

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



APLICACION DEL MODELO QUÍMICO VISUAL
MINTEQ PARA LA ESPECIACION DE
ARSENICO INORGANICO EN AGUAS
SUBTERRANEAS DE LA CUENCA DEL
LAGO POOPO

Tesis para optar el grado de Licenciatura en Ciencias Químicas

Presentado por :

Bch. Cs. MAURICIO RODOLFO ORMACHEA MUÑOZ

TUTORES :

Lic. Jorge Quintanilla Aguirre

Ph.D. Leonardo Guzmán Alegre

TRIBUNALES :

Ph.D. María Eugenia García Moreno

Ph.D. Horiberto Castañeda Marosi

LA PAZ - BOLIVIA

2010

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
Facultad de Ciencias Puras y Naturales
Carrera de Ciencias Químicas



**APLICACIÓN DEL MODELO QUÍMICO *VISUAL MINTEQ* PARA LA
ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO INORGÁNICO EN AGUAS
SUBTERRÁNEAS DE LA CUENCA DEL LAGO POOPÓ**

Tesis para optar el grado de Licenciatura en Ciencias Químicas

Presentado por:

Bch. Cs. Mauricio Rodolfo Ormachea Muñoz

La Paz, Bolivia

2010

RESUMEN

En la presente investigación se ha determinado la ubicación geográfica de pozos de agua en poblaciones asentadas en la cuenca del lago Poopó. Dichas poblaciones emplean el recurso hídrico principalmente para el consumo. Se ha realizado al mismo tiempo una descripción de las características de los pozos tales como la profundidad, el tipo de construcción (excavado o perforado) y la forma de extracción del agua (bomba eólica, bomba manual, bomba eléctrica y/o extracción manual).

Se han medido las principales características fisicoquímicas de muestras de agua colectadas de los pozos, determinándose *in situ* parámetros fisicoquímicos como pH, potencial de óxido – reducción, conductividad y temperatura. Posteriormente, en el laboratorio, se determinaron las concentraciones de los elementos y compuestos mayoritarios, entre ellos, calcio, magnesio, sodio, potasio, alcalinidad, sulfato, cloruro y nitrato. También se determinaron las concentraciones de elementos traza, entre ellos, arsénico, hierro, zinc, manganeso, aluminio, silicio, boro y cobre.

En veintisiete de las treinta y dos muestras de agua colectadas se comprobó la presencia de arsénico, veintitrés de estas muestras son empleadas para consumo. El 91% de las muestras empleadas para consumo exceden el límite máximo permisible establecido por la Organización Mundial para la Salud cuyo valor es de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, comparando con la norma boliviana (ley 1333) el valor límite admisible es de $50 \mu\text{g L}^{-1}$; esto representa que solo el 34,8% de las muestras empleadas para consumo exceden el límite establecido.

Con el programa de modelización químico Visual MINTEQ se determinó que la especie arsenical de mayor importancia es el arsénico en su estado de oxidación +5, As(V), siendo la especie HAsO_4^{2-} la de mayor concentración y la especie H_2AsO_4^- en menor concentración aunque ambas se encuentran en equilibrio químico bajo las condiciones de las muestras. También se pudo determinar la coexistencia de la especie H_3AsO_4 en equilibrio químico con la especie H_2AsO_4^- en menos del 5% de las muestras. Una muestra presentó la especie arsenical en su estado de oxidación +3, As(III) en equilibrio químico con la especie arsenical (V), esta muestra está afectada por drenaje ácido de mina.

Visual MINTEQ determinó los Índices de Saturación de fases minerales presentes en equilibrio químico con las muestras de agua. Las fases minerales más importantes que aportan los elementos disueltos mayoritarios son la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la magnesita (MgCO_3). Se determinó que las fases minerales de arsénico están insaturadas en las muestras, lo que implica que el origen del arsénico presente en las muestras de agua, probablemente sea por fenómenos de desorción de minerales óxidos de hierro, aluminio y silicio.

INDICE GENERAL

Contenido	Página
Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Índice General	iv
Índice de Figuras	viii
Índice de Tablas	x
CAPITULO 1	
1.1 INTRODUCCIÓN	-1-
1.2 ANTECEDENTES	-3-
1.3 JUSTIFICACIÓN	-5-
1.4 OBJETIVOS	-5-
1.4.1 Objetivo General	-5-
1.4.2 Objetivos Específicos	-5-
CAPITULO 2	
MARCO TEÓRICO	-7-
2.1 EL AGUA Y EL CICLO HIDROLÓGICO	-7-
2.1.1 Agua	-7-
2.1.2 El ciclo hidrológico	-9-
2.1.3 Agua subterránea	-12-
2.1.3.1 Calidad del agua subterránea	-12-
2.1.3.2 Contaminación del agua subterránea	-14-
2.2 EL ARSÉNICO	-15-
2.2.1 Formas inorgánicas de arsénico en agua y suelo	-16-

2.2.1.1 El arsénico en aguas naturales	-16-
2.2.1.2 El arsénico en suelos	-26-
2.3 FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS EN LA APLICACIÓN DE MODELOS GEOQUÍMICOS	-29-
2.3.1 Sistemas y equilibrio	-29-
2.3.1.1 Sistemas reales y sistemas modelo	-29-
2.3.1.2 Equilibrio	-30-
2.3.1.3 El rol de la cinética	-31-
2.3.2 Reacciones Químicas	-32-
2.3.3 Energía de Gibbs	-32-
2.3.3.1 Entalpía y Entropía	-33-
2.3.4 Actividad, Fugacidad y Potencial Químico	-35-
2.3.4.1 Actividad y Fugacidad	-35-
2.3.4.2 Coeficientes de Actividad	-36-
2.3.4.3 Potencial Químico	-38-
2.3.5 Constante de Equilibrio	-39-
2.3.5.1 Determinaciones directas e indirectas de valores K	-40-
2.3.5.2 Producto de solubilidad e Índice de saturación	-41-
2.3.5.3 Dependencia de K con la temperatura	-42-
2.3.6 La regla de las fases	-43-
2.3.7 Redox	-43-
CAPITULO 3	
VISUAL MINTEQ	-44-
3.1 EL PROGRAMA DE MODELIZACIÓN GEOQUÍMICO VISUAL MINTEQ	-44-
3.2 ECUACIONES DE CÁLCULO	-45-
3.2.1 Fuerza iónica	-46-
3.2.2 Coeficientes de actividad	-47-
3.3.3 La ecuación de Davies	-47-
3.3.4 La ecuación extendida de Debye-Huckel	-48-

3.3.5 Teoría de interacción iónica específica	-49-
3.4 INGRESO DE DATOS	-50-
3.5 SALIDA DE RESULTADOS	-53-
3.6 BASE DE DATOS	-55-
3.7 ORGANIGRAMA	-57-
CAPITULO 4	
ÁREA DE ESTUDIO	-58-
4.1 ÁREA DE ESTUDIO	-58-
4.1.1 Clima	-58-
4.1.2 Fisiografía	-59-
4.1.3 Geología	-59-
4.1.4 Suelos	-60-
4.1.5 <i>Hidrografía</i>	-60-
4.1.6 Minería y recursos minerales	-61-
CAPITULO 5	
METODOLOGÍA	-62-
5.1 METODOLOGÍA DE MUESTREO	-62-
5.1.1 Selección de puntos de muestreo	-62-
5.1.2 Frecuencia de muestreo	-62-
5.1.3 Toma de muestras	-62-
5.2 METODOLOGÍA DE ANALISIS DE MUESTRAS	-62-
5.2.1 Determinación de parámetros físicoquímicos	-62-
5.2.2 Determinación de parámetros químicos	-63-
5.3 METODOLOGIA DE INTERPRETACION DE RESULTADOS	-63-
5.4 MODELIZACIÓN	-63-

3.3.5 Teoría de interacción iónica específica	-49-
3.4 INGRESO DE DATOS	-50-
3.5 SALIDA DE RESULTADOS	-53-
3.6 BASE DE DATOS	-55-
3.7 ORGANIGRAMA	-57-
CAPITULO 4	
ÁREA DE ESTUDIO	-58-
4.1 ÁREA DE ESTUDIO	-58-
4.1.1 Clima	58
4.1.2 Fisiografía	-59-
4.1.3 Geología	-59-
4.1.4 Suelos	-60-
4.1.5 Hidrografía	-60-
4.1.6 Minería y recursos minerales	-61-
CAPITULO 5	
METODOLOGÍA	-62-
5.1 METODOLOGÍA DE MUESTREO	-62-
5.1.1 Selección de puntos de muestreo	-62-
5.1.2 Frecuencia de muestreo	-62-
5.1.3 Toma de muestras	-62-
5.2 METODOLOGÍA DE ANALISIS DE MUESTRAS	-62-
5.2.1 Determinación de parámetros fisicoquímicos	-62-
5.2.2 Determinación de parámetros químicos	-63-
5.3 METODOLOGIA DE INTERPRETACION DE RESULTADOS	-63-
5.4 MODELIZACIÓN	-63-

CAPITULO 6	
RESULTADOS Y DISCUSIONES	-64-
6.1 UBICACIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO	-64-
6.2 CARACTERIZACIÓN DE POZOS SEGÚN EL TIPO DE CONSTRUCCIÓN Y USO DEL AGUA	-65-
6.3 RESULTADOS DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS	-69-
6.3.1 pH y Potencial de Óxido – Reducción	-70-
6.3.2 Compuestos y elementos químicos	-70-
6.3.3 Presencia de arsénico y niveles de concentración	-74-
6.3.4 Caracterización de tipos de agua según su composición química.	-76-
6.4 RESULTADOS DE LA MODELIZACION CON VISUAL MINTEQ	-78-
6.4.1 Especies arsenicales	-79-
6.4.2 Fases Minerales	-80-
CAPITULO 7	
CONCLUSIONES	-82-
Bibliografía	-85-
ANEXO I:	TABLA GENERAL DE DE RESULTADOS
ANEXO II:	RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN CON VISUAL MINTEQ

INDICE DE FIGURAS

Contenido	Página
Capítulo 1	
Figura 1.1 Hiperqueratosis en manos y pies causada por la exposición al arsénico	-2-
Capítulo 2	
MARCO TEÓRICO	
Figura 2.1 Diferentes disciplinas que convergen en el estudio del agua subterránea	-9-
Figura 2.2 Representación esquemática del Ciclo Hidrológico	-10-
Figura 2.3 (a) Componentes del ciclo hidrológico representados en una cuenca a escala	-11-
Figura 2.3 (b) Representación esquemática del ciclo hidrológico, sus componentes y sus interrelaciones	-11-
Figura 2.4 Perfil de agua	-12-
Figura 2.5 El diagrama de Piper y las áreas que permiten caracterizar el tipo de agua	-14-
Figura 2.6 Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O ₂ -H ₂ O	-17-
Figura 2.7 Especies de As(III) en función del pH	-18-
Figura 2.8 Especies de As(V) en función del pH	-18-
CAPITULO 3	
VISUAL MINTEQ	
Figura 3.1 La densidad de soluciones de NaCl como función de la concentración molar de NaCl	-46-
Figura 3.2 Coeficiente de actividad de $\mu\text{mol/kg Ca}^{2+}$ en NaCl simulados por tres métodos diferentes	-50-
Figura 3.3 Ventana de inicio del programa Visual MINTEQ	-51-
Figura 3.4 Ingreso de datos, pH, temperatura y selección de unidades de concentración	-51-
Figura 3.5 Ingreso de datos, alcalinidad y potencial de oxido – reducción	-52-
Figura 3.6 Ingreso de datos, componentes y concentración	-53-
Figura 3.7 Ventanas de resultados	-54-
CAPITULO 4	
ÁREA DE ESTUDIO	
Figura 4.1 Área de estudio	-58-

CAPITULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Figura 6.1	Área de estudio y ubicación de los de los puntos de muestreo	-64-
Figura 6.2	Variación de pH y E° en relación a los puntos de muestreo	-70-
Figura 6.3	Gráfica de concentraciones de aniones y cationes mayoritarios	-71-
Figura 6.4	Grafica de correlación Na – Cl	-73-
Figura 6.5	Grafica de correlación Ca+Mg – SO ₄ +HCO ₃	-73-
Figura 6.6	Gráfica de concentraciones de elementos traza	-74-
Figura 6.7	Diagrama de Piper para la caracterización de tipos de agua	-77-
Figura 6.8	Especies químicas arsenicales presentes en las muestras colectadas	-79-
Figura 6.9	Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico, el circulo representa el área de las condiciones fisicoquímicas donde se encuentran la mayoría de las muestras colectadas	-80-
Figura 6.10	(a) Fases minerales sólidas fuentes de elementos mayoritarios	-81-
Figura 6.10	(b) Fases minerales sólidas fuentes de arsénico en agua subterránea	-81-

INDICE DE TABLAS

Contenido	Página
Capítulo 1	
TABLA 1.1 Valores de concentraciones de arsénico en tres ríos y su impacto por diferentes causas en un estudio realizado en la cuenca del lago Poopó	-4-
Capítulo 2	
MARCO TEÓRICO	
TABLA 2.1 Mayores reservorios de agua del planeta tierra	-7-
TABLA 2.2 Producción de Fuentes de agua superficial y fuentes de agua subterránea en ciudades principales de Bolivia	-8-
TABLA 2.3 Minerales de arsénico más frecuentes en suelos	-26-
TABLA 2.4 Concentración de arsénico en los minerales más comunes	-27-
TABLA 2.5 Concentración de As en suelos no contaminados	-28-
TABLA 2.6 Una tabla típica de datos termodinámicos	-34-
TABLA 2.7 Relaciones entre IAP, K_{sp} y SI	-42-
CAPITULO 3	
VISUAL MINTEQ	
TABLA 3.1 Valores de A y B_{DH} a diferentes temperaturas	-48-
CAPITULO 6	
RESULTADOS Y DISCUSIONES	
TABLA 6.1 Descripción general de los pozos inventariados	-65-
TABLA 6.2 Presencia y niveles de concentración de arsénico en orden creciente en diferentes localidades de la cuenca del lago Poopó	-75-
TABLA 6.3 Caracterización de los tipos de agua para cada localidad muestreada	-78-

- Caracterizar el tipo de agua presente en los pozos y clasificarla según su uso.
- Determinar la presencia y concentración total de arsénico disuelto en las muestras de agua subterránea colectada de los pozos.
- Determinar las especies químicas de arsénico inorgánico presentes en las muestras de agua subterránea empleando el programa de modelización geoquímico Visual Minteq.
- Determinar las posibles fases minerales en equilibrio químico presentes en las muestras de agua colectadas empleando para ello el programa de modelización geoquímico Visual Minteq.
- Determinar la ocurrencia de especies arsenicales en función de variables físicas y químicas ambientales naturales.
- Proponer un modelo de comportamiento del arsénico inorgánico disuelto en función a propiedades fisicoquímicas de las muestras de agua.

de estudios de caso de problemas ambientales reales tales como el drenaje ácido de mina, contaminación química de aguas superficiales y subterráneas, lixiviación de rellenos sanitarios y disposición de residuos sólidos nucleares. En cada ejemplo los autores claramente definen el problema ambiental en cuestión y explican como los modelos geoquímicos pueden ayudar a resolver los problemas planteados. Además, se hace una recopilación y breve explicación de varios programas de uso común aplicados a la geoquímica ambiental (16).

Para aplicar un modelo geoquímico debemos tener un sistema ambiental caracterizado por variables físicas y químicas que permitan el desarrollo del modelo químico. Para el caso de Bolivia, se tienen antecedentes de sistemas simples y complejos completamente caracterizados y que fácilmente permitirían el desarrollo de un modelo químico.

Por ejemplo, como se puede apreciar en la tabla 1.1, en un estudio llevado a cabo en el año 2006 en tres ríos de la cuenca del lago Poopó se han podido determinar varios parámetros fisicoquímicos, entre ellos los valores de las concentraciones totales de arsénico disuelto. Estos valores están relacionados a las actividades y sus impactos sobre los ríos afectados por drenajes ácidos de mina (DAM), actividad geotermal y un sistema natural no afectado por ninguna actividad (17).

TABLA 1.1 Valores de concentraciones de arsénico en tres ríos y su impacto por diferentes causas en un estudio realizado en la cuenca del lago Poopó

<i>Lugar</i>	<i>Máxima [As] mg/L</i>	<i>Mínima [As] mg/L</i>
Río Huanuni (DAM)	0,14 mg/L	0,02 mg/L
Río Poopó (Geotermal y DAM)	11,7 mg/L	0,03 mg/L
Río Márquez (Natural)	12,0 mg/L	0,17 mg/L

En otro estudio llevado a cabo también en el año 2006, se ha realizado una evaluación de la calidad fisicoquímica de muestras de agua subterránea en pozos excavados y abiertos en la región norte y este del lago Poopó donde se ha logrado determinar la presencia y las concentraciones totales de arsénico disuelto muchos de los cuales son de origen natural y algunos otros muy pocos son afectados por actividades mineras (12). Otro ejemplo es el de un estudio de transporte de metales pesados y arsénico que ha permitido evidenciar la existencia de arsénico disuelto de origen natural y antropogénico en muestras colectadas en ríos y lagos en toda la cuenca del lago Poopó. El transporte de metales y arsénico se evidenció con la determinación de la concentración de metales y arsénico en muestras de sedimentos colectadas de las orillas de los ríos y del lago. Las concentraciones varían de forma dispersa y aleatoria según el lugar, el tipo de actividad y la época estacional (11). En los estudios mencionados anteriormente, los sistemas acuosos han sido completamente caracterizados, además se han determinado las concentraciones totales de arsénico disuelto, sin embargo no se han determinado las especies químicas arsenicales, aspecto que es muy importante para poder determinar el grado de toxicidad de las muestras y así evidenciar el grado de riesgo de exposición de la población que utiliza esta agua para consumo.

CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO

2.1 EL AGUA Y EL CICLO HIDROLÓGICO

2.1.1 Agua

Actualmente, el agua de nuestro planeta se encuentra en diferentes reservorios; los océanos, los glaciares (Hoy día mayormente en la Antártida y Groenlandia), el agua subterránea, los humedales, los organismos vivos, los lagos y los ríos. (Tabla 2.1) Todos en conjunto constituyen la *hidrósfera*. El agua constantemente fluye de un reservorio a otro y este proceso sin fin es denominado el *Ciclo Hidrológico* (20).

TABLA 2.1 Mayores reservorios de agua del planeta tierra

<i>Reservorio de agua</i>	<i>Volumen (Km³)</i>	<i>% del total de agua</i>	<i>% de agua dulce</i>
Océanos y mares	1 338 333 333	96,5	-
Glaciares, hielo y nieve	24 064 000	2,05	68,7
Agua subterránea salina	12 870 000	0,76	-
Agua subterránea dulce	10 500 000	0,94	30,1
Pergelisuelo	300 000	0,022	0,86
Lagos de agua dulce	91 000	0,007	0,26
Lagos salados	85 400	0,006	-
Humedales	16 500	0,001	0,005
Atmósfera	12 900	0,001	0,04
Pantanos	11 470	0,0008	0,03
Ríos y arroyos	2 120	0,0002	00,006
Organismos vivos	1 120	0,0001	00,003

Fuente: Gleick, P. H. (21)

Observando la tabla 2.1, podríamos decir que el agua es abundante sobre el planeta tierra, donde fácilmente se puede disponer de agua dulce y limpia tan solo con abrir la llave de la pila. Este servicio es muy común para el beneficio de la sociedad, sin embargo, mirando a una escala global, la situación es completamente diferente. Un tercio de la población mundial no cuenta con este tipo de lujos y tiene que vivir con suministros de agua para consumo que están por debajo de las recomendaciones mínimas necesarias para la salud (UN), y es más, para muchos millones de habitantes en la tierra, el acceso al agua se ha convertido en algo tan importante que se transforma en una cuestión de **vida o muerte**.

En muchos países, la gran explosión demográfica, está poniendo grandes presiones sobre los recursos hídricos existentes. Un artículo reciente de la BBC establece que: "El consumo de agua global se elevó seis veces entre 1990 y 1995, más del doble de la velocidad del crecimiento

poblacional” y continua diciendo “el consumo será aún mayor si es que más gente adopta la dieta y el estilo de vida consumista occidental” (22).

Con todo esto en mente, la importancia del tema sobre la cantidad de agua, por ejemplo, para la provisión de agua a las demandas de crecimiento, es obvia. Sin embargo, otro tema aún más importante es mantener la calidad de los recursos hídricos utilizados. Manejar tal creciente demanda de agua requiere de un uso sostenible de los Recursos Hídricos disponibles, esto significa concientizar a la sociedad del verdadero valor del agua, aprovechar de manera eficiente y eficaz el uso del agua en cualquier tipo de actividad, prevenir la sobreexplotación y la contaminación de los recursos hídricos y otros.

El hecho de que el 30,1% de agua dulce sobre la tierra está en forma de agua subterránea (68,7% en casquetes polares, glaciares y nieve) nos da una razón de la importancia de este tipo de reservorio hídrico subterráneo. En los Estados Unidos de América alrededor de un 53% de la población depende del agua subterránea para propósitos domésticos y mirando hacia países en vías de desarrollo vemos incluso una mayor dependencia sobre este recurso. En Bolivia los centros urbanos más importantes dependen de fuentes de agua subterránea, como es el caso de la ciudad de Santa Cruz, Cochabamba, Oruro, Trinidad y otros. Las poblaciones del área rural en especial del altiplano, dependen en su gran mayoría del mismo recurso hídrico subterráneo para su consumo. (Tabla 2.2)

TABLA 2.2 Producción de Fuentes de agua superficial y fuentes de agua subterránea en ciudades principales.

<i>Ciudad</i>	<i>Fuente, Agua superficial Producción (m³/año)</i>	<i>%</i>	<i>Fuente, Agua subterránea Producción (m³/año)</i>	<i>%</i>
La Paz, EL Alto	60 590 592	92	5 052 864	8
Santa Cruz		0	47 571 738	100
Cochabamba	7 920 000	34,8	14 808 629	65,2
Oruro	1 072 044	13,7	6 768 903	86,3
Potosí	8 167 824	100		0
Sucre	6 851 048	100		0
Tarija	7 153 920	65,7	3 732 480	34,3
Trinidad		0	1 946 021	100

Fuente: ANESAPA (23)

Existen cuatro importantes pasos para la utilización del agua subterránea como fuente de agua para el consumo: la exploración, la explotación, la inventariación (el cual es en realidad un balance hidrológico) y el manejo. Sin embargo el conocimiento acerca del agua subterránea no solo es importante cuando consideramos aspectos cuantitativos y cualitativos del mismo. El movimiento del agua subterránea descrito por Darcy en 1856, el cálculo del comportamiento del agua subterránea en las inmediaciones de un pozo en explotación realizado por Theis, el flujo natural del agua subterránea en grandes cuencas geológicas descrito por Hubber, el transporte de energía y/o materia disuelta por causa de movimiento y flujo, el transporte y destino final de

contaminantes químicos y biológicos a través del movimiento del agua subterránea, la movilización de minerales y otros aspectos son de amplio interés en el estudio del agua subterránea. Las diferentes disciplinas que convergen en el estudio del agua subterránea y sus interacciones, son muchas, no tienen una frontera definida ya que están necesariamente interrelacionadas unas con otras. La figura 2.1 trata de reflejar lo anteriormente dicho con tan solo tres disciplinas básicas.

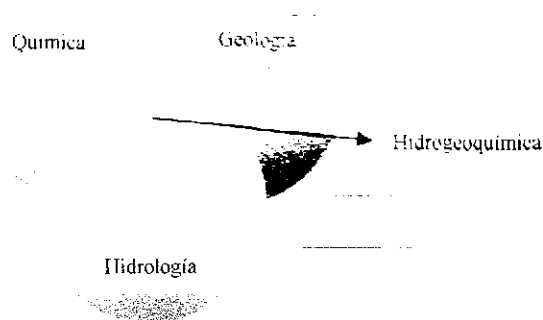


Figura 2.1 Diferentes disciplinas que convergen en el estudio de agua subterránea

Fuente: Elaboración propia

La hidrogeoquímica del agua subterránea es la ciencia que estudia el origen y la formación del agua subterránea, las formas de su yacimiento, el estudio de las leyes que gobiernan su movimiento y las interacciones mecánicas, químicas y térmicas de la misma con los sólidos porosos y el transporte de energía y los constituyentes químicos disueltos por medio de su flujo (24).

2.1.2 El ciclo hidrológico

Una representación esquemática del ciclo hidrológico tal como es mostrado en la figura 2.2, que a menudo representa al océano, la atmósfera y las áreas terrestres como los únicos simples componentes, es de uso muy común. Sin embargo, una mejor representación del Ciclo Hidrológico, se muestra a través de una cuenca hidrográfica a escala, la cual describe los diferentes tipos de ingresos y salidas de agua (Figura 2.3) en donde el agua de las precipitaciones (lluvia, nieve y otros.) es interpretada como ingreso, mientras que el agua proveniente de la evaporación y la transpiración (referido como evapotranspiración) conjuntamente con la escorrentía (vertientes y ríos) es interpretada como salida.

Es importante aclarar que la escorrentía, referida como un flujo superficial, puede ser aumentada por causa del interflujo, que es el agua que circula de modo somero y rápido por ciertas formaciones permeables a escasa profundidad que proceden de una rápida infiltración, tienen elevada velocidad de transmisión y escaso recorrido que hace que el agua pronto vuelva al exterior, representando ser formaciones de escaso o nulo almacenamiento, es un proceso que

opera por debajo de la superficie, pero por encima de la zona donde las rocas están saturadas por agua y además por un flujo base que es un componente directo de la descarga hacia los ríos desde la porción saturada del sistema. La infiltración del agua dentro de la subsuperficie es la última fuente de flujo interno y de recarga hacia el agua subterránea (24), (25).

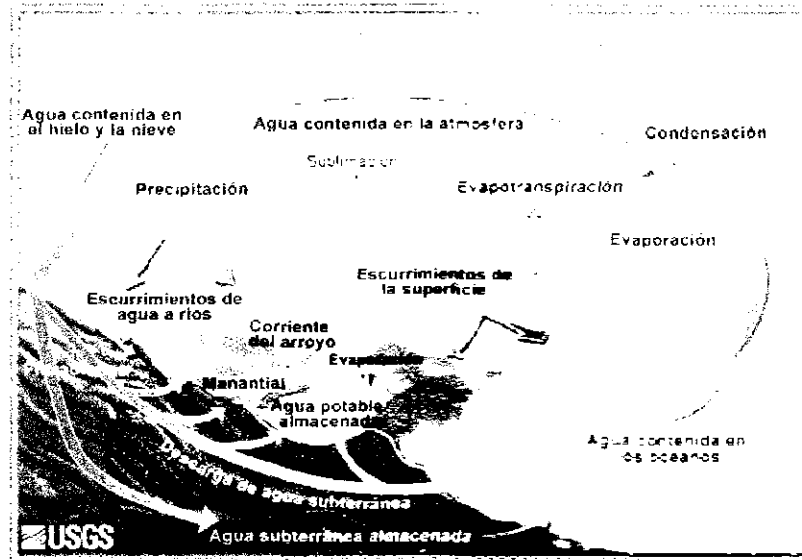


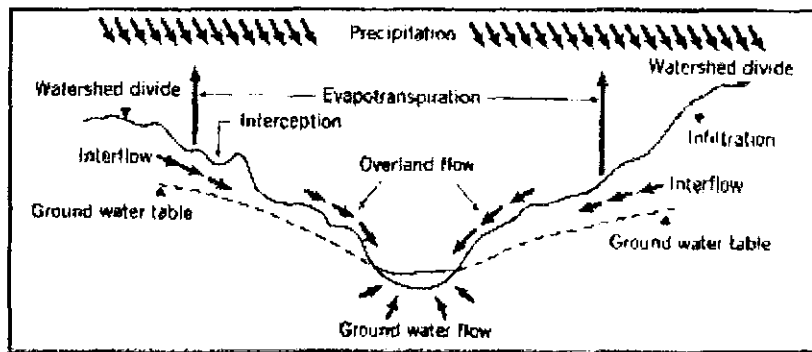
Figura 2.2 Representación esquemática del ciclo hidrológico

Fuente: USGS (26)

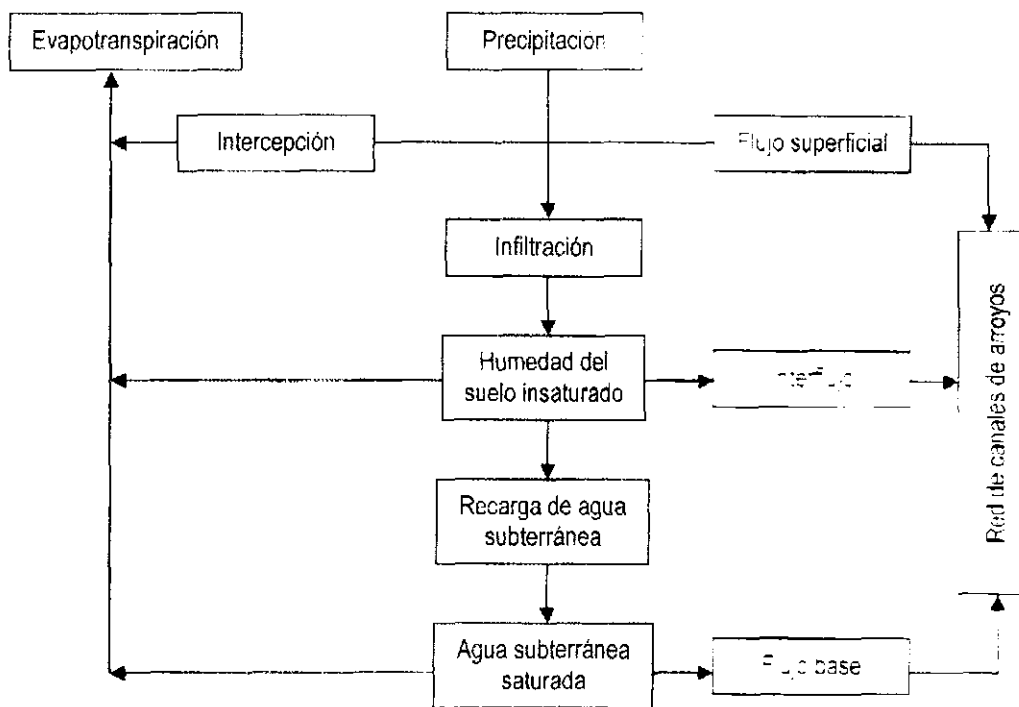
La figura 2.3 (b) muestra un perfil del agua subterránea donde se puede apreciar mejor su formación y su constitución. En este perfil la zona vadosa, corresponde a la zona insaturada, la también llamada zona intermedia separa la zona freática saturada del suelo que puede o no contener agua, esta zona intermedia, puede estar ausente en lugares con mucha precipitación o tener decenas de metros en lugares áridos. El límite superior de la zona freática o nivel freático, marca el fondo del agua capilar y el principio de la zona saturada.

Los términos saturado e insaturado requieren de una mayor clarificación. Dado una unidad de volumen de suelo o de material rocoso, designado como VT, el volumen total consiste en el volumen ocupado por el sólido (V_s) y el volumen ocupado por los espacios o huecos en el sólido (V_h), solo los huecos o espacios son capaces de contener algún fluido cualquiera, el aire o el agua. El grado de saturación está definido como la relación entre el volumen de agua V_a y el volumen de los huecos V_a/V_h expresado en porcentaje. Para un medio completamente saturado esta relación es igual a uno (100%). Un grado de saturación menor al 100% nos indica que el aire ocupa el espacio de algunos huecos.

Otro término de uso común es el contenido de humedad, (θ), que está definido como el volumen de agua dividido por el volumen total ($\theta = V_a/VT$) expresado como porcentaje.



(a)



(b)

Figura 2.3 (a) Componentes del ciclo hidrológico representados en una cuenca a escala, (b) Representación esquemática del ciclo hidrológico, sus componentes y sus interrelaciones (24)

Por otro lado, al contacto entre la parte baja de un material poroso seco con un material saturado, el agua tiende a elevarse a una determinada altura por encima del tope del material saturado. Esta elevación se denomina agua de la zona capilar como se muestra en la figura 2.4. La fuerza responsable que maneja este movimiento se llama tensión superficial que es la fuerza que actúa paralela a la superficie del agua en todas direcciones debido a la atracción molecular no balanceada del agua y su entorno.

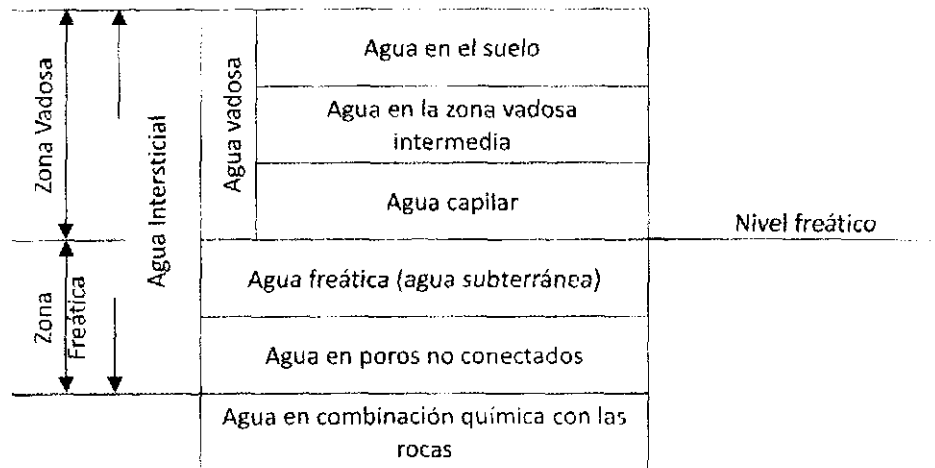


Figura 2.4 Perfil de agua (24)

La capilaridad resulta de la combinación de la tensión superficial de un líquido y de la habilidad de ciertos líquidos para mojar las superficies con las cuales entra en contacto. Todas estas zonas están en estrecha relación entre si y permiten el flujo del agua de la superficie hasta alcanzar diferentes profundidades con dirección vertical hacia arriba o hacia abajo y además con dirección horizontal lo que determina la dirección del flujo superficial y subterráneo. Cuando el agua deja este sistema, se evapora para pasar a la hidrosfera y luego el ciclo continúa. Estos sistemas en la realidad son más complejos pues existen muchas variables físicas, químicas y biológicas que influyen en el comportamiento del ciclo hidrológico.

