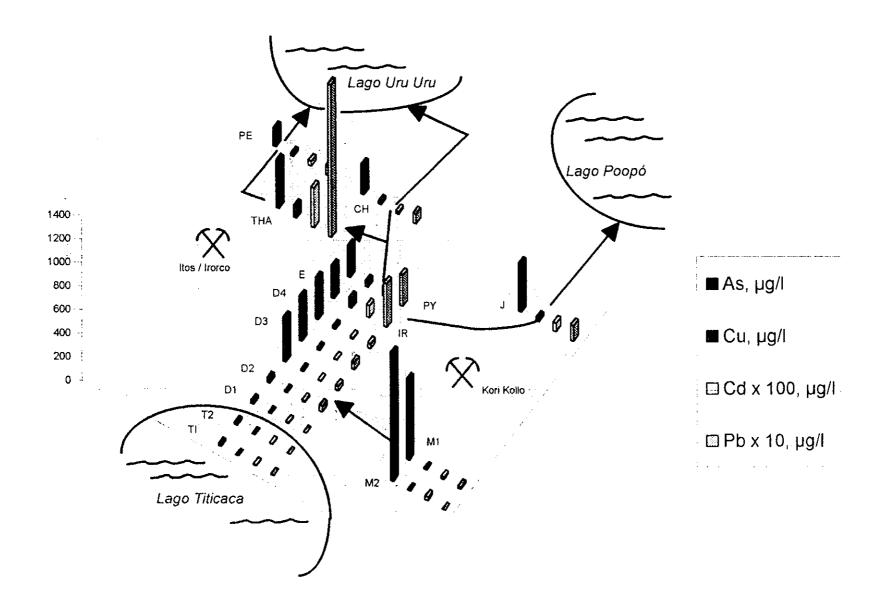
Para identificar posibles fuentes de la carga de arsénico "sobrante" en la estación J (Toledo) se muestreó agua subterránea en la mina de oro Kori Kollo y en pozos de agua potable, así como en pozos de agua de riego en el pueblo de Toledo y sus alrededores (ver Tabla 8). La mina Kori Kollo está situada a km al norte de Toledo. La excavación se desagua a un ritmo de 3 m³/min. El agua subterránea evacuada se usa parcialmente como agua de proceso, pero la mayor parte se evapora en lagunas alrededor de la mina y de la planta. Se muestreó dos tipos de agua evacuada, uno de niveles poco profundos y otro más profundo.

Tabla 8. Concentraciones de elementos seleccionados en aguas subterráneas evacuadas de la excavación de Kort Kollo, v en aguas subterráneas muestreadas en pozos en Toledo. Análisis realizados por Svensk

	Temp.	PΗ	Cond	Ca	Na	S	As	Cd	Ma	NE	Pb	Sb	Za
	°C		mº/cm		mg∕i				М	<u>;</u> /1			
,			Aguas sı	bterrá	neas bom	beadas	de la exc	avación d	e Kori Ko	llo			
MIR 1	21.1	6.05	43.9	320	9290	120	50	0,78	860	<40	33	T	40
MIR 2	35.5	3.11	13.1	670	20300	130	42	1.42	2000	<80	53		50
			Ασι	iac cuhi	erráneas	muestr	eadas de	pozos de	Toledo	•			
			1.6	445 3401				L					
Modra de 9	119	7.3	1.6	140	640	140	995	0.34	320	16	3	1.6	9.5

Es evidente de la comparación de datos entre las Tablas 8 y 7, que el desagüe de la excavación de Kori Kollo no tiene (o no es concebible que pueda tener) ninguna influencia sobre la concentración de arsénico en las aguas del río muestreadas en la estación J. Por otra parte, las elevadísimas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas de Toledo indican que la carga de arsénico "sobrante" en el río se debe probablemente a descargas de agua subterránea de Toledo en el río. Tales descargas pueden esperarse mayormente en la estación seca, puesto que las más elevadas concentraciones de arsénico fueron registradas en esa temporada. El contenido de arsénico en las aguas subterráneas de Toledo son de origen natural (ver el Informe PPO 9616).

