

# **Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas**

**Javier Lillo**

**Visite el GEMM**

**Grupo de Estudios de Minería y Medioambiente (Textos y cursos *on-line*)**

- 1. Introducción.**
- 2. Presencia de arsénico en las aguas.**
  - 2.1. Forma de ocurrencia: especies acuosas de arsénico.**
  - 2.2. Abundancia y distribución de arsénico en las aguas continentales superficiales y marinas.**
  - 2.3. Arsénico en las aguas continentales subterráneas.**
    - 2.3.1. Arsénico en las aguas subterráneas no relacionadas con procesos geotermales o con actividades mineras y depósitos minerales.**
- 3. Origen de arsénico en las aguas.**
  - 3.1. Arsénico en la geosfera.**
  - 3.2. Arsénico en la atmósfera.**
- 4. Interacción agua-fase sólida: movilización y retención de arsénico.**
  - 4.1. Adsorción/desorción de arsénico en la fase sólida.**
  - 4.2. Precipitación/disolución de fase sólida.**
  - 4.3. Transporte de arsénico en las aguas.**
- 5. Mecanismos de incorporación de arsénico a las aguas.**
- 6. Evolución del arsénico en el sistema agua-roca-sedimento.**
- 7. Recapitulación.**
- 8. Bibliografía.**

## 1. Introducción.

El arsénico (As) es un elemento muy común en la atmósfera, en rocas y suelos, en la hidrosfera y la biosfera. Es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que incluyen tanto procesos naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), así como procesos antropogénicos (actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas, desecantes, conservadores de la madera, y uso como aditivos de piensos).

El arsénico es un elemento extremadamente tóxico para el organismo humano. Y no solo en concentraciones altas, donde la exposición causa efectos agudos que pueden llegar a ser letales, también la exposición durante un largo período a bajas concentraciones relativas de arsénico (por ejemplo, por ingestión de agua) tiene efectos negativos crónicos para la salud, que incluyen (Fig. 1, NRC, 1999). Por eso, el arsénico en las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses) y subterráneas (acuíferos) susceptibles de ser utilizadas para consumo, constituye una gran amenaza para la salud. Ello es así, que ha llevado a organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea (Directiva 98/83) o la Agencia de Protección Ambiental estadounidense (USEPA) a establecer la reducción del límite del contenido de arsénico en agua de consumo de 50 a 10  $\mu\text{g/l}$  (p.e. WHO, 1993).



**Fig.1. Ejemplos de cáncer de piel causado por la ingestión prolongada de aguas con arsénico (Bangladesh)**  
([http://phys4.harvard.edu/%7Ewilson/arsenic/pictures/arsenic\\_project\\_pictures2.html](http://phys4.harvard.edu/%7Ewilson/arsenic/pictures/arsenic_project_pictures2.html)).

Hasta hace pocos años, arsénico no estaba entre los constituyentes que son analizados rutinariamente en las aguas de consumo, por lo que la información sobre su distribución no es tan bien conocida como para otros constituyentes. Sin embargo, los datos de los últimos años son concluyentes: en muchos casos la concentración de arsénico en las aguas destinadas a consumo exceden los límites establecidos.

Se han citado contenidos altos de arsénico en aguas naturales en diversos ambientes, aunque se encuentran las mayores concentraciones en las aguas subterráneas (Smedley y Kinniburgh, 2002). Las concentraciones altas en estas últimas no se restringen a determinadas condiciones o ámbitos, apareciendo en acuíferos en condiciones oxidantes y de pH alto, acuíferos en condiciones reductoras, acuíferos con circulación geotermal, acuíferos afectados por procesos ligados a la actividad minera o relacionados con depósitos minerales, y acuíferos ligados a otros procesos antropogénicos (actividad industrial, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria, etc.). Sin embargo, la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de arsénico tienen un origen ligado a procesos geoquímicos naturales. A diferencia de la contaminación antropogénica, la cual genera una afección de carácter más local, la ocurrencia de concentraciones altas de arsénico de origen natural afecta a grandes áreas. Los numerosos casos de “contaminación” natural de aguas subterráneas por arsénico que existen en el mundo están relacionados con ambientes geológicos muy diferentes: metasedimentos con filones mineralizados, formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales actuales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias, etc. (véase por ejemplo, Boyle et al, 1998; BGS y DPHE, 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002).