2.1.3 Agua subterránea

La tabla 2.1 y el diagrama de la figura 2.4 permiten evidenciar la importancia del agua subterránea en la superficie terrestre, además de identificar donde se halla ubicada dentro del ciclo hidrológico. El acceso al agua potable será uno de los grandes problemas globales en las próximas décadas. Un billón de personas no tenía acceso a agua potable, limpia y segura en el año 2003. Probablemente entre 2 a 7 billones de personas vivirán en países con deficiencia de agua a mediados del presente siglo. Estimaciones recientes sugieren que por los cambios climáticos habrá un incremento de escases de agua de hasta un 20 por ciento a nivel mundial (27). La falta de agua fresca presenta un problema global de inmensas dimensiones y se requiere de un mayor esfuerzo para asegurar el abastecimiento de agua potable de buena calidad para la población mundial. Mucha del agua potable de consumo se deriva de aguas superficiales, sin embargo, particularmente en países en vías de desarrollo, el agua subterránea es preferida ya que requiere de menor tratamiento y tiene mejor calidad bacteriológica lo cual ayuda a minimizar las enfermedades diseminadas como el cólera (28).

2.1.3.1 Calidad del agua subterránea

La geoquímica del agua subterránea es la ciencia que explora los procesos que controlan la composición química de agua subterránea, (calidad del agua subterránea). La calidad del agua

subterránea tiene influencia sobre el uso de este recurso. El agua subterránea puede contener sustancias peligrosas que pueden afectar a la salud cuando es consumida o puede deteriorar el ambiente cuando esta es ampliamente bombeada a la superficie. La calidad del agua subterránea puede cambiar durante la explotación o puede ser afectada por actividades humanas cuyo impacto no siempre es inmediatamente evidente. El interés de la sociedad en la geoquímica del agua subterránea es principalmente para asegurar buena calidad de agua para el consumo. Aunque el agua de consumo puede ser manufacturado, por ejemplo por desalinización, esto aún es una labor de muy alto costo y rendidos ante esta opción empleamos el agua subterránea como un recurso sostenible, limpio y fresco. Es por tal motivo que la preservación del agua subterránea tiene gran prioridad dentro las políticas ambientales (28).

El uso clásico del análisis químico del agua es para mostrar la distribución regional de la composición química de los cuerpos de agua en un mapa. Tales mapas sirven a las autoridades ambientales, operadores del recurso hídrico, perforistas y otros para identificar acuíferos con buena calidad de agua subterránea, pero también son útiles para una primera evaluación de la relación entre la mineralogía del acuífero y la composición del agua subterránea.

Un análisis químico estándar comprenderá mínimamente valores de temperatura, conductividad eléctrica, pH, cuatro cationes mayoritarios (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) y cuatro aniones mayoritarios (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-).

Cuando el número de muestras en un área es muy grande, los resultados de los análisis llegan a ser muy difíciles de observar e interpretar solo reportados en una tabla general de datos. Es por este motivo que se han desarrollado métodos gráficos los cuales permiten mostrar la composición química de los componentes principales de las muestras de agua subterránea (29).

Un gran número de análisis químico puede ser compilado en el llamado diagrama de Piper (Figura 2.5), el mismo que contiene dos diagramas triangulares y uno romboidal central. Los diagramas triangulares se utilizan para representar las proporciones de cationes y de aniones expresadas en meq L^{-1} . El triángulo para los cationes tiene 100% de Ca^{2+} en la esquina inferior izquierda, 100% de $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ hacia la esquina inferior derecha y 100% de Mg^{2+} en la esquina superior. La suma de las concentraciones de los tres iones en mili-equivalentes por litro es recalculado al 100% y la composición relativa es dibujada como un punto en el triángulo. Para los aniones, el triángulo tiene 100% de $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ a la izquierda, 100% de Cl^- a la derecha y 100% de SO_4^{2-} en la esquina superior. Los dos puntos en los triángulos son unidos dibujando líneas perpendiculares hacia el extremo externo hasta que estas líneas se unen en el diagrama romboidal. La composición química relativa de la muestra de agua ahora está indicada por un simple punto. El gráfico romboidal da la base para la terminología descriptiva de la composición química del agua subterránea. Por ejemplo un tipo de agua bicarbonato-cálcico (Ca-HCO_3) debería estar representado por un punto cerca de la esquina izquierda, mientras que un tipo de agua bicarbonato-sódico (Na-HCO_3), estaría ubicado cerca a la esquina inferior.

Existen otros tipos de gráficos de uso muy común que se utilizan para la interpretación de resultados estos son los gráficos de dispersión, de correlación y de comparación.

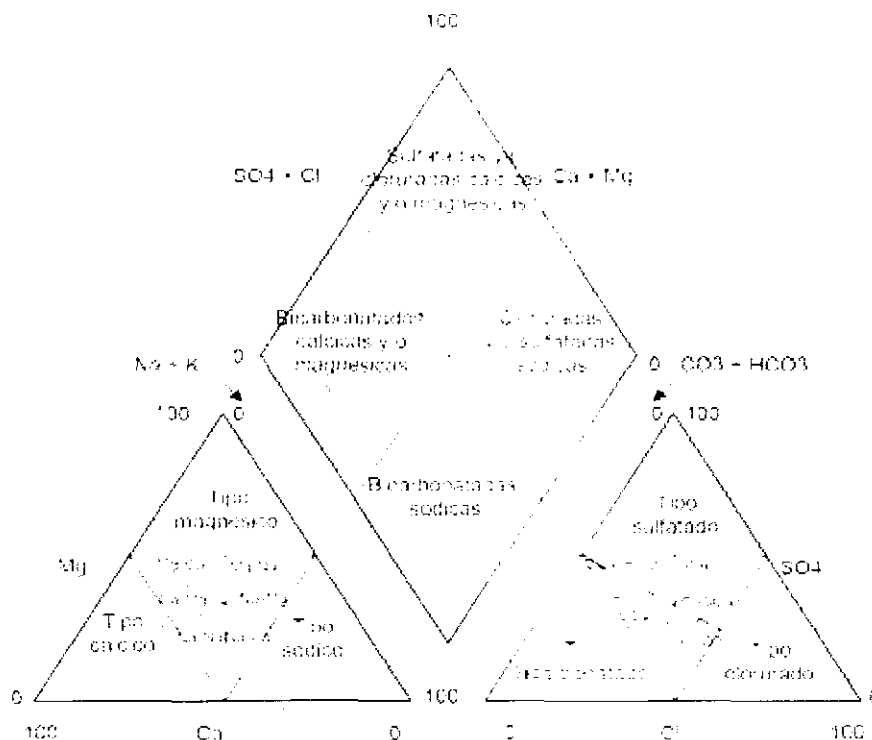


Figura 2.5 El diagrama de Piper y las áreas que permiten caracterizar el tipo de agua

2.1.3.2 Contaminación del agua subterránea

El agua subterránea puede ser traída a la superficie mediante pozos o manantiales. Los pozos son agujeros que las personas excavan o perforan para extraer el agua. Los manantiales son fuentes de agua subterránea que fluyen naturalmente a través de la superficie. Manantiales y pozos nos proveen de agua subterránea, pero deben ser tratados con mucho cuidado si queremos que estas fuentes sean perdurables.

Las rocas y sedimentos son filtros naturales capaces de remover eficientemente los sólidos suspendidos del agua subterránea, las arcillas, debido a su superficie cargada eléctricamente, pueden remover ciertos iones del agua y por lo tanto el agua subterránea tiende a ser limpia y clara cuando emerge del suelo a través de un manantial o un pozo. Sin embargo, muchas sustancias químicas disueltas pueden ser transportadas por el flujo de agua subterránea, algunos químicos son tóxicos (tal como el arsénico, el mercurio, el plomo y sustancias orgánicas). Incluso sustancias químicas no tóxicas pueden hacer que el agua subterránea sea no utilizable, (el agua salada daña cultivos y animales, el azufre proporciona un olor fétido, el hierro mancha y tiñe la ropa y los objetos, el magnesio y el calcio dan dureza al agua). Por otro lado ciertos líquidos que no se disuelven o no se mezclan con el agua pueden afectar la disponibilidad del agua subterránea, (derrames de petróleo), sistemas sépticos que presentan fugas pueden contaminar las aguas subterráneas con bacterias y generar enfermedades debidas a coliformes. La adición de estas y otras sustancias en cantidades tales que hacen que el agua subterránea sea

peligrosa para su uso se denomina contaminación del agua subterránea. En décadas recientes se ha incrementado la contaminación de las aguas subterráneas debido a actividades humanas. Estos contaminantes incluyen desechos agrícolas (pesticidas y fertilizantes), desechos industriales (químicos orgánicos e inorgánicos peligrosos), efluentes provenientes de rellenos sanitarios y tanques sépticos (incluyendo virus y bacterias), productos de petróleo, desechos radiactivos (de la manufactura de armas, plantas de energía y hospitales) y ácidos lixiviados de minerales sulfurados en la industria minera (20).

2.2 EL ARSÉNICO

El arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74,922) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera (aproximadamente 5×10^{-4} % de la corteza terrestre). Si bien una gran cantidad del As en el medio ambiente proviene de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas, tales como los procesos industriales como la minería y la fundición de metales o el uso en biocidas y conservantes de la madera.

El arsénico ha sido utilizado por siglos como un veneno así como en medicamentos y también en pesticidas. La mayoría del uso de arsénico en tratamientos médicos y pesticidas han sido discontinuados, aunque en algunos países el arsénico aun es encontrado en medicinas populares así como en algunos pesticidas. Hasta la llegada de los antibióticos (a finales de 1940), era de práctica común tratar enfermedades como la sífilis con sustancias arsenicales. Mientras que la preocupación por exposición al arsénico en prácticas medicinales ha disminuido, la preocupación por el incremento de la contaminación por arsénico ha aumentado. De hecho, algunas áreas geográficas (China, India, Bangladesh, Mongolia, México, Argentina, Chile) han llegado a ser ahora países seriamente contaminados con elevados niveles de arsénico en el agua de consumo. Estimaciones recientes sugieren que al menos 30 millones de personas están en riesgo de exposición al arsénico por el agua de consumo contaminado de fuentes de agua subterránea y superficial (7).

Las elevadas concentraciones de arsénico disuelto en aguas subterráneas pueden ser encontradas en cuencas con climas áridos y semiáridos (30). Otro típico lugar donde se encuentran elevadas concentraciones de arsénico es en planicies aluviales sedimentarias donde el agua subterránea está fuertemente reducida y a menudo presenta elevada concentración de Fe^{2+} . En ambos casos los acuíferos están ubicados en sedimentos geológicamente nuevos, preferentemente en áreas llanas y bajas donde el nivel freático es somero (31). El arsénico también está asociado a minerales sulfurados por lo que su presencia es elevada en los desechos de minería.

El arsénico es un elemento minoritario de la corteza terrestre. Se transporta en el ambiente principalmente por el agua, aunque existen otras fuentes de exposición naturales, antropogénicas como la minería, las fundidoras y otros. La contaminación por arsénico a través de fuentes naturales (origen geogénico) o antropogénicas, es un serio problema para los humanos en todo el mundo. Fuentes naturales de exposición al arsénico incluyen al agua

subterránea contaminada, cenizas volcánicas, carbón, minerales y fuentes de aguas termales subterráneas. Por otro lado fuentes antropogénicas de arsénico incluyen pesticidas, desechos industriales sólidos, líquidos y gaseosos, desechos mineros y otros. (32).

2.2.1 Formas inorgánicas de arsénico en agua y suelo

Los niveles de arsénico en el ambiente son variables. El arsénico puede adsorberse o desorberse de partículas y puede cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, del agua y/o del suelo, o por la acción de microorganismos. El arsénico aparece en un amplio rango de concentraciones en aire, agua, suelos, vegetales y animales. La exposición del hombre a este tóxico constituye un problema de salud pública en muchas áreas geográficas de nuestro planeta.

Las fuentes más comunes de arsénico en ambientes naturales son las rocas volcánicas, específicamente sus productos de erosión y cenizas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotermales y las aguas geotermales asociadas, así como combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo. Se encuentra en forma natural como mineral de cobalto, aunque por lo general se encuentra en la superficie de las rocas combinado con S o metales como Mn, Fe, Co, Ni, Ag o Sn. El principal mineral del arsénico es el FeAsS (arsenopirita, pilo); otros arseniuros metálicos son los minerales FeAs_2 (löllingita), NiAs (niccolita), CoAsS (cobalto brillante), NiAsS (gersdorfitita) y CoAs_2 (esmalta). Los arseniatos y tioarseniato naturales son comunes, y la mayor parte de los minerales de sulfuro contienen arsénico. La As_4S_4 (realgarita) y As_4S_6 (oropimente) son los minerales más importantes que contienen azufre.

El arseniato [As(V)] es la especie arsenical más difundida en el medio ambiente y la mayoritaria en agua y suelos. Como luego veremos, está presente en plantas, algas y animales acuáticos y terrestres. El arsenito [As(III)] es la forma inorgánica reducida y está presente en forma minoritaria en aguas, suelos y seres vivos. Durante mucho tiempo fue considerada la especie arsenical más tóxica. En el agua, los niveles de arsénico son menores en agua superficial (mares, ríos y lagos) y más elevados en agua subterránea, especialmente en áreas con depósitos de roca volcánica o de minerales ricos en arsénico. Los niveles de base de arsénico en suelos y sedimentos aumentan cuando hay fuentes de contaminación naturales o antropogénicas.

2.2.1.1 El arsénico en aguas naturales

Formas del arsénico en aguas

En aguas naturales, el As se encuentra en general como especie disuelta, formando oxianiones. Los estados de oxidación que predominan son As(III) y As(V) y, con menos frecuencia, As(0) y As(-III) . El As(V) aparece como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} ; pKa_1 : 2,3; pKa_2 : 6,8 y pKa_3 : 11,6), mientras que el As(III) aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes derivados protolíticos dependiendo del pH (H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} ; pKa_1 : 9,2; pKa_2 : 12,7).

El estado de oxidación del As y por lo tanto, su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (Figura 2.5). Tanto el As(V) como el As(III) son móviles en el medio, aunque este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad.

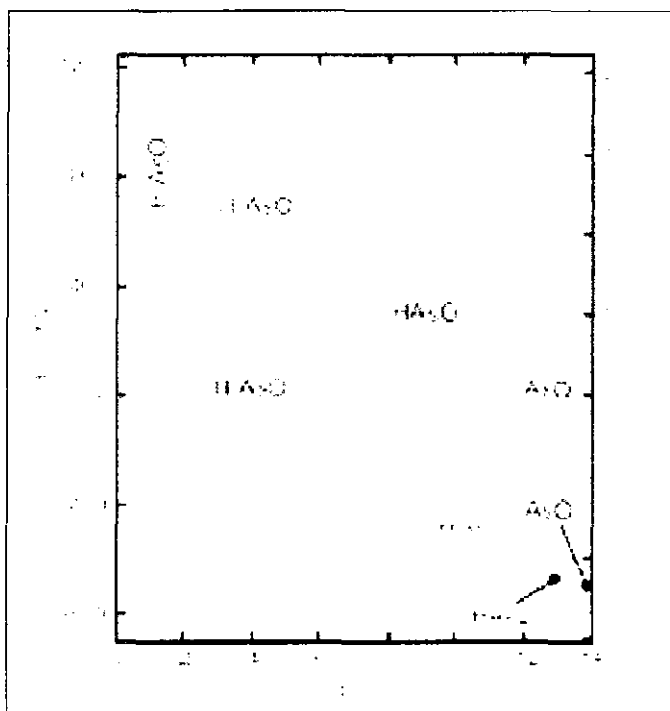


Figura 2.6 Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O

El arsénico es un elemento particular entre los elementos traza por su sensibilidad a moverse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5). En términos generales, bajo condiciones oxidantes, el estado As(V) predomina sobre el As(III), encontrándose fundamentalmente como H₂AsO₄⁻ a valores de pH menores que 6,9, mientras que, a pH más alto, la especie dominante es HAsO₄²⁻.

En condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H₃AsO₄, mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO₄³⁻. En condiciones reductoras, a pH inferior a 9,2, predominará la especie neutra. En las Figuras 2.6 y 2.7 se muestra la especiación de As(III) y As(V) en función del pH.

En general, en aguas superficiales, el As(V) predomina sobre el As(III). En aguas subterráneas pueden encontrarse ambos estados de oxidación ya que las concentraciones de As(III) y As(V) dependen de la entrada de arsénico en el sistema, de las condiciones redox y de la actividad biológica.

Las formas orgánicas de arsénico suelen aparecer en concentraciones mucho menores que las inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación producidas por actividad microbiana.

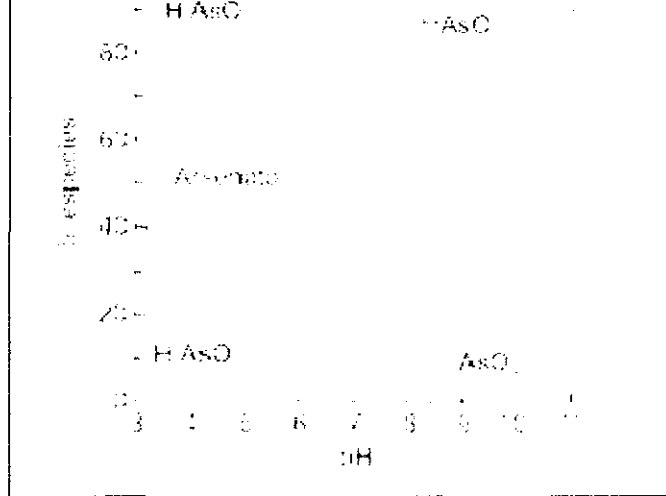


Figura 2.7 Especies de As(III) en función del pH

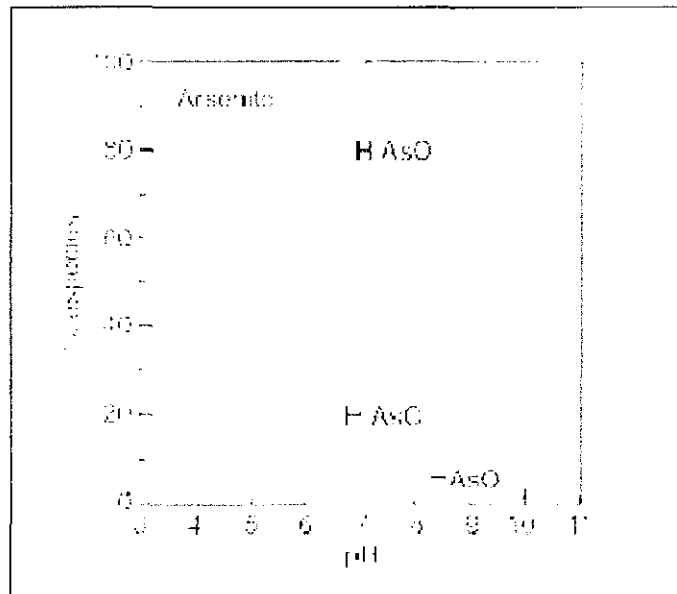


Figura 2.8 Especies de As(V) en función del pH

Arsénico en agua superficial

En los ríos, el valor promedio de concentración de arsénico informado en la literatura es, en general, inferior a $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$, aunque puede variar dependiendo de factores como recarga (superficial y subterránea), drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera y vertidos urbanos o industriales. En los lagos, el contenido de arsénico es similar al observado en los ríos, ya que los factores determinantes son similares (31). En algunos casos, la circulación restringida

de agua en los lagos tiene como consecuencia la intensificación de los procesos de evaporación (p.ej., lagos de climas áridos), o la estratificación de la columna de agua, que genera la aparición de un ambiente oxigenado en el epilimnio (capa superior) y otro de condiciones anóxicas en el hipolimnio (capa inferior). Por lo tanto, también se produce una estratificación relativa de las especies de arsénico, con tendencia al predominio de As(V) en el epilimnio y As(III) en el hipolimnio, además de una variación de la concentración de arsénico con la profundidad. Sin embargo, la especiación de arsénico en los lagos no siempre sigue las pautas descritas.

En el agua de mar, el valor medio de concentración de arsénico es de aproximadamente $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Sin embargo, las concentraciones en zonas de estuarios son variables, como resultado del aporte de aguas continentales y sedimentos continentales, y de variaciones locales de salinidad y gradientes redox. De todas maneras, en la mayor parte de los casos no afectados antropogénicamente, siguen estando por debajo de 4 g L^{-1} .

Arsénico en agua subterránea

En los valores típicos de pH de las aguas subterráneas, las formas estables del arsénico son $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$ y $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s})$, sólidos que son suficientemente solubles para sobrepasar las concentraciones permitidas en agua de bebida. Bajo condiciones oxidantes, las especies estables del arsénico son: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . En condiciones medianamente reductoras, H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- y HAsO_3^{2-} son predominantes.

A bajos valores de pE en aguas con concentraciones de azufre moderadas o elevadas, los sulfuros As_2S_3 y AsS son estables. Bajo estas condiciones, el arsénico total disuelto está limitado por la solubilidad de las fases minerales en cuestión muy por debajo de los niveles requeridos para agua de bebida. A altos valores de pE, sin embargo, las especies de arsénico disueltas pueden dar lugar a concentraciones claramente superiores a los niveles establecidos. El hecho de que las especies disueltas predominantes estén cargadas negativamente o bien no posean carga, sugiere que los fenómenos de adsorción y de intercambio iónico no causarán un retraso importante, puesto que las especies serán mayoritariamente transportadas por el flujo del agua subterránea.

La concentración de arsénico en aguas subterráneas varía en un rango de $< 0,5$ a $5000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Si bien las concentraciones elevadas no se restringen a determinadas condiciones y se registran en acuíferos con condiciones oxidantes y de pH alto, acuíferos con condiciones reductoras, acuíferos con circulación geotermal, acuíferos relacionados con depósitos minerales, y acuíferos ligados a procesos antropogénicos (actividad industrial, minera, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria y otros.), la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de arsénico se originan, sin embargo, a partir de procesos geoquímicos naturales (31).

A diferencia de la contaminación debida a actividades humanas, que producen en general una problemática de carácter localizado, las concentraciones elevadas de As de origen natural afectan a grandes áreas. Los numerosos casos de presencia de As en agua subterránea en el mundo están relacionados con ambientes geológicos diferentes: formaciones volcánicas,

formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias.

Se han identificado un gran número de áreas en distintos lugares del mundo con aguas subterráneas que presentan contenidos de arsénico superiores a los $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Las concentraciones más altas y, consecuentemente, los problemas más importantes citados en la literatura se localizan en Argentina, Bangladesh, Nepal, Chile, China, Hungría, India, México, Rumania, Taiwan, Vietnam y Estados Unidos.

En las regiones mencionadas, la presencia de arsénico es consecuencia del ambiente geoquímico y de las condiciones hidrogeológicas particulares, hallándose elevadas concentraciones de arsénico en agua tanto en condiciones reductoras como en condiciones oxidantes, en acuíferos sobreexplotados de zonas áridas o zonas húmedas, en acuíferos superficiales libres y en acuíferos profundos confinados.

Los minerales de sulfuro son una de las fuentes naturales más importantes de arsénico en agua subterránea. La oxidación de la arsenopirita puede contribuir con altas concentraciones de arsénico en solución.

La especiación del arsénico inorgánico soluble, es decir, como formas no disociadas de oxianiones de los ácidos H_3AsO_3 y H_3AsO_4 , dependerá del Eh y pH prevalente. La adsorción de As, especialmente el pentavalente, sobre hidróxido férrico producido bajo condiciones oxidantes puede, sin embargo, restringir su movilidad y disponibilidad. El As(III), especialmente como H_3AsO_3 , la forma predominante bajo condiciones reductoras a $\text{pH} < 9,2$, es mucho menos fuertemente adsorbido.

Fuentes naturales de arsénico en aguas

La presencia de arsénico de origen natural en el agua está controlada principalmente por tres factores: la fuente primaria de arsénico (geósfera y atmósfera), los procesos de movilización y retención de arsénico en la interacción fase sólida/fase líquida y el transporte de arsénico en el agua.

Respecto del primer factor, una de las características comunes en la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de arsénico no asociados a procesos geotermales, a depósitos minerales, o a origen antrópico, es que los materiales que lo forman tienen contenidos de arsénico en niveles considerados como medios ($0,5\text{-}1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ en areniscas, 13 mg kg^{-1} en arcillas y $1\text{-}1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ en carbonatos). Esto significa que los contenidos elevados de arsénico en aguas subterráneas no se asocian, por lo general, a materiales parentales con contenidos altos de arsénico.

Las concentraciones de arsénico en rocas ígneas son, en general, inferiores a 5 mg kg^{-1} . Determinados materiales de naturaleza muy reactiva, como las cenizas volcánicas, pueden liberar cantidades elevadas al agua. Los materiales sedimentarios más ricos en arsénico son los carbones, en los cuales se encontró un nivel máximo de $35.000 \text{ mg kg}^{-1}$. Los contenidos de

arsénico en sedimentos son similares a aquéllos de su equivalente en rocas, con tendencia a ser más elevados en limos y arcillas.

Los procesos geoquímicos de interacción agua-fase sólida, que controlan la movilización del arsénico en el agua, son las reacciones de adsorción-desorción y las reacciones de precipitación-disolución de la fase sólida. Las reacciones de adsorción-desorción se describen mediante isothermas que relacionan la concentración de un determinado componente en solución con su concentración en la superficie de la partícula. Tanto el As(III) como el As(V) pueden adsorberse en la superficie de una gran variedad de óxidos metálicos, sobre todo óxidos de hierro, manganeso y aluminio, materia orgánica y arcillas (33).

Al igual que la mayoría de los metales traza, la concentración de arsénico en aguas naturales está controlada en gran parte por la interacción entre los sólidos y la solución. Este fenómeno es más notable en el caso de los suelos, el agua intersticial y el agua subterránea, donde la relación sólido/solución es alta. Sin embargo, también puede ocurrir en los cuerpos de agua superficial, donde la concentración de partículas, si bien es menor, sigue siendo significativa. En el agua superficial, las partículas pueden tener origen mineral o biológico. Es probable que en la mayor parte de los suelos y acuíferos la interacción del arsénico con los minerales domine sobre la interacción con la materia orgánica; sin embargo, la materia orgánica puede interactuar a través de reacciones sobre la superficie mineral. La importancia de conocer estas interacciones radica en que determinarán las modificaciones en los niveles de As que podría ocasionar un cambio en la química del agua (33).

Las reacciones de oxidación-reducción pueden controlar indirectamente la adsorción-desorción del arsénico por sus efectos sobre la especiación. La adsorción del arsénico también puede estar condicionada por la presencia de otros iones. En particular, el fosfato tiene un comportamiento geoquímico similar al del As(V) y ambos competirán por los lugares de intercambio. Otros oxianiones como el Mo, Se y V también pueden competir con el As(V).

Las reacciones de precipitación-disolución implican la formación de una fase mineral y su destrucción y, teóricamente, sólo estarán involucrados en estos procesos aquellos elementos incluidos en la fórmula química del mineral.

La coprecipitación es un proceso natural donde constituyentes menores se incorporan a la estructura mineral que se forma, como es el caso del arsénico, que coprecipita con la pirita. De la misma manera, el fósforo y el arsénico coprecipitan con los óxidos de hierro.

El proceso inverso, la codisolución, dará lugar a la movilización del arsénico al agua, y estará condicionada por la estabilidad del mineral con el que ha coprecipitado. Si tiene lugar la disolución de la fase mineral que contiene al arsénico (p.ej., óxidos), este mecanismo, en términos de As movilizado, puede ser mucho más efectivo que la desorción. Los procesos de disolución/codisolución más importantes en cuanto a movilización de arsénico en aguas son la oxidación de sulfuros y la disolución reductiva de óxidos.

Aunque los materiales de la geosfera no presenten grandes concentraciones de arsénico en la fase sólida, una pequeña cantidad relativa de arsénico liberado por procesos de desorción o disolución puede elevar la concentración de arsénico en el agua por encima de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (33).

Transporte de arsénico en el agua

La presencia de elevadas concentraciones de arsénico en el agua subterránea está estrechamente ligada a los fenómenos de transferencia de fase o dilución en el agua, que dependerán del régimen hidrogeológico y paleohidrogeológico del acuífero, así como de las condiciones geoquímicas (condiciones redox, pH, presencia de materia orgánica, iones competitivos con el As en los sitios de sorción y otros.).

El tiempo que tarda el arsénico en perderse por flujo depende de varios factores; uno de los más importantes es el tiempo de residencia del agua en el acuífero (a menor tiempo de residencia, mayor tasa de pérdida de arsénico por flujo).

Desde el punto de vista geoquímico, el transporte de un elemento químico determinado en el agua está condicionado por la adsorción, ya que ésta produce un retardo en el transporte del elemento en comparación con el propio flujo del agua.

La diferencia en la velocidad de transporte en el acuífero para As(III) y As (V) se explica por la estrecha relación entre el transporte de solutos, el grado de adsorción y la naturaleza de las isothermas de adsorción para estas especies arsenicales (33).

Estudios de movilidad de As(III) y As(V) (34) utilizando columnas de arena que contenían Fe (0,6%) y Mn (0,01%) y con diferentes valores de Eh y pH demostraron que:

- en condiciones oxidantes ligeramente ácidas (pH 5,7) el As(III) se mueve 5-6 veces más rápido que el As(V);
- en condiciones de pH neutro (6,9), el As(V) se mueve más rápidamente que en las condiciones anteriores, pero siempre más lentamente que el As(III);
- en condiciones reductoras y alcalinas (pH 8,3), tanto As(III) como As(V) se mueven rápidamente;
- cuando las concentraciones de arsénico que pasan a través de la columna disminuyen, la movilidad de las especies arsenicales baja sustancialmente.

Estos fenómenos podrían explicar la elevada variabilidad en la relación As(III)/As(V) observada en gran cantidad de acuíferos donde predominan las condiciones reductoras.

En la literatura (33), estudios experimentales de adsorción de arsénico informan valores de coeficiente de partición (K_d) para distintos tipos de óxidos y arcillas. Los valores informados, generalmente a pH 7, varían dentro de un amplio rango de 21 a $2.100.000 \mu\text{g kg}^{-1}$. En condiciones controladas de laboratorio, el valor de K_d tiende a disminuir cuando se incrementa la concentración de arsénico, lo que refleja que la isoterma de adsorción se aparta de la

linealidad. Generalmente, en condiciones experimentales semejantes, los valores de K_d son mayores para As(V) que para As(III). Los valores más altos de K_d se han obtenido al utilizar oxihidróxidos de Fe, lo que indica la alta capacidad de adsorción de estos materiales. También se han obtenido valores elevados de K_d para óxidos de Mn. La información respecto de la adsorción de As(III) y As(V) cuando las concentraciones de arsénico son bajas ($1-100 \mu\text{g kg}^{-1}$) es más escasa, así como los ensayos en presencia de iones que compiten con el arsénico o utilizando sólidos naturales, provenientes del acuífero, en lugar de minerales sintéticos. Distintos estudios han informado valores de K_d para arsénico en condiciones de campo en zonas de acuíferos con concentraciones elevadas de arsénico. Estos estudios han sugerido que valores bajos de K_d traen como consecuencia elevados niveles de arsénico disuelto más que elevadas concentraciones absolutas de arsénico en los sedimentos, y sugieren que los coeficientes de partición calculados experimentalmente han sido por alguna razón sobrestimados.

Mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico a las aguas

La presencia de elevados niveles de arsénico en agua está directamente relacionada con su liberación desde la fase sólida, con fenómenos de transporte y de transferencia a otros medios y a procesos de dilución por mezcla. Esos factores juegan un papel fundamental en la existencia de aguas con contenidos altos de arsénico.

Otro factor a tener en cuenta es la naturaleza de las aguas superficiales y subterráneas. Las primeras constituyen sistemas abiertos donde los factores ambientales varían continuamente, mientras que las aguas subterráneas se pueden considerar, en la mayoría de los casos, sistemas semicerrados, donde las condiciones pueden variar, pero de forma discontinua en el tiempo, permitiendo que el sistema solución-fase sólida pueda reequilibrarse.

Uno de los problemas fundamentales respecto a las aguas subterráneas y el arsénico radica en que la explotación de aquéllas puede introducir cambios importantes en las condiciones originales del acuífero. Se han informado variaciones temporales de las concentraciones de arsénico en agua subterránea atribuidas a las variaciones en el régimen de explotación de los pozos.

De acuerdo con la información publicada, los principales mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico a las aguas son:

- Oxidación de sulfuros: se trataría de un mecanismo importante sólo localmente y en áreas mineras con abundancia de sulfuros, aunque también puede involucrar pirita autigénica (pirita de origen y mineralización natural) en sucesiones sedimentarias. La oxidación de sulfuros tiene lugar cuando el medio se halla en condiciones oxidantes. El hierro disuelto tiende a precipitar como sulfato de Fe y óxidos y oxihidróxidos de Fe, con readsorción y coprecipitación de arsénico. La readsorción del arsénico hace que el mecanismo de movilización del arsénico por oxidación de pirita no sea considerado un mecanismo eficiente de movilización de arsénico.

- Disolución de minerales: los óxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso se disuelven en condiciones fuertemente ácidas. El arsénico presente en ellos, tanto adsorbido como coprecipitado, será movilizado durante la disolución. A diferencia de la desorción, la disolución es eficaz en la movilización del arsénico incorporado en la estructura del mineral. Esto explica, en parte, las elevadas concentraciones de arsénico presentes en el drenaje ácido de minas o en agua subterránea bajo condiciones fuertemente reductoras.
- Desorción a pH elevado bajo condiciones oxidantes: bajo las condiciones aerobias y de pH variable, entre condiciones neutras a ácidas de muchos ambientes naturales, el arsénico está fuertemente adsorbido a óxidos minerales. La marcada naturaleza no lineal de la isoterma de adsorción para As(V) determina que la cantidad de arsénico adsorbido sea relativamente elevada aún cuando las concentraciones de arsénico disuelto sean bajas. Sin embargo, en condiciones oxidantes, se produce la desorción del arsénico si se alcanzan valores de pH mayores a 8,5. Normalmente, el incremento de pH se produce como consecuencia de los procesos de meteorización e intercambio iónico, combinado con los efectos de un incremento en salinidad en climas áridos y semiáridos. El proceso de desorción en condiciones alcalinas es considerado como uno de los mecanismos más efectivos en cuanto a movilización de arsénico en condiciones oxidantes.