Figura 3. Concentraciones de metales en el sistema del Río Desaguadero



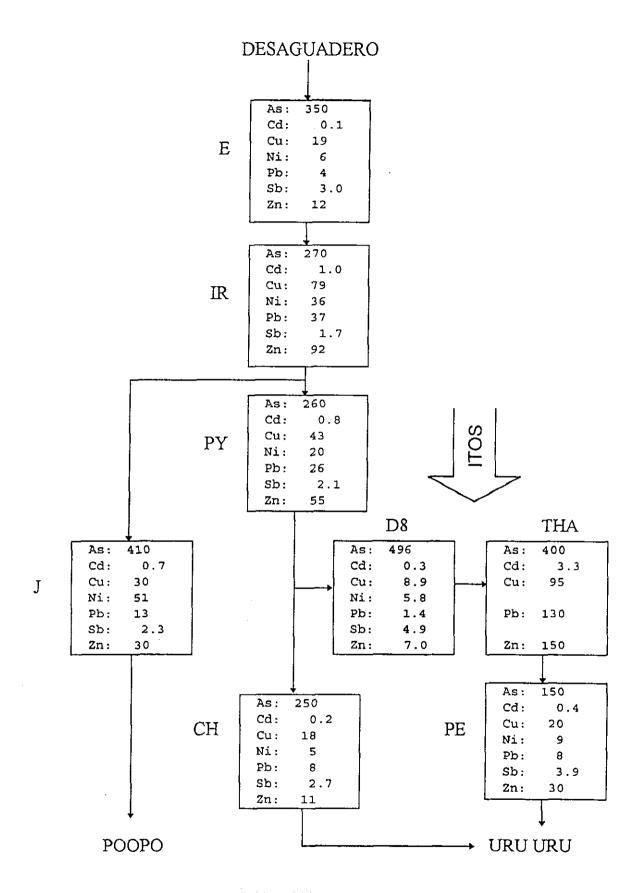


Figura 4. Concentraciones de metales en agua, µg/l l

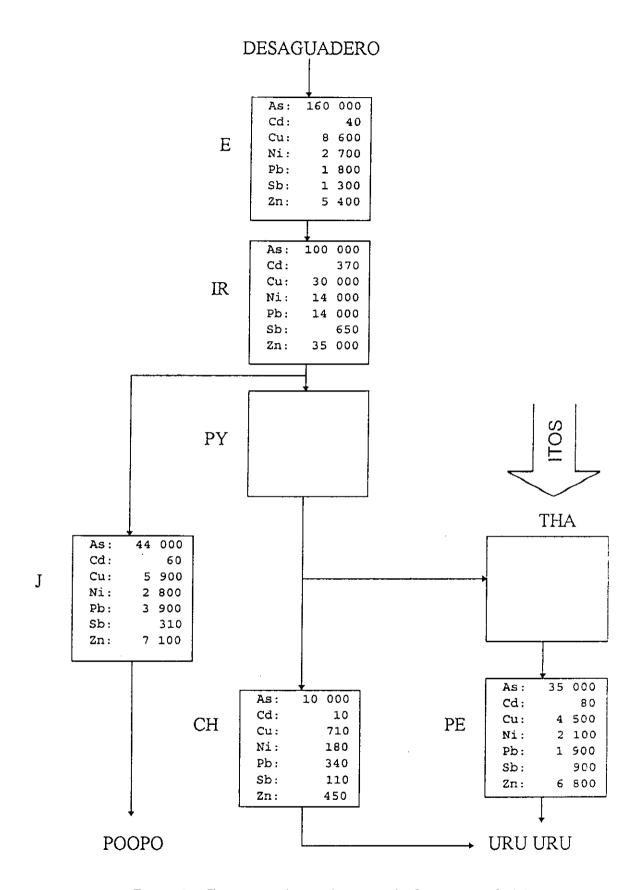


Figura 5. Transporte de metales y metaloides en agua, kg/año

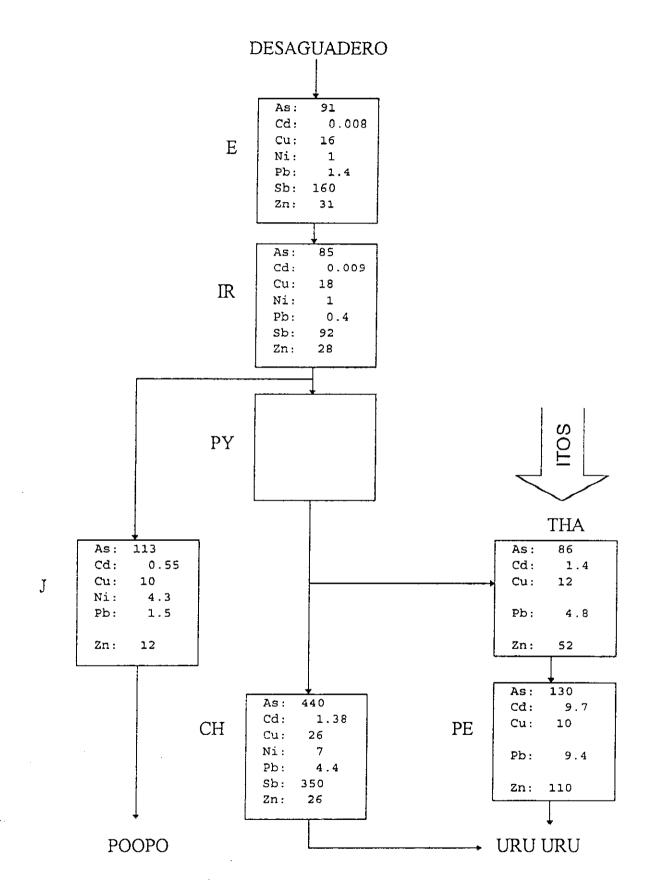


Figura 6. Concentraciones de metales en Myriophyllum, mg/kg peso seco

# 3.3 Exploración Biológica (Fauna Béntica)

Se realizó una exploración semicuantitativa de la fauna béntica en los ríos Desaguadoro y Mauri de Septiembre a Diciembre de 1995, en un total de doce lugares. La fauna béntica es naturalmente bastante trivial en este tipo de ríos, debido a que el fondo arenoso del río es un substrato pobre para animales. En las partes superiores del río Mauri, el fondo del río tenía más piedras y la fauna era más rica, con distintos tipos de larvas de insectos. Los camarones de agua dulce (antipodos) eran característicos del río Desaguadero y fueron hallados en todos los lugares con la excepción de cuatro (PY, D6 y M1, M2 en el río Mauri). Otro tipo común de animales eran los barqueros de poca agua (Corixidae) que respiran aire y por tanto son bastante tolerantes a la contaminación hídrica. Esto contrasta con los antipodos que respiran en el agua y son más sensibles a la contaminación hídrica.

Debido a la escasa presencia natural de fauna, es dificil de emitir un juicio sobre el posible impacto de las altas concentraciones de metales sobre los animales en los ríos. Sin embargo, la falta de anfipodos en el río Mauri puede ser una indicación adicional de una perturbación, aspecto que podría también ser válido para algunos tramos del sistema inferior del Desaguadero, desde La Joya hasta Puyuta, y en el río Juchuy Jahuira en Toledo, donde la fauna era muy escasa.

Tabla 9. Abundancia de distintos grupos taxonómicos de fauna béntica en el río Desaguadero y río Mauri.

Muestreo de Septiembre a Diciembre de 1995. La abundancia se califica de acuerdo a una escala de tres graduaciones: 1) raro, 2) común, 3) abundante.

_	D1	. D2 ···	M1	M2	D3	D4	E	IR	PY	D6	СН	J
OLIGOCHAETA							2				1	
AMPHIPODA	3	3			1	1	1	1			l	1
CLADOCERA			3				1		1	1	l	
COPEPODA		1	3	2								
OSTRACODA	3	1										
HEMIPTERA												
Corixidae	3		3	2	2	l	2	2		1	1	
Notonectidae Notonectidae		2										
COLEOPTERA					1	1					1	
Dytiscidae		2										
Larvae s.			2	2				1	1			1
ZYGOPTERA	2											
ODONATA			1									
<b>EPHEMEROPTERA</b>				1						I		
TRICHOPTERA				1								
PLECOPTERA				2								
DIPTERA												
Chironomidae	3		2	3	1	1	2			1		3
GASTROPODA	3											
AMPHIBIA		l										
TELEOSTOMI	2	3										
NUMERO DE TAXA	7	6	6	7	4	4	5	3	2	4	5	3

4. CONCLUSIONES, Y DISCUSIÓN SOBRE LA APLICACIÓN DE ECOTOXICOLOGIA DEL ARSÉNICO A LAS CONDICIONES DEL ÁREA DE ORURO.

Se cree que las concentraciones de arsénico de hasta 1 100 µg/l, registradas en el río Mauri representan una contaminación natural originada en la intemperización de distintas rocas volcánicas con mineralizaciones asociadas, que yacen en el cauce del río Mauri. El aporte de arsénico al sistema del Desaguadero por el río Mauri ha sido estimado en, aproximadamente, 0.9 a 1.8 × 10<sup>5</sup> kg/año. Es claramente un aporte de arsénico muy grande al sistema hidrológico, aún considerando los ríos afectados por las operaciones mineras (ver informe PPO-9609). Para tener una adecuada comprensión de la dimensión de esta contaminación natural, considérese que la emisión global natural de arsénico, incluyendo emisiones volcánicas, ha sido estimada por Galloway et al. (1982) en 28 × 10<sup>5</sup> kg/año.