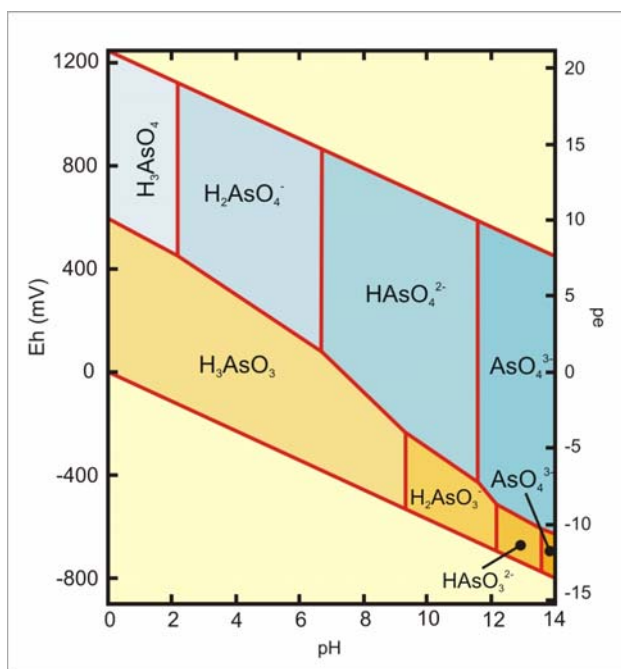
## 2. Presencia de arsénico en las aguas

### 2.1. Forma de ocurrencia: especies acuosas de arsénico

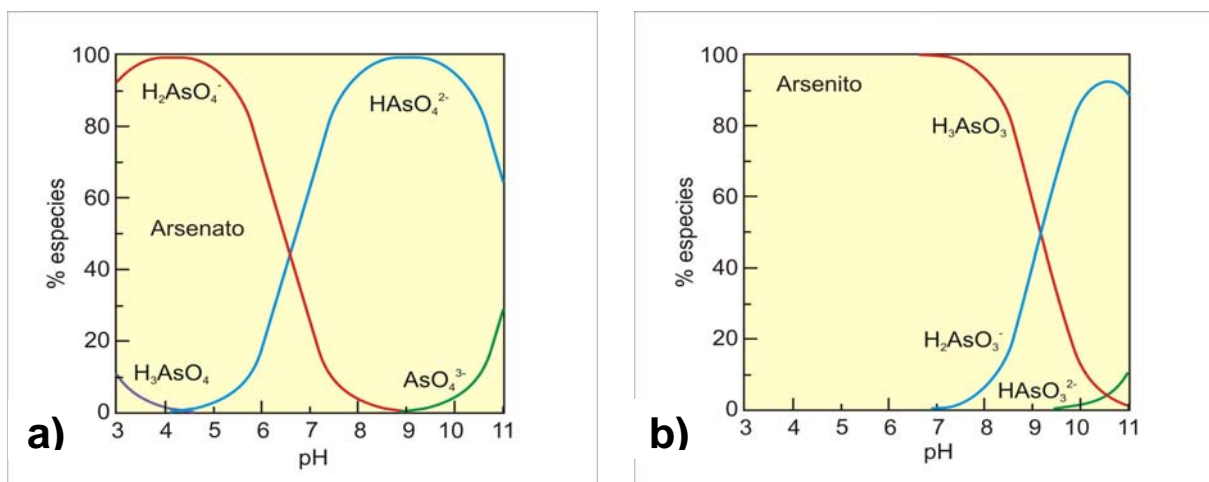
El arsénico se halla en las aguas naturales como especie disuelta, la cual se presenta por lo común como oxianiones con arsénico en dos estados de oxidación, arsénico trivalente [As(III)] y arsénico pentavalente [As(V)], y con menos frecuencia como As(0), As(-I) y As(-II). As(V) aparece como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  y sus correspondientes productos de disociación ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ ). As(III) aparece como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y sus correspondientes productos de disociación ( $\text{H}_4\text{AsO}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$ ). Aunque tanto As(V) como As(III) son móviles en el medio, es precisamente el As(III) el estado más lábil y biotóxico.