Los procesos de desorción liberan, además, gran variedad de oxianiones como vanadatos, fosfatos, uranilos y molibdatos. El papel del HCO_3^- en relación a los procesos de desorción del arsénico aún no está claro.

En agua con elevados niveles de arsénico también se han registrado altas concentraciones de carbono orgánico disuelto en la forma de ácidos fúlvicos y húmicos, aunque no se ha establecido una relación directa entre estos componentes y la desorción de arsénico. La presencia de cationes como Calcio y Magnesio puede facilitar la adsorción de especies de As(V) cargadas negativamente sobre la fase sólida. Un efecto similar puede tener el Aluminio en aguas ácidas y el Fe^{2+} en aguas reductoras. Los procesos evaporativos en ambientes áridos permiten el mantenimiento de valores altos de pH, así como concentraciones altas en Cloruro, Fluoruro y Uranio. Sin embargo, este mecanismo no explicaría las altas concentraciones de arsénico observadas en ambientes reductores, ya que éstos suelen tener valores de pH próximos a la neutralidad.

- Desorción y disolución de arsénico relacionadas con cambios a condiciones reductoras: la aparición de condiciones fuertemente reductoras capaces de producir la reducción del Fe(III) y probablemente los sulfatos, constituye otro mecanismo importante de movilización del arsénico hacia la fase acuosa. La causa más común de este fenómeno es la acumulación y enterramiento de sedimentos (p.ej., cuencas de ríos que transportan cargas elevadas de sedimentos), donde la cantidad de materia orgánica determinará la rapidez con que se alcanzarán las condiciones reductoras. Estas condiciones son mantenidas cuando la entrada de oxígeno al sistema es baja, hecho muchas veces favorecido por la existencia de un depósito de material particulado de baja granulometría que forma una capa aislante cerca de la superficie. En estas condiciones, la transformación de As(V), fuertemente adsorbido en condiciones oxidantes, a As(III),

más débilmente adsorbido sobre la superficie de los óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn, sería una de las primeras reacciones que se producirían. Sin embargo, este fenómeno por sí solo no es suficiente para explicar los niveles de arsénico que se encuentran en agua subterránea en condiciones reductoras. Por otra parte, en ambientes reductores, el agua tiene generalmente valores de pH próximos a la neutralidad y, por tanto, en este caso, el pH no parece ejercer un control importante sobre la desorción de arsénico.

- Desorción por reducción de superficie específica en la fase sólida: este mecanismo tiene incidencia especialmente en el caso de óxidos e hidróxidos de Fe, donde se produce una mayor adsorción de arsénico en las etapas iniciales de su formación, generalmente como oxihidróxidos formados por agregados de micropartículas de pequeño tamaño. Al evolucionar y transformarse en fases de mayor cristalinidad, las partículas y agregados aumentan su tamaño, reduciendo así su superficie específica y, por tanto, los sitios de intercambio donde se halla el arsénico adsorbido, con la consiguiente movilización de éste hacia la fase acuosa. Debido al carácter no lineal de la isoterma de adsorción de As(V), más acusado que en el caso de As(III), la desorción mediante este mecanismo es mucho más probable para esta especie arsenical que para As(III).
- Desorción por reducción en la carga de superficie de la fase sólida: los cambios de carga neta de superficie en los óxidos de Fe pueden traer aparejadas modificaciones en la adsorción del arsénico. Estos fenómenos incluyen cambios estructurales en los óxidos de Fe, que tienen lugar al pasar de condiciones oxidantes a condiciones reductoras que pueden producir cambios netos en la carga de superficie.

Impacto de la cinética redox sobre la especiación de arsénico

Los cálculos termodinámicos de equilibrio (33), predicen que las concentraciones de As(V) deberían ser mayores que las de As(III) en todos los casos salvo en condiciones fuertemente reductoras, de lo cual ya se han dado algunos ejemplos. Sin embargo, este comportamiento teórico no se produce cuantitativamente en aguas naturales, donde puede existir desequilibrio. Se informa en varios casos la existencia de As(III) bajo condiciones oxidantes.

Por otra parte, las relaciones molares As(V)/As(III), que deberían ser del orden de 10^{15} - 10^{26} , suelen ser afectadas por transformaciones biológicas, habiéndose encontrado valores tan bajos como 0,1-250. La oxidación de As(III) por el oxígeno disuelto es una reacción particularmente lenta, que puede tener lugar en ambientes naturales en períodos de días, meses e incluso años, dependiendo de las condiciones. Se ha sugerido que las relaciones As(V)/As(III) medidas, especialmente en aguas subterráneas, podrían ser usadas como un indicador de las condiciones redox de estos ambientes. Sin embargo, esto no es totalmente cierto en muchos casos y, a lo sumo, podría decirse que la existencia de As(III) implicaría condiciones reductoras en alguna parte del sistema en consideración. La presencia de especies como los óxidos de manganeso puede aumentar la velocidad de oxidación de As(III). En ambientes naturales, las velocidades de oxidación de As(III) y de reducción de As(V) pueden estar controladas por microorganismos y ser órdenes de magnitud mayores que en condiciones abióticas.

2.2.1.2 El arsénico en suelos

El principal origen del arsénico en el suelo es el material parental del cual deriva; sin embargo, la utilización de compuestos de arsénico inorgánico como pesticidas y herbicidas en la agricultura, especialmente durante el siglo XX, ha contribuido, junto con otras actividades antrópicas como la minería, a la dispersión de este contaminante en el medio ambiente.

El contenido de arsénico en suelos es, por lo general, entre 5 y 10 mg kg⁻¹, y es constituyente principal de más de 200 minerales (As nativo, arseniuros, sulfuros, óxidos, arseniatos y arsenitos) cuyas formas más frecuentes se presentan en la Tabla 2.3. También se encuentra en concentraciones variables formando parte de otros minerales (Tabla 2.4). Las mayores concentraciones aparecen en sulfuros como piritita, calcopiritita, galena y marcasita, donde sustituye al azufre en la estructura; el contenido de arsénico puede en estos minerales superar el 10% en peso.

La piritita es el sulfuro más frecuente en la naturaleza, ya que, además de formarse en ambientes hidrotermales, también se forma en medios sedimentarios bajo condiciones reductoras. Esta piritita autigénica juega un importante papel en el ciclo geoquímico del arsénico, al encontrarse en una gran variedad de ambientes, incluyendo ríos, lagos, fondos marinos y acuíferos, donde al formarse puede incorporar arsénico en su estructura, y, al variar las condiciones del medio, oxidarse y liberar el arsénico.

TABLA 2.3 Minerales de arsénico más frecuentes en suelos

<i>Mineral</i>	<i>Composición</i>	<i>Ocurrencia</i>
Arsénico nativo	As	Venas hidrotermales
Nicolita	NiAs	Filonos y noritas
Realgar	As ₂ S ₃	Generalmente asociado con oropimente, arcillas y Carbonatos
Dropimente	As ₂ S ₃	Venas hidrotermales y producto de sublimación de emanaciones volcánicas
Cobaltita	CoAsS	Depósitos de rocas metamórficas
Arsenopiritita	FeAsS	Mineral de As más abundante
Tennantita	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Venas hidrotermales
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	Venas hidrotermales
Arsenolita	As ₂ O ₃	Mineral secundario formado por oxidación de arsenopiritita, As nativo y otros minerales de As
Claudetita	As ₂ O ₃	Mineral secundario formado por oxidación de realgar, arsenopiritita, y otros minerales de As
Escorodita	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	Mineral secundario
Annabergita	(Ni,Co) ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Mineral secundario
Hoernesita	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Mineral secundario
Hematolita	(Mn,Mg) ₄ Al(AsO ₄)(OH) ₈	Mineral en fisuras de rocas metamórficas
Conicalcita	CaCu(AsO ₄)(OH)	Mineral secundario
Farmacosiderita	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ ·5H ₂ O	Producto de oxidación de arsenopiritita y otros minerales de As

Fuente: IBEROARSEN (33)

Otros minerales donde puede encontrarse arsénico son los óxidos y oxihidróxidos de hierro y, en menor proporción, los de manganeso y aluminio, donde el arsénico puede estar formando parte de la estructura o adsorbido en su superficie. La adsorción de As(V) en oxihidróxidos de hierro es el mecanismo más efectivo de retención de arsénico en la fase sólida. Los fosfatos son otro grupo de minerales que pueden tener contenidos relativamente altos de arsénico (p.ej., apatita). El arsénico puede sustituir al Si(IV), Al(III), Fe(III) y Ti(IV) en muchas estructuras minerales, encontrándose de esta manera en numerosos minerales formadores de rocas, aunque en concentraciones muy bajas. La mayoría de los silicatos contienen alrededor de 1 mg kg⁻¹. Los carbonatos (calcita, dolomita y siderita) tienen normalmente menos de 10 mg kg⁻¹.

TABLA 2.4 Concentración de arsénico en los minerales más comunes

<i>Mineral</i>	<i>As (mg kg⁻¹)</i>	<i>Mineral</i>	<i>As (mg kg⁻¹)</i>
Sulfuros		Silicatos	
Pirita	100-77.000	Cuarzo	0,4-1,3
Pirrotina	5-100	Feldespato	< 0,1-2,1
Galena	5-10.000	Biotita	1,4
Esfalerita	5-17.000	Anfibol	1,1-2,3
Calcopirita		Carbonatos	
Óxidos	10-5.000	Calcita	1-8
Hematites	Hasta 160	Dolomita	< 3
Óxidos de Fe	Hasta 2.000	Siderita	< 3
Oxihidróxido de Fe(III)	Hasta 76.000	Sulfatos	
Magnetita	2,7-41	Yeso/anhidrita	< 1-6
Fosfatos		Barita	< 1-12
Apatita	< 1-1.000	Jarosita	34-1.000

Fuente: IBEROARSEN (33)

La concentración del arsénico en suelo varía ampliamente, aunque en general se sitúa entre aproximadamente 0,1 y 40 mg kg⁻¹ en suelos no contaminados y con un promedio de 3 a 4 mg kg⁻¹.

En la Tabla 2.5, se muestran los niveles de concentración de arsénico en suelos no contaminados informados por distintos autores. Estos valores son mayores en suelos de áreas mineralizadas o formados a partir de materiales ricos en pirita u otros sulfuros, o alternativamente, en suelos que se hallan contaminados antropogénicamente (vertidos industriales, actividades mineras, combustión de carburantes, fertilizantes, pesticidas, escombreras y balsas mineras). La contaminación puede ser muy acusada en el caso de explotaciones mineras, donde tienen lugar procesos de oxidación de sulfuros como la pirita (que provoca la movilización del As) y precipitación de óxidos y oxihidróxidos de Fe (que provoca la adsorción del As).

En el ambiente edáfico, el elemento está presente como As(-III), As (0), As(III) o As(V), tanto en especies orgánicas como inorgánicas, que están sujetas a procesos de oxidación-reducción, precipitación-disolución, adsorción-desorción y metilación bioquímica y orgánica. La forma de arsénico presente depende del pH, del tipo y cantidad de sorbentes, del potencial redox y de la actividad microbiana. La forma metálica del arsénico es poco frecuente y el As (-III) sólo se

encuentra en ambientes extremadamente reductores. El As(V) es la forma más común en la zona más superficial del suelo por sus condiciones aerobias y, en ensayos de laboratorio en condiciones de aireación, se ha observado que es la forma más estable.

En condiciones naturales de pH, el As(V) se encuentra en disolución en forma de $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y, en este estado, el arsénico es retenido por el suelo. El As(III) es más soluble que el As(V) y, en solución, se encuentra en forma de H_3AsO_3 y $H_2AsO_3^-$. Además, los compuestos de As(III) son 4 a 10 veces más móviles que los de As(V), hecho que aumenta su biodisponibilidad para los cultivos. A pesar de esta diferencia, como ya se dijo, las cinéticas de oxidación-reducción son relativamente lentas y pueden hallarse en el suelo ambos estados de oxidación.

El mecanismo de adsorción es específico y es el mismo que controla la adsorción de los fosfatos, siendo afectado por el pH y por las condiciones redox del suelo. Ante un alto potencial redox, predomina el As(V), y la movilidad del arsénico es baja; a medida que aumenta el pH y el potencial redox disminuye, predomina el As(III). La forma reducida de arsénico está más sujeta a la lixiviación porque tiene mayor movilidad.

TABLA 2.5 Concentración de As en suelos no contaminados

<i>Fuente</i>	<i>Arsénico (mg kg⁻¹)</i>	
Vinogradov, 1959	Rango	1-10
Selby y col., 1974	Promedio	8,7
Shacklette y col., 1974	Promedio	7,4
Bowen, 1979	Mediana	6
	Rango	0,1-40
Schacklette y Boerngen, 1984	Promedio	7,2
	Rango	< 0,1-97
Kabata-Pendias y Pendias, 1992	Rango	0,07-197
	Promedio	5
Mclean y Bledsoe, 1992	Rango	1-50
Alloway, 1995	Rango	0,1-50
Rosas y col., 1999	Rango	1-30
López Alonso y col., 2002	Promedio	< 1-20
Xiaoping, 2002	Promedio	18,7
Lavado y col., 2004	Rango	3,07
Pérez Carrera, 2006	Promedio	4,2
	Rango	2,1 8,2

Fuente: IBEROARSEN (33)

En el suelo y los sedimentos, el arsénico se encuentra habitualmente asociado con óxidos y oxihidróxidos de Fe, Al o Mn, con arcillas y con sulfatos, fosfatos y carbonatos, que constituyen un importante depósito de arsénico en el suelo. El tamaño de partícula también juega un papel importante en el control, movilidad y distribución del arsénico, ya que las partículas más pequeñas, al presentar una mayor superficie por unidad de volumen, pueden adsorber mayor cantidad de arsénico. Las arcillas y los oxihidróxidos de Fe, Al o Mn son un componente principal de este tipo de partículas y, por eso, tienen un papel fundamental en el comportamiento del arsénico en el suelo. La adsorción del arsénico a este tipo de partículas condiciona su

disponibilidad que, en el suelo, es generalmente baja. La biodisponibilidad del arsénico del suelo está determinada, además, por las propiedades del mismo, principalmente por la composición mineral, el contenido de materia orgánica, el pH, el potencial redox y la concentración de fosfatos.

2.3 FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS EN LA APLICACIÓN DE MODELOS GEOQUÍMICOS

Los programas de modelización geoquímica están diseñados y construidos en su mayor parte sobre la base de las leyes fundamentales de la termodinámica y la cinética química y por lo tanto es necesario tener un entendimiento razonable acerca de los significados de los términos empleados en estas disciplinas. Tales términos pueden ser encontrados en innumerables textos sobre el tema (ej. Levine I. 1996) (35) donde son deducidos (demostrados y/o derivados) y discutidos en gran profundidad.

En esta sección se hará una descripción de los principios fundamentales de la termodinámica y de los términos que esta emplea de modo que sea de directo entendimiento en la aplicación de modelos geoquímicos.

2.3.1 Sistemas y equilibrio

2.3.1.1 Sistemas reales y sistemas modelo

Un punto importante acerca de sistemas que no podemos obviar es que los sistemas termodinámicos y los sistemas reales son dos cosas diferentes. El propósito de realizar modelos geoquímicos es el aprender acerca de sistemas naturales. En problemas ambientales un "sistema natural" normalmente está en alguna ubicación geográfica que tiene dimensiones de algunos cientos de metros horizontales y quizás algunas decenas de metros verticales y está hecho de rocas, suelos, fluidos y varias combinaciones de estos. Queremos entender qué procesos están ocurriendo en este sistema y así poder predecir acerca de su futuro estado.

La definición exacta acerca de cuál es la composición de este sistema natural – sus dimensiones y las cosas que están dentro de él – es arbitraria, pero usualmente es bastante obvia dada la naturaleza de los problemas involucrados. Estos sistemas reales o naturales, siempre están cambiando, lenta o rápidamente, ya que los componentes del mismo están en continuo movimiento y muchas reacciones químicas ocurren entre los fluidos, las rocas, los suelos y los organismos vivos presentes en el sistema. Sin embargo cuando realizamos cálculos termodinámicos para entender mejor este sistema natural, estrictamente hablando, nuestros cálculos están referidos no a este sistema real, sino a un modelo termodinámico del sistema real. Naturalmente, queremos que el modelo termodinámico haga mímica o represente al sistema real lo más cercano posible, de lo contrario los resultados del modelo serán inservibles. No obstante, incluso si es que el sistema termodinámico es muy bueno y confiable como podamos crearlo, hay dos importantes diferencias.

Diferencias entre un sistema real y un sistema termodinámico

Primero, el modelo, es decir el sistema termodinámico será virtualmente siempre incompleto e inexacto hasta cierto grado debido a que en gran medida tiene que ver con la elección y la calidad de los datos empleados e introducidos en el modelo. El objetivo de modelar podría decirse que es minimizar este grado de inexactitud y la falta de calidad en los datos de ingreso.

Segundo, los modelos basados en la termodinámica, virtualmente siempre se refieren a un estado o estados de completo equilibrio. Entonces, ¿Cómo pueden ser útiles estos modelos en el entendimiento de sistemas reales, los cuales como hemos dicho, están en constante cambio? Es una paradoja interesante.

2.3.1.2 Equilibrio

Empecemos con la lejana idea intuitiva de que todos los sistemas, sean estos mecánicos o químicos, una vez abandonados a sí mismos, espontáneamente disminuirán su contenido de energía al nivel más bajo posible. En otras palabras, los objetos caerán hasta donde no puedan más caer y las reacciones ocurrirán hasta alcanzar el equilibrio. Los sistemas mecánicos disminuirán espontáneamente su *energía potencial* y los sistemas químicos disminuirán espontáneamente otro tipo de energía (*la energía de Gibbs*) que será discutida posteriormente.

Se dice que un sistema está en *equilibrio* si es que ninguna de sus propiedades cambia con el transcurso del tiempo (obviamente eliminando virtualmente todos los sistemas ambientales de un solo golpe), esta definición incluye estados de *equilibrio metaestables*, los cuales no están en su energía más baja posible, pero están obligados a cambiarse a un nivel de energía inferior; y los estados de *equilibrio estables*, los cuales tienen el nivel de energía más bajo disponible y no pueden cambiar a ningún otro estado de energía inferior. Entonces, por ejemplo, el diamante es una forma metaestable del carbón bajo condiciones ordinarias y el grafito es la forma estable.

La termodinámica nos permite calcular las diferencias de energía entre estados de equilibrio de todos los tipos, estable y metaestable y además para todo tipo de sustancias. Si eso es todo lo que la termodinámica hace y sabemos que los sistemas naturales reales no están en equilibrio, entonces, ¿cómo puede sernos útil?

Equilibrio Local

Incluso si un sistema natural no está en equilibrio del todo, existe dentro de él, partes muy pequeñas que están muy cerca de estar en equilibrio. Se dice entonces que el sistema tiene áreas de *equilibrio local* y recién entonces es que la termodinámica puede ser aplicada a estas pequeñas partes. Por ejemplo, si una solución que fluye a través de una caliza puede estar en proceso de disolver la calcita; el sistema no está en equilibrio. Sin embargo, el calcio, el carbonato y otros iones en la solución, entre ellos, pueden estar muy cerca de alcanzar el estado de equilibrio si es que no lo alcanzaron ya. En otras palabras, una porción de esta solución, si es

apartada del contacto con la calcita, no cambiaría ya que está en un estado de equilibrio local y la termodinámica puede ser utilizada para mostrar que la solución, de hecho, no está saturada con la calcita y la disolvería si entrará en contacto con ella.

Otros sistemas, por ejemplo, pueden tener gradientes de temperatura y composición, significando que no están en equilibrio. Pero de la misma manera, pequeñas partes de todo el sistema pueden ser elegidos de tal modo que el gradiente en esa pequeña parte sea despreciable y la termodinámica puede nuevamente ser aplicada a aquella pequeña área de equilibrio local.

Si consideramos ahora una combinación de procesos, como la solución mencionada anteriormente, la cual inicialmente estaba disolviendo la calcita en cierta área, luego esta solución fluye hacia otro lugar donde pierde algo de su contenido de CO_2 y posteriormente más allá precipita una cierta cantidad de calcita. Todo este proceso, esta por supuesto, lejos del equilibrio. Sin embargo, el proceso puede ser considerado en un número de varios pasos separados cada uno de los cuales no están lejos del equilibrio. Así entonces, pueden ser calculados, un estado de no saturación local donde el contenido de calcio y carbonato se incrementaría un poco o el contenido de CO_2 disminuiría ligeramente, al final los cálculos se repetirían hasta que un estado final, cualquiera, sea alcanzado. Todo este proceso puede ser simulado en un número de varios pasos cada uno de los cuales están en equilibrio.

En otras palabras, ya que la termodinámica solo se aplica a los estados de equilibrio, nuestro modelo geoquímico se aplica solo a áreas de equilibrio local y por lo tanto podemos modelar satisfactoriamente sistemas naturales que contengan áreas de equilibrio local. Pero de hecho es muy difícil de determinar si los sistemas naturales tienen tales áreas de equilibrio local y además en que escala.

2.3.1.3 El rol de la cinética

Ya que la termodinámica trata solo con los estados de equilibrio, podemos emplearla para mostrar, por ejemplo, si la calcita puede ser disuelta en una solución o si es que precipitará de una otra solución. Pero no seríamos capaces de decir nada acerca de cuán rápido ocurrirá este proceso o de hecho si es que ocurrirá en verdad (después de todo las soluciones metaestables supersaturadas son bien conocidas). Esto es una limitación muy importante. Muchos procesos importantes pueden estar limitados a su velocidad por una o muchas reacciones lentas.

La cinética es la ciencia que trata con los mecanismos y las velocidades de las reacciones químicas e idealmente los modelos cinéticos deberían ser incorporados a los modelos geoquímicos, conjuntamente con la termodinámica. Aunque la mayoría de los modelos actuales no emplean las velocidades de reacción química, son cada vez más los modelos geoquímicos que están incorporando en sus cálculos a la cinética química.

2.3.2 Reacciones Químicas

Esta sección se reduce a la determinación de que reacciones químicas son las más importantes y además a la determinación de si aquella reacción se desplazará hacia a la derecha, hacia la izquierda o estará en equilibrio. Por ejemplo, muy a menudo queremos saber si un mineral en particular se está disolviendo o está precipitando. Entonces escribimos:



Si esta reacción procede hacia la derecha, el mineral se estaría disolviendo. Si procede hacia la izquierda, estaría precipitando. En la mayoría de los casos, la forma disuelta de los minerales es iónica, entonces podemos escribir, por ejemplo, para la calcita,



donde (s) significa fase sólida, ((g) significa fase gaseosa y (aq) significa un soluto en fase acuosa, aunque para los iones esto se puede omitir).

Algunos minerales no forman iones cuando se disuelven, al menos bajo condiciones normales. Por ejemplo para el cuarzo escribimos



donde $\text{SiO}_2(aq)$ es la forma disuelta para la sílice.

De manera similar, para un gas podemos escribir



y así lograr determinar si el CO_2 se disolverá en la fase acuosa o se exolverá fuera de esta.

Una vez escrita la reacción de interés necesitamos saber bajo las condiciones elegidas, a que dirección se dirigirá esta. Esto se hace mediante la determinación de la energía por mol de cada producto y reactante. En (Ec. 2.2), si los productos tienen mas energía que los reactantes, la reacción irá hacia la izquierda y viceversa. Sin embargo, un tipo especial de energía es requerida.

2.3.3 Energía de Gibbs

Ya que siempre consideramos reacciones a una temperatura (T) y presión (P) dadas, es posible demostrar que la energía apropiada para este tipo de reacciones es la energía de Gibbs, G . Entonces para (Ec. 2.2) si,



la calcita precipitará y viceversa. Ya que las magnitudes de $G_{Ca^{2+}}$ y $G_{CO_3^{2-}}$ dependen de la concentración, la precipitación disminuirá ambas cantidades y continuará hasta que

$$G_{Ca^{2+}} + G_{CO_3^{2-}} = G_{CaCO_3(s)} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

punto en el cual la reacción estará balanceada o en *equilibrio*.

Desafortunadamente, no es posible medir valores de G de ninguna sustancia. Solo las *diferencias* de G son medibles. Entonces para cada sustancia de interés, ya sea esta un sólido, un líquido, un gas o un soluto, medimos la cantidad $\Delta_r G^0$, usualmente empleando métodos calorimétricos, la cual es la diferencia entre G de una sustancia y la suma de los valores G de sus elementos constituyentes, cada uno de estos en sus estados más estables. Así por ejemplo, para la calcita,

$$\Delta_r G^0 = G_{CaCO_3(s)}^0 - G_{Ca}^0 - G_C^0 - 1,5G_{O_2(g)}^0 \quad (\text{Ec. 2.7})$$

estas cantidades se encuentran tabuladas en bases de datos tanto para sólidos, líquidos, gases y solutos. Como estas cantidades varían con la temperatura, la presión y en los solutos con la concentración, entonces deben ser tabulados para un conjunto de condiciones específicas llamadas *estados normales* de las sustancias y denotado por el superíndice 0 , se miden en joules por mol ($J \text{ mol}^{-1}$) o en calorías por mol (cal mol^{-1}), donde $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

Si todos los productos y reactantes en una reacción están en sus respectivos estados normales, podemos predecir el sentido en que ocurrirá la reacción. Por ejemplo, para la reacción (3.2), observamos (o el programa geoquímico observará) los valores de $\Delta_r G^0$ para cada producto y reactante y entonces calculamos:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_{CaCO_3(s)}^0 - \Delta_r G_{Ca^{2+}}^0 - \Delta_r G_{CO_3^{2-}}^0 \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde $\Delta_r G^0$ es la energía de reacción estándar siguiendo la convención de que Δ_r significa *productos - reactantes*. Como se mencionó anteriormente, si esta cantidad es negativa, la reacción prosigue como está escrita y por lo tanto la calcita precipitará. Pero si es positiva, la calcita se disolverá, todo asumiendo condiciones de estados estándar (las condiciones para los cuales tenemos los datos tabulados). El hecho de que tengamos un manjo de términos G para estos elementos no tiene importancia ya que al final todos ellos se cancelan en ecuaciones balanceadas y nuestras reacciones están, por supuesto, siempre balanceadas.

2.3.3.1 Entalpía y Entropía

Habiéndonos introducido directamente a la energía de Gibbs hemos evitado la deducción y demostración habitualmente derivada metódicamente. Para nuestro propósito es suficiente decir simplemente que la definición formal de G es:

$$G = H - TS \quad (\text{Ec. 2.9})$$

o, para una reacción química,

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (\text{Ec. 2.10})$$

o, con valores de estado estándar,

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \quad (\text{Ec. 2.11})$$

donde H es la *entalpía* molar, $\Delta_r H$ es el *calor de reacción*, la cantidad de calor absorbida o liberada durante la reacción como está escrita y $\Delta_r H^0$ es el calor de reacción *estándar* cuando todos los productos y reactantes están en su estado de referencia estándar. S es la *entropía* molar, una medida del grado de desorden dentro del sistema y $\Delta_r S$ y $\Delta_r S^0$ son los cambios de entropía en una reacción empleando ya sean las entropías reales o las entropías en estado estándar. Todos los términos Δ emplean la convención *productos - reactantes*. Finalmente, aunque ni G ni H pueden ser medidos en términos absolutos, de tal manera que siempre estamos forzados a utilizar las diferencias de estas cantidades, los valores absolutos de S pueden ser medidos calorimétricamente. Así, las tablas termodinámicas para i compuestos contienen valores de $\Delta_f G_i^0$, $\Delta_f H_i^0$ y S_i^0 , donde S_i^0 es la entropía de i . Si queremos un valor de $\Delta_f S_i^0$, debemos calcularlo de los valores tabulados de S_i^0 para el compuesto y sus elementos constituyentes.

Una tabla típica de datos termodinámicos se asemeja a la tabla 2.6. Nótese que los valores $\Delta_f H^0$ y $\Delta_f G^0$ para el elemento calcio, son cero. Esto *no significa* que $H_{Ca}^0 = 0$ o que $G_{Ca}^0 = 0$. En realidad no sabemos cuáles son los valores $\Delta_f G^0 = 0$ solo significa que $G_{Ca}^0 - G_{Ca}^0 = 0$.

TABLA 2.6 Una tabla típica de datos termodinámicos (36)

Formula	Form	Mol. wt (g mol ⁻¹)	$\Delta_f H$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_f G$ (kJ mol ⁻¹)	S (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	V (cm ³ mol ⁻¹)
Calcium							
Ca	s	40.0800	0	0	41.42	25.31	
Ca ²⁺	aq	40.0800	-542.83	-552.58	-53.1	—	-18.4
CaCO ₃	calcite	100.0894	-1206.92	-1128.7	92.9	81.88	36.934
CaCO ₃	aragonite	100.0894	-1207.15	-1127.75	88.7	81.25	34.150
Carbon							
C	graphite	12.0112	0	0	5.749	8.527	5.298
C	diamond	12.0112	1.895	2.866	2.377	6.113	3.417
CO ₂	aq	60.0094	-677.149	-527.81	-56.9	—	-6.1
HCO ₃	aq	61.0174	-691.99	-586.77	91.2	—	24.2

2.3.4 Actividad, Fugacidad y Potencial Químico

2.3.4.1 Actividad y Fugacidad

Raramente tenemos ocasión de considerar ecuaciones donde todos los productos y los reactantes están en sus estados estándar. Por lo tanto necesitamos de un término diferente, pues estamos interesados en la diferencia entre G^0 de cada producto y cada reactante en su estado estándar y G de cada uno en su estado real. Esta es la función de la *actividad*, (adimensional) una cantidad que nos dice acerca de esta diferencia.

Entonces para cualquier sustancia (sólido, líquido, gas, soluto o ion) i , definimos la actividad a tal que

$$G_i - G_i^0 = RT \ln a_i \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Donde G es la energía de Gibbs por mol de i en el sistema, G_i^0 es la energía de Gibbs por mol de i en su estado estándar y R es la *constante de los gases* ($8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ó $1,98722 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Se han elegido los estados estándar de tal forma que si nuestro sistema se comporta idealmente (obviando algunas simples reglas tal como las leyes de los gases ideales; la ley de Henry y la ley de Raoult para solutos), la actividad toma una forma muy simple y si el sistema no es ideal, introducimos un factor de evasión llamado *coeficiente de actividad* (γ) para convertir, de una manera muy simple, en una verdadera actividad.

Para sólidos y soluciones líquidas:

$$a_i = X_i \gamma_{R_i} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Para soluciones gaseosas:

$$a_i = P_i \gamma_{f_i} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

$$a_i = f_i \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Para soluciones acuosas:

$$a_i = m_i \gamma_{H_i} \quad (\text{Ec. 2.16})$$

donde a_i es la actividad de cualquier sustancia i , X_i es su fracción molar, m_i es su molalidad, P_i es su presión parcial (Presión total \times fracción molar) y f_i es llamada la *fugacidad*. Los factores de evasión son γ_{R_i} , γ_{f_i} y γ_{H_i} que son mediciones de la desviación del comportamiento ideal de una sustancia i de la ley de Raoult, la ley de Henry y la ley de los gases ideales respectivamente.

2.3.4.2 Coeficientes de Actividad

Especies acuosas iónicas – Coeficientes Henryanos

La ecuación de Debye-Hückel Los coeficientes de actividad (γ_H) para los iones pueden ser calculados para relativamente bajas concentraciones, mediante variaciones en la ecuación de Debye-Hückel. La ecuación de Debye-Hückel extendida es:

$$\log \gamma_{H_i} = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+B\delta\sqrt{I}} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

Donde A y B son constantes dependientes de la temperatura y δ es un parámetro ajustable correspondiente al tamaño iónico. La fuerza iónica I se define como:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (\text{Ec. 2.18})$$

donde m_i es la molalidad de las especies iónicas i y z_i es su carga correspondiente.

Para calcular los coeficientes de actividad de los iones, todos los programas de modelos geoquímicos de hoy día utilizan, o una variación de la ecuación de Debye-Hückel, o las ecuaciones de Pitzer. Dos variantes de la ecuación de Debye-Hückel de uso muy común, son la ecuación de Davies y la ecuación de B-dot.

Nótese que para el NaCl la fuerza iónica es casi la misma que su molalidad, ya que los iones dominantes son univalentes y las especies neutras (HCl^0 , NaCl^0 , NaOH^0) están en muy baja concentración. Por otro lado la fuerza iónica para la *misma concentración* del CaCl_2 es mucho más grande, ya que, (1) el ion calcio esta doblemente cargado y (2) (en consecuencia) hay dos veces más ion cloruro. Este tipo de valor de I es llamado fuerza iónica *verdadera* porque está basado en especies realmente presentes en la solución. También está la fuerza iónica *estequiométrica* la cual asume que todos los solutos están completamente disociados. Una solución de NaCl 1 molal tiene entonces una fuerza iónica estequiométrica de 1,00 molal y una solución de CaCl_2 1 molal tiene una fuerza iónica estequiométrica de 3,00 molal.

La ecuación de Davies Esta ecuación es razonablemente exacta para fuerzas iónicas de hasta unas pocas decimas de molal,

$$\log \gamma_{H_i} = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0,2Az_i^2I \quad (\text{Ec. 2.19})$$

donde A es una constante que varía muy poco con la temperatura y z_i^2 es la carga del ión (valencia). El valor 0,2 en el término final, siendo enteramente empírico, a menudo es cambiado por 0,3.

La ecuación de B-dot Otra aproximación es la ecuación "B – dot". Esta tiene una larga historia pero los geoquímicos generalmente utilizan la versión de Helgenson (1969),

$$\log \gamma_{ii} = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1+B\hat{a}_i \sqrt{I}} + \hat{B}I \quad (\text{Ec. 2.20})$$

Donde B es otra constante ($0,3283 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 25°C), ya que \hat{a}_i es medido en angstroms ($1 \text{ angstrom} = 10^{-8} \text{ cm}$); \hat{a}_i teóricamente es la distancia de un alcance próximo entre iones de carga opuesta, pero en práctica es un parámetro ajustable. Valores de \hat{a}_i para varios iones (i) pueden ser encontrados tabulados en textos de fisicoquímica y estos son incorporados en muchos programas de modelos geoquímicos. \hat{B} es un parámetro empírico, diseñado para reproducir la actividad los coeficientes de actividad del NaCl, y entonces, (2.20) trabaja mejor en soluciones donde el NaCl es el soluto dominante y predecirá coeficientes de actividad de Na^+ y Cl^- razonablemente bien a concentraciones de 3 molal y en otros iones a concentraciones de 0,5 a 1 molal.