Se ha determinado que la cuenca de captación del Mauri es la principal fuente de arsénico en el área estudiada. Aguas abajo de la confluencia de los ríos Mauri y Desaguadero, la elevada concentración de arsénico natural en el agua se diluye hasta Toledo. En Toledo, la concentración de arsénico se eleva nuevamente, evidentemente como consecuencia de las descargas en el río de aguas subterráneas ricas en arsénico. Los elevados niveles naturales de fondo para metales pesados (pero no arsénico) en el sistema Desaguadero, mayormente se originan en las formaciones geológicas de la cladera Soledad. Se ha establecido, sin embargo, que la carga de metales no se origina en un bedrock con la asociación d elementos característica para el depósito Kori Kollo. Las operaciones mineras de Kori Kollo no tienen efecto sobre el arsénico o sobre las concentraciones de metales medidas en el sistema Desaguadero. Sin embargo, el impacto de las colas antiguas de Itos, depositadas en la playa Iroco, y de las minas cooperativizadas de oro sobre las aguas de la laguna Tajarita es marcado.

Al presente solamente han sido medidas concentraciones totales de arsénico. El conocimiento concerniente a la distribución de las distintas especies de arsénico es, por tanto, limitado. Sin embargo, probablemente el arseniato es la especie dominante en las condiciones físicas dadas (ver el Apéndice).

Las concentraciones medidas de arsénico en los ríos Mauri y Desaguadero exceden claramente los niveles máximos recomendados para agua potable, así como para consumo de animales e irrigación (50 g/l). El uso del agua de río como potable no es común, pero otros riachuelos y pozos son utilizados como suministros de agua cruda. Fueron analizados dos de estos suministros alternativos de agua en el área del río Mauri y los resultados mostraron niveles de arsénico menores que en los ríos grandes, pero aún mucho más altos que los límites para agua potable. En el curso de los ríos se da el abrevado de animales, y los resultados sobre los niveles de arsénico aquí presentados sugieren que el envenenamiento por arsénico de ganado no puede ser excluido.

La irrigación con aguas fluviales es bastante común a lo largo de los ríos. Las concentraciones de arsénico registradas en el agua de río son claramente más altas que las consideradas seguras para irrigación de cosechas destinadas al consumo humano, y son más altas que el valor límite boliviano actual (50 µg/l). Más aún, el clima seco del Altiplano, con una alta tasa de evaporación, significa que los niveles de arsénico pueden incrementarse en tierras agrícolas irrigadas con agua

de río. Al presente, no es posible concluir si este es o no un problema real. Actualmente se lleva a cabo un estudio con cultivos de plantas en diferentes tipos de suelos, incluyendo suelos irrigados con agua de río.

Las concentraciones de arsénico observadas en los ríos tienen efectos sobre la flora y la fauna dificiles de evaluar, debido a las condiciones naturales pobres, con pocos hábitats para el establecimiento de comunidades acuáticas, en este tipo de ríos. Los niveles de arsénico encontrados en el río Desaguadero exceden los valores límite recomendados en varios paises para la protección de la vida acuática, incluyendo Bolivia (50 µg/l). De hecho, están unos dos órdenes de magnitud más arriba que los niveles con efectos sobre comunidades de plantas (ver Apéndice). Sin embargo, la manifestación de efectos perjudiciales del arseniato sobre la flora acuática es mucho más una función del estado de nutrientes (fosfatos) del sistema. Las concentraciones de fosfatos registradas en el río Mauri son usualmente bastante altas (hasta unos 1 000 µg/l) y después de la mezcla de estas aguas con las, usualmente pobres en fosfatos, transportadas desde el Lago Titicaca por el río Desaguadero, la mezcla resultante contendrá niveles medianos de fosfatos (230-750 µg/l). Por lo tanto, se puede asumir que el flujo relativamente rico en fosfatos, en la captación del río Mauri, sirve para contrarrestar los efectos perjudiciales del arsénico sobre la biota acuática (presumiblemente principalmente en la forma de arseniato), y por lo tanto, al menos algunos componentes florales son capaces de sobrevivir en este entorno.

También debe tenerse en cuenta que la sensibilidad a la exposición de arsénico entre organismos y especies muestra una gran variación, y es que la sensibilidad está bajo un fuerte control genético. Esto significa que las comunidades, que han experimentado una larga exposición al arsénico, probablemente se han adaptado a los altos niveles de arsénico. Sin embargo, esta adaptación consiste principalmente en la desaparición de las especies más sensibles, mientras que las especies más tolerantes y fenotipos se sobreponen y conforman una comunidad menos diversa. Durante la exploración de campo, no se encontró especimenes de la planta acuática Myriophyllum en el rio Mauri, un hecho que bien puede ser explicado por la incapacidad de esta especie a tolerar los muy altos niveles de arsénico en este río, a pesar del efecto protector de los niveles elevados de fosfatos. En su lugar fue encontrada una especie algal ("Cochayuya"). Aparentemente esta especie es capaz de tolerar la alta exposición al arsénico, pero se desconoce el mecanismo por el cual se establece esta tolerancia.

Asimismo, los resultados de la exploración de fauna béntica indican que la alta exposición al arsénico en el río Mauri y en el Desaguadero, aguas abajo de su confluencia, es perjudicial a la sobrevivencia de varias especies y taxonomías. No se encontró especímenes de anfipodos, gastrópodos o anfibios en el río Mauri. En el río Desaguadero, aguas abajo de la confluencia, no se encontró especímenes de ostrácodos, gastrópodos o anfibios y los anfipodos eran bastante raros, pese que todas estas taxas estaban representadas y los ostrácodos, anfipodos y gastrópodos eran inclusive abundantes en los cauces aguas arriba. Como conclusión general, la fauna béntica en las secciones del río con altas concentraciones de arsénico, con unas cuantas excepciones, consistiam de larvas de insectos, cuyos adultos pertenecen a la fauna terrestre, mientras que los animales verdaderamente acuáticos estaban ausentes o eran raros. Esta es una fuerte indicación de que el aporte "natural" de arsénico al río Mauri y a las secciones aguas abajo del sistema del río crea un ambiente no adecuado para el desarrollo de una fauna béntica "normal".

Usualmente, la etapa más sensible del desarrollo de animales es la reproducción. La reproducción de insectos con desarrollo de larva acuática toma lugar durante el periodo de vida terrestre, lo que puede explicar por qué varias larvas de insectos pueden sobrevivir en las partes de los ríos más expuestas al arsénico. La existencia de algunos especimenes de crustáceos verdaderamente acuáticos (anfipodos, cladocerans, copépodos) en las secciones con más arsénico en los ríos puede -al menos hasta cierto grado- deberse al transporte de estos animales móviles aguas abajo, durante el flujo elevado en los ríos. En consecuencia, se puede asumir que las áreas reproductivas principales de los crustáceos están localizadas en las secciones fluviales superiores, donde la exposición al arsénico es más baja.

En el Altiplano, el singular régimen hidrológico, con una cuenca cerrada, también debe ser tomado en cuenta. La ausencia en el área de toda salida fluvial significa que la volatilización es la única via de exportación de elementos. Consecuentemente pueden ir formándose niveles altos de elementos en los lagos salinos y desiertos de sal. Durante la temporada de lluvias, los niveles de arsénico pueden aumentar significativamente, si éste es liberado de los sedimentos y suelos a las aguas suprayacentes. Procesos tales como adsorción por sedimentos y producción de compuestos volátiles han sido estudiados rara vez en este tipo de ambientes.