El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (Fig. 2). De hecho, el arsénico es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxianiones por su sensibilidad a moverse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5). Como aproximación, y sin tener en cuenta otros factores como contenido en materia orgánica, en condiciones oxidantes, el estado As(V) predomina sobre As(III), encontrándose fundamentalmente como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a valores de pH bajos (inferiores a 6,9), mientras que a pH más alto, la especie dominante es

$\text{HAsO}_4^{2-}$  (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante será  $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$ , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) (Figs. 2 y 3(a)). En condiciones reductoras a pH inferior a 9,2, predominará la especie neutra (Figs. 2 y 3(b)) (Brookins, 1988; Yan et al., 2000).



**Figura 2. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C y 1 bar de presión total.**



**Figura 3. a) Especies de As(V) como función de pH. b) Especies de As(III) como función de pH.**

Otros factores, como la concentración de determinados elementos, también controlan la especiación de arsénico y por tanto su movilidad. Por ejemplo, en presencia de concentraciones altas de azufre, predominan las especies acuosas de azufre y arsénico. Si en ese caso se establecen condiciones reductoras y ácidas, precipitarán sulfuros de arsénico (oropimente,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , y realgar,  $\text{AsS}$ ).

En general, la forma pentavalente del arsénico As(V) tiende a predominar frente a la forma trivalente As(III) en las aguas superficiales, más oxigenadas que las aguas subterráneas. Sin embargo, en estas últimas no siempre predomina la forma trivalente, pudiéndose encontrar ambos estados de oxidación. Las concentraciones y proporciones relativas de As(III) y As(V) dependen de la entrada de arsénico en el sistema, las condiciones redox y la actividad biológica. Por ejemplo, la presencia de arsenito puede ser mantenida en condiciones óxicas por reducción biológica de arsenato (Smedley y Kinniburgh, 2002). Por otra parte, la cinética de las reacciones redox es muy lenta por lo que las relaciones As(V)/As(III) observadas en muchas ocasiones no corresponden exactamente con las condiciones redox del medio, reflejando desequilibrio termodinámico (véase por ejemplo, Kuhn y Sigg, 1993).

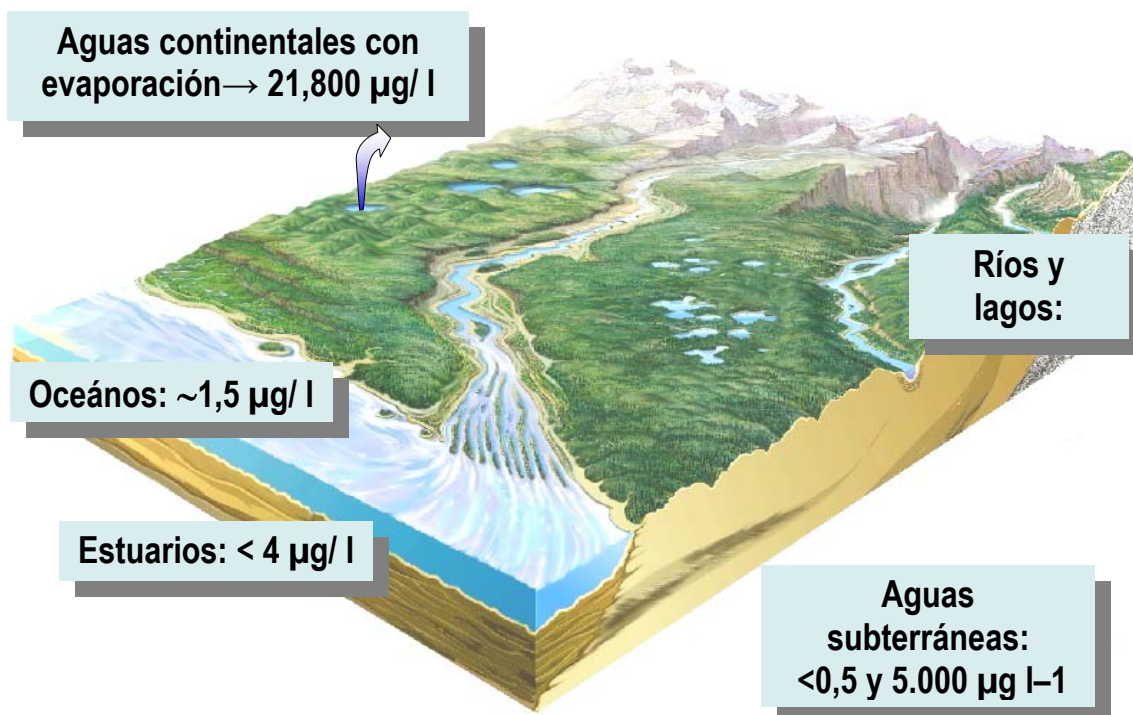
Las formas orgánicas de arsénico suelen aparecer en concentraciones menores que las especies inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación catalizadas por actividad microbiana (bacteria, algas). Las formas orgánicas dominantes son el ácido dimetilarsínico (DMAA,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ ) y el ácido monometilarsínico (MMAA,  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ ), donde el arsénico está presente en ambos casos como As(V). (véase por ejemplo, Hasegawa, 1997).