Especies Acuosas sin carga

Como es de esperarse, las medidas de los coeficientes de actividad para especies acuosas neutras (sin carga) son por lo general muy cercanas a 1,0 aunque son función de la concentración de la solución. Sin embargo, solo aquellas especies neutras, las cuales son directamente medibles a través de análisis químicos (tales como el $\text{SiO}_2(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, $\text{CO}_2(\text{aq})$) tienen ya medidos sus coeficientes de actividad. Estos están comúnmente ajustados a la fuerza iónica empleando empíricamente la *ecuación de Setchénow*,

$$\log \gamma_i = k_s \cdot I \quad (\text{Ec. 2.21})$$

donde en este caso i es un soluto sin carga (ej. $\text{SiO}_2(\text{aq})$), y k_s es un coeficiente de ajuste.

Advertencia. Es importante comprender que los coeficientes de actividad son afectados por todos los componentes de una solución y no puede esperarse que ecuaciones simples e inclusivas, tales como las mencionadas anteriormente, que confían en la fuerza iónica (I) para trabajar igualmente bien en cualquier composición, sean muy exactas. Es más, el grado de inexactitud en ciertos casos específicos, usualmente, no es conocido.

Indudablemente, ayuda a la situación bastante, el hecho de que en cálculos de equilibrio, los errores en los coeficientes de actividad calculados de productos y reactantes, en gran parte, se cancelan unos a otros. Sin embargo, las incertidumbres de los coeficientes de actividades en modelos geoquímicos siempre son la mayor preocupación.

El alcance de las ecuaciones viriales – las ecuaciones de Pitzer

La mayoría de otras aproximaciones para el cálculo de los coeficientes de actividad para soluciones compuestas, incluyendo soluciones sólidas, gaseosas y líquidas, han usado alguna

forma de la ecuación virial como punto de partida. Una ecuación virial es simplemente una ecuación para un estado ideal (por ejemplo la ecuación de los gases ideales) seguido de un polinomio ascendente en alguna de las variables de estado. Parece trabajar muy bien en base a los coeficientes de actividad ya que la forma de la ecuación tiene su base en la mecánica estadística. En 1970, Kenneth Pitzer y sus colegas desarrollaron un modelo teórico para soluciones electrolíticas, combinada con la ecuación de Debye-Hückel y términos adicionales en una forma de ecuación virial, la cual ha demostrado ser extraordinariamente satisfactoria en el ajuste al comportamiento de soluciones salinas en elevadas concentraciones. Este modelo no tiene provisiones para el ajuste de parámetros en estados estándar o para considerar reacciones individuales entre especies. Al presente, también está limitado a relativamente bajas temperaturas y bajas presiones. Las ecuaciones involucradas son muy largas y complejas, pero son empleadas en algunos de los programas de modelización geoquímica. Pueden ser considerados cuando se involucran problemas ambientales con soluciones de muy elevadas concentraciones.

Soluciones Sólidas y Gaseosas

En soluciones sólidas y gaseosas, han sido propuestos coeficientes provenientes de la ecuación de Raoultian en base virial. Por ejemplo, la ecuación de Margules, a menudo utilizada en soluciones sólidas binarias y ternarias y que tienen su base en ecuaciones viriales, fue propuesta originalmente para soluciones gaseosas. Sin embargo no hay modelos generales satisfactorios para coeficientes de Raoultian en soluciones sólidas de multicomponentes y la tendencia en modelización ha sido tratar a esta solución como ideal (ej. usar la fracción molar de un componente de una solución sólida como su actividad (Ec. 2.13)). Los coeficientes de fugacidad son importantes considerando la ebullición de fluidos hidrotermales y han sido acercados a la ecuación virial así como en numerosas modificaciones de la ecuación de Van der Waals, siendo la mejor conocida de estas la ecuación de Redlich-Kwong (modificada). Sin embargo, ellas son de menor importancia en la mayoría de las situaciones ambientales y rutinariamente son asumidas a tener un valor de 1,0, así que la actividad de componentes de soluciones gaseosas es igual a la presión parcial. (Ec. 2.14).

2.3.4.3 Potencial Químico

La ecuación (Ec. 2.12) a menudo es vista en otra forma,

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (\text{Ec. 2.22})$$

donde μ_i está siendo sustituida por G_i y es el potencial químico de i . μ_i también es la energía de Gibbs por mol de i , pero esta definición (no dada explícitamente aquí) toma en cuenta el hecho de que la magnitud de G_i varía con la concentración de i si i es un soluto. Entonces es más correcto utilizar μ cuando se habla de la energía de Gibbs y puede ser utilizada para compuestos puros así como para solutos. En otras palabras, es un modo más general de expresar la energía de Gibbs por mol de i , sea lo que sea i . Combinando esta afirmación con las anteriores de que una ecuación química esta balanceada (en equilibrio) cuando G (o μ) de reactantes y G (o μ) de

productos son iguales, encontramos que para una ecuación química generalizada,



para estar en equilibrio, es necesario que

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r \mu \\ &= \underbrace{c\mu_c + d\mu_d}_{\text{productos}} - \underbrace{a\mu_a + b\mu_b}_{\text{reactantes}} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{Ec. 2.24})$$

2.3.5 Constante de Equilibrio

Ya que para cada reactante y producto en (Ec. 2.23) (ej. A, B, C y D) hay una relación de (Ec. 2.22), tal que,

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i$$

de (Ec. 2.22) se sigue que,

$$\begin{aligned} \Delta_r \mu - \Delta_r \mu^0 &= \Delta_r G - \Delta_r G^0 \\ &= RT \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b} \\ &= RT \ln Q \end{aligned} \quad (\text{Ec. 2.25})$$

Evidentemente $RT \ln Q$ es un término que mide la diferencia entre $\Delta_r G^0$ la energía de reacción de Gibbs en su estado estándar o *tabulada* y $\Delta_r G$ la energía de reacción de Gibbs *real*. Cuando las actividades son tales que la diferencia real es cero ($\Delta_r G = 0$), la reacción está en equilibrio y Q se vuelve K . En este caso,

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (\text{Ec. 2.26})$$

donde K es la *constante de equilibrio*. La ecuación (Ec. 2.26) es una relación remarcablemente poderosa. Ella dice que para cualquier reacción (para la cual tenemos datos) podemos usar valores tabulados para sustancias en sus referencias arbitrarias o estados estándar para calcular la relación de equilibrio entre actividades (concentraciones) de productos y reactantes en nuestro sistema real.

Por ejemplo para la reacción de disolución de la calcita (Ec. 2.2), tenemos los siguientes valores tomados de la base de datos del modelo geoquímico EQ3:

Substance	$\Delta_f G^\circ$ (cal mol ⁻¹)
Ca ²⁺	-132 120
CO ₃ ²⁻	-126 191
CaCO ₃ (s)	-269 880

de donde calculamos,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ_{\text{CO}_3^{2-}} + \Delta_f G^\circ_{\text{Ca}^{2+}} - \Delta_f G^\circ_{\text{CaCO}_3(s)} \\ &= -126\,191 - 132\,120 - (-269\,880) \\ &= 11\,569 \text{ cal mol}^{-1}\end{aligned}\quad (\text{Ec. 2.27})$$

El hecho de que $\Delta_r G^\circ$ es positivo y que todos los productos y reactantes están en sus estados estándar significará que la reacción así como está escrita, procederá a la izquierda, (la calcita precipitará). Desafortunadamente, aunque la calcita pura sólida está en su estado estándar (y por lo tanto tiene una actividad de 1,0) los iones calcio y carbonato *nunca* están en sus estados estándar, esto ha sido escogido para una solución ideal hipotética con una concentración 1 molal (no es sorprendente que los cálculos realizados indiquen que la calcita precipitará en la solución con los iones a una concentración de 1 molal) Entonces este resultado no es muy útil, excepto en el siguiente paso.

Utilizando el valor de $R = 1,98722 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$ y el factor de conversión $\ln x = 2,30259 \log x$, usamos $\Delta_r G^\circ$ para calcular $\log K$ de (Ec. 2.26) como,

$$\begin{aligned}\log K &= \frac{-11\,569}{2,30259 \times 1,98722 \times 298,15} \\ &= -8,480\end{aligned}\quad (\text{Ec. 2.28})$$

Entonces la constante de equilibrio puede ser calculada para cualquier reacción para la cual tengamos datos de estados estándar para cada producto y reactante. Nótese que esto no necesariamente significa que la reacción es importante o que si ha alcanzado el equilibrio en nuestro sistema natural o quizás en cualquier otro sistema natural; esto nos indica la relación entre las actividades (\approx concentraciones) de los productos y los reactantes si es que la reacción realmente alcanza el equilibrio.

2.3.5.1 Determinaciones directas e indirectas de valores K

La determinación de las constantes de equilibrio a partir de las tablas de valores de energía libre de Gibbs como se describió anteriormente es, en un sentido, un método *indirecto*, ya que los valores de la energía de Gibbs son a sí mismos determinados de otros tipos de mediciones a menudo calorimétricos (medidas de cantidades de calor envueltos en experimentos

cuidadosamente controlados). Para la reacción de la calcita solo hemos considerado tres valores separados de energía libre y un error en cualquiera de ellos implicara en un error en la constante de equilibrio.

Las constantes de equilibrio de muchas reacciones pueden, sin embargo, ser *directamente* determinadas mediante mediciones de la solubilidad o la presión del gas. En nuestro ejemplo de la calcita, la constante de equilibrio ha sido determinada más o menos directamente por mediciones cuidadosas de la solubilidad de la calcita (37). Las bases de datos de los modelos geoquímicos pueden ser contruidos para contener datos ya sea de $\Delta_f G^0$ o de $\log K$ y los programas pueden resolver a través del estado de equilibrio de un sistema empleando energías libres o constantes de equilibrio. A menudo son preferidas las mediciones directas de $\log K$ debido a que la probabilidad de que la cantidad real usada en cálculos (K o $\log K$) será menos propensa a errores. Sin embargo valores exactos de $\Delta_f G^0$ son inherentemente más útiles que valores de $\log K$ exactos, en el sentido de que $\log K$ se refiere a una sola reacción, mientras que pocos valores de $\Delta_f G^0$ pueden ser utilizados en innumerables reacciones, algunas de las cuales pueden ser difíciles o imposibles de medir directamente.

Para el modelador medioambiental, este punto puede llegar a ser un poco académico, ya que el modelador debe ser responsable por asegurar la exactitud de los datos usados, en cualquiera de las formas que esto ocurra. En la comparación de datos de varias fuentes, un conocimiento de las interrelaciones básicas descritas aquí, es necesario para convertir datos de una forma a la otra.

2.3.5.2 Producto de solubilidad e Índice de saturación

Se han asignado diferentes nombres a las constantes de equilibrio para varios tipos de reacción. La reacción tal como la (Ec. 2.2), con una fase sólida a un lado y sus iones constituyentes al otro lado, es llamada una *reacción de producto de solubilidad* y la constante de equilibrio para esta reacción es llamada *producto de solubilidad*, K_{ps} . Para este caso específico la constante de producto de solubilidad es, $K_{ps} = 10^{-9.971}$. Esto significa que, asumiendo que somos capaces de determinar $a_{Ca^{2+}}$ y $a_{CO_3^{2-}}$ en una solución, entonces podemos decir si la calcita está sobresaturada, no saturada o en equilibrio con la solución.

Esto es muy útil ya que a menudo tenemos muestras de agua subterránea pero ninguna información acerca de los minerales en la roca o en el suelo de donde proviene la muestra de agua, e incluso si sabemos que la calcita estaba o no presente en aquella formación geológica, todavía no podemos decir si estaba disolviéndose, precipitando o ninguno de los dos.

El producto de solubilidad nos permite dar una respuesta (teórica) a esta pregunta. La determinación de $a_{Ca^{2+}}$ y $a_{CO_3^{2-}}$ y de otras actividades de especies en una solución es uno de los trabajos específicos de los programas de modelización geoquímica y serán aquí discutidos posteriormente.

Notese que Q y K son idénticos en forma. La diferencia es que los términos de actividad en Q no son actividades de equilibrio, mientras que aquellos en K si lo son. De manera similar, si la calcita está presente, $a_{CaCO_3(s)} = 1$ y $K = K_{sp}$. Si $Q = K_{sp}$, $\Delta_r\mu = 0$ y entonces la calcita esta en equilibrio con sus iones acuosos. Cuando $IAP > K_{sp}$, $\Delta_r\mu > 0$ la calcita precipitará. Cuando $IAP < K_{sp}$, $\Delta_r\mu < 0$ la calcita se disolverá.

La cantidad ($a_{Ca^{2+}}$, $a_{CO_3^{2-}}$) en una solución real es llamada *producto de actividad iónica* (denotada por IAP , en inglés) para la calcita y de manera similar para cualquier otra reacción de producto de solubilidad. A la relación IAP/K_{sp} se la denota como Ω y el logaritmo de esta relación es llamada *índice de saturación* (denotada por SI en inglés), así que cuando $SI > 0$, el mineral precipita y cuando $SI < 0$ el mineral se disuelve.

TABLA 2.7 Relaciones entre IAP , K_{sp} y SI

IAP, K_{sp}	Ω	$SI(=\log \frac{IAP}{K_{sp}})$	Resultado
$IAP < K_{sp}$	< 1	Negativo	Disolución del mineral
$IAP > K_{sp}$	> 1	Positivo	Precipitación del mineral
$IAP = K_{sp}$	1	0	Equilibrio

2.3.5.3 Dependencia de K con la temperatura

Combinando las ecuaciones (Ec. 2.26) y (Ec. 2.11), obtenemos,

$$\ln K = \frac{-\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R} \quad (\text{Ec. 2.29})$$

Mostrando que si asumimos que $\Delta_r H^0$ y $\Delta_r S^0$ son independientes de T , $\ln K$ será una función lineal de $1/T$. Esto es a menudo una aproximación útil sobre pequeños intervalos de temperatura y muy a menudo es utilizado en programas de modelización geoquímica, donde las diferencias en temperaturas ambientales usualmente son pequeñas. Si se conoce $\ln K$ a una determinada temperatura, digamos 298 K, fácilmente se demuestra que la misma asunción permite calcular el $\ln K$ a otra temperatura T conociendo solamente $\Delta_r H^0$,

$$\ln K_T = \ln K_{298} - \frac{\Delta_r H_{298}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \quad (\text{Ec. 2.30})$$

o

$$\log K_T = \log K_{298} - \frac{\Delta_r H_{298}^0}{2.30259R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \quad (\text{Ec. 2.31})$$

Le muy a menudo casi los únicos valores a ser encontrados en la base de datos de un programa de modelización son los valores de $\log K$ y $\Delta_r H^0$ para numerosas reacciones.

2.3.6 La regla de las fases

Grados de libertad

La regla de las fases conecta el número de componentes y el número de fases presentes en el equilibrio con los *grados de libertad*. Los grados de libertad que posee un sistema es el número de propiedades del sistema que deben ser especificados para fijar completamente el estado de equilibrio del sistema. Este número es de importancia para los modeladores, ya que es el número de piezas de información acerca del sistema que debe ser ingresado al programa de modelización antes de poder empezar.

2.3.7 Redox

Muchos elementos en los sistemas naturales están presentes en más de un estado de oxidación o valencia. El hierro, por ejemplo, se presenta como Fe^{2+} o Fe^{3+} ; el arsénico como As^{3+} o As^{5+} ; el azufre se presenta en muchas diferentes valencias entre S^{2-} y S^{6+} y así sucesivamente. Si todos estos estados de valencia tienen concentraciones independientes unos de otros, entonces cada uno representa un componente adicional y cada uno debe ser especificado de alguna manera en el establecimiento del modelo geoquímico. Sin embargo si el equilibrio químico prevalece en el sistema, estos estados no son todos independientes; cada uno es dependiente del estado de oxidación reducción (redox) del sistema.

Especificando el estado redox es suficiente para especificar la relación de actividades de cada par de estados de valencia, por ejemplo $a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}$, $a_{\text{As}^{5+}}/a_{\text{As}^{3+}}$ y así sucesivamente. Esta relación, conjuntamente con el contenido total del elemento (Fe total, As total) en el sistema, es entonces suficiente para determinar las actividades de cada especie por separado.

Entonces para establecer la modelización del equilibrio químico de sistemas que contienen elementos que se presentan en más de un estado de valencia, se requiere un parámetro adicional, la medición del estado redox del sistema. En muchos programas de modelización el usuario tiene permitido especificar el estado redox del sistema y de esta manera obtener las actividades de los pares redox en el sistema.

CAPITULO 3 VISUAL MINTEQ

3.1 EL PROGRAMA DE MODELIZACIÓN GEOQUÍMICO VISUAL MINTEQ

Visual MINTEQ es una versión de Windows de MINTEQA2 ver. 4.0, la cual ha sido liberada por la USEPA en 1999. MINTEQA2 es un modelo de equilibrio químico para la resolución de especiación, solubilidad, equilibrio y otros en aguas naturales. Probablemente es el modelo más ampliamente utilizado para estos propósitos y además es reconocido por su estabilidad.

Visual MINTEQ ha sido desarrollado para hacer que las poderosas características de MINTEQA2 sean más fácilmente accesibles para usuarios con un enfoque en química de suelos y química de aguas. Sin embargo, para propósitos de investigación el programa tiene el potencial de acelerar el manejo de ingreso y salida de datos. Visual MINTEQ también ha sido modernizada para incluir nuevas opciones para modelar fenómenos de adsorción. Estas son algunas de las capacidades que el programa puede desarrollar:

- Especiación iónica empleando las constantes de equilibrio de la base de datos de MINTEQA2, el cual ha sido actualizado usando los datos NIST más recientes que contiene más de 3000 especies acuosas y más de 600 fases sólidas.
- Cálculos de solubilidad involucrando fases sólidas.
- Cálculos de adsorción con isotermas de adsorción, cinco modelos de complejos superficiales (Capa difusa, Capacitancia específica, triple capa, Stern básico y tres planos), con los formalismos 1-pk o 2-pk.
- Cálculos de intercambio iónico empleando el formalismo Gaines-Thomas.
- Formación de complejos metal – húmico, pueden ser simulados usando DOM Gaussian, el modelo húmico de Estocolmo o el modelo NICA-Donnan.
- Cálculos con pares redox y gases
- Corridas simples en la cual un parámetro puede ser variado.
- Titulaciones en la cual el titulante de una composición dada es añadido en pasos a la solución original.
- Importación de datos desde Excel
- Presentación de resultados de Visual MINTEQ en tablas separadas, exportables a Excel.
- Manejo de la base de datos termodinámico dentro del programa.
- Archivos de ayuda HTML le colaboran para iniciarse en el manejo del programa.

El programa ha sido escrito con Visual Basic 6.0, edición profesional y Visual Basic 2003. NET. El programa trabaja mucho mejor si se utiliza el punto (.) como símbolo decimal. El uso de la coma decimal puede acarrear en errores en algunos casos. La versión del programa Visual Minteq es 2.53. El programa original, MINTEQA2 versión 4.0, fue escrito en fortran 77 y fue liberado en 1999 por la CEAM, EPA, USA. En octubre del 2007 ha sido enteramente compilado en Visual Basic 6.0 por Jon Petter Gustafsson investigador perteneciente al Departamento de Ingeniería de Recursos Naturales del Instituto Real de Tecnología en Estocolmo, Suecia.

Visual MINTEQ ha sido ampliamente utilizado tanto en enseñanza como en investigación y en muchas otras diversas aplicaciones. Muchos ejemplos pueden ser encontrados en la literatura, se estima que Visual MINTEQ ha sido usado en al menos 400 artículos de publicación científica.

3.2 ECUACIONES DE CÁLCULO

En el menú principal del programa, el usuario puede seleccionar entre las siguientes unidades:

- Molal (mol/kg)
- Milimolal (mmol/kg)
- Micromolal ($\mu\text{mol/kg}$)
- mg/L
- $\mu\text{g/mol}$
- Log molal

Cuatro de estas unidades representan molalidades (molal, milimolal, micromolal y log molal), estas unidades están expresadas por kg de solvente, y las unidades mg/L y $\mu\text{g/L}$ representan concentraciones por litro de solvente. Para soluciones acuosas y a bajas fuerzas iónicas ($I < 0,3$ M), las dos escalas de concentraciones son prácticamente idénticas ya que la diferencia entre 1 kg de agua y 1 litro de agua es normalmente menor al 1 %. Bajo estas condiciones, las siguientes simplificaciones pueden ser realizadas:

- $x \text{ mol/kg} \sim x \text{ mol/L}$
- $x \text{ mmol/kg} \sim x \text{ mmol/L}$
- $x \mu\text{mol/kg} \sim x \mu\text{mol/L}$

Por lo tanto a $I < 0,3$ M la unidad "molal" puede ser substituida por "mol/l" sin acarrear mayores errores.

Cuando la fuerza iónica es mayor a 0,3 mol/kg, la diferencia entre la molalidad y las unidades de concentraciones es muy grande para ser ignorado. En estos casos, el usuario tiene que convertir las concentraciones a molalidades antes de usar Visual MInteq ya que es la molalidad la que forma las bases para las correcciones de actividad. En tales circunstancias el uso de las unidades "mg/L" o " $\mu\text{g/L}$ " debe ser evitado. La relación entre concentración molar y molalidad es:

$$m_i = \frac{\rho \cdot c_i}{1000}$$

Donde m_i es la molalidad de las especies i (mol/kg), c_i es la concentración molar (mol/l) y ρ es la densidad del solvente (kg/m^3).

La densidad de las soluciones concentradas es dependiente de sus iones constituyentes. En sistemas geoquímicos, el NaCl es quizás el electrolito simple más importante. La figura siguiente muestra la relación entre la concentración molar de NaCl y su densidad a 25°C; los resultados pueden ser utilizados para conversiones entre concentraciones y molalidad en sistemas dominados por NaCl. Para otros electrolitos mayoritarios, se recomienda referirse a compilaciones similares para derivar a relaciones similares.

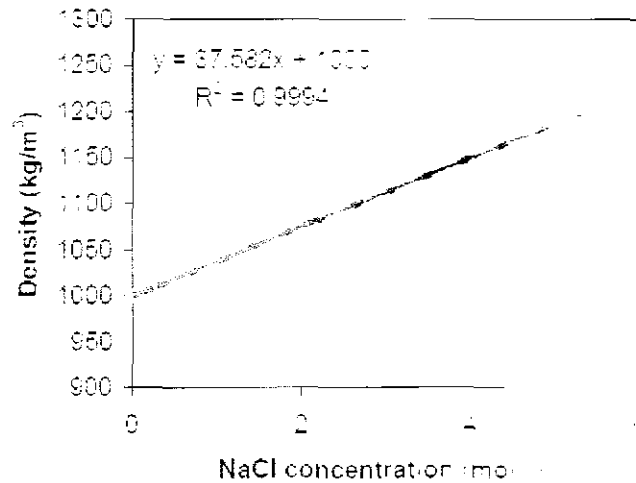


Figura 3.1 La densidad de soluciones de NaCl como función de la concentración molar de NaCl. La línea sólida representa el ajuste empleando regresión lineal.

3.2.1 Fuerza iónica

En Visual MInteq hay dos alternativas para el empleo de la fuerza iónica (I):

- "Fixed at..." (el usuario define un valor fijo)
- "Calculated"

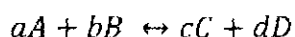
En la segunda opción, la fuerza iónica será calculada a partir de las molalidades de las especies acuosas al equilibrio. La unidad de la fuerza iónica es mol/kg (=molali), que es rigurosamente igual a mol/l o M a I < 0,3 M. La fuerza iónica viene dada por la siguiente relación:

$$I = 0.5 \cdot \sum_{\text{iones}} m_i z_i^2$$

Donde m_i es la molalidad de las especies i (mol/kg) y z es su carga. La fuerza iónica es principalmente utilizada para el cálculo de los coeficientes de actividad.

3.2.2 Coeficientes de actividad

Una reacción de equilibrio químico en la cual a moles de la sustancia A y b moles de la sustancia B forman c moles de la sustancia C y d moles de la sustancia D puede escribirse como sigue:



La doble flecha \leftrightarrow es utilizada para indicar que la reacción química procede en ambas direcciones. El equilibrio es encontrado en el punto en el cual la velocidad de formación es igual a la velocidad inversa. La proporción de A y B que forman C y D es dependiente en el cambio de la energía libre de Gibbs que la reacción da al respecto. Se puede mostrar que la energía libre de Gibbs de la reacción está relacionada con el coeficiente de actividad entre productos y reactantes al equilibrio. De hecho, el coeficiente de actividad es a lo que comúnmente nos referimos como la constante de equilibrio químico K . Para la reacción arriba escrita podemos calcular K como:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Donde a es la *actividad* de las sustancias A, B, C y D. La actividad está relacionada a la molalidad a través del coeficiente de actividad γ ; para i especies tenemos:

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i$$

No ha sido aún establecida una teoría que de la clave para el cálculo de los coeficientes de actividad bajo todas las circunstancias. Por lo que todas las ecuaciones para el cálculo de γ pueden ser vistas como empíricas las cuales pueden ser validas bajo ciertas condiciones dadas. En Visual MINTEQ, existen tres ecuaciones alternativas para realizar las correcciones de actividad (conversiones entre molalidad y actividad)

- La ecuación de Davies
- La ecuación extendida de Debye-Huckel
- La ecuación SIT (Teoría de la interacción iónica específica)

3.3.3 La ecuación de Davies

En Visual MINTEQ, el coeficiente de actividad es calculado con la ecuación de Davies empleando la siguiente ecuación:

$$-\log \gamma_i = A \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - B \cdot I \right)$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad de las especies i , I es la fuerza iónica, z_i es la carga de las especies, A es el coeficiente de Debye-Huckel, el cual toma el valor de 0.51 a 25°C y B es el llamado parámetro de Davies, que en Visual MINTEQ tiene por defecto un valor de 0.3 (Nótese que este parámetro no es igual al parámetro B_{DH} mostrado en la tabla 3.1).

El valor de A es dependiente de la temperatura y Visual MINTEQ calcula su valor exacto a diferentes temperaturas de la relación dada por Truesdell y Jones (1974). Los valores de A a diferentes temperaturas se muestran en la tabla 3.1

TABLA 3.1 Valores de A y B_{DH} a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Valor de A	Valor de B_{DH}
0	0.4917	0.3248
5	0.4952	0.3256
10	0.4988	0.3263
15	0.5026	0.3271
20	0.5067	0.3279
25	0.5108	0.3286
30	0.5152	0.3294

En Visual MINTEQ, el valor del parámetro B puede ser cambiado como sigue:

Seleccionar "Parameters" – "Various Default Settings" y cambiar el valor de B en la casilla de texto.

La validez de la ecuación de Davies está limitada a fuerzas iónicas bajas e intermedias. Para la mayoría de los problemas la ecuación de Davies entrega resultados aceptables a $I < 0.3$ M. Para ciertos sistemas puede ser utilizado con una ligera elevada fuerza iónica, después de la consideración de pares iónicos ficticios tal como el NaCl(ac).

En general, sin embargo, el empleo de la ecuación de Davies a $I > 0.5$ mol/kg no es recomendable bajo ninguna circunstancia.

3.3.4 La ecuación extendida de Debye-Huckel

Hay muchas diferentes variedades de la ecuación de Debye – Huckel. Visual MINTEQ tiene por herencia la ecuación de Debye – Huckel extendida de MINTEQA2. La ecuación toma la forma siguiente:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B_{DH} \cdot a_i^0 \cdot \sqrt{I}} + b_i \cdot I$$

Donde B_{DH} es una constante dependiente de la temperatura, a_i^0 es el parámetro de tamaño iónico y b_i es un parámetro específico relacionado a las especies químicas. Valores de B_{DH} a diferentes temperaturas son mostradas en la tabla 3.1. Si están disponibles todos los valores de

los parámetros, se cree que la ecuación extendida de Debye – Huckel provee coeficientes de actividad aceptables para fuerzas iónicas de hasta 0.7 – 0.8 M.

En la ausencia de parámetros a_i^0 y b_i la ecuación de Debye – Huckel solo es válida hasta pocos mM y usualmente no es una buena alternativa para las correcciones de la actividad. Entonces para tales especies Visual MINTEQ calculará los coeficientes de actividad con la ecuación de Davies. La disponibilidad de los parámetros a_i^0 y b_i^0 puede ser verificada y editada en la base de datos termodinámica de Visual MINTEQ.

3.3.5 Teoría de interacción iónica específica

Visual MINTEQ incluye la teoría de interacción específica (SIT siglas en ingles de Specific Ion interaction). Esta ecuación puede usarse hasta cerca a 4 M, al menos si todos los parámetros son suficientemente conocidos. La ecuación SIT toma la siguiente forma:

$$\log \gamma_i = A \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} \right) + \sum_k \varepsilon(i, k) \cdot m_k$$

Donde $\varepsilon(i, k)$ es un coeficiente de interacción de especies acuosas que determina las interacciones específicas a corto rango entre especies i y k . La suma se extiende sobre todas las especies en solución. Por definición el valor $\varepsilon(i, k)$ es igual a cero para iones con el mismo signo.

A fuerzas iónicas bajas ($I < 0.2$ M), el término $\sum_k \varepsilon(i, k) \cdot m_k$ será muy pequeño y entonces la ecuación SIT producirá resultados similares a la ecuación de Davies. Sin embargo, a fuerzas iónicas elevadas, los resultados obtenidos con la ecuación SIT serán significativamente diferentes debido al término $\sum_k \varepsilon(i, k) \cdot m_k$.

Esto está representado en la figura 3.2 para el caso en el cual $1 \mu\text{mol/kg Ca}^{2+}$ es disuelto en diferentes concentraciones molares de NaCl. Para este sistema simple, la ecuación extendida de Debye – Huckel está muy bien parametrizada, lo que explica porqué produce resultados no muy diferentes de la ecuación SIT.

Valores de $\sum_k \varepsilon(i, k) \cdot m_k$ han sido determinados experimentalmente solo para pocas combinaciones de especies. Para muchas otras especies, se han hecho estimaciones de $\sum_k \varepsilon(i, k) \cdot m_k$ a partir de regresión. Los valores de $\sum_k \varepsilon(i, k) \cdot m_k$ en Visual MINTEQ son primordialmente aquellos usados en recientes compilaciones y para pocas especies adicionales han sido estimadas usando regresión.

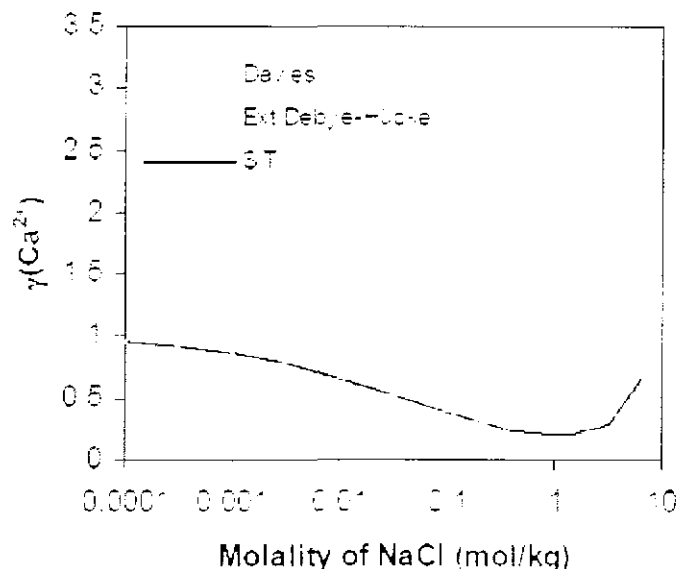


Figura 3.2 Coeficiente de actividad de $\mu\text{mol/kg Ca}^{2+}$ en NaCl simulados por tres métodos diferentes

3.4 Ingreso de datos

Veamos cómo se realiza el ingreso de datos tomando como ejemplo de la tabla de resultados (ANEXO 1) una muestra, en este caso los parámetros obtenidos en el campo y en el análisis de laboratorio de la localidad de Pampahullagas.

Nº	LUGAR	T [°C]	pH	E (mV)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	F (mg/l)	Cl (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ⁻³ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	AsO ₄ ⁻³ (µg/L)	Fe (µg/L)	Zn (µg/L)	Mn (µg/L)	Al (µg/L)	H ₄ SiO ₄ (µg/L)	H ₃ BO ₃ (µg/L)	Cu (µg/L)
13	Pampahullagas	9.2	6.41	218	219.7	0.35	164.5	27.4	1.7	144.2	68.8	22.4	137.1	24.7	114.8	12.8	22.4	12.7	50.5	22200.9	11992.6	4.3

Inicialmente se abre el programa Visual Minteq desde su ubicación en el computador. Una vez abierto el programa observamos una ventana como la mostrada en la figura 3.3

En este punto procedemos con el ingreso de datos (ver figura 3.4), es importante recordar que los valores deben ingresarse con el punto y no la coma decimal. En la casilla pH seleccionamos la opción "fixed at" y a continuación el valor de pH obtenido al momento de la toma de muestra. Para nuestro caso pH=6.41. De la misma forma en la casilla correspondiente a "temperature" se ingresa el dato de la temperatura obtenido en la toma de muestra que para este caso es de 9.2 °C. En la casilla "Concentration unit" seleccionamos las unidades de concentración que nos indica el reporte del análisis de laboratorio en nuestro caso elegiremos mg/L para el ingreso de los compuestos mayoritarios y µg/L para los elementos traza.

Para el ingreso de la alcalinidad (ver figura 3.5), en la barra de herramientas, seleccionamos la opción "Parameters, luego "Specify alkalinity", e inmediatamente saldrá una pantalla que nos informa si es que queremos ingresar la alcalinidad como carbón inorgánico, a lo cual debemos seleccionar la opción "yes" y posteriormente se ingresa el valor de la alcalinidad que en este caso es 219.7 expresado en mg HCO₃⁻ /L, luego oprimir "OK".

Para ingresar el valor del potencial de oxidación-reducción (Figura 3.5), seleccionamos la opción "Parameters" y luego la opción "specify pe and Eh", puesto que en el reporte del laboratorio tenemos medido el potencial en Eh, seleccionamos "fixed Eh (mV)" y luego se ingresa el valor de 218 luego oprimir "save and back to main menu". Hasta este punto se han ingresado los parámetros obtenidos en el campo al momento de tomar la muestra.