Los óxidos de azufre y hierro son importantes para la sorción de arsénico en los sedimentos. Condiciones aneróbicas y la presencia de un exceso de azufre, como se tiene usualmente en el fondo de los lagos del Altiplano, inmovilizarán al arsénico. También puede darse la metilación del arsénico en los sedimentos, lo que puede producir compuestos volátiles y así dar lugar a una reducción de los niveles del arsénico en los sedimentos. La reacción de metilación biointermediada es, sin embargo, promovida por condiciones ácidas (pH 3.5 - 7.5). Los sedimentos en los lagos del Altiplano son bastante alcalinos y no se sabe si aquí esta reacción podría ser significativa.

La conclusión de los estudios aquí presentados, es que el arsénico puede representar una amenaza potencial tanto para humanos como para animales domésticos o salvajes que usan el agua de río u otros suministros de agua con niveles elevados de arsénico. Ya que la contaminación de arsénico es de origen natural, y probablemente ha existido por mucho tiempo, se puede esperar que la fauna y flora acuáticas en el sistema hídrico, muestren algún tipo de adaptación. La consecuencia principal de esta adaptación es el establecimiento de un ecosistema caracterizado por una diversidad biológica menor a la que podría existir en la ausencia de exposición al arsénico.

Sería dificil disminuir los niveles de arsénico en los rios ya que son de origen natural. Sin embargo, los resultados indican que los niveles de arsénico son menores en las aguas de los lagos o de las llanuras de inundación aguas abajo, por ejemplo, en la estación de muestreo en el Puente Español (PE). Por lo tanto podría ser posible reducir los niveles de arsénico construyendo diques y llanuras inundadas artificiales. Sin embargo, esta solución está fuertemente limitada por la falta de agua en la región.

# Apéndice. ALGUNOS ASPECTOS AMBIENTALES DEL ARSÉNICO

## Química y propiedades del arsénico

La información compilada en ésta y las siguientes tres secciones está basada, si no se indica lo contrario, en un artículo de revisión por Blanck et al. (1989).

El arsénico es un metaloide perteneciente a los elementos del Grupo V A de la Tabla Periódica, que incluye también al nitrógeno, fósforo, antimonio y bismuto.

El arsénico forma enlaces covalentes con la mayoría de los metales y con no-metales tales como carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y selenio. Los cuatro estados de oxidación en los que el arsénico forma compuestos inorgánicos son -III, 0, +III y +V. Las formas iónicas primarias que ocurren en el ambiente son las sales trivalentes de ácido arsenioso, los arsenitos: H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>, HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, o AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, y las sales pentavalentes de ácido arsénico, los arseniatos: H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. El ácido arsenioso es formado por la disolución del óxido de arsénicoIII (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en agua, mientras que el ácido arsénico es formado de la disolución de pentóxido arsenico. Bajo condiciones aeróbicas predominan las especies pentavalentes, mientras que el estado de oxidación +III es predominante a medida que el Eh se torna negativo en agua natural con valor de pH cercano al neutro (Figura A1). Los sulfuros de arsénico predominan bajo condiciones reductoras en presencia de formas reducidas de azufre. La reducción del arsénico(III) e iones sulfato por materia orgánica en los sedimentos de sistemas acuáticos es posiblemente responsable de la formación tanto de arsénico metálico como de sulfuro metálico en el mismo lugar.

Dos propiedades importantes del arsénico deben ser consideradas en la evaluación bioquímica de su distribución y toxicidad ambiental. Primero, el arsénico se parece bastante al fósforo lo que significa que los compuestos de arsénico (principalmente arseniatos) compiten por lugares de enlace químico con sus análogos de fósforo. Por ejemplo, el arseniato compite con el fosfato en reacciones biológicas tales como la reacción de fosforilación para transferencia de energía, lo que es un importante antecedente de su acción tóxica. Segundo, al formar enlaces covalentes con el azufre, el arsenito puede enlazarse con los grupos sulfhidrilo en varias proteínas (por ejemplo enzimas), perturbando así su estructura atómico-espacial e inactivándolas.

La química orgánica del arsénico, donde éste forma enlaces covalentes con carbono, es bastante extensa. Estos enlaces son estables bajo una variedad de condiciones ambientales de pH y potencial de oxidación. Algunos compuestos metilarsénicos, tales como di- y trimetilarsinas, ocurren en forma natural como consecuencia de una actividad biológica. En soluciones de aire y agua, éstas pueden sufrir una oxidación a los ácidos metilarsénicos correspondientes. Otros compuestos organoarsénicos ecológicamente importantes son los arsenosacáridos y arsenolipidos (posiblemente formados por algas), y los productos metabólicos arsenocolina y arsenobetaína, siendo la última el principal compuesto organoarsénico hallado en peces en aguas no contaminadas. Se ha sugerido que el compuesto organoarsénico ubicuo en organismos acuáticos superiores, la arsenobetaína, se degrada a óxido de trimetilarsina y - tal vez hasta cierto grado - a trimetilarsina.

#### Ocurrencia natural del arsénico

El contenido de arsénico promedio en la corteza terrestre es de 1.5-2 mg/kg, lo que significa que está en el puesto de abundancia número 20 con relación a otros elementos. En los minerales, el arsénico puede existir en tres estados de oxidación, el estado metálico, el trivalente y el pentavalente. Las concentraciones minerales más altas ocurren generalmente como arsenitos de cobre, plomo, plata u oro o como sulfuro. Los principales minerales que contienen arsénico son arsenopirita (FeAsS), rejalgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) y oropimente (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). El principal portador de arsénico en rocas y en la mayor parte de tipos de yacimientos mineralógicos, la pirita (FeS<sub>2</sub>), puede contener más de 2 000 mg de As por kg, aparentemente presente en lugares de la celda donde sustituye al azufre.

Las rocas sedimentarias son generalmente más ricas en arsénico que las rocas igneas. En areniscas y fosforitas se puede tener unos 100-200 mg de As por kg y en lutitas hasta 900 mg/kg. Se ha reportado que la concentración promedio del arsénico en lutitas y en minerales arcillosos puede ser 14.5 mg/kg.

Se ha encontrado que suelos no contaminados contienen niveles de arsénico entre 0.2 y 40 mg/kg, asumiéndose un promedio de concentración de unos 6 mg/kg. El contenido de arsénico varia grandemente con el contenido de materia orgánica en el suelo. La variación en concentraciones máximas de arsénico reportadas en turberas estuvo entre 16 y 340 mg/kg de turba seca

El nivel natural de arsénico en sedimentos fluviales y lacustres varía bastante, dependiendo de la proximidad a las rocas y depósitos portadores de arsénico, pero usualmente está por debajo de 10 mg/kg peso seco.

La intemperización de rocas de la corteza es la fuente principal del arsénico en el agua. La liberación global anual de arsénico de las rocas y minerales por procesos de intemperización puede estar en el rango de 130 000 a 180 000 toneladas. Otras fuentes naturales de arsénico en el agua son caídas de polvo meteórico y volcánico, otras actividades volcánicas y la descomposición de la vegetación que ha acumulado arsénico. Se estima que la concentración promedio de arsénico en agua de lluvia en el hemisferio norte es de 1.0 μg/l y en nieve y hielo en la Antártida, se ha informado sobre niveles de 0.6-0.75 μg/l.