## **2.2. Abundancia y distribución de arsénico en las aguas continentales superficiales y marinas.**

### ***Ríos***

Los valores de fondo de contenido de arsénico en ríos son relativamente bajos, en general, inferiores a  $0,8 \mu\text{g l}^{-1}$  (fig. 4) aunque pueden variar dependiendo de factores como recarga (superficial y subterránea), litología de la cuenca, drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera y vertidos urbanos o industriales. Por ejemplo, en áreas de clima árido, el aumento de la concentración de arsénico en las aguas superficiales se ve favorecido por procesos de evaporación, que además provocan un aumento en la salinidad y pH de las aguas. El proceso de saturación evaporativa ha causado, en parte, las concentraciones extremadamente altas ( $190\text{--}21,800 \mu\text{g l}^{-1}$ ) observadas por Cáceres et al. (1992) en el río Loa en el norte chileno. En relación a procesos asociados con la circulación geotermal, en el área con de Waikato (Nueva Zelanda) se han observado concentraciones en el rango  $28\text{--}36 \mu\text{g l}^{-1}$  (McLaren and Kim, 1995). Se han citado valores de concentración de arsénico de hasta  $370 \mu\text{g l}^{-1}$  en zonas de influencia de sistemas geotermales (Río Madison, sistema de Yellowstone, Nimick et al., 1998). Las corrientes fluviales de zonas mineras o con mineralizaciones muestran contenidos altos de arsénico, generalmente en el rango de  $200\text{--}400 \mu\text{g l}^{-1}$  (véanse por ejemplo, Smedley et al., 1996), que como veremos más adelante no siempre han de tener un origen exclusivamente antropogénico (Oyarzun et al., 2004). En el caso de drenaje ácido de minas, se han citado en la literatura contenidos de arsénico muy variables, en ocasiones extremadamente altos, de hasta  $850.000 \mu\text{g l}^{-1}$  (Nordstrom y Alpers, 1999). Las concentraciones altas de arsénico en aguas fluviales también pueden ser el resultado de la contaminación por vertidos, que dan lugar a un variado rango de concentraciones dependiendo del tipo de vertido, distancia del foco emisor, etc.





**Fig. 4. Distribución de arsénico en las aguas.**

### *Lagos*

Los valores de fondo de contenido de arsénico en aguas lacustres no difieren mucho de los observados en ríos (fig. 4), al estar básicamente controlados por los mismos factores (Smedley y Kinniburgh, 2002), excepto en lo que se refiere a la dinámica del agua. La circulación restringida de agua en los lagos tiene como consecuencia que determinados procesos geoquímicos son facilitados. Consideremos, como ejemplo, los procesos evaporativos en lagos de climas áridos (véase por ejemplo, Maest et al., 1992). O la propia estratificación de algunos lagos en términos redox, con la existencia de un ambiente relativamente oxigenado en el epilimnion y de condiciones anóxicas en el hipolimnion, lo que determinará a su vez una estratificación relativa a la especiación de arsénico, con tendencia al predominio de As(V) en el epilimnion y As(III) en el hipolimnion, además de una variación de la concentración de arsénico con la profundidad (véase Azcué y Nriagu, 1995), aunque como han demostrado Newman et al. (1998), la especiación de arsénico en los lagos no siempre sigue esas pautas.