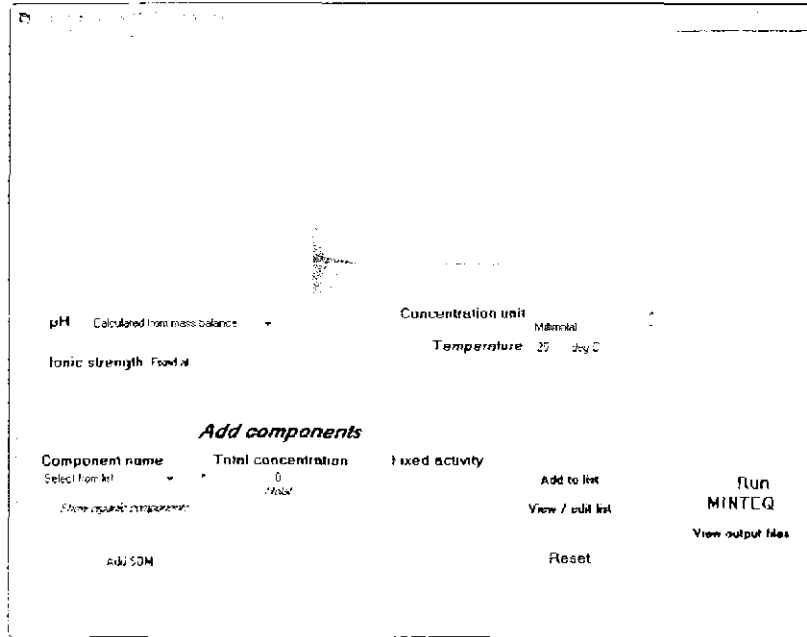


Figura 3.3 Ventana de inicio del programa Visual MINTEQ

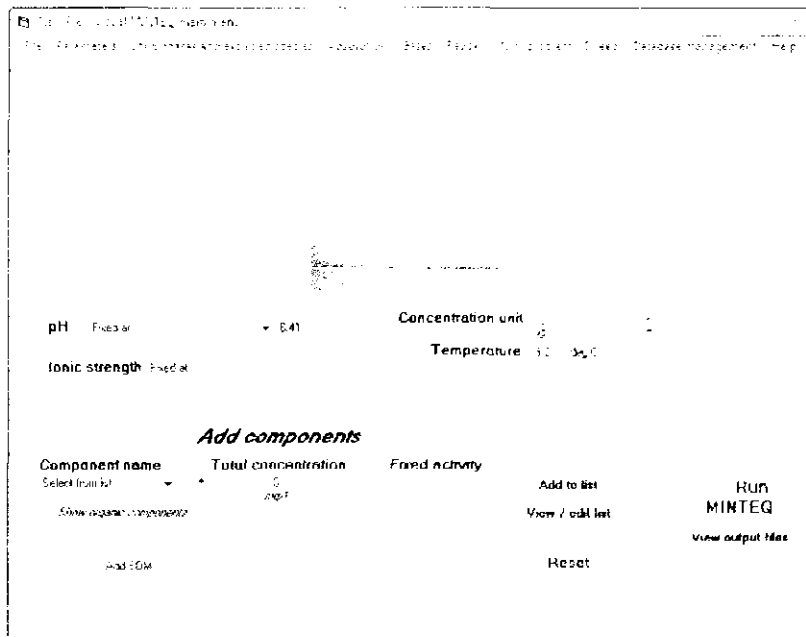


Figura 3.4 Ingreso de datos, pH, temperatura y selección de unidades de concentración

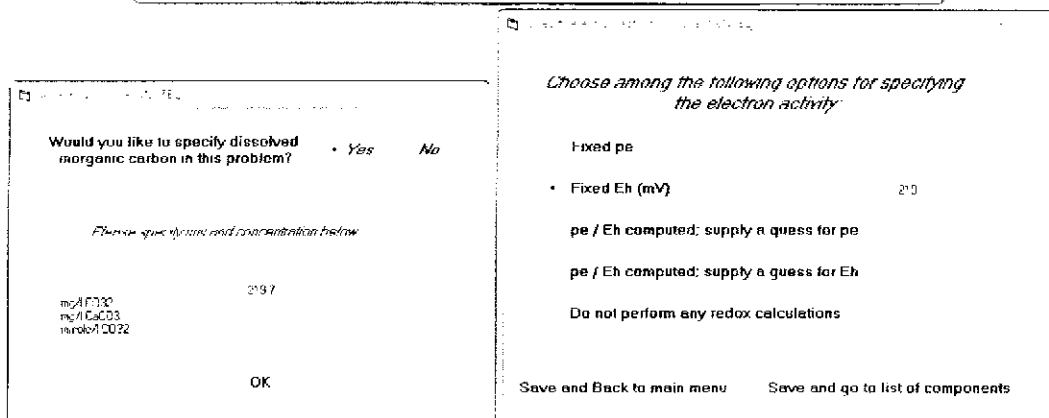
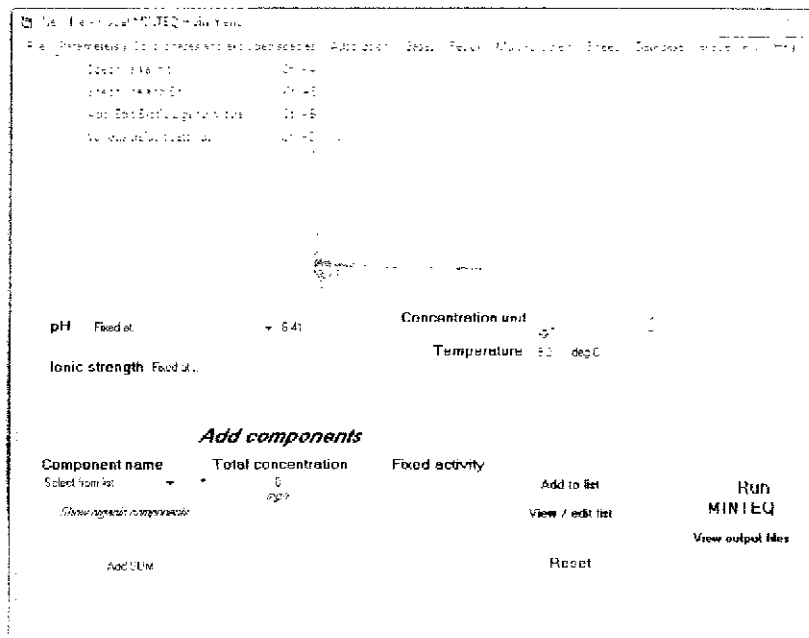


Figura 3.5 Ingreso de datos, alcalinidad y potencial de oxido - reducción

Ahora se explicará la manera de ingresar los valores de las concentraciones de los compuestos químicos obtenidos en el laboratorio (Ver figura 3.6). En la casilla "component name" seleccionamos aquellos elementos de los cuales se tiene las concentraciones que se han reportado del análisis de laboratorio y en la casilla "total concentration" se introduce el valor de concentración del componente seleccionado posteriormente se oprime la opción "add to list". Se debe hacer esta acción con todos los componentes del reporte de resultados del análisis químico del laboratorio. En nuestro ejemplo elegimos al componente flúor (F), y en la ventana de concentraciones escribimos 0,35. Luego oprimimos la tecla "add to list" y la concentración del F ya está ingresada.

Una vez ingresado todos los componentes de la muestra se presiona la opción "Run MINTeq" lo cual hará que el programa corra y realice la modelización.

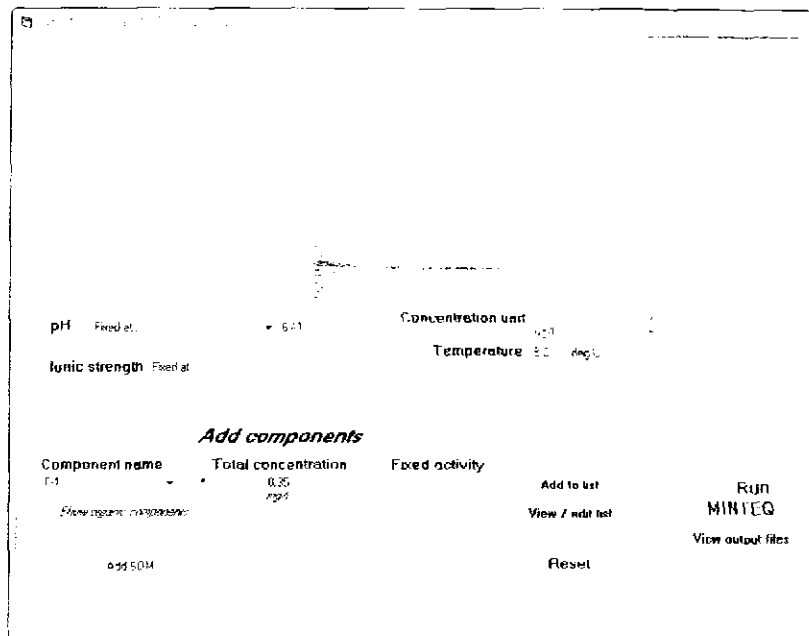


Figura 3.6 Ingreso de datos, componentes y concentración

3.5 Salida de resultados

Una vez que el programa ha terminado de correr, la visualización de los resultados es inmediata. Se abrirá una pantalla como la que se muestra en la figura 3.7, la cual muestra el pH, la fuerza iónica calculada, el porcentaje de la diferencia de carga calculada de la diferencia entre la suma de meq de cationes y meq de aniones, pe y Eh al equilibrio.

Seguidamente se observan las concentraciones y las actividades de las especies acuosas inorgánicas expresadas en mol/l. Para nuestro caso en particular, por ejemplo se pueden ver las especies de arsénico calculadas al equilibrio y algunos otros compuestos.

En la misma ventana se pueden seleccionar otras tres opciones. "View species distribution", "Display saturation index" y "Equilibrated mass distribution". La primera opción muestra la distribución de especies en porcentaje, la segunda opción muestra los valores del índice de saturación con las posibles fases minerales presentes en el sistema donde el color azul indica que la fase mineral esta insaturada, el color verde indica un equilibrio y el color rojo indica una sobresaturación. La última opción muestra la distribución de masas al equilibrio.

Todos estos resultados son fácilmente exportables a una planilla Excel desde el menú "option" y luego "export".

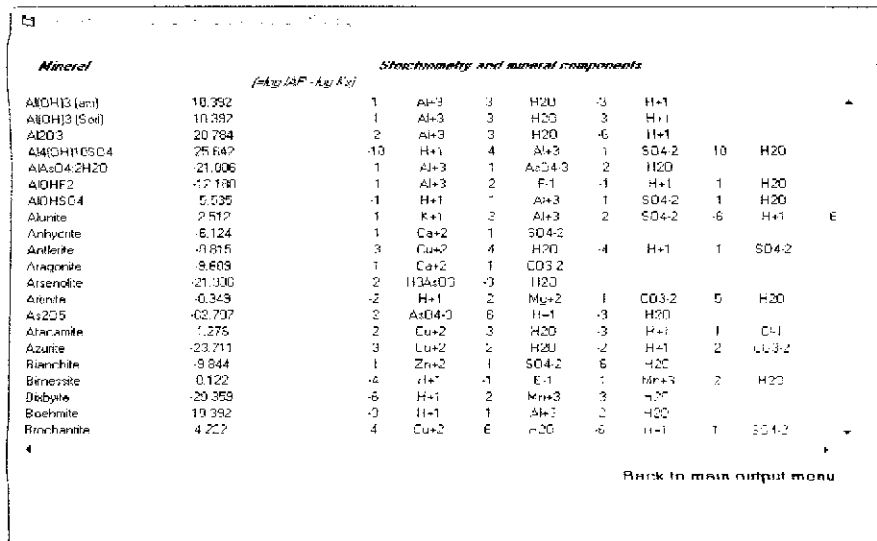
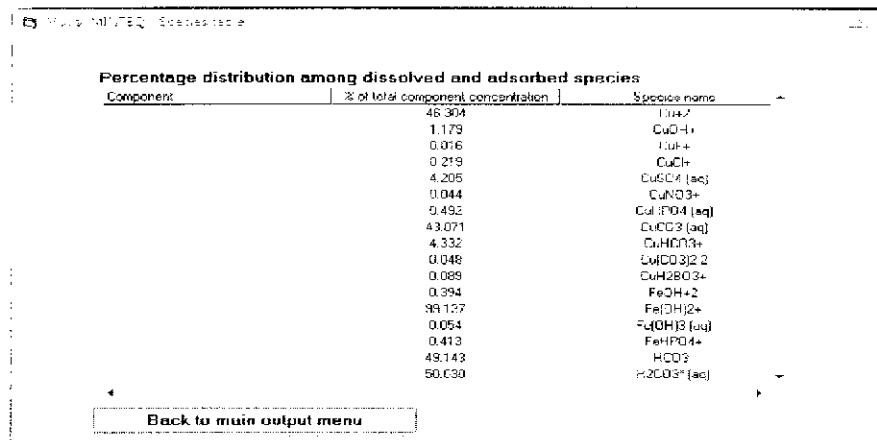
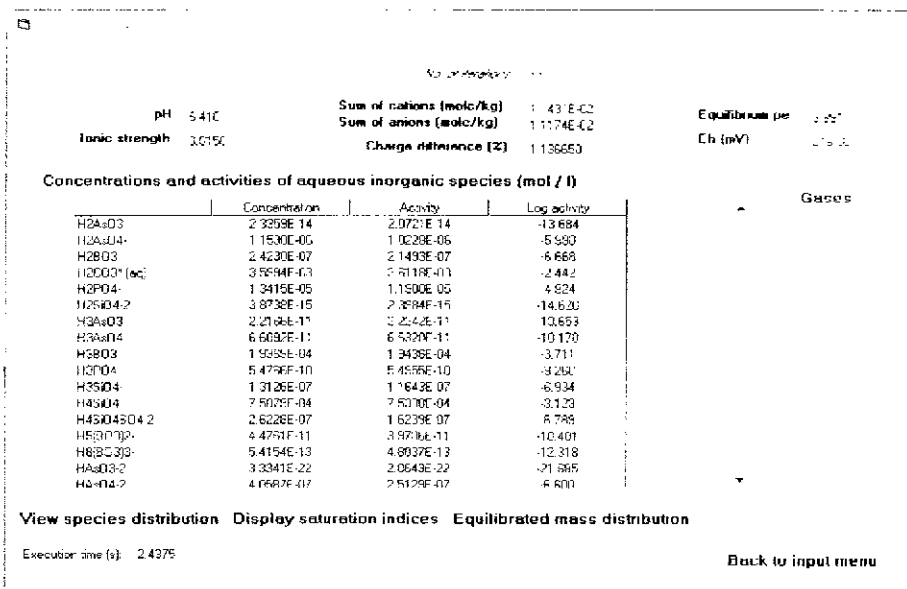


Figura 3.7 Ventanas de resultados

3.6 BASE DE DATOS

La base de datos en Visual MINTEQ fue originalmente derivada de la base de datos del programa MINTEQA2, sin embargo ha sido preparada y codificada de una manera diferente. Una importante revisión y recopilación de la base de datos principal de Visual MINTEQ fue llevada a cabo entre octubre de 2002 y enero de 2003 para:

- (i) Añadir un número importante de elementos traza (Curio (Cm), Paladio (Pd), Praseodimio (Pr) y otros) y ligandos orgánicos (oxalato, EGTA, EDTA y otros) no presentes con anterioridad en la base de datos de MINTEQ.
- (ii) Para actualizar las constantes utilizando la base de datos termodinámica más reciente de la NIST (NIST 46, versión 6.0) Desde entonces muchos complejos inorgánicos y precipitados han sido actualizados utilizando la versión 7.0 de la misma base de datos.

Los archivos de base de datos que utiliza Visual MINTEQ y que están dentro de la carpeta del programa son los siguientes:

Comp.mdb: Esta base de datos contiene información de los componentes del programa.

Thermo.mdb: La base de datos termodinámica principal que contiene las constantes termodinámicas para todas las especies acuosas, sólidas, redox, gases y capas difusas.

Type6.mdb: Esta base de datos contiene constantes termodinámicas para las especies en fases sólidas.

Gases.mdb: Esta base de datos contiene constantes termodinámicas para las especies en fases gaseosas.

Redox.mdb: Esta base de datos contiene constantes termodinámicas para especies "redox", las especies empleadas para definir la relación de actividades entre pares redox.

Analyt.mdb: Esta base de datos contiene información que permite la corrección de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas.

El contenido de cualquiera de las bases de datos anteriormente descritos pueden ser editados desde dentro del programa Visual MINTEQ, aunque también es posible editar la base de datos con WordPad abriendo el archivo correspondiente con extensión *mbd*.

La base de datos asociada al programa geoquímico de modelización consiste en una lista de especies bases y una lista de especies secundarias o especies auxiliares, minerales y gases cada una descrita en términos de las especies bases y con la constante de equilibrio de reacción conectado a las especies secundarias o minerales. A primera vista, ninguno de los archivos de la

base de datos que acompañan al modelo son comprensibles ya que estos están codificados de manera tal que solo el programa puede leerlos y realizar los cálculos correspondientes.

A continuación, se muestra un extracto de la base de datos termodinámicos (*Thermo.mbd*) de Visual MINTEQ. Abriendo con Wordpad se puede observar que la base se halla codificada y se puede observar números que representan constantes termodinámicas y valores para algunas especies arsenicales.

```

:
:
:
3300601, "HAsO3-2", 59.4086, -23.27, 1, 1, -2, 0, 0, 0, 2
1, 60, -2, 330
123.9278, "NordArch02", "MTQ3.11"
3300600, "H2AsO3-", 27.62, -9.17, 0, 0, -1, 0, 0, 0, 2
1, 60, -1, 330
124.9357, "NordArch02", "NordArch02"
3300612, "H3AsO4", -13.25, 21.09, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 2
1, 61, 3, 330
141.94, "NordArch02", "NordArch02"
3300610, "HAsO4-2", -18.2, 11.8, 0, 0, -2, 0, 0, 0, 2
1, 61, 1, 330
139.9272, "NordArch02", "NordArch02"
3300611, "H2AsO4-", -21.22, 18.79, 0, 0, -1, 0, 0, 0, 2
1, 61, 2, 330
:
:
:

```

Para comprender lo que significan estos números, a continuación se da una explicación de este código específicamente para la especie $H_2AsO_3^-$:

Número de identificación de la especie:	3300600
Nombre de la especie:	H2AsO3-
ΔH_f (kJ/mol):	27.62
Log K:	-9.17
<i>Carga:</i>	-1
Parámetro "a" Debye-Huckel:	0
Parámetro "b" Debye-Huckel:	0
Factor de alcalinidad total:	1
Número de componentes en esta especie:	2
Estequiometría del 1er componente: H_3AsO_3 (# de ID: 60):	1
Estequiometría del 2do componente: H^+ (# de ID: 330):	-1
Peso molecular:	124.9357
Referencia bibliográfica:	NordArch02

3.7 ORGANIGRAMA

Las etapas secuenciales para la resolución de un problema de especiación y cálculo del índice de saturación realizada por Visual MINTEQ son las siguientes:

ETAPAS	ACCIÓN	ECUACIÓN	EXPLICACIÓN
ETAPA 1:	Ingreso de datos	C en mg L ⁻¹	Ingreso de concentraciones y parámetros fisicoquímicos experimentales.
ETAPA 2:	Cálculo de molalidad	m en mol L ⁻²	Conversión de mg l ⁻¹ a mol kg ⁻¹
ETAPA 3:	Cálculo de la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio	$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$	Para una reacción cualquiera: aA+bB <-> cC + dD
ETAPA 4:	Cálculo de la fuerza iónica	$I = 0.5 \cdot \sum_{\text{iones}} m z_i^2$	Cálculo de I (con todos los componentes de la muestra que afecta a la K _{eq} de la reacción planteada.
ETAPA 5:	Cálculo del coeficiente de actividad, γ_i	$-\log \gamma_i = A \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - B \cdot I \right)$	Cálculo del coeficiente de actividad, γ_i con la ecuación de Debye - Huckel
ETAPA 6:	Cálculo de la constante de equilibrio a T	$\ln K_T = \ln K_{298} - \frac{\Delta_r H_{298}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right)$	Determinación de la constante de equilibrio a temperatura real
ETAPA 7:	Cálculo de las concentraciones de las especies químicas al equilibrio	$\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C \gamma_D} K_{eq} = \frac{m_C m_D}{m_A m_B}$	Determinación de las concentraciones de las especies químicas al equilibrio de la reacción planteada
ETAPA 8:	Cálculo del Índice de Saturación	$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}}$	Determinación de las fases sólidas presentes en la muestra

CAPITULO 4 ÁREA DE ESTUDIO

4.1 ÁREA DE ESTUDIO

Bolivia cuenta con tres grandes cuencas hidrográficas, estas son: la cuenca del Amazonas, la cuenca del Plata y la cuenca del Altiplano. La cuenca del Altiplano está ubicada entre los 3 500 y los 4 000 metros de altura sobre el nivel del mar y tiene una superficie de 190 000 km². Esta cuenca está conformada por cuatro subcuencas: Subcuenca del Lago Titicaca, Subcuenca del Río Desaguadero, Subcuenca del Lago Poopó y Subcuenca de los Salares de Coipasa y Uyuni.

El área de principal interés para este estudio es la subcuenca del Lago Poopó, (Figura 4.1) la cual se encuentra en la parte central del Altiplano Boliviano. Tiene una extensión de 27 000 km² y se halla situada entre la cordillera Oriental y la cordillera Occidental a una altitud de entre los 3 600 y 3 900 msnm. Se halla ubicada en las coordenadas 67°10' de longitud oeste y 18°05' de latitud sur. Desde la desembocadura del río desaguadero en el extremo norte hasta la desembocadura del río Mulatos en el extremo sur, el Lago Poopó tiene una longitud de aproximadamente 90 km y en promedio un ancho de aproximadamente 60 km. La cuenca del lago Poopó se encuentra en las provincias de Saucarí, Tomás Barrón, Cercado, Pantaleón Dalence y Avaroa del departamento de Oruro.

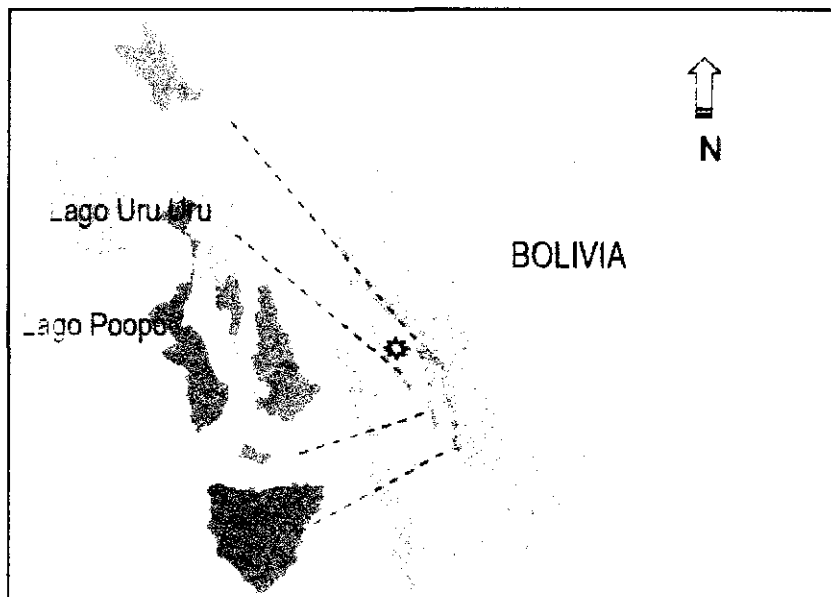


Figura 4.1 Área de estudio

4.1.1 Clima

El altiplano normalmente presenta varias estaciones: una lluviosa de diciembre a marzo, otra seca de junio a agosto y dos periodos de transición entre septiembre – noviembre y abril – mayo, este comportamiento se repite generalmente aunque existen en algunos años

comportamientos atípicos. Las precipitaciones tienen una gradiente norte-sur. Esta zona presenta tierras frías que tienen climas de tundra y polar de alta montaña. En el departamento de Oruro las temperaturas pueden variar dependiendo de la estación en la que se encuentre, con extremos de una máxima de 11,3°C y mínima de 3,1°C (38).

La precipitación oscila entre 200 a 400 mm, en las estaciones meteorológicas más cercanas al lago Poopó y Uru Uru como la de Oruro, se registraron una precipitación promedio de 346 mm y en la de Challapata de 373 mm. En el lago Poopó, en su superficie, la Evapotranspiración Real (ETR) es de 1473 mm/año y en la cuenca circundante alrededor de 440 mm/año. Los principales riesgos que ocasiona el clima en esta zona son las intensas y prolongadas sequías, en época de lluvias se presenta con frecuencia granizadas y heladas.

4.1.2 Fisiografía

El altiplano es una enorme cuenca que se origina probablemente por la fracturación en bloques durante el levantamiento de los Andes. Actualmente está cubierto con sedimentos de lagos desaparecidos (Ballivián, Minchín y Tauca) o parcialmente desecados (Titicaca y Poopó) y restos de los grandes salares de Uyuni y Coipasa. El altiplano tiene inclinación de norte a sur, puede dividirse en una área semiárida y otra árida. La humedad decrece de norte a sur y cambia en función de la sequedad, en lago, laguna y salar.

Los alrededores del lago Poopó más precisamente la parte noroeste y parte de la oeste presenta una pampa con mucha arena, surcada constantemente por vientos que van formando extensas dunas y donde solo crece paja brava y tola. El lado oeste presenta una zona pantanosa debido a que las corrientes superficiales originadas en vertientes, no llegan al lago y se van insumiendo en un terreno arenoso. En la parte sur empieza una región donde se encuentran pampas desérticas formadas por arcilla, arena y grava. La parte este del lago es más montañosa, presenta areniscas, lutitas, limonitas y pizarras, tiene más carácter agrícola y un claro ejemplo es la región de Challapata donde se construyó la represa Tacagua que riega los suelos de una pequeña planicie rodeada de cerros elevados donde se siembra exitosamente cebada y quinua debido al microclima creado en esa zona y en la parte norte y noreste hay más actividad minera.

4.1.3 Geología

La parte norte del lago presenta serranías interaltiplánicas, están formadas por sedimentos terciarios, con algunos afloramientos de rocas cretácicas y muy esporádicamente por rocas paleozoicas. En la parte este se encuentra la cordillera Oriental está formada por rocas sedimentarias de edad paleozoica, lutitas y areniscas y por muchas intrusiones graníticas que resultaron del enfriamiento de magma profundo, pero que en la actualidad afloran a la superficie por la intensa erosión a que han estado sujetos. La parte central o meridional de esta cordillera es la que nos interesa, en particular la cordillera de los Azanaques, esta presenta una serie de mesetas de lavas una de ellas es la meseta Morococala, está constituida por coladas de lava de colores claros que cubren sedimentos paleozoicos, donde se encuentran vetas mineralizadas que afloran en las localidades de Huanuni y Uncía.

4.1.4 Suelos

Los suelos tienen carácter heterogéneo, porque tienen orígenes fluvio lacustre, aluvial y coluvial. Pazña-Huari-Challapata presentan suelos salinos, sobre sedimentos arcillosos o arenosos, los suelos arcillosos son muy compactos y los arenales son sedimentos de arena fina, todas estas zonas no tienen vegetación o presentan ocasionalmente un tipo de vegetación herbácea latifoliada de hábito estacional.

La estructura de los suelos es débil con una compactación elevada, presenta una baja porosidad que impide la infiltración del agua y su almacenamiento produciendo escurrimiento y riesgo de erosión hay una gran variabilidad textural y la capa arable es poco profunda, con un bajo contenido de materia orgánica y por tanto, existe una baja retención de agua y nutrientes. En las colinas, los suelos son muy poco profundos y muy pedregosos. En tanto que las planicies son arcillosas con problemas de salinidad.

Existe gran presencia de metales pesados debido a que en la zona cercana al lago Poopó existen minas e ingenios que tienen colas, desmontes y diques de colas, estos residuos son ricos en metales pesados y con ayuda del agua meteórica que lava estos pasivos ambientales y el viento contaminan los suelos cercanos. Según el estudio realizado por Swedish Geological AB, 1996, la fundición de Vinto emana cantidades considerables de plomo, mercurio, arsénico.

Los suelos están formados a partir de rocas que contienen minerales polimetalicos, tal como sucede en algunos sitios del Altiplano y Cordillera Oriental, porque estas regiones coinciden con la ubicación de las fajas mineralógicas (estannífera, plumboargentífera, antimonífera y cuprífera) ricas en Sn, Ag, Zn, Sb, Au, W, Pb, Cu, Bi. Estos pueden ir acompañados de impurezas de arsénico.

Según Siles 1997, citado por Argandoña, 1998 y Orsag 1994 y 2001, indica que los suelos jóvenes del Altiplano formados "in situ", pueden presentar contenidos importantes de metales pesados gracias al papel de la materia orgánica y arcilla que ayudan a fijar parte de los metales liberados de la roca.

4.1.5 Hidrografía

El lago Poopó tiene varios aportes de agua: ríos, precipitación y salidas de agua, tales como, evapotranspiración, evaporación e infiltración. También existen aguas subterráneas que se conectan con el río Laka Jahuirá. La tendencia natural y antrópica es que la cantidad de agua que pierde es mayor que los aportes al lago Poopó y Uru-Uru. Por la parte norte se tiene el principal aporte 80%, el río Desaguadero, efluente del lago Titicaca, que a la altura de Chuquiña se divide en dos brazos, el derecho se encamina directamente al lago Poopó y el de la izquierda al lago Uru Uru. Por el sur el afluente más importante es el río Márquez y Sevaruyo, al este los ríos Tacagua, Juchusuma, Poopó, Pazña y San Juan de Sora Sora, el único efluente es el río Laka Jahuirá que funciona generalmente en épocas de lluvias, este río conecta al lago Poopó con el

salar de Coipasa. La cuenca lacustre del Poopó es muy plana, por lo que sus orillas pueden desplazarse sobre grandes distancias en función de la irregularidad de los aportes por ello es probable que ocurran inundaciones como la de 1986.

4.1.6 Minería y recursos minerales

En el pasado la principal actividad minera estaba orientada a la explotación de plata y oro asociada a sulfuros de metales pesados (Fe, Cu, Zn, Pb, As y otros.). Existen dos tipos de contaminación en esta zona: la contaminación natural proveniente del sector occidental, proviene de la actividad postmagmática en especial sulfatárica, fumarólica y geotermal, que ha desarrollado áreas con contaminación de minerales y elementos volátiles como el azufre, boro y arsénico. La contaminación antropogénica referida principalmente a la actividad minera, se ha desarrollado en la región oriental, donde se halla la extensa provincia metalogénica polimetálica (Zn, Pb, Ag, W, Sn, Bi, Cu, Au, Sb).

CAPITULO 5 METODOLOGÍA

5.1 METODOLOGÍA DE MUESTREO

5.1.1 Selección de puntos de muestreo

Estudios anteriores han identificado elevadas concentraciones de arsénico disuelto en muestras de agua subterránea y superficial en diferentes comunidades alrededor del lago Poopó. Inicialmente se realizó una revisión bibliográfica y una compilación de la información existente para identificar y ubicar pozos ya monitoreados y otros nuevos sin monitorear ubicadas en las comunidades y poblaciones de mayor importancia de la región y además con acceso relativamente fácil. Posteriormente, para la selección de los puntos de muestreo se realizó una visita inicial al área de estudio donde se identificó y se verificó el acceso a los mismos. Una vez georeferenciados empleando un GPS modelo Garmin se registró la latitud y la longitud para posteriormente hacer un mapa de la ubicación de los puntos de muestreo.

5.1.2 Frecuencia de muestreo

Se realizó una campaña de muestreo en el mes de septiembre que es época de transición ya que en épocas extremas como en la época de lluvias el ingreso a ciertas zonas no es posible por la crecida de los ríos y la inundación de ciertas áreas. Por otro lado en el extremo de la época seca la mayoría de los pozos no contienen agua y por lo tanto no es posible obtener la muestra.

5.1.3 Toma de muestras

Para la colecta de muestras se requieren de envases de plástico limpios de un volumen aproximado de 250 ml. En cada punto seleccionado se colectó la muestra y posteriormente se filtró a través de una membrana filtrante de tamaño de poro 0,45 μm . La muestra una vez filtrada se dividió en dos porciones, una para la determinación de cationes mayoritarios y elementos metales traza, a esta porción se añadió un volumen pequeño de ácido nítrico concentrado para bajar el pH hasta 2. La otra porción para la determinación de aniones mayoritarios, ambas siendo refrigeradas a 4°C para su preservación.

5.2 METODOLOGÍA DE ANALISIS DE MUESTRAS

5.2.1 Determinación de parámetros físicoquímicos

Conductividad: Se emplea un medidor de conductividad eléctrica comercial con compensador de temperatura. Se determina el valor de la conductividad directamente de la lectura en el instrumento. Se expresa el resultado en [mS/cm.]

pH: Se emplea un pH – metro de campo que tiene un electrodo de vidrio y compensador de temperatura. La diferencia de potencial entre un electrodo de referencia y uno de vidrio permite

obtener directamente la lectura en el instrumento. El grado de acidez o alcalinidad de una muestra puede ser expresado en términos de pH siendo $\text{pH} = 7$ neutro, $\text{pH} < 7$ ácido y $\text{pH} > 7$ básico

Potencial de óxido – reducción: Es la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo de referencia y otro de medida sumergido en un sistema de óxido-reducción. El potencial se mide en milivoltios y se obtiene directamente de la lectura del instrumento.

5.2.2 Determinación de parámetros químicos

Cationes y elementos traza: Los cationes mayoritarios incluyen al sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg) y los elementos traza, arsénico (As), hierro (Fe), manganeso (Mn), cobre (Cu), plomo (Pb), cinc (Zn) y aluminio (Al).

Estos son determinados empleando un equipo de absorción atómica para los cationes mayoritarios y un ICP – OES para los elementos traza.

Aniones mayoritarios: Los aniones mayoritarios incluyen al cloruro (Cl^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) y carbonato – bicarbonato ($\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$). A excepción de la alcalinidad los otros compuestos son determinados por cromatografía de iones con auto supresor.

La alcalinidad debida al CO_3^{2-} y/o HCO_3^- se determina en el campo por método volumétrico ácido – base empleando un indicador para determinar el punto de equivalencia.