Niveles de fondo de arsénico en aguas dulces naturales muestran, por supuesto, gran variación entre distintas áreas geográficas, pero algunos ejemplos de valores típicos están dados en la *Tabla A1*. En la mayoría de las aguas naturales dulces, predominan las especies inorgánicas y disueltas de arsénico. Estas pueden, sin embargo, ser adsorbidas o complejadas a partículas orgánicas y material de humus, particularmente en corrientes con altas concentraciones de materia particulada. La especie dominante en aguas aeróbicas con un valor de pH cercano al neutro es el arseniato, As(V), pero una acidez en aumento promociona la formación de arsenito (ver la *Figura A1*). Cantidades pequeñas de las especies orgánicas metilarseniato y dimetilarseniato pueden estar también presentes.

Tabla A1. Ejemplos de concentraciones de fondo de arsénico en aguas superficiales dulces naturales.

Área	Promedio, μg/l	Rango, µg/l
General (Nivel mundial)	0.5	0.3 - 1.6
Estados Unidos, Grandes lagos		0.1 - 2.4
<u>Canadá</u>		
Grandes lagos	0.25	0.1 - 1.2
rios, Ontario		0.1 - 1.4
<u>Japón</u>		
lagos		0.16 - 1.9
rios		0.25 - 7.7
Noruega, corrientes	0.25	0.02 - 1.05
Suecia		
lagos, parte SW	0.19	0.10 - 0.36
lago, parte N	0.25	0.06 - 1.20
corrientes, parte N		0,2 - 0.4

En aguas superficiales de origen geotermal o en aguas de manantiales, han sido registradas concentraciones de arsénico mucho más elevadas: así en Nueva Zelandia hasta 10 g/l y en los EE.UU. e Islandia, hasta 3 800 µg/l de arsénico.

Del abundante material de investigación sobre concentraciones de arsénico en biota (por ejemplo US-EPA, 1980), se citarán sólo unos cuantos ejemplos que engloban plantas acuáticas y algas.

Se ha reportado que las algas de agua dulce contienen entre 0.5 y 12 mg de arsénico total por kg de tejido seco, cuando las algas son cosechadas de hábitats no contaminados. Se ha informado que algas verdes de agua salobre (Cladofora y Enteromorfa) contienen niveles de arsénico de 3-9 mg/kg peso seco. Plantas acuáticas superiores de aguas dulces no contaminadas usualmente tienen un rango de 2.3 a 10 mg/kg peso seco pero ocasionalmente han sido registrados valores de 5.6-26 mg/kg han sido registrados en Ceratophyllum.

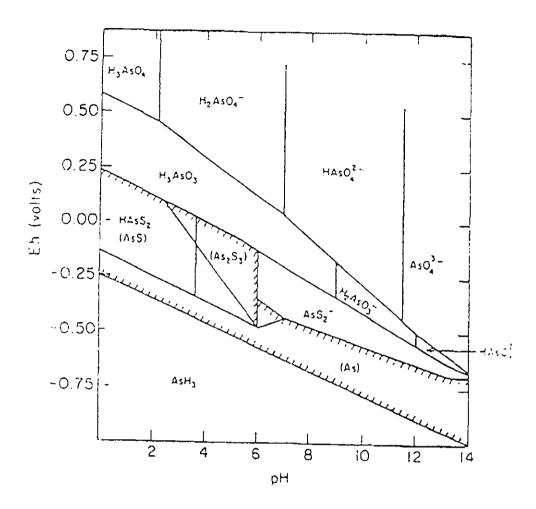


Figura A1. Diagrama Eh-pH para arsénico a 25°C y 1 atm. Notar que las especies sólidas están entre paréntesis en las áreas achuradas (de Ferguson y Gavis, 1972).

## Ciclo metabólico del arsénico en ecosistemas acuáticos

La cantidad de arsénico contenida en biota es pequeña, usualmente menos del 0.1% de la cantidad total de arsénico de un sistema acuático (Sanders, 1980). Aún cuando la biota contenga solamente cantidades menores de arsénico, su impacto sobre la evolución del arsénico en el ambiente acuático es considerable. Aunque la mayor parte del conocimiento disponible acerca del ciclo metabólico y las transformaciones biológicas del arsénico en el agua se refiere del entorno marino, es posible que las transformaciones principales en ambientes de agua dulce sean las mismas. Sin embargo, las tasas de transformación en ambientes marinos y de agua dulce pueden diferir, ya que la absorción de arseniatos en las células de algas es altamente dependiente de la concentración de fosfato y la composición de especies del fitoplancton (Sanders & Windom, 1980).

Básicamente, las algas absorben especies inorgánicas, arsénico pentavalente (arseniato) y biosintetizan especies de arsénico orgánico (metilado) solubles en agua y en lípidos, pero el fitoplancton es también responsable de la producción de especies reducidas (principalmente arsenito). Por tanto, la formación de arsenito, ácido monometilarsónico (MMAA), ácido dimetilarsínico (DMAA) y óxido de trimetilarsina se debe principalmente al metabolismo de las algas. La reducción constante de arseniato explica la presencia de cantidades mensurables de arsenito en la columna de agua pese a su inestabilidad termodinámica. El arsenito producido es gradualmente oxidado químicamente a arseniato: las tasas de oxidación medidas en el laboratorio son aproximadamente equivalentes a la producción estimada de arsenito por el fitoplancton (Sanders, 1980).

Los arsénicos metilados producidos por el fitoplancton muestran ser químicamente estables, por lo menos en un intervalo de tiempo de meses. Se ha sugerido que por lo menos cinco arsenosacáridos diferentes son sintetizados por las algas. Se insinúa también que los arsenolípidos constituyen una fracción significativa del arsénico acumulado en al menos algunas algas. Un modelo hipotético del ciclo metabólico del arsénico en el ambiente acuático fue propuesto por Norin y colaboradores (Figura A2), en base a datos disponibles a fines de los 80's (Blanck et al., 1989).

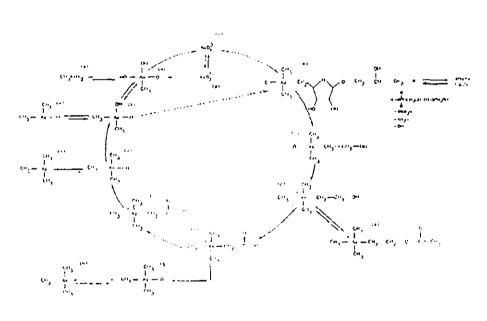


Figura A2. Ciclo metabólico del arsénico en ecosistemas acuáticos (propuesta).