### *Agua del mar y estuarios*

El valor medio de la concentración de arsénico en el agua de mar abierto presenta, por lo general, muy pocas variaciones situándose en torno a 1.5  $\mu\text{g l}^{-1}$  (fig. 4) (véase, por ejemplo, Navarro et al. 1993). Contrastando con esos valores, las concentraciones en medios estuarinos son más variables, como resultados de los aportes de las aguas continentales y variaciones locales de salinidad y gradientes redox, si bien siguen

estando en la mayor parte de los casos, no afectados antropogénicamente, por debajo de  $4 \mu\text{g l}^{-1}$ . En esos ambientes mixtos tienen lugar procesos fisicoquímicos complejos como consecuencia de la mezcla de aguas de distinta naturaleza en cuanto a densidad, temperatura, pH, salinidad, procesos que pueden controlar la entrada de arsénico procedente de tierra firme al mar (por ejemplo, la floculación de coloides formados por óxidos de hierro en la interfase agua dulce-agua salada contribuye a reducir el flujo de arsénico al mar según Cullen y Reimer, 1989)

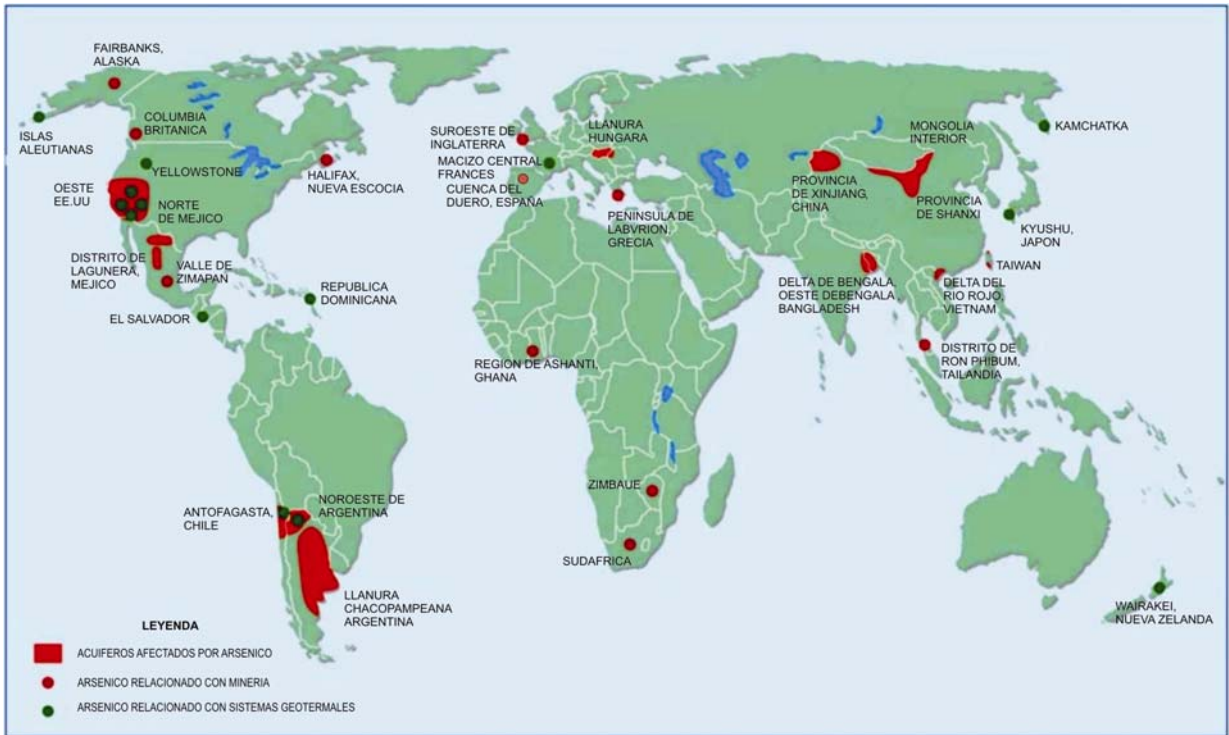
### 2.3. Arsénico en las aguas continentales subterráneas.