5.3 METODOLOGIA DE INTERPRETACION DE RESULTADOS

Para la interpretación de resultados se emplearán diagramas Piper, Whisker, Scholler y otros donde se podrá determinar la calidad fisicoquímica de las muestras colectadas, la clasificación de estas y las correlaciones existentes entre diferentes parámetros.

5.4 MODELIZACIÓN

Se empleará el código Visual Minteq para modelar y determinar las especies arsenicales inorgánicas y las posibles fases minerales al equilibrio en la muestra colectada y analizada. Se hará una descripción de las especies arsenicales relacionadas a las propiedades fisicoquímicas de la muestra.

CAPITULO 6 RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 UBICACIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO

Se ha realizado un inventario general de los pozos más importantes encontrados en localidades ubicadas al rededor del lago Poopó que en su gran mayoría son empleados para agua de consumo. El mapa siguiente muestra la locación de los puntos de muestreo, el registro de la ubicación geográfica se realizó con un sistema de posicionamiento global (GPS Garmin 12).

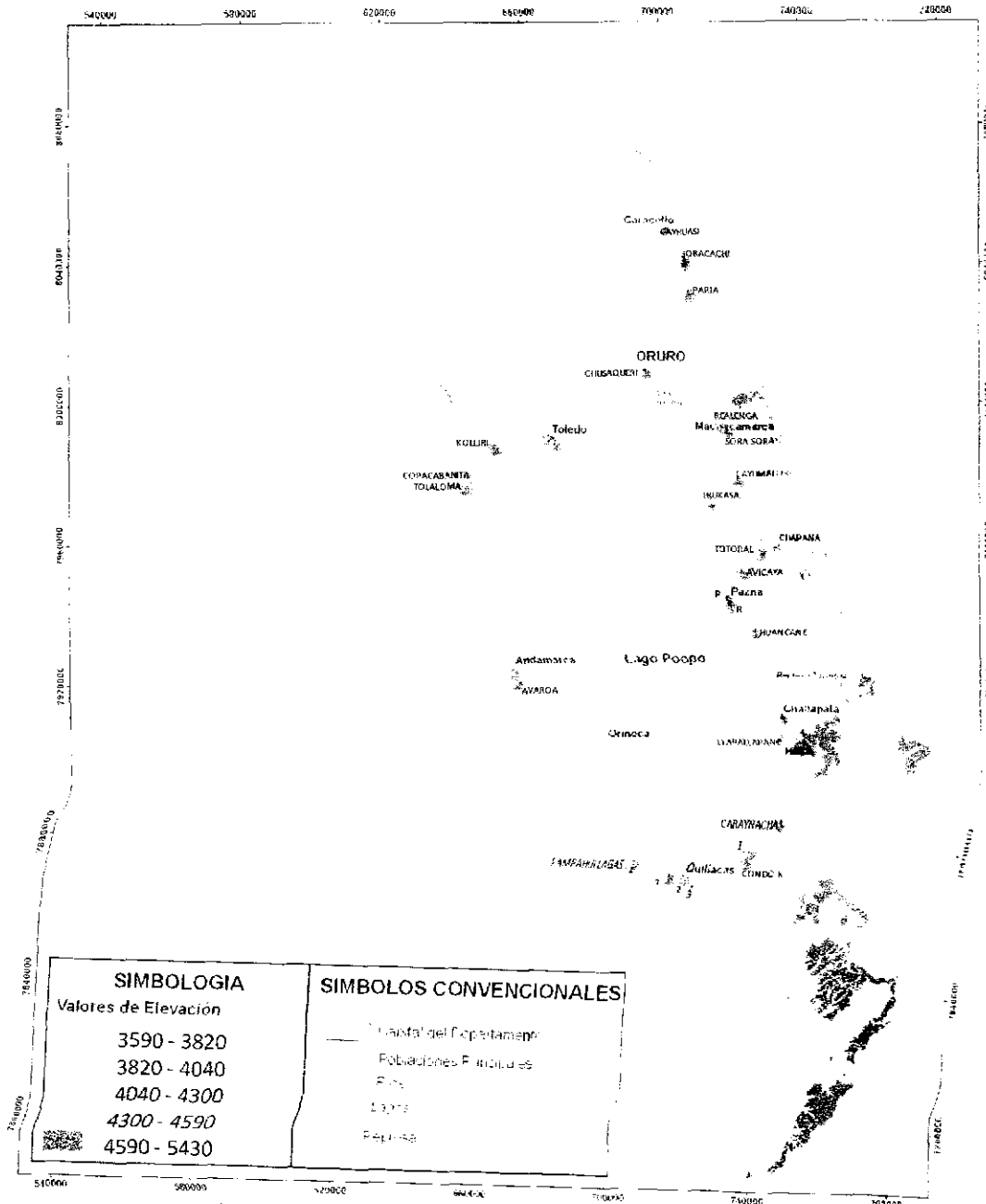


Figura 6.1 Área de estudio y ubicación de los de los puntos de muestreo

6.2 CARACTERIZACIÓN DE POZOS SEGÚN EL TIPO DE CONSTRUCCIÓN Y USO DEL AGUA

La tabla 6.1 muestra una descripción general de los pozos inventariados. Para cada punto de muestreo se señala la localidad, un código asociado a cada muestra, las coordenadas geográficas registradas con el GPS y una descripción del pozo que permite su caracterización mediante el tipo de construcción, principal uso del agua, profundidad del pozo, forma de extracción de agua y otros. Cabe señalar que la profundidad fue medida en pozos abiertos y en aquellos que se encontraban cerrados se preguntó a la autoridad local o al dueño del pozo la profundidad aproximada.

TABLA 6.1 Descripción general de los pozos inventariados

N°	Localidad	Código	Coordenadas	
1	Cayhuasi	CAP1	19K 707054	UTM 8045816
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, se encuentra cubierto y sellado. Está conectado a una bomba eléctrica la cual no está en funcionamiento por estar en mal estado. Tiene una tubería conectada en un nivel bajo por donde fluye libremente el agua del pozo de donde la gente recibe el agua. La profundidad del mismo es de aproximadamente 10 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
2	Soracachi 1	SORP1	19K 709528	UTM 8035081
Descripción. Pozo perforado de propiedad comunal que abastece de agua mediante una red de distribución a la comunidad. La profundidad no es menor a 10 m. Conectado a una bomba eléctrica. Se emplea para consumo humano.				
3	Soracachi 2	SORP2	19K 709960	UTM 8034959
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal conectado a una bomba eléctrica y a la salida de esta se distribuye a una serie de canales los cuales se dirigen a los campos de sembrado. Se emplea para riego y consumo animal.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
4	Paria	PAP1	19K 709713	UTM 8028450
Descripción. Pozo excavado ubicado en el interior de una vivienda de propiedad familiar, la extracción es manual. Se emplea principalmente para el consumo humano pero además para el riego a pequeña escala en los cultivos al interior de la vivienda.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
5	Chusaqueri	CHP1	19K 694291	UTM 8007958
Descripción. Pozo perforado de propiedad comunal conectado a una bomba eólica. Se emplea principalmente para riego y consumo animal.				

N°	Localidad	Código	Coordenadas	
6	Toledo	TOP1	19K 668707	UTM 7989351
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción del agua se la realiza manualmente. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
7	Toledo	TOP2	19K 668460	UTM 7989595
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción del agua se la realiza manualmente. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
8	Kulliri	KUP1	19K 655573	UTM 7979051
Descripción. Pozo excavado de propiedad familiar, la extracción del agua se la realiza a través de una bomba manual. Tiene una profundidad total de 5,22 m y la altura de la columna de agua es de 0,40 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
9	Copacabanita	COP1	19K 649364	UTM 7972053
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción del agua se la realiza manualmente. Tiene una profundidad total de 8,62 m y la altura de la columna de agua es de 0,94 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
10	Totaloma	TOLP1	19K 648290	UTM 7950504
Descripción. Pozo excavado de propiedad familiar, la extracción del agua se la realiza de forma manual. Tiene una profundidad total de 2,66 m y la altura de la columna de agua es de 0,46 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
11	Andamarca	ANP1	19K 657236	UTM 7923179
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción del agua se la realiza de forma manual. Tiene una profundidad total de 5,30 m y la altura de la columna de agua es de 0,94 m. Se emplea para consumo humano y riego.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
12	Avaroa	AVP1	19K 658043	UTM 7918534
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción de agua se la realiza a través de una bomba eólica. Se emplea para consumo humano.				

N°	Localidad	Código	Coordenadas	
13	Pampa Aullagas	PAMP1	19K 703768	UTM 7876043
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción de agua se realiza de forma manual. Tiene una profundidad total de 1,75 m y la altura de la columna de agua es de 0,75 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
14	Quillacas 1	QUP1	19K 710579	UTM 7873626
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción se la realiza a través de una bomba eólica. Tiene una profundidad total de 5,79 m y la altura de la columna de agua es de 0,79 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
15	Quillacas 2	QUP2	19K 716059	UTM 7872337
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción de agua se la realiza de forma manual. Profundidad aproximada de 3 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
16	Quillacas 3	QUP3	19K 716219	UTM 7871892
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción de agua se realiza de forma manual. Tiene una profundidad total de 4 m y la altura de la columna de agua es de 0,4 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
17	Condo K 2	CONP2	19K 730795	UTM 7878690
Descripción. Pozo excavado de propiedad familiar, la extracción de agua se realiza de forma manual. Tiene una profundidad total de 1,66 m y la altura de la columna de agua es de 0,35 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
18	Condo K 4	CONP4	19K 730894	UTM 7878588
Descripción. Pozo excavado de propiedad familiar, la extracción de agua se realiza con una bomba manual. Tiene una profundidad total de 1,9 m y la altura de la columna de agua es de 0,35 m. Se emplea para riego.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
19	Caraynacha	CARP1	19K 733496	UTM 7879697
Descripción. Pozo excavado de propiedad familiar, la extracción de agua se realiza de forma manual. Tiene una profundidad total de 4,4 m y la altura de la columna de agua es de 0,3 m. Se emplea para consumo humano.				

N°	Localidad	Código	Coordenadas	
20	Llapallapani	LLAP1	19K 729589	UTM 7896469
Descripción. Pozo perforado de propiedad comunal, es un pozo surgente con caudal de aproximadamente 5 L s ⁻¹ . Tiene una profundidad aproximada de 20 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
21	Challapata	CHAP1	19K 734688	UTM 7908733
Descripción. Pozo perforado de propiedad municipal abastece de agua a través de la red de distribución. La extracción se la realiza con una bomba eléctrica. La profundidad aproximada es de 30 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
22	Huancane	HUAP1	19K 723958	UTM 7930348
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción de agua se realiza de forma manual. Tiene una profundidad total de 3,77 m y la altura de la columna de agua es de 1,77 m. Se emplea para consumo humano y riego.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
23	Irukasa	IRP1	19K 714779	UTM 7956169
Descripción. Pozo excavado de propiedad familiar, la extracción de agua se realiza de forma manual. Tiene una profundidad total de 9,19 m y la altura de la columna de agua es de 7,73m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
24	Realenga	REP1	19K 713708	UTM 7991/49
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción de agua se realiza con una bomba manual. Se emplea para consumo humano y riego.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
25	Pazña	PAZP1	19K 718239	UTM 7941881
Descripción. Pozo excavado de propiedad familiar, la extracción de agua se realiza de forma manual. Tiene una profundidad total de 2,54 m y la columna de agua es de 0,3 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
26	Chapana	CHAO1	19K 728984	UTM 7954366
Descripción. La muestra procede de manantiales naturales que son colectados y transportados a un tanque de almacenamiento de donde se colectó la muestra. Se emplea para riego.				

N°	Localidad	Código	Coordenadas	
27	Total	TOTP1	19K 724447	UTM 7953596
Descripción. Pozo excavado de propiedad familiar, la extracción de agua se realiza de forma manual. Tiene una profundidad total de 8,3 m y la columna de agua es de 1,5 m. Se emplea para consumo humano.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
28	Cayumalliri	CAYP1	19K 719039	UTM 7981108
Descripción. Pozo excavado de propiedad comunal, la extracción de agua se realiza con una bomba manual. Tiene una profundidad total de 7.25 m y la columna de agua es de 2.0 m. Se emplea para riego.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
29	Sora Sora	SORP1	19K 715262	UTM 7989829
Descripción. Pozo excavado de propiedad familiar, la extracción se la realiza de forma manual. Tiene una profundidad total de 4,3 m y la altura de la columna de agua es de 0,84 m. Se emplea para la elaboración de adobes y para la construcción.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
30	Total	TOR1	19K 724726	UTM 7954198
Descripción. Muestra de agua superficial colectada del río que pasa vecino a la localidad de Total.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
31	Avicaya	AVR1	19K 722165	UTM 7948230
Descripción. Muestra de agua superficial colectada del río que pasa vecino a la localidad de Avicaya.				
N°	Localidad	Código	Coordenadas	
32	Pazña	PAZR1	19K 720432	UTM 7941833
Descripción. Muestra de agua superficial colectada del río que pasa vecino a la localidad de Pazña.				

6.3 RESULTADOS DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS

Se han medido las principales características fisicoquímicas de las muestras de agua colectadas, determinándose *in situ* parámetros fisicoquímicos como pH, potencial de oxidación – reducción, conductividad y temperatura. Posteriormente, en laboratorio, se determinaron concentraciones de calcio, magnesio, sodio, potasio, alcalinidad, sulfato, cloruro y nitrato. También se determinaron elementos traza entre ellos arsénico, hierro, zinc, manganeso, aluminio, silicio, boro y cobre. Los resultados se hallan reportados en una tabla general en el ANEXO I.

6.3.1 pH y Potencial de Óxido – Reducción

Los valores de pH varían en un rango que va desde 3,1 hasta 7,9. Aquellas muestras que están afectadas por actividades mineras son las que tienen valores de pH más ácidos, estas muestras corresponden a las localidades de Sora Sora (SORP1), Totoral (TOR1), Avicaya (AVR1) y Pazña (PAZR1). Las muestras naturales no afectadas por actividades mineras presentan valores de pH muy próximos a la neutralidad de entre 6 a 8. El rango límite admisible para pH según la norma boliviana es de 6,0 a 8,5. El potencial de óxido – reducción (E°) varía en un rango que va desde +141 hasta +417 mV. Las mismas muestras afectadas por actividades mineras son aquellas que presentan mayores potenciales de óxido reducción lo que indica que estos sistemas están mucho más oxidados que aquellas no afectadas por las actividades mineras.

El pH y el potencial de óxido – reducción juegan un papel de alta importancia en la modelización de especies químicas tales como el arsénico (As^{3+}/As^{5+}), hierro (Fe^{2+}/Fe^{3+}), cobre (Cu^+/Cu^{2+}) y muchos otros elementos y compuestos químicos sensibles a los cambios de pH y E° .

El gráfico siguiente muestra la variación de pH y E° con relación a las muestra colectadas en las diferentes localidades del área de estudio.

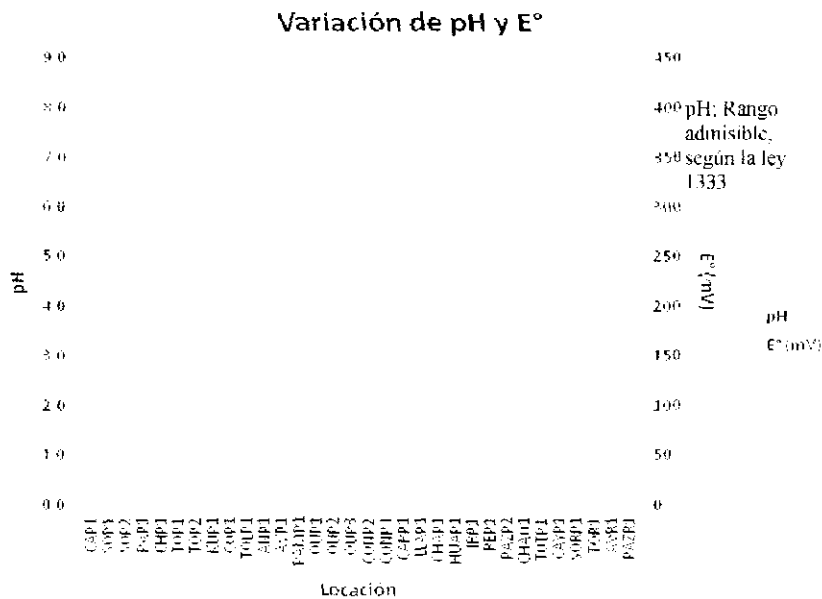


Figura 6.2 Variación de pH y E° en relación a los puntos de muestreo

6.3.2 Compuestos y elementos químicos

Los resultados de las concentraciones de los elementos y compuestos químicos mayoritarios están representados en el diagrama de Whisker (Figura 6.3). Se puede observar que los elementos catiónicos de mayor importancia por su concentración son el sodio seguido por el calcio y en menor cantidad el magnesio seguido por el potasio.

La norma boliviana no establece un valor límite admisible para agua de consumo para el potasio (K), las concentraciones de potasio están en un rango de 3,0 a 42,1 mg L⁻¹. En cuanto al magnesio (Mg) ninguna de las muestras excede el límite máximo admisible bajo norma boliviana para agua de consumo cuyo valor es de 100 mg L⁻¹. Las concentraciones de magnesio se hallan en un rango de 3,4 a 85,5 mg L⁻¹.

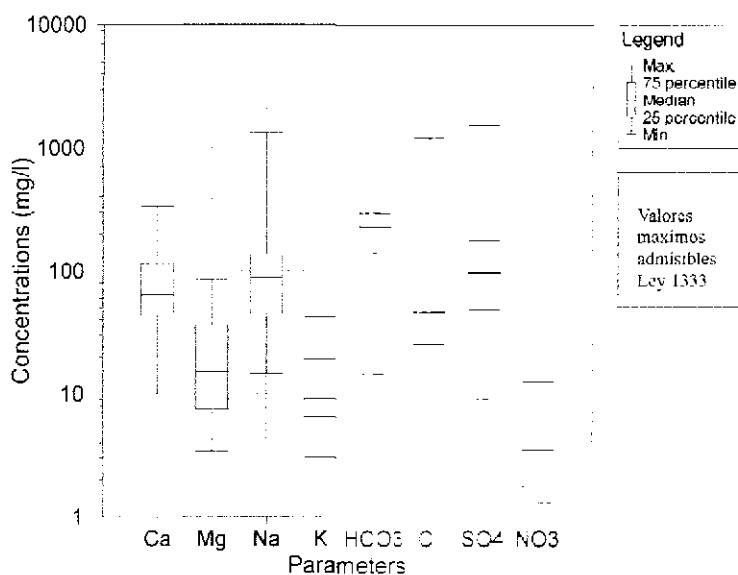


Figura 6.3 Gráfica de concentraciones de aniones y cationes mayoritarios

El valor límite máximo admisible para agua de consumo según la norma boliviana para el calcio (Ca) es de 200 mg L⁻¹. Para este elemento pocas muestras exceden el valor límite, estas son muestras de agua de pozo ubicadas en las localidades Copacabanita (COP1) que no presenta problemas de contaminación minera y dos muestras afectadas por las actividades mineras en Totoral (TOR1) y Avicaya (AVR1). Las concentraciones de calcio varían en un rango de 10,0 a 333,5 mg L⁻¹.

En cuanto al sodio (Na), el valor límite máximo admisible según la norma boliviana es de 200 mg L⁻¹. Cinco muestras exceden este valor, la muestra colectada de Totoral (TOR1) afectada por actividades mineras y la muestra colectada de la localidad de Irukasa (IRP1) que es extremadamente salina con un valor de concentración de sodio de 1333 mg L⁻¹ muy probablemente debido a la elevada evaporación de la región. Otras muestras que exceden este valor aunque en concentraciones menores, son las ubicadas en Paria (PAP1), Toledo (TOP2) y Pazña (PAZP1). El rango de concentraciones para sodio varía de 16,4 a 1333 mg L⁻¹.

En cuanto a los componentes aniónicos, el de mayor relevancia respecto a los niveles de concentración es el bicarbonato seguido por el sulfato y el cloruro y en menor cantidad el nitrato. La alcalinidad esta expresada en términos de bicarbonato (HCO₃), el rango de concentraciones de este compuesto varía de 14,6 a 717,6 mg L⁻¹. Tres muestras no presentan alcalinidad por tener valores de pH < 4. Estas son Sora Sora (SORP1), Totoral (TOR1) y Avicaya

(AVR1). La norma boliviana no establece un valor límite máximo admisible para alcalinidad para el agua de consumo.

El valor límite admisible según la norma boliviana para cloruro (Cl) es de 250 mg L^{-1} , pocas muestras exceden dicho valor, la muestra colectada en Irukasa (IRP1) presenta el valor de mayor concentración con $1219,7 \text{ mg L}^{-1}$. Otras muestras de las localidades de Chusaqueri (CHP1) y Toledo (TOP2) exceden el valor de la norma probablemente debido a la salinidad presente por la elevada evaporación en la zona. El rango de concentraciones de cloruro varía de 7,1 a $1219,7 \text{ mg L}^{-1}$.

Respecto al sulfato (SO_4^{2-}), la norma boliviana establece el valor límite máximo admisible de 300 mg L^{-1} , elevadas concentraciones de este parámetro están directamente relacionadas a actividades mineras por la oxidación de minerales sulfuros como la pirita presente en las colas y desmontes.

En el área de estudio la formación de drenaje ácido se produce por las pilas, los desechos y desmontes que son lugares privilegiados para la generación de drenaje ácido, debido a la presencia de partículas recientemente fragmentadas y con gran superficie específica. Además de ello, esas pilas se presentan poco compactadas, o sea con gran permeabilidad, lo que facilita la percolación de agua de lluvia o de escurrimiento superficial, favoreciendo la oxidación de los sulfuros.

Las muestras que presentan elevadas concentraciones de sulfato son las colectadas en Sora Sora (SORP1), Totoral (TOR1), Avicaya (AVR1) y Pazña (PAZR1). El rango de concentración para estas muestras es de 874,9 a $1546,9 \text{ mg L}^{-1}$. Estas muestras además presentan un pH ácido y elevada concentración de hierro, por la explicación previa se puede aseverar que están contaminadas por actividades mineras. Todas estas muestras fueron colectadas del sector este de la cuenca del lago Poopó donde es evidente la actividad minera con empresas como Mina Bolívar, Tiahuanaco y otras. Por otro lado las muestras no afectadas por actividad minera presentan un rango de concentración de 9,1 a $562,5 \text{ mg L}^{-1}$, la muestra colectada en Copacabanita (COP1) ubicada al oeste de la cuenca, presenta también una concentración que excede el límite admisible para agua de consumo, sin embargo esto solo es debido a una elevada salinidad y no por efecto de la minería.

Respecto al nitrato, la presencia de este compuesto en las muestras de agua es debida a contaminación orgánica, pocas muestras presentan concentraciones por encima de los valores límites admisibles para agua de consumo bajo la norma boliviana cuyo valor es de 20 mg L^{-1} . Estos lugares corresponden a pozos ubicados en Quillacas (QUP1), Totoral (TOTP1) y Challapata (CHAP1). El rango de concentraciones varía entre valores menores al límite de detección ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$) hasta $234,7 \text{ mg L}^{-1}$.

A continuación se presentan gráficos de correlación que permiten evaluar tendencias de los elementos mayoritarios. Para elaborar los gráficos de correlación se realizó la conversión de unidades de concentración de mg L^{-1} a meq L^{-1} .

En la figura 6.4 se puede evidenciar que existe una moderada correlación entre el sodio y el cloruro que además muestra una tendencia a la salinización por las condiciones extremas de elevada evaporación y baja precipitación pluvial en la región.

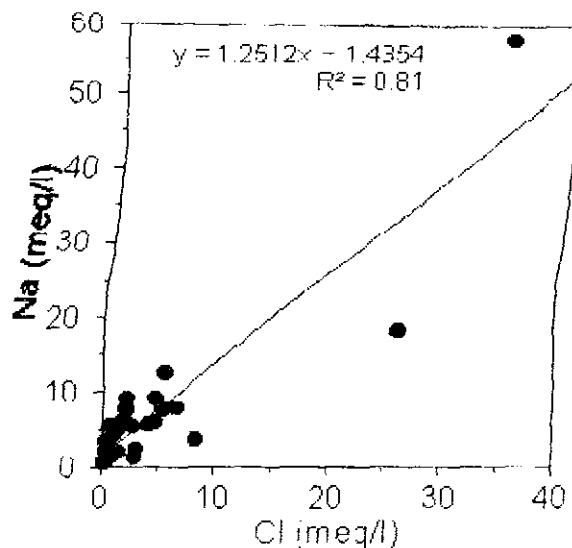


Figura 6.4 Grafica de correlación Na - Cl

Por otro lado en la figura 6.5 se puede evidenciar que existe una mediana correlación entre (sulfato + bicarbonato) y (calcio + magnesio) Esto indica las probables disoluciones de fases minerales como la calcita, la dolomita y/o el yeso.

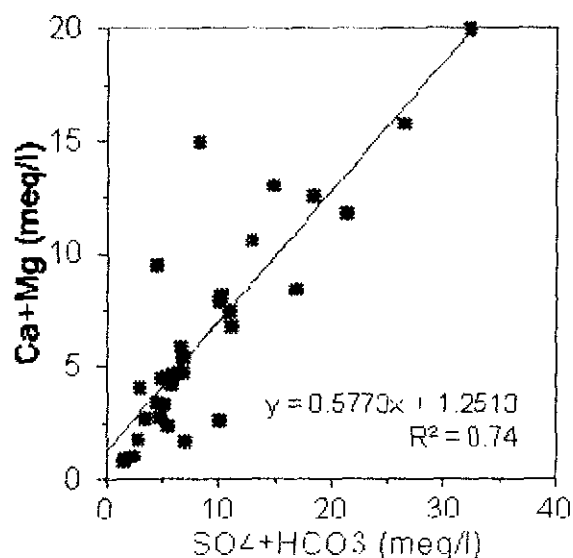


Figura 6.5 Grafica de correlación Ca+Mg - SO₄+HCO₃

Los resultados de las concentraciones de los elementos traza se muestran en la figura 6.6. Esta figura muestra la química de elementos traza en las muestras de aguas estudiadas. El elemento presente más importante es el silicio, los otros elementos presentan concentraciones en un amplio rango. Las elevadas concentraciones de los elementos metálicos están muy relacionadas con aquellas muestras afectadas por la actividad minera local.

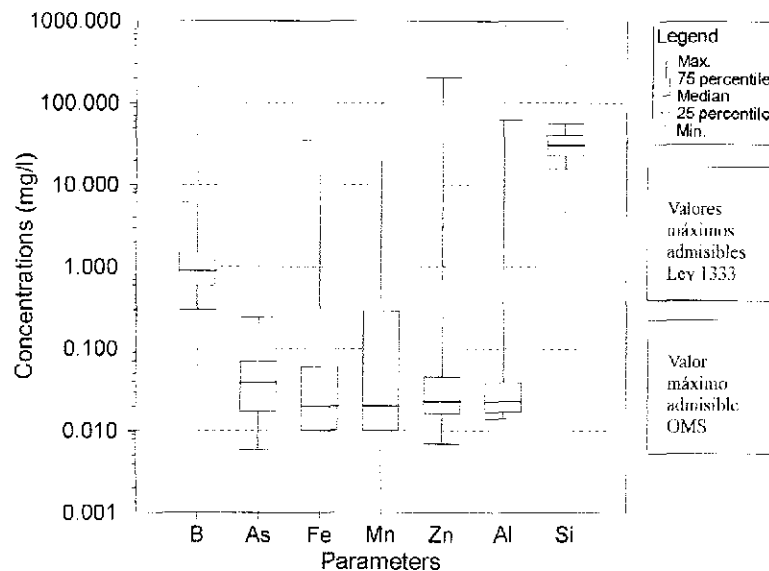


Figura 6.6 Gráfica de concentraciones de elementos traza

El límite máximo admisible para agua de consumo bajo la norma boliviana para el boro es de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, cerca al 50% de las muestras colectadas exceden este valor límite, y todas las muestras contienen este elemento en un rango que va de $0,3$ a $6,1 \text{ mg L}^{-1}$. La presencia de este elemento por lo general está relacionada con a la actividad geotermal existente en el área de estudio (39).

Elevadas concentraciones de hierro, manganeso, aluminio y cinc están directamente relacionados por problemas de contaminación con drenaje ácido de mina. Los valores límites máximos admisibles para agua de consumo según la norma boliviana para estos elementos son: hierro $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, manganeso $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, cinc $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ y aluminio $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. Cuatro muestras están evidentemente contaminadas por DAM y exceden los límites de la norma boliviana con un factor de más de 500 000. Estas muestras fueron colectadas de las localidades de Sora Sora (SORP1), Totoral (TOR1), Avicaya (AVR1) y Pazña (PAZR1). Las concentraciones en estas cuatro muestras están en un rango de $123,7$ a $35 229 \text{ mg L}^{-1}$ para hierro, $25 090$ a $205 290 \text{ mg L}^{-1}$ para cinc, $11 254$ a $19 608 \text{ mg L}^{-1}$ para manganeso y $18 457$ a $62 231$ para aluminio. En cuanto al silicio, las concentraciones varían en un rango de $7,3$ a $26,1 \text{ mg L}^{-1}$.

6.3.3 PRESENCIA DE ARSÉNICO Y NIVELES DE CONCENTRACIÓN

Las concentraciones de arsénico disuelto total presentes en las muestras colectadas varían en un rango que va desde valores menores al límite de detección ($5,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) hasta $242 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ con un

promedio de $63 \mu\text{g L}^{-1}$. La tabla 6.2 muestra los niveles de concentración de arsénico, la localidad y el principal uso del agua.

TABLA 6.2 Presencia y niveles de concentración de arsénico en orden creciente en diferentes localidades de la cuenca del lago Poopó. Se muestra además el principal uso del agua

Ubicación	[As]	Uso de agua
<i>Cayhuasi</i>	<5,0	Consumo
<i>Cayumalliri</i>	<5,0	Riego
<i>Soracachi 2</i>	<5,0	Riego y consumo animal
<i>Avicaya</i>	<5,0	Río contaminado sin uso
<i>Pazña</i>	<5,0	Río contaminado sin uso
<i>Sora Sora</i>	5,9	Fabricación de adobes
<i>Soracachi 1</i>	6,7	Consumo
<i>Copacabanita</i>	8,2	Consumo
<i>Realenga</i>	10,5	Consumo
<i>Totoral</i>	13,1	Río contaminado sin uso
<i>Chusaqueri</i>	15,9	Riego y consumo animal
<i>Challapata</i>	17,3	Consumo
<i>Huancane</i>	19,6	Consumo y riego
<i>Totoral</i>	20,5	Consumo
<i>Paria</i>	24,3	Consumo
<i>Irukasa</i>	37,1	Consumo
<i>Chapana</i>	32,4	Riego
<i>Quillacas 2</i>	37,7	Consumo
<i>Avaroa</i>	38,8	Consumo
<i>Llapallapani</i>	41,1	Consumo
<i>Andamarca</i>	41,6	Consumo y riego
<i>Kulliri</i>	44,7	Consumo
<i>Tolaloma</i>	46,6	Consumo
<i>Quillacas 3</i>	54,6	Consumo
<i>Caraynacha</i>	54,8	Consumo
<i>Pampahullagas</i>	116,8	Consumo
<i>Pazña</i>	185,7	Consumo
<i>Condo K 2</i>	219,6	Consumo
<i>Condo K 4</i>	229,4	Riego
<i>Quillacas 1</i>	233,3	Consumo
<i>Toledo 1</i>	234,3	Consumo
<i>Toledo 2</i>	242,4	Consumo

La región sudoccidental de la cuenca del lago Poopó presenta los niveles más altos de concentración de arsénico disuelto y se puede inferir que el origen es geológico natural ya que no existen actividades mineras en ese sector. Las concentraciones de arsénico en el sector suroccidental varían en un rango de $116,8 \mu\text{g L}^{-1}$ en la localidad de Pampahullagas (PAMP1) al sur de la cuenca hasta $242 \mu\text{g L}^{-1}$ en Toledo (TOP2) al oeste de la cuenca. Además de estas, otras dos

muestras presentan las más altas concentraciones de arsénico disuelto natural en el sur de la cuenca del lago Poopó, ellas son Condo K (CONP4) y Quillacas (QUP1) con 229,4 y 233,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. En tres pozos localizados al noreste de la cuenca, Cayhuasi (CAP1), Soracachi 2 (SOP2) y Cayumalliri (CAYP1) no se detectó la presencia de arsénico, las concentraciones en estas muestras están por debajo del límite de detección (5,2 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Las muestras afectadas por drenaje ácido de mina, Sora Sora (SORP1), Pazña (PAZR1), Avicaya (AVR1) y Totoral (TOR1), presentan concentraciones bajas de arsénico disuelto, esto es debido principalmente a que bajo ciertas condiciones de pH de entre 3 y 5 y potencial oxidado, el hierro comúnmente presente en este tipo de muestras, precipita formando oxidohidroxidos de hierro, una fase mineral de hierro amorfo, que tiene la propiedad de adsorber fuertemente al arsénico, y por este motivo las concentraciones de arsénico en estas muestras de agua son muy bajas, sin embargo en ciertas épocas del año el pH tiende a bajar a valores menores a 3 y es cuando el arsénico es liberado por desorción generando concentraciones de arsénico muy elevadas mayores a los 2000 mg L^{-1} . (40)

En veintisiete de las treinta y dos muestras de agua colectadas se comprobó la presencia de arsénico, veintitrés de estas son empleadas para consumo. El 91% de las muestras empleadas para consumo exceden el límite máximo permisible establecido por la Organización Mundial para la Salud cuyo valor es de 10 μL^{-1} . Comparando con la norma boliviana solo el 34,8% de las muestras empleadas para consumo exceden el límite establecido (50 μL^{-1} ; ley 1333).

6.3.4 Caracterización de tipos de agua según su composición química.

El diagrama de Piper permite realizar una caracterización de los tipos de agua en función de la composición química de los elementos mayoritarios presentes en cada muestra. Con este diagrama se pudo caracterizar una amplia gama de diferentes tipos de agua. El triángulo correspondiente a los cationes permite evidenciar una tendencia de evolución de Ca hacia Na + K, mientras que el triángulo correspondiente a los aniones muestra una tendencia Sulfato hacia bicarbonato y cloruro. El altiplano boliviano tiene una elevada evaporación creciente de sur a norte y una precipitación decreciente de norte a sur. Este fenómeno climatológico tiende a salinizar los lagos, suelos y el recurso hídrico subterráneo. A futuro se espera que el agua subterránea sea del tipo Na - Cl. El diagrama de Piper mostrado en la figura 6.7 muestra las tendencias indicadas con flechas.