- (a) = arseniato
- (b) = ribofuranósido con contenido de arsenico
- (c) = etanol dimetiloxarsii
- (d) = arsenocolina
- (e) = acetilarsenocolina
- (f) = aldehido de arsenobetaina
- (g) = óxido de trimetilarsina
- (h) = trimetilarsina

(Según Norin & Christakopoulus en Blanck et al., 1989).

- (i) = arsenobetaina
- (j) = oxido de trimetilarsina
- (k) = trimetilarsina
- (1) = ácido dimetilarsino
- (m) = dimetilarsina
- (n) = acido monometilarsónico
- (o) = monometilarsina
- (p) = arsenito

Se ha reportado que la arsenobetaína -el mayor compuesto organoarsénico encontrado en peces y en otros organismos en altos niveles tróficos en el ecosistema acuático- es muy resistente a la descomposición química y metabólica. Por ello se cree que este compuesto es un producto final de la ruta metabólica del arsénico. Sin embargo, investigaciones posteriores han mostrado que la arsenobetaína es degradada bacterialmente a óxido de trimetilarsina, que a su vez puede ser reducido a trimetilarsina y volatilizado a la atmósfera.

La cantidad de arsénico incorporada al material biológico es usualmente sólo una porción menor del ciclo natural del arsénico, especialmente cuando se compara con la cantidad total de arseniato absorbido y luego nuevamente liberado en forma reducida o metilada por el fitoplancton. Esta reducción y metilación domina los cambios de especie del arsénico que ocurren en forma natural en el ambiente acuático. Se ha estimado que hasta un 20% de la cantidad total del arseniato disuelto en algunos cuerpos de agua entra a este ciclo anualmente (Sanders, 1980).

El ciclo del arsénico en ambiente acuático es muy similar al de los fosfatos, ya que la absorción de fosfato inorgánico y la subsiguiente producción de compuestos orgánicos de fósforo son, en gran manera, controlados por la biota. Sin embargo, las escalas de tiempo son diferentes: mientras el fósforo sigue un ciclo rápido, el arsénico es reciclado más lentamente, y un pequeño porcentaje de la cantidad de arseniato disuelto es utilizado por el fitoplancton.

# Ecotoxicología del arsénico en el ambiente acuático

Concentraciones elevadas de arsénico en aguas superficiales, ya sea por a anomalías geológicas o por la contaminación proveniente de actividades mineras o industriales, generarán una variedad de interacciones complejas con factores bióticos y abióticos que pueden afectar el transporte, biodisponibilidad, metabolismo y ecotoxicidad del arsénico. Consiguientemente, la ecotoxicidad y, por tanto, el riesgo ambiental del arsénico puede ser extremadamente variable, dependiendo de los factores naturales que existen en el cuerpo de agua expuesto a las altas concentraciones de arsénico.

Como se mencionó en las anteriores secciones, la evolución de las especies de arsénico y las transformaciones entre las distintas formas químicas están en gran manera determinadas por los componentes bióticos del ecosistema. Entonces, el arsénico liberado (por ejemplo de las rocas y minerales) al sistema acuático cambiará su forma química -y por lo tanto sus propiedades tóxicas- a lo largo de su ruta por el ecosistema en relación estrecha con la actividad y la capacidad metabólica de los organismos por los que pasa. Más aún, una de las principales especies de arsénico en el agua, arseniato, es químicamente tan similar al fosfato que los organismos pueden estar protegidos de la toxicidad del arseniato por el fosfato. Es muy conocido que el fosfato ejerce un control global de la producción en ecosistemas de agua dulce, donde usualmente es el nutriente limitante. Consiguientemente, en un ecosistema de agua dulce oligotrófico, con bajos niveles de fosfatos, la introducción de incluso pequeñas concentraciones de arseniato producirá efectos perjudiciales severos, mientras que un sistema

naturalmente eutrófico, con niveles de fosfato moderados a altos, es más tolerante a la exposición de arseniato (Blanck et al., 1989).

De lo anterior, está claro que organismos acuáticos como algas (fitoplancton, perifiton y macroalgas), cuya principal fuente de fósforo es el fosfato disuelto en el agua a bajas concentraciones, son particularmente vulnerables al arseniato. Se piensa que la principal forma de acción del arseniato es interferir tanto la asimilación de fosfato en la superficie celular como las reacciones de fosforilación al interior de la célula. Ocurrirá un desacople de la fosforilación oxidativa y de la foto-fosforilación, ya que en presencia de arseniato se forma el arseniato-ADP inestable, regenerando ADP y evitando la formación de ATP. Una vez dentro de la célula del alga, el arseniato parece ser transformado a arsenito, MMAA, DMAA, arsenosacáridos y arsenolípidos. Aún no se ha aclarado si estos compuestos son el resultado de una interferencia tóxica con el metabolismo o productos de un mecanismo de desintoxicación. Por lo menos arsenito y MMAA son (o pueden ser) reducidos a agentes activos sulfhidrílicos capaces de inhibir enzimas a nivel bioquímico.

En base a un gran número de exposiciones experimentales al arseniato, de organismos y comunidades acuáticas seleccionadas, tanto en microcosmos como en mesocosmos, con la finalidad de proveer datos para una evaluación avanzada de la peligrosidad del arsénico en el ambiente acuático, se determinó una serie de "Niveles Más Bajos de Efectos Observados" (LOEL - NMBEO) (Tabla A2). Las comunidades de plantas de agua dulce usadas en los experimentos tuvieron todas fósforo limitado, y éstas fueron generalmente por lo menos l 000 veces más vulnerables a la exposición de arseniato que comunidades de agua salobre o de plantas marinas que tuvieron nitrógeno limitado (Blanck et al, 1989).

Tabla A2. Niveles Mínimos de Efectos Observados de arseniato en exposiciones experimentales crónicas de organismos o comunidades seleccionadas. Los sistemas están dispuestos en orden de tolerancia creciente al arseniato. (Según Blanck et al., 1989).

Sistema	Ambiente	Parámetro afectado	LOEL, gAs/I	
Perifiton	Agua dulce, con P limitado	Fotosíntesis		
Fitoplancton	Agua dulce, con P limitado	Fotosintesis	0.7	
Fitoplancton	Agua dulce, con P limitado	Biomasa	≤ 2.0	
Perifiton	Agua salobre, con P limitado	Fotosintesis	6.0	
Fucus	Agua salobre, con P limitado	Producción	8.0	
Monoporeia	Agua salobre	Reproducción	20	
Perifiton	Marino, con P limitado	Fotosíntesis, biomasa	23	
Capitella	Marino	Producción de huevos	23	
Capitella	Marino	Colonización	750	
Hydropsyche	Agua dulce	Mortalidad de huevos/larvas	3 900	
Perifiton	Marino, con P alto	Fotosintesis	750 000	

Es obvio que a bajos niveles de fósforo en el agua (y en las células), el arseniato es de lejos la especie más ecotóxica del arsénico. Consecuentemente, el punto de vista sostenido a menudo de que el arsenito es la especie más ecotóxica debe ser fuertemente cuestionada, por lo menos en lo que se refiere a su toxicidad para las algas. Aunque las microalgas eran (entre todos los organismos investigados) los organismos más sensibles a la exposición al arseniato, debe notarse que la macroalga Fucus vesiculosus fue severamente afectada con concentraciones de arseniato de 8 µg As/1.