En general, los valores de fondo de concentración de arsénico en aguas subterráneas son, para la mayoría de los casos, inferiores a  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  (véase por ejemplo a Edmunds et al., 1989; Welch et al., 2000, etc). Sin embargo, los valores citados en la literatura para aguas en condiciones naturales definen un rango muy amplio entre  $<0,5$  y  $5.000 \mu\text{g l}^{-1}$  (Smedley y Kinniburgh, 2002). Las concentraciones altas no se restringen a determinadas condiciones o ámbitos, apareciendo en acuíferos en condiciones oxidantes y de pH alto, acuíferos en condiciones reductoras, acuíferos con circulación geotermal, acuíferos afectados por procesos ligados a la actividad minera o relacionados con depósitos minerales, y acuíferos ligados a otros procesos antropogénicos (actividad industrial, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria, etc). Sin embargo, la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de arsénico tienen un origen ligado a procesos geoquímicos naturales. A diferencia de la contaminación antropogénica, la cual genera una afección de carácter más local, la ocurrencia de concentraciones altas de arsénico de origen natural afecta a grandes áreas. Los numerosos casos de “contaminación” natural de aguas subterráneas por arsénico que existen en el mundo están relacionados con ambientes geológicos muy diferentes: metasedimentos con filones mineralizados, formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales actuales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias, etc. (véase por ejemplo, BGS y DPHE, 2001; Boyle et al, 1998; Smedley y Kinniburgh, 2002).

Se han identificado un gran número de áreas con aguas subterráneas que presentan contenidos de arsénico superiores a  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  (fig. 5) en distintos lugares del planeta. Los problemas más importantes citados en la literatura se sitúan en Argentina, Bangladesh, Nepal, Chile, China, Hungría, India (Bengala Oeste), Méjico, Rumania, Taiwan, Vietnam y EE.UU., siendo en este último país y en Bangladesh donde han sido objeto de estudios más profundos. Además se encuentran otras áreas, directamente relacionadas con procesos hidrotermales en Argentina, Chile, Japón, Nueva Zelanda, EE.UU., Islandia, Francia, Dominica y Kamchatka. Áreas con problemas de arsénico en relación a depósitos minerales y minería han sido reconocidas en numerosas partes del mundo, siendo los casos más sobresalientes los de Ghana, Grecia, Tailandia, Chile y EE.UU.

Uno de las peculiaridades más notables del problema del arsénico de origen natural en las aguas subterráneas, es que no siempre hay una relación directa entre el alto contenido en arsénico en el agua y un alto contenido en arsénico en los materiales que constituyen el acuífero. De hecho, como a continuación se expondrá, no existe un modelo geológico/hidrogeológico común para todas las ocurrencias identificadas,

encontrándose aguas con arsénico en situaciones muy variadas, tanto en condiciones reductoras como en condiciones oxidantes, o en acuíferos sobreexplotados, tanto en zonas áridas como en zonas húmedas, o tanto en acuíferos superficiales libres como en acuíferos profundos confinados. Esta variedad de situaciones viene definida por la peculiaridad de las circunstancias y procesos que concurren en cada uno de los casos, o en otras palabras, la presencia de arsénico en cada caso es la consecuencia de un ambiente geoquímico y unas condiciones hidrogeológicas específicos para ese caso.



**Fig. 5. Distribución mundial de acuíferos con altos contenidos en arsénico. (modificado de BGS y DPHE, 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002).**

### 2.3.1. Arsénico en las aguas subterráneas no relacionadas con procesos geotermales o con actividades mineras y depósitos minerales

A continuación se resumen los casos más relevantes, donde la presencia de arsénico no está relacionada directamente con procesos geotermales o con actividades mineras y depósitos minerales.

#### **Bangladesh y Bengala Oeste (BGS y DPHE, 2001; Anawar et al., 2003).**

*Área afectada (km<sup>2</sup>):* 150.000 (Bangladesh), 23.000 (Bengala Oeste)

*Rangos de concentración As:* <0,5 a 2.500  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Bangladesh), 10-3.200  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Bengala Oeste)



*Tipo de acuífero/geología:* Acuífero poco profundo (100-150 m). Sedimentos fluviales y deltaicos de edad Holocena, procedentes de la denudación de las elevaciones del Himalaya y de rocas del basamento. Presentan contenidos en arsénico en el rango de <2 a 20 ppm. Están formados por arenas micáceas, limos y arcillas con materia orgánica abundante. A techo, estos materiales están sellados por un nivel de arcillas .

*Condiciones hidrogeológicas:* Los altos contenidos de arsénico se restringen generalmente al acuífero poco profundo Holoceno, con aguas jóvenes (~ 2.000 años), de flujo lento (tiempo de residencia largo). El acuífero más profundo, formado por sedimentos de edad Plio-Pleistocena y aguas con un periodo de residencia mayor (2.000 a 12.000 años), presenta contenidos en arsénico bajos.