La tabla 6.1 se obtuvo a partir del diagrama de Piper, allí se muestran la caracterización de los tipos de agua de las muestras colectadas.

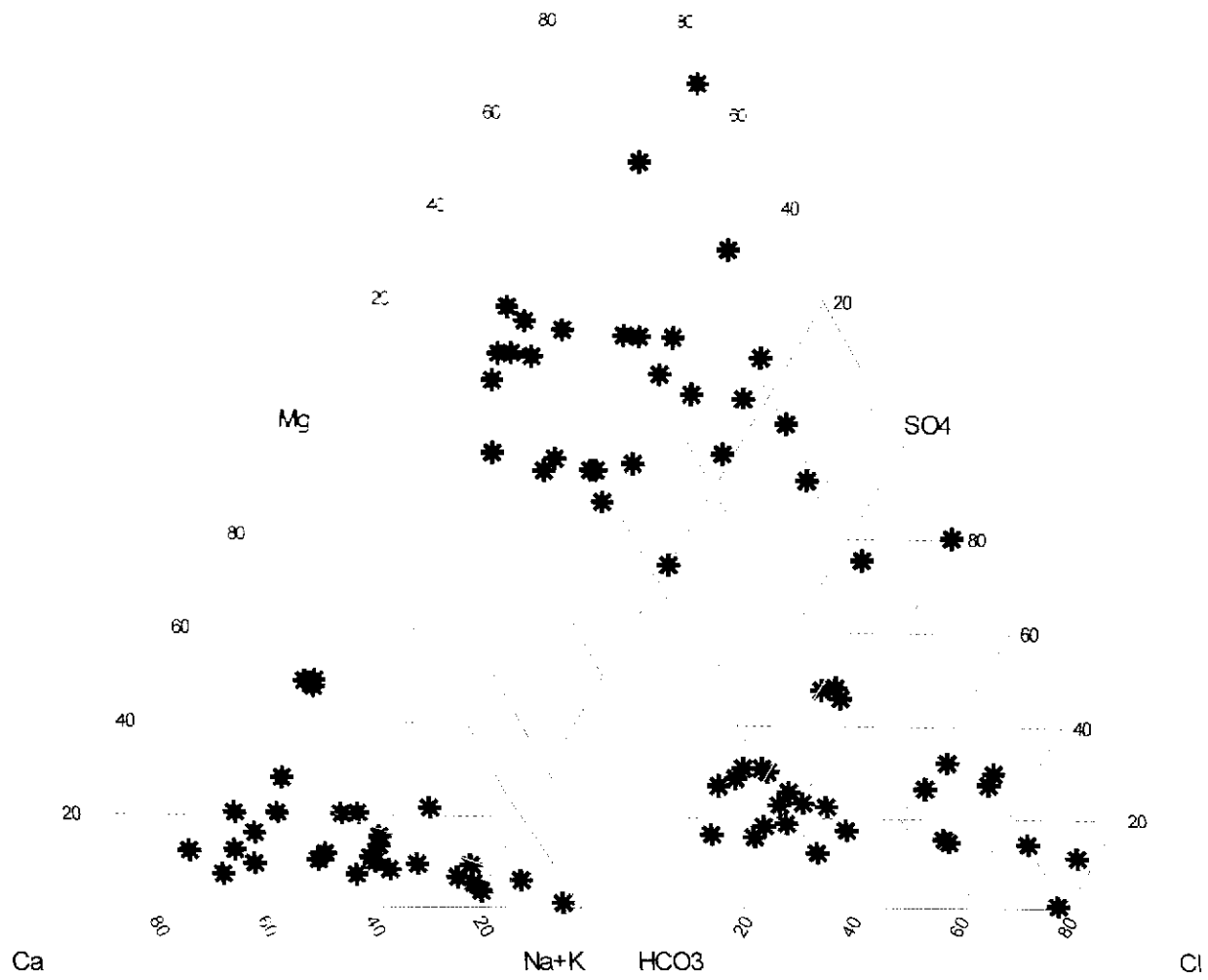


Figura 6.7 Diagrama de Piper para la caracterización de tipos de agua

TABLA 6.3 Caracterización de los tipos de agua para cada localidad muestreada

<i>Ubicación</i>	<i>Código</i>	<i>Caracterización</i>
Cayhuasi	CAP1	Mg - Na - Ca - HCO ₃ - SO ₄
Soracachi 1	SOP1	Mg - Ca - Na - HCO ₃ - SO ₄
Soracachi 2	SOP2	Mg - Na - Ca - HCO ₃ - SO ₄
Paria	PAP1	Na - Mg - HCO ₃ - Cl - SO ₄
Chusaqueri	CHP1	Ca - Na - Cl
Toledo 1	TOP1	Na - Ca - Cl - HCO ₃
Toledo 2	TOP2	Na - Ca - Cl
Kulliri	KUP1	Na - HCO ₃ - B - SO ₄
Copacabanita	COP1	Ca - Na - SO ₄
Tolaloma	TOLP1	Ca - HCO ₃ - SO ₄
Andamarca	ANP1	Na - Ca - HCO ₃ - SO ₄
Avaroa	AVP1	Ca - Na - HCO ₃
Pampahullagas	PAMP1	Na - Ca - Cl - HCO ₃ - SO ₄
Quillacas 1	QUP1	Na - B - Cl - HCO ₃
Quillacas 2	QUP2	Na - Cl
Quillacas 3	QUP3	Na - Cl - B - SO ₄
Condo K 2	CONP2	Na - Ca - HCO ₃
Condo K 4	CONP4	Na - Ca - HCO ₃ - B
Caraynacha	CARP1	Ca - Na - HCO ₃
Llapallapani	LLAP1	Na - Ca - SO ₄ - HCO ₃
Challapata	CHAP1	Ca - Na - Mg - HCO ₃ - Cl
Huancane	HUAP1	Na - Ca - HCO ₃ - Cl
Irukasa	IRP1	Na - Cl
Realenga	REP1	Na - Ca - Mg - SO ₄ - HCO ₃
Pazña	PAZP2	Na - Ca - SO ₄ - HCO ₃
Chapana	CHAO1	Ca - Mg - Na - HCO ₃ - SO ₄
Total	TOTP1	Na - Cl - NO ₃ - SO ₄
Cayumalliri	CAYP1	Ca - Na - HCO ₃ - SO ₄
Sora Sora	SORP1	Na - Ca - Mg - SO ₄
Total	TOR1	Ca - SO ₄
Avicaya	AVR1	Ca - SO ₄
Pazña	PAZR1	Ca - Na - SO ₄

6.4 RESULTADOS DE LA MODELIZACION CON VISUAL MINTEQ

Los resultados obtenidos con el programa de modelización químico Visual MINTEQ han sido exportados a planillas Excel y de ahí se han seleccionado para la interpretación de la solo las especies arsenicales y las fases minerales más comunes presentes en sistemas acuosos ambientales. Los resultados exportados se muestran en el ANEXO II.

A continuación se presentan los resultados de la modelización para cada una de las muestras donde por un lado se seleccionaron las concentraciones de especies arsenicales disueltas presentes en cada muestra colectada a lo largo de la cuenca del Lago Poopó y por otro las fases minerales más importantes.

6.4.1 Especies arsenicales

La figura 6.8 ha sido creada en base a los resultados de la modelización con Visual MINTEQ, en base a estos resultados se puede observar que la especie química predominante es el arsénico en su estado de oxidación (V) y que presenta como componente principal a la especie HAsO_4^{2-} en equilibrio con la especie H_2AsO_4^- .

Un 47% del total de las muestras (15 de 32) contienen más del 70% la especie HAsO_4^{2-} . Dos muestras ubicadas en Sora Sora (SORP) y Totoral (TOR) no presentan la especie HAsO_4^{2-} , pero estas mismas muestras son las únicas que presentan la especie H_3AsO_4 , Totoral (TOR) además presenta arsénico en su estado de oxidación (III) con la especie pero en concentraciones menores al 5%. Ambas muestras están afectadas por contaminación minera. Las muestras afectadas por actividad minera tienen el pH más ácido y el potencial de oxidación – reducción más alto es por este motivo que presentan concentraciones al equilibrio de las especies $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{H}_3\text{AsO}_4$ y $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$.

Observando la figura 6.9 podemos localizar el área donde se ubican la mayoría de las especies arsenicales de las muestras en este estudio las mismas que se encuentran en un rango de pH entre 6 a 8 y potencial de oxidación reducción de entre 150 a 400 mV. Solo las muestras SORP y TOR tienen pH menor a 4.

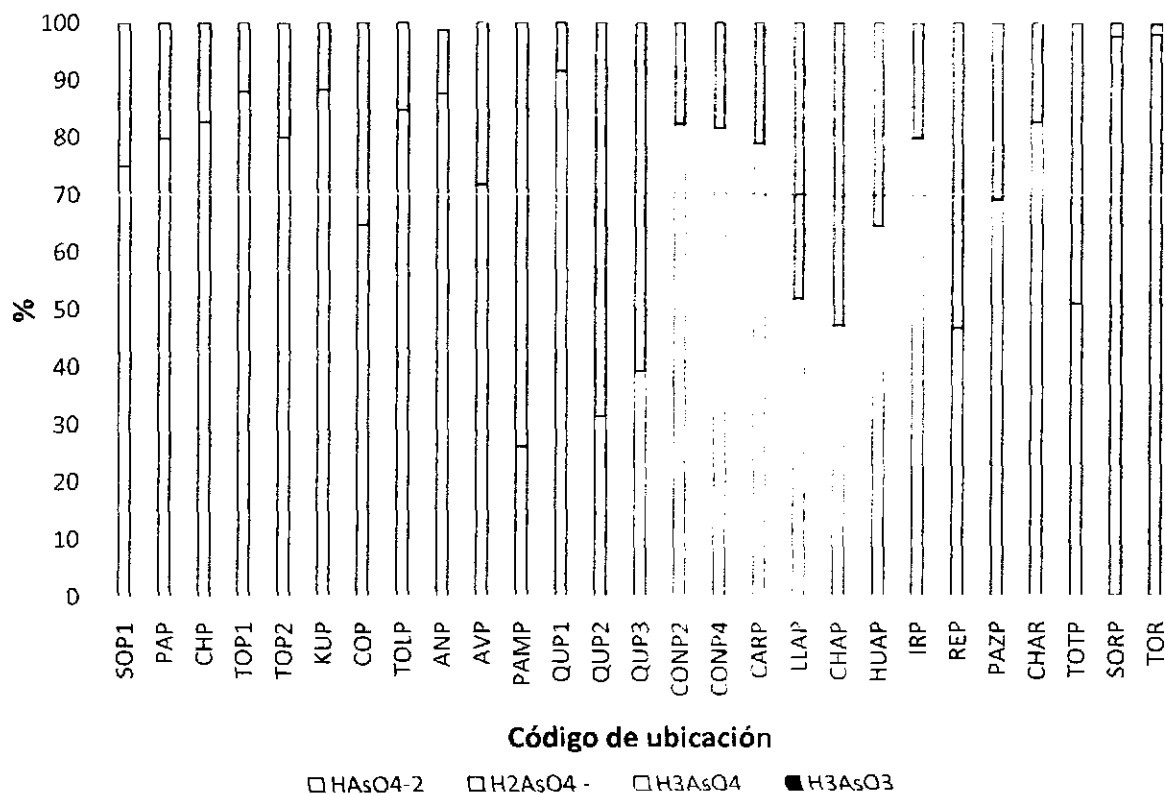


Figura 6.8 Especies químicas arsenicales presentes en las muestras colectadas

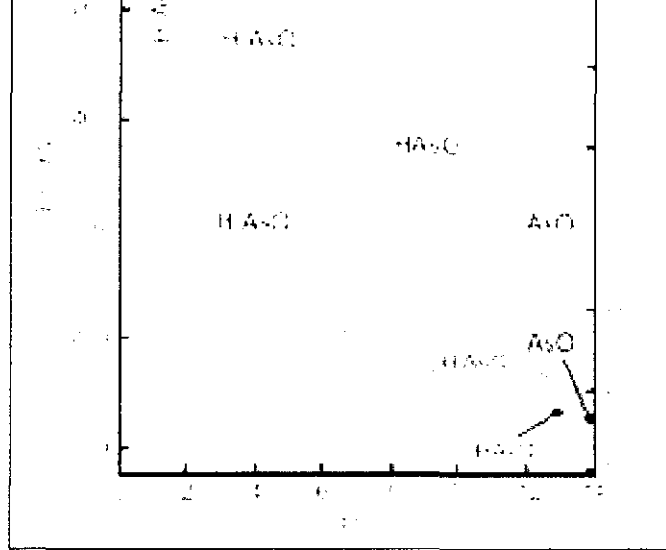


Figura 6.9 Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico, el círculo representa el área de las condiciones fisicoquímicas donde se encuentran la mayoría de las muestras colectadas

6.4.2 Fases Minerales

El programa de modelización geoquímica Visual MINTEQ ha calculado a partir de los datos de ingreso, los índices de saturación para diversas fases minerales de presencia común en agua subterránea. Estos índices de saturación se muestran en la figura 6.10 (a) y 6.10 (b).

Minerales importantes como, la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la magnesita (MgCO_3) son los principales minerales en equilibrio y las fuentes principales de carbonato, calcio y magnesio en las muestras de agua subterránea.

Un mineral que siempre está presente en las muestras colectadas es el cuarzo SiO_2 , aunque en el grafico se observa que no está saturado su presencia es muy importante lo que indica que es la fase mineral más importante fuente de silicio en las muestras. Los procesos de disolución de SiO_2 son muy lentos, sin embargo siempre se tiene presencia de este compuesto en aguas naturales por ser un componente geológico en abundancia.

Las fases minerales de arsénico presentan índices de saturación extremadamente bajos, la scorodita $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es una de las fases minerales sólidas más comunes de arsénico y que además presenta una solubilidad relativamente alta respecto a las otras fases minerales de arsénico. Según los cálculos del modelo Visual MINTEQ la scorodita y otras fases minerales de arsénico están subsaturadas en todas las muestras, lo que implica que las fuentes principales de

arsénico no son las fases minerales de arsénico sino más bien son aquellas que contienen arsénico como impureza o donde están fuertemente adsorbidas y que por procesos de desorción ingresan a los sistemas acuíferos. Los minerales donde se adsorbe el arsénico por lo general son los óxidos y hidroxidos de hierro, aluminio y silicio como por ejemplo, la ferrhidrita $Fe(OH)_3$, la gibsita $Al(OH)_3$, la goetita $FeOOH$ y la kaolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Podemos ver en el gráfico 6.10 (b) que estas fases minerales están sobre saturadas o en equilibrio con las muestras de agua colectadas y muy probablemente son las fuentes de arsénico en las muestras de agua subterránea.

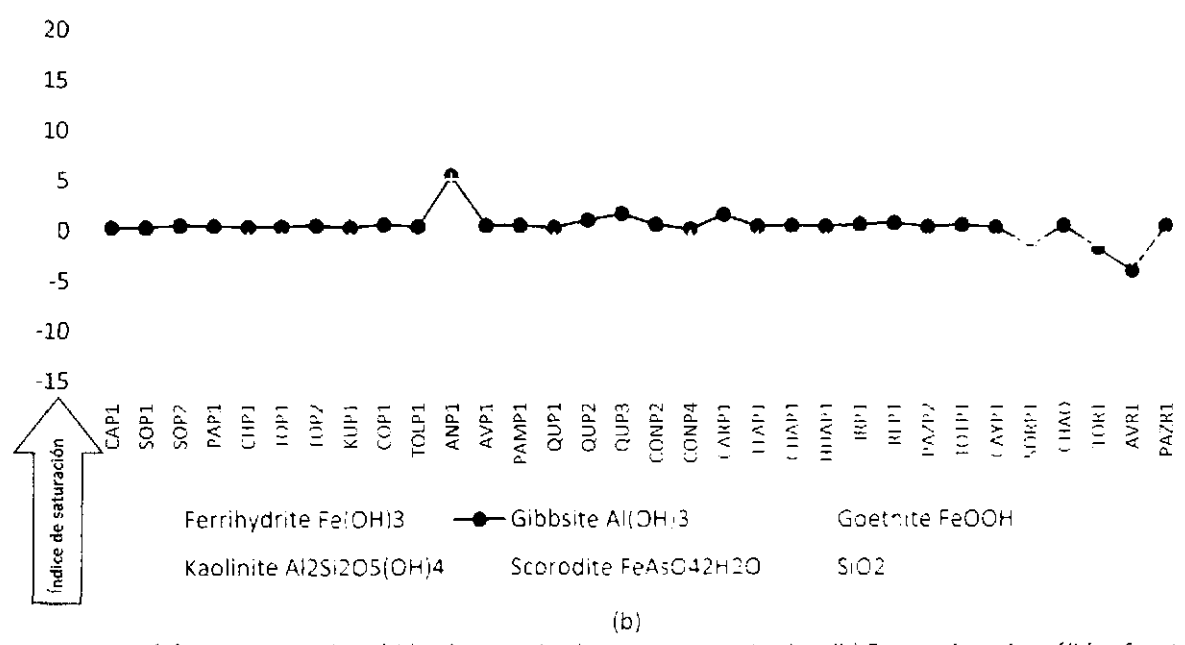
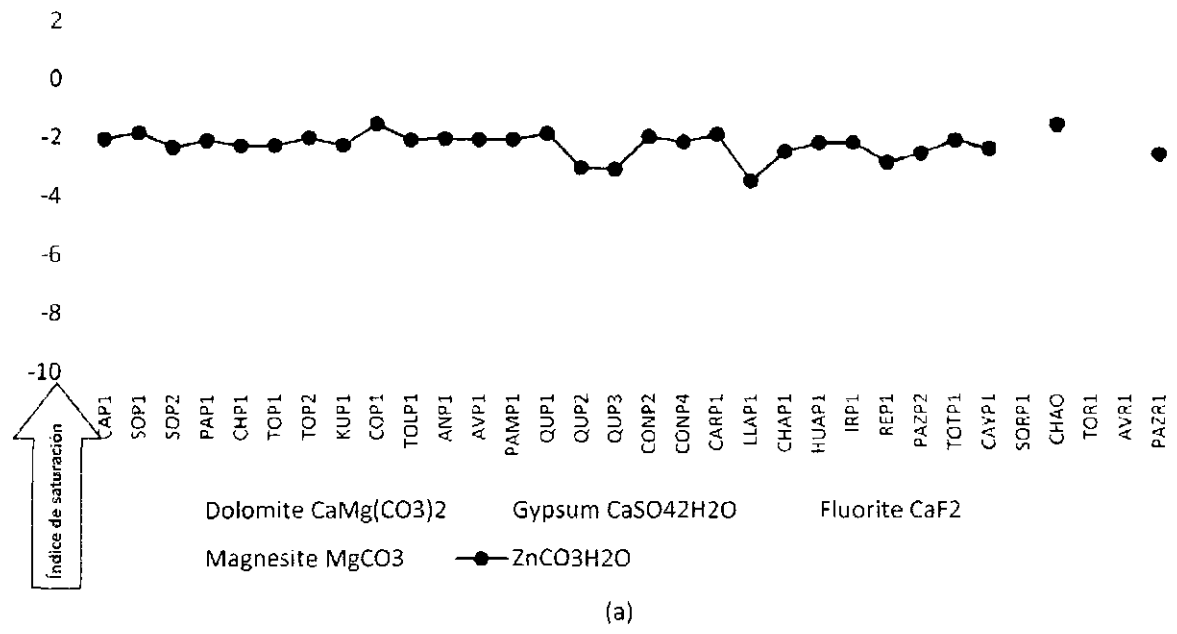


Figura 6.10 (a) Fases minerales sólidas fuentes de elementos mayoritarios, (b) Fases minerales sólidas fuentes de arsénico en agua subterránea

CAPITULO 7 CONCLUSIONES

1. Se ha realizado un inventario de pozos alrededor del lago Poopó en las localidades y poblaciones de importancia y donde se tenía un acceso libre con el vehículo. Se ha podido evidenciar que en ciertas localidades existen más de un pozo, se tomo una sola muestra como representativo del lugar. Se ha tratado de cubrir la mayor cantidad de localidades, sin embargo quedan aún muchas otras para investigar, siendo el número de muestras colectadas representativas de toda el área de la cuenca del lago Poopó.
2. De todas las muestras colectadas se ha podido clasificar que el 75% de las muestras colectadas son empleadas para consumo, esto implica que el agua es utilizada para beber, cocinar y para higiene personal. Un 12,5% de las muestras analizadas es empleada solo para riego y/o consumo animal y otro 12,5% de las muestras evidencian contaminación por actividad minera y no se emplean para ningún uso excepto una que se emplea para la construcción de viviendas y para hacer adobes.
3. La caracterización por tipo de aguas se la realizó con el diagrama de Piper. Si bien existe una tendencia o evolución a la salinización hacia el tipo carbonato sódico y cloruro sódico, se pudo encontrar una amplia diversidad de tipos de agua, a continuación se agrupan los tipos de agua con la tendencia a la salinización de arriba hacia abajo.

Mg – Na – Ca – HCO₃ – SO₄,

Na – Mg – HCO₃ – Cl – SO₄,

Na – Ca – Cl – HCO₃ – SO₄,

Ca – Na – Mg – HCO₃ – Cl,

Na – Ca – Cl – HCO₃,

Na – Ca – HCO₃ – B,

Na – HCO₃ – B – SO₄,

Na – B – Cl – HCO₃,

Na – Cl – B – SO₄,

Na – Ca – HCO₃ – SO₄,

Na – Ca – HCO₃ – Cl,

Ca – HCO₃ – SO₄,

Ca – Na – SO₄,

Ca – Na – HCO₃

Ca – Na – Cl,

Na – Cl.

4. Las muestras naturales no afectadas por actividades antropogénicas presentan valores de pH cercanos a la neutralidad, una conductividad relativamente alta y potencial de oxido-reducción elevado debido a que están expuestos abiertos a la atmósfera. Por otro lado las muestras afectadas por actividades mineras muestran valores de pH ácidos, elevada conductividad debido a la presencia de elevadas concentraciones de minerales

disueltos y un potencial de oxido-reducción elevado. Todas las muestras varían en un rango de temperatura de entre 5 a 15°C

5. Se determinó experimentalmente la presencia y la concentración total de arsénico disuelto en las muestras de agua. Las concentraciones totales de arsénico disuelto en las muestras colectadas varían desde valores menores al límite de detección $5 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta $242 \mu\text{g L}^{-1}$. La región sudoccidental de la cuenca del lago Poopó presenta los niveles más altos de concentración total de arsénico disuelto de origen geológico natural que va desde $116,8 \mu\text{g L}^{-1}$ en la localidad de Pampahullagas al sur de la cuenca hasta $242 \mu\text{g L}^{-1}$ en Toledo al oeste de la cuenca.

Tres pozos localizados al noreste de la cuenca mostraron la presencia de arsénico. El 75% de las muestras analizadas exceden los valores límites permisibles establecidos por la Organización Mundial de la Salud cuyo valor es de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. En comparación con la norma boliviana cuyo valor límite máximo permisible es de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, esto representa solo el 28% de las muestras. En veintisiete de las treinta y dos muestras de agua colectadas se comprobó la presencia de arsénico, veintitrés de estas son empleadas para consumo. El 91% de las muestras empleadas para consumo exceden el límite máximo permisible establecido por la Organización Mundial para la Salud cuyo valor es de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Comparando con la norma boliviana solo el 34,8% de las muestras empleadas para consumo exceden el límite establecido ($50 \mu\text{g L}^{-1}$; ley 1333).

6. Aplicando la modelización con Visual MINTEQ se determinó que la especie química predominante es HAsO_4^{2-} seguida por la especie H_2AsO_4^- . Ambas especies pertenecen al estado de oxidación As(V). Esto es posible pues los sistemas analizados están expuestos al ambiente ya que la gran mayoría de los pozos son abiertos lo que le da un carácter oxidado y además el pH es cercano a la neutralidad. Solo dos muestras presentan la especie H_3AsO_4 , estas muestras están afectadas por actividades mineras y su pH es ácido y coexiste con la especie H_2AsO_4^- que es la predominante. Por otro lado en una sola muestra se presenta, aunque en muy baja concentración la especie H_3AsO_3 , esta muestra está afectada por actividad minera y su potencial de oxido reducción es elevado y está en equilibrio químico con las especies de los estados de oxidación As(III) y As(V).
7. A través de la modelización con Visual MINTEQ se determinó que existe una amplia variedad de fases minerales sólidas que están en equilibrio con la solución pudiéndose determinarse los posibles orígenes de los elementos mayoritarios como la magnesita, el yeso y la dolomita. Respecto al arsénico, con el modelaje con Visual MINTEQ se logró determinar que las fases minerales más comunes de arsénico están insaturadas en la solución lo que indica que el origen del arsénico no es por disolución de minerales sino más bien de otro tipo, posiblemente de la desorción de óxidos y oxihidroxidos de aluminio, hierro y/o manganeso. Estos compuestos están en los sedimentos y rocas de origen volcánico muy ampliamente distribuidos por la intensa actividad volcánica ocurrida en la región.

8. El empleo del programa Visual MINTEQ ha permitido en base a los resultados de laboratorio, determinar las concentraciones de las especies arsenicales presentes en las muestras de agua colectadas de pozos de uso frecuente en las localidades de la cuenca del lago Poopó, pudiendo evidenciar que es una herramienta muy importante para evaluar la calidad del agua de consumo.

Bibliografía

1. **Garrels, R. M. & Thompson, M. E.** *A chemical model for sea water at 25 °C at one atmospheric pressure.* 1962. pp. 57-66. Vol. 260.
2. **Bethke, Craig M.** *Geochemical and biogeochemical reaction modelling.* 2000.
3. **Salmon, Ursula.** *Geochemical modelling of acid mine drainage in mill tailings.* Stockholm : s.n., 2003.
4. **Appelo, C., et al.** *Surface complexation of ferrus iron and carbonate on ferrhydrite and the mobilization of arsenic.* *Environmental Science & Technology*: 2002. pp. 3096 - 3103. Vol. 36.
5. **Langmuir, Donald, Mahoney, John and Rowson, Jonh.** *Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite and their application to arsenic behavior in buried mine tailings.* *Geochimica*. 2006. pp. 2942 - 2956. Vol. 70.
6. **Halim, N. S.** *Arsenic mitigation in Bangladesh.* *The Scientist*. 2000. págs. 14 - 15.
7. **Centeno, José.** *Arsenic - Induced Lesions.* Washintong : Armed Forces Institue of Pathology, 2000.
8. **Karim, M. M.** *Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh.* *Water Research*. 2000. pp. 304 - 310. Vol. 34.
9. *Ley y Reglamento del Medio Ambiente.* La Paz : UPS. 1995.
10. OMS, Agua saneamiento y salud. [Online] [Cited: diciembre 09, 2009.] http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/es/
11. **García Moreno, María Eugenia.** *Transport of arsenic and heavy metals to lake Poopó Bolivia.* PhD thesis. Lund : s.n., 2006.
12. **Quino Lima, Israel.** *Determinación de la calidad físicoquímica de las aguas subterráneas en la región norte y este del lago Poopó.* Tesis de Licenciatura. 2006.
13. **Lewis, R. J. and Taken, R. L.** *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances.* Cincinnati : Department of Health Education and Welfare, 1978.
14. **Harrison, R. M. and Rapsomanikis, R.** *Environmental Analysis Using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy.* New York : Wiley, 1989.
15. **Bethke, Craig M.** *Geochemical and biogeochemical reaction modelling.*
16. **Zhu, Chen and Anderson, Greg.** *Environmental applications of geochemical modeling.* Cambridge : Cambridge, 2002.
17. **Lilja, Anders and Linde, Greger.** *Occurrence and distribution of heavy metals in three rivers on the Bolivian high plateau.* M.Sc. Thesis. Lund : s.n., 2006.
18. **Gustafsson, Jon Petter.** *Binding of iron(III) to organic soils: EXAFS spectroscopy and chemical equilibrium modeling.* *Environmental Science & Technology*. 2007. pp. 1232 - 1237. Vol. 41.
19. —. *Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small scale wastewater treatment.* *Water Research*. 2008. pp. 189 - 197. Vol. 42.
20. **Marshak, Stephen.** *Earth, Portrait of a planet.* New York : Norton, 2008.
21. **Gleick, P. H.** *Encyclopedia of climate and weather.* New York : Oxford, 1996.
22. **News, BBC.** BBC News, 2004. *Water scarcity: A looming crisis?* [En línea] [Citado el: 31 de Julio de 2008.] <http://news.bbc.co.uk/1/hi/sci/tech/3747724.stm>.
23. **ANESAPA.** *Información necesaria para la evaluación de recursos da agua.* La Paz : s.n., 2002.
24. **Domenico, Patrick A. and Schuwartz, Franklin W.** *Physical and chemical Hidrogeology.* New York : John Wiley & Sons, 1990.

25. Departamento de Salud y Servicios Humanos de Estados Unidos. [En línea] [Citado el: 31 de julio de 2008.] http://www.atsdr.cdc.gov/es/general/es_groundwater_fs.html.
26. **USGS**. USGS, watercycle. [En línea] [Citado el: 31 de julio de 2008.] <http://ga.water.usgs.gov/edu/watercycle.html>.
27. **UNESCO**. UNESCO ORG. [En línea] [Citado el: 31 de julio de 2008.] <http://www.unesco.org>.
28. **Appelo, C. A. and Postma, D.** *Geochemistry, groundwater and pollution*. Amsterdam : Balkema, 2007.
29. **Guler, C., Thyne, G., McCray, J. & Turne, A.** *Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data*. *Hydrogeology Journal*. 2002, pp. 455-474. Vol. 10.
30. **Welch, A. H., et al.** *Arsenic in groundwater of the United States: Occurrence and geochemistry*. *Ground Water*. 2000. pp. 589 - 604. Vol. 38.
31. **Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G.** *A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters*. *Applied Geochemistry*. 2002. pp. 517 - 568. Vol. 17.
32. **Centeno, José and Finkelman, Robert.** *Global impacts of geogenic arsenic*. *L'eau souterraine*. 2007.
33. **Bundschuh, Jochen.** *IBEROARSEN. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana*. 2008.
34. **Gulens, J., Champ, D.R., Jackson, R.E.** *Influence of redox environments on the mobility of arsenic in groundwater*. *Chemical Modeling in aqueous systems*. Washington : E.A. Jenne. 1979. pp. 81 - 95. Vol. 93.
35. **Levine, Ira N.** *Fisicoquímica*. Madrid : Mc Graw Hill. 1996.
36. **Wagman, D.D, Evans, W.H.** *The NBS tables of chemical thermodynamic properties*. Washington D.C. : J. Phys. Chem. Ref. Data, 1982.
37. **Plumer, L.N., Busenberg, E.** *The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C* *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1982. pp. 1011 - 1040. Vol. 46.
38. **Oca, Ismael Montes de.** *Geografía y recursos naturales de Bolivia*. La Paz : EDOBOL. 1997.
39. **Chandrasekharam, D. and Bundschuh, J.** *Geochemistry of thermal waters and thermal gases*. In *Geothermal Energy Resources for Developing Countries*. s.l. : Swets & Zeitlinger, 2002. pp. p. 253 - 267.
40. **Johnstony, Sabine Goldberg & Cliff T.** *Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001. pp. 204-216.