Después de las algas, la fauna que vive en los sedimentos fue más sensible en muchas de las pruebas. Esto es consistente, tanto con el punto de vista de que el sedimento es una gran trampa para el arsénico, como con los efectos observados en sedimentos contaminados con arsénico. Es, sin embargo, pertinente mencionar el efecto modificante del hierro sobre la toxicidad y disponibilidad del arseniato para el anfipodo Monoporeia affinis. La carga de arsénico en el cuerpo aumentó como resultado de las adiciones de hierro, mientras que la toxicidad del arsénico se redujo.

La evaluación anterior dio lugar a las siguientes conclusiones:

- El arseniato es ecotoxicológicamente la más significativa especie de arsénico presente, debido a su similaridad con el fosfato y a su capacidad de interferir con las reacciones de fosforilación en el metabolismo de energía.
- Las algas son el primer blanco del arseniato, especialmente en aguas dulces, ambientes limitados por fósforo, donde una exposición a niveles extremadamente bajos de arseniato pueden causar efectos perjudiciales.
- El efecto de una exposición al arseniato a largo plazo a nivel de comunidad de algas significa una reestructuración fundamental de la comunidad de manera tal que desaparecen especies de algas sensibles, mientras que las especies más tolerantes permanecen. Consiguientemente, el efecto principal puede ser expresado como una reducción considerable en la diversidad biológica (y genética).
- El arsénico no es biomagnificado en la cadena alimenticia, pero aparece en muchas formas químicas que no están totalmente caracterizadas desde un punto de vista ecotoxicológico.
- Los sedimentos actúan como sumideros del arsénico, y los organismos bénticos pueden ser expuestos a cargas altas de arsénico en ambientes contaminados. Las especies reducidas de arsénico pueden afectar la biota en tales ambientes, pero niveles elevados de hierro en los sedimentos tienden a reducir la disponibilidad y toxicidad del arsénico para los organismos que viven en sedimentos.

# Toxicidad del arsénico para el hombre

La exposición de los humanos al arsénico puede ocurrir tanto industrialmente como mediante el aire ambiental, agua, comida y bebidas. El agua potable puede ser una ruta importante para la exposición, especialmente en áreas donde se usa agua subterránea fuente de agua potable y donde existen minerales ricos en arsénico. En agua subterránea, el arsénico está presente principalmente en formas inorgánicas, algunas veces una fracción considerable está en la forma trivalente. La ingestión diaria total de arsénico inorgánico de distintos medios como aire, comida, y agua se estima menor a 50 µg en la mayoría de los casos. Los fumadores tienden a tener una ingestión más alta de arsénico que los no-fumadores (Pershagen & Vahter, 1979).

El arsénico ha dado lugar a efectos agudos, subagudos y crónicos en el hombre. Sus efectos adversos para la salud pueden involucrar los sistemas respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular, nervioso y hematológico. Los efectos pueden ser locales o sistémicos y variar desde efectos reversibles hasta cáncer y muerte aguda.

Se ha informado que la dosis de ingestión de trióxido de arsénico fatal para humanos tiene un rango de 70 a 180 mg As, y es entonces más baja que la dosis letal media (LD50) reportada generalmente para animales de prueba. El arsénico trivalente es considerado más tóxico para el hombre y otros mamíferos que el pentavalente. Compuestos solubles tales como arsenito de sodio son considerados más tóxicos que el menos soluble trióxido de arsénico (Pershagen & Vahter, 1979).

Dos olas masivas de envenenamiento debido a la ingestión de arsénico inorgánico han sido descritas en el Japón. En el primer episodio, más de 12 000 niños fueron envenenados con leche en polvo contaminada por compuestos de arsénico inorgánico (con estado de valencia incierto, aunque en un informe esté dado como pentavalente). La exposición promedio fue de unos 3.5 mg de As diarios durante un mes. Ocurrieron 128 muertes, y los efectos fueron observados en varios órganos. El otro episodio se relaciona a unas 200 personas que fueron envenenadas por salsa de soya contaminada. La exposición promedió 3 mg As diarios por 2 a 3 semanas. También en este caso fue detectada una variedad de síntomas. Usualmente los síntomas neurológicos no aparecieron sino después de un par de semanas después de cesar la exposición al arsénico. Por lo tanto, parece que la ingestión de 3 mg de arsénico inorgánico por día durante un par de semanas puede dar lugar a un severo envenenamiento en niños y síntomas de toxicidad en adultos (Pershagen & Vahter, 1979).

Desórdenes vasculares periféricos han sido informados desde Taiwan y Chile en partes de la población que consume agua conteniendo 0.5-1 mg/l de arsénico (valencia desconocida). En los pobladores taiwaneses, la circulación periférica inadecuada causó gangrena, referida como "Enfermedad del Pie Negro". Una exposición de varios años al arsénico a través del agua potable, con una dosis total ingerida de unos 20 g As, correspondió a una prevalencia de la enfermedad de un 3% aproximadamente (Pershagen y Vahter, 1979).

La observación de la "Enfermedad del Pie Negro" en los taiwaneses que consumen agua de pozo contaminada con arsénico que realizada por primera vez en los años 20 e informada más extensamente en 1968. La pevalencia de melanosis, queratosis y cáncer de la piel alcanzó 10% en la población mas ulina expuesta (Tseng et al., 1968). Una investigación epidemiológica posterior de más de 40 000 taiwaneses en el área endémica reveló 7 418 casos de hiperpigmentación, 2 853 de queratosis, 428 con cáncer de la piel y 360 con "Enfermedad del Pie Negro" (Tseng, 1977).

El consumo de agua contamirada con arsénico en Antofagasta, Chile, causó varias enfermedades de la piel incluyendo cáncer en 208 pacientes varones y 249 pacientes mujeres. Efectos similares fueron registrados en Córdoba, Argentina después del consumo de agua de pozo con niveles elevados de arsénico. En el último caso, la incidencia de cáncer respiratorio fue de 35% de la población expuesta que consistía de 556 individuos (Haley, 1984). En conclusión, la exposición a arsénico puede causar neoplasmas en el conducto respiratorio y la piel; en el caso de cáncer de la piel, principalmente aparece como tumores poco malignos. Esto ha sido observado después de la ingestión de agua potable rica en arsénico y la aplicación de drogas con contenido de arsénico. Para el desarrollo de cáncer de la piel usualmente se requiere una dosis total de varios gramos (Pershagen & Vahter, 1979).

Sin embargo, una exposición de largo plazo (durante varios años) al arsénico en el agua potable puede resultar en dosis cumulativas bastante considerables. Por ejemplo, se ha estimado que los riesgos de cáncer por arsénico en los suministros de agua en los EE.UU. son comparables a los causados por el humo ambiental de tabaco y por el radón en las vivendas (Smith et al., 1992).