*Hidrogeoquímica/Geoquímica:* Condiciones fuertemente reductoras, de pH ~ neutro a superior a 7, rangos muy amplios de proporción arsenito/arsenato, aunque suele ser de 50 a 60 % de arsenito sobre el total de arsénico. Distribución areal del contenido de arsénico en zonas discretas. No existe una correlación clara entre los contenidos de arsénico y los metales o especies disueltas, aunque generalmente hay una correlación negativa de arsénico con  $\text{SO}_4^{=}$  y  $\text{NO}_3^-$ . Los contenidos de arsénico presentan una acusada correlación con Carbono Orgánico Disuelto. En el caso de los sedimentos, los contenidos de arsénico se correlaciona bien con el contenido en Fe, Mn y Al en la fracción fina de los sedimentos, mientras que en la fracción más gruesa, los contenidos de arsénico muestran una correlación buena con los contenidos de Carbono Orgánico.

*Origen del As:* El desarrollo de un ambiente reductor ligado al rápido enterramiento y la presencia de materia orgánica provocaron la desorción de arsénico por oxidación microbiana de la materia orgánica, así como la desorción de arsénico contenido en óxidos de Fe por disolución reductiva de estas fases, así como por cambios en la estructura y propiedades de superficie de los óxidos. Inicialmente, se propuso un origen derivado de la oxidación de sulfuros por descenso del nivel freático, aunque esta hipótesis ha sido abandonada.

### **Taiwan. (Smedley y Kinniburgh, 2002; y referencias allí citadas)**

*Área afectada (km<sup>2</sup>):* 4000

*Rango de concentración As:* 10-1.800  $\mu\text{g l}^{-1}$

*Tipo de acuífero/geología:* Pozos artesianos (100-280 m, área SO) (16-40 m, área NE). Los materiales del acuífero son sedimentos que incluyen arenas finas, lutitas y pizarras negras.

*Condiciones hidrogeológicas:* Acuífero confinado

*Hidrogeoquímica:* Poco estudiada. El arsénico está mayoritariamente como As(III), lo que indica condiciones reductoras. Algunas aguas contienen ácidos húmicos. El agua en pozos superficiales excavados tiene bajos contenidos en arsénico.

*Origen del As:* Ligado al desarrollo de un ambiente reductor, localmente facilitado por la presencia de materia orgánica.

### **Mongolia Interior (Smedley et al., 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002)**

*Área afectada (km<sup>2</sup>):* ~30.000 (Región de Ba Men y la llanura de Tumet-cuenca de Huhhot)

*Rangos de concentración As:* <1-2.400 µg l<sup>-1</sup>

*Tipo de acuífero/geología:* Pozos superficiales excavados y pozos artesianos profundos. Sedimentos fluviales y lacustres de edad Holocena.

*Condiciones hidrogeológicas:* Acuífero confinado y acuífero libre.

*Hidrogeoquímica:* Condiciones fuertemente reductoras. El arsénico está mayoritariamente como As(III). Algunas aguas profundas tienen concentraciones altas de ácidos húmicos. Las aguas superficiales pueden tener salinidades altas, como consecuencia de procesos evaporativos..

*Origen del As:* Ligado al desarrollo de un ambiente reductor, localmente facilitado por la presencia de materia orgánica.

### **Norte de China. (Wang y Huang, 1994)**

*Área afectada (km<sup>2</sup>):* 38.000 (Provincias de Xinjiang, Cuenca de Dzungaria y Shanxi)

*Rangos de concentración As:* 40-1.200 µg l<sup>-1</sup> en pozos profundos, <10-68 µg l<sup>-1</sup> en pozos superficiales

*Tipo de acuífero/geología:* Pozos superficiales excavados y pozos artesianos profundos (hasta 660 m). Sedimentos fluviales de edad Holocena.

*Condiciones hidrogeológicas:* Acuífero confinado y acuífero libre.

*Hidrogeoquímica:* Condiciones reductoras. Las concentraciones más altas de arsénico se asocian a aguas artesianas obtenidas en sondeos profundos (40-750 µg l<sup>-1</sup>) en contraste con los pozos superficiales, donde se han obtenido valores entre <10 µg l<sup>-1</sup> (el límite de detección) y 9,58 µg l<sup>-1</sup>.