ANEXOS

ANEXO I: TABLA GENERAL DE DE RESULTADOS

Nº	LUGAR	CODIGO	TDS (g/L)	C (uS/cm)	T (°C)	pH	E (mV)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	F (mg/l)	Cl (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ⁻³ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	As (µg/L)	Fe (µg/L)	Zn (µg/L)	Mn (µg/L)	Al (µg/L)	Si (µg/L)	B (µg/L)	Cu (µg/L)
1	Cayhuasi	CAP1	0.58	1120	14.7	7.45	167	561.4	0.01	13.5	6.6	0.3	170.8	69.8	85.5	80.5	14.3	<ldd	12.8	18.0	0.7	13.9	9479	781	1.9
2	Soracachi 1	SOP1	0.45	912	14.6	7.33	165	427.1	0.24	19.7	7.1	0.3	145.4	55.1	62.3	56.8	6.1	6.7	8.8	35.8	0.6	14.6	8732	577	1.0
3	Soracachi 2	SOP2	0.47	936	17.4	7.15	184	417.4	0.01	21.0	8.8	0.2	158.8	56.3	64.8	67.6	5.0	<ldd	14.6	14.7	0.7	16.5	7764	530	0.7
4	Paria	PAP1	1.07	2120	11.7	7.41	173	717.6	1.04	198.2	1.8	0.8	242.8	72.5	58.6	291.5	42.1	24.3	22.5	16.6	73.5	25.9	14633	1970	2.0
5	Chusaqueri	CHP1	0.75	1480	14.1	7.52	160	153.8	0.03	294.9	24.7	0.3	85.6	156.3	20.4	88.3	8.2	15.9	29.3	17.3	1.6	27.4	19231	766	2.2
6	Toledo 1	TOP1	0.69	1400	10.2	7.72	154	270.9	0.01	233.0	24.7	1.2	90.4	68.8	15.4	183.5	30.4	234.3	25.2	19.1	6.7	32.7	12582	747	2.3
7	Toledo 2	TOP2	1.93	3860	13.5	7.38	170	263.6	0.01	926.7	14.6	1.8	183.3	206.9	55.4	421.0	28.0	242.4	25.9	34.3	11.6	24.3	15385	1382	2.1
8	Kulliri	KUP1	0.41	850	15.6	7.75	160	297.8	0.11	61.9	3.5	0.3	97.0	27.2	3.4	135.0	19.1	44.7	13.0	10.8	7.6	14.8	14412	3138	0.8
9	Capacabanita	COP1	0.70	1390	16.5	7.08	190	190.4	0.47	25.5	8.8	0.2	562.5	234.5	16.4	125.5	6.9	8.2	22.9	213.9	24.2	20.5	7245	1734	1.1
10	Talaloma	TOLP1	0.33	660	17.4	7.61	158	266.0	0.01	26.8	1.8	0.2	105.6	98.7	11.1	33.0	6.9	46.6	11.1	15.1	46.9	14.6	10460	721	2.1
11	Andamarca	ANP1	0.61	1190	15.6	7.69	169	483.3	0.01	74.1	1.3	1.1	142.8	114.7	13.1	179.0	18.5	41.6	44.9	15.2	289.4	21.1	11815	1313	0.0
12	Avaroa	AVP1	0.30	590	14.6	7.29	169	290.4	0.19	14.1	1.3	0.5	48.0	72.3	7.4	49.2	5.2	38.8	17.5	23.7	3.7	18.7	8187	676	1.1
13	Pampahullagos	PAMP1	0.69	1360	9.2	6.41	218	219.7	0.35	164.5	27.4	1.7	144.2	69.9	22.4	137.0	26.7	116.8	10.8	22.4	12.7	50.5	21098	2097	4.3
14	Quillacas 1	QUP1	0.61	1200	11.6	7.90	141	234.3	0.26	189.7	1.3	0.9	79.1	36.2	6.7	175.0	16.6	233.3	16.1	21.5	1.3	17.4	17011	5408	9.6
15	Quillacas 2	QUP2	0.42	810	13.8	6.55	210	61.0	0.20	93.7	114.7	10.0	66.8	11.5	4.9	123.8	21.4	37.7	77.9	45.1	8.7	87.2	21717	1303	6.2
16	Quillacas 3	QUP3	0.21	410	12.3	6.74	205	36.6	0.13	35.9	<ldd	13.8	36.8	10.0	3.6	44.6	17.5	54.6	270.1	42.6	12.1	403.9	20302	826	6.1
17	Condo K 2	(ONP)2	0.44	660	13.5	7.55	162	234.3	0.32	42.0	10.6	0.5	55.6	52.0	8.2	109.4	9.9	219.6	29.6	22.7	12.1	28.2	20029	1540	2.1
18	Condo K 4	(ONP)4	0.29	570	9.5	7.55	165	227.0	0.29	30.4	1.3	0.7	48.7	43.1	7.4	51.0	8.9	229.4	11.6	15.2	1.3	16.5	19241	1481	3.4
19	Caraynacha	(AKP)1	0.20	400	12.8	7.48	168	172.1	0.13	20.9	2.2	1.4	30.5	42.9	6.2	44.4	13.9	54.8	278.0	35.4	288.0	294.5	17966	949	1.8
20	Ulapallapani	(UAP)1	0.11	210	13.9	6.97	195	43.9	0.05	7.1	3.5	0.3	40.1	11.5	4.3	14.6	6.2	41.1	17.2	6.9	2.8	16.3	20187	307	1.9
21	Challapata	(UAP)1	0.33	650	16.0	6.84	197	135.5	0.15	47.0	41.9	0.8	35.7	55.3	15.3	44.3	6.5	17.3	9.8	37.2	1.2	14.5	15403	573	1.8
22	Huanconr	(HUAP)1	0.44	870	13.6	7.13	185	292.9	0.14	78.8	2.6	1.0	46.7	70.1	13.8	130.5	7.2	19.6	16.2	25.6	7.3	16.9	15975	1003	3.2
23	Irukasa	(IRP)1	2.34	4630	14.4	7.35	173	593.1	0.01	1219.7	<ldd	1.3	9.1	39.6	7.2	133.3	26.9	37.1	1892	16.0	1089	28.5	9439	6071	2.5
24	Realenqu	(REP)1	0.39	770	14.9	6.81	206	178.2	0.30	37.1	3.5	0.7	176.6	56.0	23.1	101.0	5.8	10.5	58.1	16.5	3.0	37.8	13036	944	0.9
25	Pazña	(PAZP)2	0.64	1270	12.7	7.19	180	300.2	0.67	72.1	1.3	0.6	282.6	114.3	20.5	211.5	23.6	185.7	32.1	11.8	85.6	19.2	11676	1511	1.4
26	Chapanu	(CHAU)1	0.15	280	13.5	7.60	157	109.8	0.01	9.5	1.3	0.3	44.2	20.8	8.8	15.4	3.9	32.4	20.6	83.8	5.4	22.6	8331	419	2.3
27	Totoral	(TOTP)1	0.73	1450	13.3	6.87	198	98.8	0.55	168.8	234.7	0.4	131.1	51.3	10.4	208.0	22.8	20.5	29.2	136.6	4.6	27.9	11002	1232	4.9
28	Cayumalliri	(CAMP)1	0.33	640	12.9	6.70	212	205.0	0.07	33.9	22.9	0.4	72.1	64.5	15.1	35.0	3.0	<ldd	15.8	53.1	1.8	16.3	13097	754	1.1
29	Sora Sora	(SORP)1	2.25	4500	14.6	3.79	378	-	4.06	28.1	3.5	0.6	1020.2	130.7	63.6	45.5	6.7	5.9	123.7	25090	19508	62231	76093	568	1002
30	Totoral	(TOTR)1	1.29	2580	12.4	3.9	369	-	0.51	104.0	3.5	0.1	1546.9	333.5	40.4	28.2	9.2	13.1	352.29	205290	11254	30427	13319	298	183
31	Avicaya	(AVR)1	1.27	2530	13.1	3.10	417	-	1.09	106.9	3.1	0.1	1261.1	255.3	36.8	56.7	6.6	<ldd	281.7	138833	18786	35736	23782	552	591.9
32	Pazña	(PAZR)1	0.90	1960	11.2	4.71	221	14.6	0.06	151.7	2.2	0.1	874.9	191.3	36.2	128.5	12.0	<ldd	546.5	94333	12351	18457	20467	386	397.6

NO₃: ldd=0,05mg L⁻¹; As: ldd=5,2 µg L⁻¹

ANEXO II: RESULTADOS DE LA MODELIZACIÓN CON VISUAL MINTEQ

CAYHUASI CAP1			SORACACHI SOP1			SORACACHI SOP2			PARIA PAP1		
Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula
Calcite	0.283	CaCO3	Calcite	-3.783		Calcite	-0.168		Calcite	0.265	
Dolomite (or	0.866	CaMg(CO3)2	Dolomite	-8.128	CaMg(CO3)2	Dolomite	-0.02	CaMg(CO3)2	Dolomite	0.596	CaMg(CO3)2
FCO3-Apatite	10.4788	(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	-23.958	(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	6.6938	(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	17.5118	(CO3)1.2F2.48
Ferrihydrite (1.711	Fe(OH)3	Ferrihydrite	-4.317	Fe(OH)3	Ferrihydrite	1.4	Fe(OH)3	Ferrihydrite	1.656	Fe(OH)3
Fluorite	-5.26	CaF2	Fluorite	-8.363	CaF2	Fluorite	-5.327	CaF2	Fluorite	-1.217	CaF2
Gibbsite (C)	1.917	Al(OH)3	Gibbsite(C)	0.859	Al(OH)3	Gibbsite(C)	2.124	Al(OH)3	Gibbsite(C)	2.328	Al(OH)3
Goethite	4.16	FeOOH	Goethite	-1.78	FeOOH	Goethite	3.782	FeOOH	Goethite	4.18	FeOOH
Gypsum	-1.532	CaSO4:2H2O	Gypsum	-0.588	CaSO4:2H2O	Gypsum	-1.606	CaSO4:2H2O	Gypsum	-1.418	CaSO4:2H2O
Hydroxyapati	3.235	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	-15.56	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	1.1	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	4.156	Ca5(PO4)3OH
Kaolinite	5.326	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	4.018	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	5.462	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	6.645	Al2Si2O5(OH)4
Magnesite	-0.245	MgCO3	Magnesite	-5.054	MgCO3	Magnesite	-0.769	MgCO3	Magnesite	13.302	MgCO3
Scorodite		FeAsO4:2H2O	Scorodite	-20.41	FeAsO4:2H2O	Scorodite		FeAsO4:2H2O	Scorodite	-8.255	FeAsO4:2H2O
Quartz	0.669	SiO2	Quartz	1.054	SiO2	Quartz	0.545	SiO2	Quartz	0.901	SiO2
ZnCO3:H2O	-1.803	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-2.462	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-2.208	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-1.857	ZnCO3:H2O
Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales		
No existe presencia de arsenico			Especies mol/L %			No existe presencia de arsenico			Especies mol/L %		
			As(3) 3.0E-14						As(3) 3.6E-14		
			H3AsO3 2.9E-14 98.92						H3AsO3 3.6E-14 98.80		
			H2AsO3- 3.2E-16 1.08						H2AsO3- 4.4E-16 1.20		
			HAsO3-2 1.0E-30 0.00						HAsO3-2 7.7E-23 0.00		
			As(5) 8.9E-08						As(5) 3.2E-07		
			HAsO4-2 6.7E-08 74.97						HAsO4-2 2.6E-07 79.70		
			H2AsO4- 2.2E-08 25.03						H2AsO4- 6.6E-08 20.29		
			AsO4 3- 3.2E-12 0.00						AsO4 3- 1.6E-11 0.00		
			H3AsO4 1.6E-13 0.00						H3AsO4 3.8E-13 0.00		

Phase: Fase mineral; SI: Índice de saturación

CHUSAQUENI CHP1			TOLEDO TOP1			TOLEDO TOP2			KULLINI KUP1		
Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula
Calcite	0.168		Calcite	0.206		Calcite	0.244		Calcite	-0.001	
Dolomite	-0.355	CaMg(CO3)2	Dolomite	-0.112	CaMg(CO3)2	Dolomite	0.096	CaMg(CO3)2	Dolomite	-0.68	CaMg(CO3)2
FCO3Apatite	15.222	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	15.997	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	17.002	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	12.553	8(CO3)1.2F2.48
Ferrihydrite	2.148	Fe(OH)3	Ferrihydrite	2.254	Fe(OH)3	Ferrihydrite	1.705	Fe(OH)3	Ferrihydrite	2.099	Fe(OH)3
Fluorite	-3.852	CaF2	Fluorite	-5.107	CaF2	Fluorite	-4.861	CaF2	Fluorite	-3.405	CaF2
Gibbsite(C)	2.179	Al(OH)3	Gibbsite(C)	2.264	Al(OH)3	Gibbsite(C)	2.261	Al(OH)3	Gibbsite(C)	1.633	Al(OH)3
Goethite	4.612	FeOOH	Goethite	4.817	FeOOH	Goethite	4.184	FeOOH	Goethite	5.035	FeOOH
Gypsum	-1.447	CaSO4:2H2O	Gypsum	-1.713	CaSO4:2H2O	Gypsum	-1.194	CaSO4:2H2O	Gypsum	-1.99	CaSO4:2H2O
Hydroxyapati	5.543	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	6.616	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	7.04	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	3.488	Ca5(PO4)3OH
Kaolinite	6.486	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	6.442	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	6.485	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	5.083	Al2Si2O5(OH)4
Magnesite	-1.331	MgCO3	Magnesite	-0.992	MgCO3	Magnesite	-0.936	MgCO3	Magnesite	-1.537	MgCO3
Scorodite	-8.235	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-7.119	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-7.287	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-7.786	FeAsO4:2H2O
Quartz	0.985	SiO2	Quartz	0.856	SiO2	Quartz	0.899	SiO2	Quartz	0.836	SiO2
ZnCO3:H2O	-2.215	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-1.817	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-1.958	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-1.93	ZnCO3:H2O
Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales		
Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%
As(3)	2.1E-14		As(3)	1.5E-13		As(3)	4.4E-13		As(3)	7.0E-15	
H3AsO3	2.1E-14	98.35	H3AsO3	1.4E-13	97.79	H3AsO3	4.3E-13	98.76	H3AsO3	6.8E-15	97.15
H2AsO3-	3.4E-16	1.65	H2AsO3-	3.2E-15	2.20	H2AsO3-	5.4E-15	1.24	H2AsO3-	2.0E-16	2.85
HAsO3-2	8.2E-23	0.00	HAsO3-2	1.0E-21	0.00	HAsO3-2	1.1E-21	0.00	HAsO3-2	8.0E-23	0.00
As(5)	2.1E-07		As(5)	3.1E-06		As(5)	3.2E-06		As(5)	6.0E-07	
HAsO4-2	1.8E-07	82.68	HAsO4-2	2.7E-06	87.9	HAsO4-2	2.6E-06	80.0	HAsO4-2	5.3E-07	88.21
H2AsO4-	3.7E-08	17.31	H2AsO4-	3.8E-07	12.1	H2AsO4-	6.5E-07	20.0	H2AsO4-	7.0E-08	11.78
AsO4 3-	1.3E-11	0.01	AsO4 3-	2.9E-10	0.0	AsO4 3-	1.8E-10	0.0	AsO4 3-	6.1E-11	0.01
H3AsO4	1.7E-13	0.00	H3AsO4	1.1E-12	0.0	H3AsO4	3.9E-12	0.0	H3AsO4	2.0E-13	0.00

Phase: Fase mineral; SI: Índice de saturación

COPACABAN CORA

COLALOMA DELA

ANDAMARIANI

AVARCA ANIL

Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula
Calcite	-0.084	CaCO3	Calcite	0.391	CaCO3	Calcite	0.678	CaCO3	Calcite	0.078	CaCO3
Dolomite	-1.073	CaMg(CO3)2	Dolomite	0.085	CaMg(CO3)2	Dolomite	0.68	CaMg(CO3)2	Dolomite	0.841	CaMg(CO3)2
FCO3Apatite	14.652	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	12.6	Ca9.316Na0.36	FCO3Apatite	17.201	Ca9.316Na0.36	FCO3Apatite	14.897	Ca9.316Na0.36
Ferrihydrite	1.322	Fe(OH)3	Ferrihydrite	2.242	Fe(OH)3	Ferrihydrite	3.069	Fe(OH)3	Ferrihydrite	0.984	Fe(OH)3
Fluorite	-1.43	CaF2	Fluorite	-4.963	CaF2	Fluorite	-4.966	CaF2	Fluorite	-2.471	CaF2
Gibbsite(C)	2.272	Al(OH)3	Gibbsite(C)	1.673	Al(OH)3	Gibbsite(C)	1.833	Al(OH)3	Gibbsite(C)	2.204	Al(OH)3
Goethite	3.725	FeOOH	Goethite	4.623	FeOOH	Goethite	5.495	FeOOH	Goethite	3.945	FeOOH
Gypsum	-0.6	CaSO4:2H2O	Gypsum	-1.456	CaSO4:2H2O	Gypsum	-1.359	CaSO4:2H2O	Gypsum	-1.867	CaSO4:2H2O
Hydroxyapat	3.239	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	4.887	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	7.345	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	4.113	Ca5(PO4)3OH
Kaolinite	5.733	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	4.815	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	5.312	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	5.775	Al2Si2O5(OH)4
Magnesite	-1.877	MgCO3	Magnesite	-1.222	MgCO3	Magnesite	-0.876	MgCO3	Magnesite	-1.638	MgCO3
Scorodite	-8.729	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-7.971	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-7.289	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-8.07	FeAsO4:2H2O
Quartz	0.528	SiO2	Quartz	0.673	SiO2	Quartz	0.751	SiO2	Quartz	0.606	SiO2
ZnCO3:H2O	-1.535	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-1.921	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-1.727	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-1.958	ZnCO3:H2O

Distribución de especies arsenicales

Distribución de especies arsenicales

Distribución de especies arsenicales

Distribución de especies arsenicales

Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%
As(3)	3.0E-14		As(3)	2.3E-14		As(3)	4.9E-15		As(3)	1.9E-13	
H3AsO3	2.9E-14	99.32	H3AsO3	2.3E-14	97.76	H3AsO3	4.7E-15	97.44	H3AsO3	1.9E-13	99.04
H2AsO3-	2.0E-16	0.68	H2AsO3-	5.2E-16	2.24	H2AsO3-	1.2E-16	2.56	H2AsO3-	1.8E-15	0.96
HAsO3-2	2.0E-23	0.00	HAsO3-2	1.6E-22	0.00	HAsO3-2	4.7E-23	0.00	HAsO3-2	2.4E-22	0.00
As(5)	1.1E-07		As(5)	6.2E-07		As(5)	5.6E-07		As(5)	5.2E-07	
HAsO4-2	7.1E-08	64.80	HAsO4-2	5.3E-07	84.64	HAsO4-2	4.9E-07	87.64	HAsO4-2	3.7E-07	71.72
H2AsO4-	3.9E-08	35.20	H2AsO4-	9.5E-08	15.35	H2AsO4-	6.9E-08	11.03	H2AsO4-	1.5E-07	28.28
AsO4 3-	2.3E-12	0.00	AsO4 3-	4.7E-11	0.01	AsO4 3-	5.7E-11	0.01	AsO4 3-	1.4E-11	0.00
H3AsO4	5.0E-13	0.00	H3AsO4	3.9E-13	0.00	H3AsO4	2.2E-13	0.00	H3AsO4	1.2E-12	0.00

Phase: Fase mineral; SI: Índice de saturación

CONDO			CONP2			CONDO			CONP4			CARAYNACH. CARP1			LLAPALLAPAI LLAP1		
Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula
Calcite	-0.029	CaCO3	Calcite	-0.16	CaCO3	Calcite	-0.282	CaCO3	Calcite	-1.878	CaCO3	Calcite	-1.878	CaCO3	Calcite	-1.878	CaCO3
Dolomite	-0.675	CaMg(CO3)2	Dolomite	-0.971	CaMg(CO3)2	Dolomite	-1.232	CaMg(CO3)2	Dolomite	-3.991	CaMg(CO3)2	Dolomite	-3.991	CaMg(CO3)2	Dolomite	-3.991	CaMg(CO3)2
FCO3Apatite	16.078	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	16.337	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	16.247	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	2.481	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	2.481	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	2.481	8(CO3)1.2F2.48
Ferrihydrite	2.279	Fe(OH)3	Ferrihydrite	1.62	Fe(OH)3	Ferrihydrite	2.617	Fe(OH)3	Ferrihydrite	1.005	Fe(OH)3	Ferrihydrite	1.005	Fe(OH)3	Ferrihydrite	1.005	Fe(OH)3
Fluorite	-2.16	CaF2	Fluorite	-2.26	CaF2	Fluorite	-2.963	CaF2	Fluorite	-4.301	CaF2	Fluorite	-4.301	CaF2	Fluorite	-4.301	CaF2
Gibbsite(C)	2.205	Al(OH)3	Gibbsite(C)	2.174	Al(OH)3	Gibbsite(C)	3.326	Al(OH)3	Gibbsite(C)	2.419	Al(OH)3	Gibbsite(C)	2.419	Al(OH)3	Gibbsite(C)	2.419	Al(OH)3
Goethite	4.757	FeOOH	Goethite	4.202	FeOOH	Goethite	5.623	FeOOH	Goethite	3.473	FeOOH	Goethite	3.473	FeOOH	Goethite	3.473	FeOOH
Gypsum	-1.942	CaSO4:2H2O	Gypsum	-2.028	CaSO4:2H2O	Gypsum	-2.211	CaSO4:2H2O	Gypsum	-2.544	CaSO4:2H2O	Gypsum	-2.544	CaSO4:2H2O	Gypsum	-2.544	CaSO4:2H2O
Hydroxyapati	4.617	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	4.734	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	5.483	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	-1.582	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	-1.582	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	-1.582	Ca5(PO4)3OH
Kaolinite	5.597	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	6.659	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	8.771	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	7.016	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	7.016	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	7.016	Al2Si2O5(OH)4
Magnesite	-1.433	MgCO3	Magnesite	-1.461	MgCO3	Magnesite	-1.714	MgCO3	Magnesite	-2.914	MgCO3	Magnesite	-2.914	MgCO3	Magnesite	-2.914	MgCO3
Scorodite	-6.941	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-7.353	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-6.508	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-7.93	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-7.93	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-7.93	FeAsO4:2H2O
Quartz	1.01	SiO2	Quartz	1.05	SiO2	Quartz	0.973	SiO2	Quartz	1.008	SiO2	Quartz	1.008	SiO2	Quartz	1.008	SiO2
ZnCO3:H2O	-1.847	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-2.049	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-1.8	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-3.487	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-3.487	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-3.487	ZnCO3:H2O
Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales					
Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%			
As(3)	2.3E-13		As(3)	3.3E-13		As(3)	7.5E-14		As(3)	4.3E-13		As(3)	4.3E-13				
H3AsO3	2.2E-13	98.33	H3AsO3	3.2E-13	98.60	H3AsO3	7.4E-14	98.64	H3AsO3	4.3E-13	99.57	H3AsO3	4.3E-13	99.57			
H2AsO3-	3.8E-15	1.67	H2AsO3-	4.6E-15	1.40	H2AsO3-	1.0E-15	1.36	H2AsO3-	1.9E-15	0.43	H2AsO3-	1.9E-15	0.43			
HAsO3-2	8.6E-22	0.00	HAsO3-2	8.3E-22	0.00	HAsO3-2	1.8E-22	0.00	HAsO3-2	9.9E-23	0.00	HAsO3-2	9.9E-23	0.00			
As(5)	2.9E-06		As(5)	3.1E-06		As(5)	7.3E-07		As(5)	5.5E-07		As(5)	5.5E-07				
HAsO4-2	2.4E-06	82.25	HAsO4-2	2.5E-06	81.47	HAsO4-2	5.8E-07	78.89	HAsO4-2	2.8E-07	51.77	HAsO4-2	2.8E-07	51.77			
H2AsO4-	5.2E-07	17.75	H2AsO4-	5.7E-07	18.52	H2AsO4-	1.5E-07	21.11	H2AsO4-	2.6E-07	48.22	H2AsO4-	2.6E-07	48.22			
AsO4 3-	1.6E-10	0.01	AsO4 3-	1.4E-10	0.00	AsO4 3-	3.0E-11	0.00	AsO4 3-	4.2E-12	0.00	AsO4 3-	4.2E-12	0.00			
H3AsO4	2.3E-12	0.00	H3AsO4	2.4E-12	0.00	H3AsO4	8.2E-13	0.00	H3AsO4	4.7E-12	0.00	H3AsO4	4.7E-12	0.00			

Phase: Fase mineral; SI: Índice de saturación

CHALLAPATA CHAP1			HUANCANE HUAP1			IRUNASA REP1			REALBNOA REP1		
Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula
Calcite	-0.883	CaCO ₃	Calcite	-0.241	CaCO ₃	Calcite	0.158	CaCO ₃	Calcite	0.885	CaCO ₃
Dolomite	-2.099	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomite	-1.001	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomite	-0.865	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomite	-1.941	CaMg(CO ₃) ₂
FCO3Apatite	10.622	8(CO ₃) _{1.2} F _{2.48}	FCO3Apatite	14.554	8(CO ₃) _{1.2} F _{2.48}	FCO3Apatite	9.975	8(CO ₃) _{1.2} F _{2.48}	FCO3Apatite	10.382	8(CO ₃) _{1.2} F _{2.48}
Ferrihydrite	0.002	Fe(OH) ₃	Ferrihydrite	1.161	Fe(OH) ₃	Ferrihydrite	3.589	Fe(OH) ₃	Ferrihydrite	1.193	Fe(OH) ₃
Fluorite	-2.8	CaF ₂	Fluorite	-2.785	CaF ₂	Fluorite	-5.578	CaF ₂	Fluorite	-2.308	CaF ₂
Gibbsite(C)	2.289	Al(OH) ₃	Gibbsite(C)	2.316	Al(OH) ₃	Gibbsite(C)	2.304	Al(OH) ₃	Gibbsite(C)	2.588	Al(OH) ₃
Goethite	2.929	FeOOH	Goethite	3.638	FeOOH	Goethite	6.046	FeOOH	Goethite	3.637	FeOOH
Gypsum	-2.087	CaSO ₄ :2H ₂ O	Gypsum	-1.938	CaSO ₄ :2H ₂ O	Gypsum	-3.213	CaSO ₄ :2H ₂ O	Gypsum	-1.485	CaSO ₄ :2H ₂ O
Hydroxyapati	1.885	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Hydroxyapati	3.939	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Hydroxyapati	2.985	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Hydroxyapati	1.122	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
Kaolinite	6.44	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinite	6.62	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinite	6.115	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinite	6.937	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Magnesite	-2.086	MgCO ₃	Magnesite	-1.552	MgCO ₃	Magnesite	-1.526	MgCO ₃	Magnesite	-1.89	MgCO ₃
Scorodite	-8.749	FeAsO ₄ :2H ₂ O	Scorodite	-8.397	FeAsO ₄ :2H ₂ O	Scorodite	-6.237	FeAsO ₄ :2H ₂ O	Scorodite	-8.223	FeAsO ₄ :2H ₂ O
Quartz	0.861	SiO ₂	Quartz	0.911	SiO ₂	Quartz	0.675	SiO ₂	Quartz	0.805	SiO ₂
ZnCO ₃ :H ₂ O	-2.461	ZnCO ₃ :H ₂ O	ZnCO ₃ :H ₂ O	-2.103	ZnCO ₃ :H ₂ O	ZnCO ₃ :H ₂ O	-2.017	ZnCO ₃ :H ₂ O	ZnCO ₃ :H ₂ O	-2.817	ZnCO ₃ :H ₂ O
Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales		
Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%
As(3)	3.2E-13		As(3)	1.1E-13		As(3)	5.7E-14		As(3)	1.2E-13	
H3AsO3	3.1E-13	99.64	H3AsO3	1.1E-13	99.35	H3AsO3	5.6E-14	98.78	H3AsO3	1.2E-13	99.67
H2AsO3-	1.1E-15	0.36	H2AsO3-	7.2E-16	0.65	H2AsO3-	7.0E-16	1.22	H2AsO3-	4.0E-16	0.33
HAsO3-2	5.5E-23	0.00	HAsO3-2	6.4E-23	0.00	HAsO3-2	1.4E-22	0.00	HAsO3-2	1.8E-23	0.00
As(5)	2.3E-07		As(5)	2.6E-07		As(5)	5.0E-07		As(5)	1.3E-07	
HAsO4-2	1.1E-07	47.20	HAsO4-2	1.7E-07	64.53	HAsO4-2	4.0E-07	79.87	HAsO4-2	6.3E-08	46.64
H2AsO4-	1.2E-07	52.80	H2AsO4-	9.3E-08	35.46	H2AsO4-	1.0E-07	20.13	H2AsO4-	7.2E-08	53.37
AsO4 3-	1.5E-12	0.00	AsO4 3-	4.6E-12	0.00	AsO4 3-	2.9E-11	0.01	AsO4 3-	8.5E-13	0.00
H3AsO4	2.9E-12	0.00	H3AsO4	1.1E-12	0.00	H3AsO4	6.4E-13	0.00	H3AsO4	1.8E-12	0.00

Phase: Fase mineral; SI: Índice de saturación

PAZÑA			CHAPANA			TOTORAL			CAYUMALLIR		
Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula
Calcite	-0.079	CaCO ₃	Calcite	-0.632	CaCO ₃	Calcite	-1.158	CaCO ₃	Calcite	-0.846	CaCO ₃
Dolomite	-0.725	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomite	-1.451	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomite	-2.823	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomite	-2.147	CaMg(CO ₃) ₂
FCO3Apatite	16.595	8(CO ₃) _{1.2} F _{2.48}	FCO3Apatite	8.203	8(CO ₃) _{1.2} F _{2.48}	FCO3Apatite	9.788	8(CO ₃) _{1.2} F _{2.48}	FCO3Apatite	7.818	8(CO ₃) _{1.2} F _{2.48}
Ferrihydrite	1.385	Fe(OH) ₃	Ferrihydrite	2.238	Fe(OH) ₃	Ferrihydrite	0.807	Fe(OH) ₃	Ferrihydrite	0.302	Fe(OH) ₃
Fluorite	-1.333	CaF ₂	Fluorite	-5.479	CaF ₂	Fluorite	-1.81	CaF ₂	Fluorite	-3.402	CaF ₂
Gibbsite(C)	2.303	Al(OH) ₃	Gibbsite(C)	2.076	Al(OH) ₃	Gibbsite(C)	2.338	Al(OH) ₃	Gibbsite(C)	2.294	Al(OH) ₃
Goethite	3.884	FeOOH	Goethite	4.717	FeOOH	Goethite	3.291	FeOOH	Goethite	2.796	FeOOH
Gypsum	-1.095	CaSO ₄ :2H ₂ O	Gypsum	-2.305	CaSO ₄ :2H ₂ O	Gypsum	-1.671	CaSO ₄ :2H ₂ O	Gypsum	-1.741	CaSO ₄ :2H ₂ O
Hydroxyapati	4.003	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Hydroxyapati	2.705	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Hydroxyapati	0.46	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Hydroxyapati	0.292	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
Kaolinite	6.357	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinite	5.575	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinite	6.353	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinite	6.432	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Magnesite	-1.407	MgCO ₃	Magnesite	-1.607	MgCO ₃	Magnesite	-2.446	MgCO ₃	Magnesite	-2.068	MgCO ₃
Scorodite	-7.284	FeAsO ₄ :2H ₂ O	Scorodite	-7.858	FeAsO ₄ :2H ₂ O	Scorodite	-8.322	FeAsO ₄ :2H ₂ O	Scorodite		FeAsO ₄ :2H ₂ O
Quartz	0.788	SiO ₂	Quartz	0.628	SiO ₂	Quartz	0.754	SiO ₂	Quartz	0.835	SiO ₂
ZnCO ₃ :H ₂ O	-2.479	ZnCO ₃ :H ₂ O	ZnCO ₃ :H ₂ O	-1.46	ZnCO ₃ :H ₂ O	ZnCO ₃ :H ₂ O	-2.119	ZnCO ₃ :H ₂ O	ZnCO ₃ :H ₂ O	-2.325	ZnCO ₃ :H ₂ O
Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales		
Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	No existe presencia de arsenico		
As(3)	9.8E-13		As(3)	3.6E-14		As(3)	3.4E-13				
H3AsO3	9.7E-13	99.26	H3AsO3	3.5E-14	98.19	H3AsO3	3.4E-13	99.64			
H2AsO3-	7.3E-15	0.74	H2AsO3-	6.5E-16	1.81	H2AsO3-	1.2E-15	0.36			
HAsO3-2	7.7E-22	0.00	HAsO3-2	1.5E-22	0.00	HAsO3-2	6.2E-23	0.00			
As(5)	2.5E-06		As(5)	4.3E-07		As(5)	2.7E-07				
HAsO4-2	1.7E-06	69.22	HAsO4-2	3.6E-07	82.58	HAsO4-2	1.4E-07	50.99			
H2AsO4-	7.6E-07	30.78	H2AsO4-	7.5E-08	17.41	H2AsO4-	1.3E-07	49.01			
AsO4 3-	6.0E-11	0.00	AsO4 3-	2.3E-11	0.01	AsO4 3-	2.2E-12	0.00			
H3AsO4	7.4E-12	0.00	H3AsO4	3.1E-13	0.00	H3AsO4	2.8E-12	0.00			

Phase: Fase mineral; SI: Índice de saturación

SORASORA SORP1			TOTOTAL TOR			AVICAYA AVR			Pazña PAZR1		
Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula	Phase	SI	Formula
Calcite	-4.935	CaCO3	Calcite	-4.645	CaCO3	Calcite	-4.65	CaCO3	Calcite	-3.783	CaCO3
Dolomite	-9.959	CaMg(CO3)2	Dolomite	-10.02	CaMg(CO3)2	Dolomite	-9.933	CaMg(CO3)2	Dolomite	-8.128	CaMg(CO3)2
FCO3Apatite	-27.218	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	-27.88	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	-32.41	8(CO3)1.2F2.48	FCO3Apatite	-23.958	8(CO3)1.2F2.48
Ferrihydrite	-4.714	Fe(OH)3	Ferrihydrite	-2.371	Fe(OH)3	Ferrihydrite	-4.576	Fe(OH)3	Ferrihydrite	-4.827	Fe(OH)3
Fluorite	-5.869	CaF2	Fluorite	-6.527	CaF2	Fluorite	-5.921	CaF2	Fluorite	-4.317	CaF2
Gibbsite(C)	-1.218	Al(OH)3	Gibbsite(C)	-1.512	Al(OH)3	Gibbsite(C)	-3.286	Al(OH)3	Gibbsite(C)	-8.363	Al(OH)3
Goethite	-2.263	FeOOH	Goethite	0.136	FeOOH	Goethite	-2.087	FeOOH	Goethite	0.859	FeOOH
Gypsum	-0.729	CaSO4:2H2O	Gypsum	-0.256	CaSO4:2H2O	Gypsum	-0.278	CaSO4:2H2O	Gypsum	-0.588	CaSO4:2H2O
Hydroxyapati	-19.41	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	-19.23	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	-23.27	Ca5(PO4)3OH	Hydroxyapati	-15.56	Ca5(PO4)3OH
Kaolinite	-0.06	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	-1.142	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	-4.221	Al2Si2O5(OH)4	Kaolinite	4.018	Al2Si2O5(OH)4
Magnesite	-5.848	MgCO3	Magnesite	-6.123	MgCO3	Magnesite	-6.058	MgCO3	Magnesite	-5.054	MgCO3
Scorodite	-11.09	FeAsO4:2H2O	Scorodite	-8.386	FeAsO4:2H2O	Scorodite		FeAsO4:2H2O	Scorodite		FeAsO4:2H2O
Quartz	1.111	SiO2	Quartz	0.852	SiO2	Quartz	1.09	SiO2	Quartz	1.054	SiO2
ZnCO3:H2O	-4.037	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-3.238	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-3.298	ZnCO3:H2O	ZnCO3:H2O	-2.462	ZnCO3:H2O
Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales			Distribución de especies arsenicales		
Especies	mol/L	%	Especies	mol/L	%	No existe presencia de arsenico			No existe presencia de arsenico		
As(3)	1.4E-10		As(3)	3.9E-10							
H3AsO3	1.4E-10	100.00	H3AsO3	3.9E-10	100.00						
H2AsO3-	4.6E-16	0.00	H2AsO3-	1.5E-15	0.00						
HAsO3-2	2.2E-26	0.00	HAsO3-2	8.8E-26	0.00						
As(5)	7.9E-08		As(5)	1.7E-07							
HAsO4-2	7.4E-11	0.09	HAsO4-2	2.2E-10	0.13						
H2AsO4-	7.7E-08	97.51	H2AsO4-	1.7E-07	98.03						
AsO4 3-	1.2E-18	0.00	AsO4 3-	4.8E-18	0.00						
H3AsO4	1.9E-09	2.39	H3AsO4	3.2E-09	1.84						
Phase:	Fase		mineral;		SI:	Índice		de		saturación	