Se ha demostrado que la transformación del arsénico ingerido, por ejemplo por metilación, ocurre en el hombre. Estudios recientes sugieren que la capacidad de metilar el arsénico inorgánico puede ser inducida por una mayor exposición, y que esta capacidad está genéticamente determinada. Por ejemplo, las mujeres Andinas nativas han mostrado poseer una mayor capacidad para metilar el arsénico que otros individuos de grupos de referencia (Vahter et al., 1995).

## Límites recomendables para arsénico en agua

La Organización Mundial de la Salud (OMS, 1984) ha recomendado una ingestión diaria máxima tolerable de arsénico correspondiente a 2 μg/kg de peso corporal. Una persona adulta con un peso de 70 kg no debe exceder una ingestión de 0.14 mg/día. Basado en un consumo de 2 litros de agua por día, la concentración máxima de arsénico en el agua potable debe ser de 70 μg/l. Para niños con un peso corporal de 20 kg y un consumo de agua de 1 litro por día, la concentración máxima de arsénico en el agua potable debe ser de 40 μg/l.

En las Recomendaciones actuales de la OMS para la calidad del agua potable (OMS, 1993), el valor provisionalmente recomendado para arsénico ha sido en 10 µg/l, que se estima corresponde a un riesgo excesivo de cáncer de la piel de 6×10-4.

Sin embargo, muchos países han adoptado un valor límite más alto para arsénico en agua potable, incluyendo Bolivia, donde las actuales concentraciones de arsénico máximo aceptables se han fijado en 50 µg/l (Reglamentos de la Ley del Medio Ambiente, 1995).

La concentración máxima de arsénico recomendada para agua a ser usada para abrevar ganado o para consumo animal ha sido fijado en 200 μg/l en la UE y 100 μg/l en las Filipinas (DENR, 1990). El valor límite fijado por las autoridades bolivianas es de 50 μg/l.

El valor límite de arsénico recomendado para agua de irrigación está fijado en 400 μg/l en la UE, 100 μg/l en las Filipinas (DENR, 1990) y en 50 μg/l en Bolivia.

Autoridades de distintos países han definido niveles críticos para la protección de peces y vida acuática en sistemas de agua dulce. Sin embargo, los niveles determinados muestran una gran variación. El nivel actual sugerido por la UE y las autoridades bolivianas está fijado en 50 µg/l y en 140 µg/l (trivalente) en los EE.UU. Empero, los estudios mencionados en la sección 3.4 muestran claramente que una protección total de la vida acuática no sería posible con niveles de arsénico que excedan, por ejemplo, 1.0 µg As/l.

# REFERENCIAS

- Blanck, H., Holmgren, K., Landner, L., Norin, H., Notini, M., Rosemarin, A. & Sundelin, B. 1989. Advanced hazard assessment of arsenic in the Swedish environment. In:

  L. Landner (Ed.) Chemicals in the Aquatic Environment: Advanced Hazard

  Assessment. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, pp. 256-328.
- DENR 1990. Revised water usage and classification: Water Quality Criteria. DENR Administrative Order No. 34. Department of Environment and Natural Resources, Quezon City, Philippines.
- Ferguson, J.F. & Gavis, J. 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. Water Res., 6(11):1259-1274.
- Friberg, L. Nordberg, G. & Vouk, V.(Eds). 1979. Handbook on the Toxicology of Metals.

  Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam. ISBN 0-444-80075-1.
- Garnica, A. 1995. Evalución de la mancha de contaminación minera en el sector de Iroco y sus efectos en la cuenca baja del Río Desaguadero. Report from "Proyecto Regulación/Prevención Río Desaguadero".
- Haley, T.J. 1984. Arsenic: Chemical Review. Dangerous Prop. Indust. Materials Report, Jan.-Febr. 84: 9-17.
- INTECSA, AIC & CNR, 1993. Plan global binacional de protección prevención de inundaciones y aprovechamiento de los recursos del Lago Titicaca, Río Desaguadero, Lago Poopó y Lago Salar de Coipasa (Sistema T.D.P.S). Convenios ALA/86/03 y ALA/87/23 - Peru y Bolivia.
- Mance, G. 1987. Pollution threat of Heavy Metals in Aquatic Environments. Pollution

  Monitoring Series. Elsevier Applied Science Publisher LTD, London. ISBN 185166-039-9
- Mance, G. & O'Donnell, A.R. 1984. Application of the European Communities Directive on Dangerous Substances to List II Substances in the U.K. Wat. Sci. Tech 16:159-169.
- Pershagen, G. & Vahter, M. 1979. Arsenic: A toxicological and epidemiological appraisal. Swedish Environmental Protection Agency, PM 1128. 265 pp.
- Quintanilla, J. & Lorini J. (Eds.). 1993. Sistema hidrológico del Altiplano. Cuenca Río Desaguadero (Bolivia). Report from the CEEDI Centro de Estudios Ecologicos y Desarrollo Integral, La Paz, Bolivia.

- Sanders, J.G. 1980. Arsenic cycling in marine systems. Mar. Environ. Res., 3(4):257-266.
- Sanders, J.G. & Windom, H.L. 1980. The uptake and reduction of arsenic species by marine algae. Estuar. Coastal Mar. Sci., 10:555-567.
- Smith A.H., Hopenhayn-Rich C., Bates, M.N., Goeden, H., Hertz-Picciotto, I. Duggan, H., Wood, R., Kosnett, M. & Smith, M. 1992. Cancer Risks from Arsenic in Drinking Water. Environmental Helth Perspectives 97:259-267.
- Tamaki, S. & Frankenberger W.T. 1992. Environmental Biochemistry of Arsenic. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 124:79-110
- Tseng, W.P. 1977. Effects and dose-response relationships of skin cancer and Blackfoot disease with arsenic. Environ. Health Persp., 19:109-119.
- Tseng, W.P., Chu, H.M., How, S.W., Fong, J.M., Lin, C.S. & Yeh, S. 1968. Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicalism in Taiwan. J. Natl. Cancer Inst., 40:453-463.
- US-EPA. 1980. The biological and economic assessment of pentachlorophenol, inorganic arsenicals and creosote. Vol. I: Wood preservatives. U.S. Department of Agriculture and U.S. Environmental Protection Agency, Techn. Bull. No. 1658-I. Nov. 4, 1980.
- Vather, M. E. 1988. ARSENIC. In: Clarkson, Friberg, Nordberg & Sager (Eds.) Biological Monitoring of toxic metals. Plenum Publishing Corporation.
- Vather, M. E., Concha, G. Nermell, B., Nilsson, R., Dulout, F. & Natarajan, A.T. 1995. A unique metabolism of inorganic arsenic in native Andean women. European Journal of Pharmacology (In press).
- Wasson, J. G., Guyot, J.L. & Sanejouand, H. 1991. First estimation of Organic Transport in the Rio Desaguadero, Altiplano, Bolivia. Journal of Water Science 4(3):363-380.
- WHO. 1993. Guidelines for drinking-water quality, Second edition. Vol. 1: Recommendations, Annex 2. World Health Organization, Geneva. 188 pp.
- WHO. 1984. Guidelines for drinking water quality. World Health Organization, Geneva