*Origen del As:* Ligado al desarrollo de un ambiente reductor.

### **Vietnam. (Berg et al., 2001)**

*Área afectada (km<sup>2</sup>):* 1.200 (Delta del río Rojo)

*Rangos de concentración As:* 1-3.050 µg l<sup>-1</sup>.

*Tipo de acuífero/geología:* Acuífero superficial (10-15 m) formado por sedimentos fluviales de edad Holocena. Acuífero profundo semiconfinado formado por sedimentos fluviales de edad Pleistocena.

*Condiciones hidrogeológicas:* Acuífero semiconfinado y acuífero libre, con cierta conectividad hidráulica entre ambos.

*Hidrogeoquímica:* Condiciones fuertemente reductoras, alta alcalinidad, y concentraciones altas de Fe, Mn y NH<sub>4</sub>. Alta salinidad en el acuífero superficial, el cual acusa variaciones estacionales (descensos en la concentración de arsénico al comienzo de la estación lluviosa).

*Origen del As:* Ligado al desarrollo de un ambiente reductor.

### **Hungría y Rumanía (Cuenca del Danubio). (Varsányi et al., 1991; Gurzau y Gurzau, 2001)**

*Área afectada (km<sup>2</sup>):* ~110.000

*Rangos de concentración As:* <2-176 µg l<sup>-1</sup>.

*Tipo de acuífero/geología:* Acuífero formado por una secuencia potente (>560 m) de sedimentos de llanura aluvial de edad cuaternaria.

*Condiciones hidrogeológicas:* Algunos pozos son artesianos.

*Hidrogeoquímica:* Las aguas varían de bicarbonatadas calcicomagnésicas en la zona de recarga a bicarbonatadas sódicas en las zonas de descarga profunda. Las aguas profundas (80-560 m) con concentraciones altas de arsénico son reductoras, con concentraciones altas de Fe y NH<sub>4</sub> y ácidos húmicos. Alta salinidad en el acuífero superficial, en el cual además, hay variaciones estacionales (descensos en la concentración de arsénico) al comienzo de la estación lluviosa.

*Origen del As:* Ligado al desarrollo de un ambiente reductor. Las mayores concentraciones de arsénico en aguas se observan allí donde el material sedimentario es más fino.

### **México (región de Lagunera) (Del Razo et al., 1990)**

*Área afectada (km<sup>2</sup>):* 32.000

*Rangos de concentración arsénico:* 8-620 µg l<sup>-1</sup>.

*Tipo de acuífero/geología:* Acuífero formado por una secuencia volcanosedimentaria.

*Hidrogeoquímica:* Condiciones oxidantes, pH entre 6,3 y 8,9. La mayor parte del arsénico en el agua se encuentra como As(V). Altas concentraciones de F<sup>-</sup>.

*Origen del As:* Ligado al desarrollo de condiciones oxidantes en climas áridos.

### **Chile, Región de Antofagasta (Sancha y Castro, 2001).**

Área afectada (km<sup>2</sup>): 125.000

Rangos de concentración As: 100-1000 µg l<sup>-1</sup>.

*Tipo de acuífero/geología:* Acuífero formado por una secuencia volcanosedimentaria de edad Cuaternaria.

*Hiidrogeoquímica:* Predominio de condiciones oxidantes, la mayor parte del arsénico en el agua se encuentra como As(V). Las concentraciones altas de arsénico aparecen en aguas con salinidad alta y contenidos altos en B.

*Origen del As:* Ligado al desarrollo de condiciones oxidantes en climas áridos. También hay contaminación derivada de plantas de cobre. Las aguas superficiales también presentan contenidos altos en arsénico.

### **Chile, Región de Coquimbo (Cuenca del Río Elqui) (Oyarzun et al., 2004).**

### **Argentina (Llanura Chaco-pampeana) (Sancha y Castro, 2001; Smedley et al., 2002).**

Área afectada (km<sup>2</sup>): 1x10<sup>6</sup>

Rangos de concentración As: <1-5.300 µg l<sup>-1</sup>.

*Tipo de acuífero/geología:* Acuífero formado por una secuencia sedimentaria con predominio de loess de edad cuaternaria con niveles de calcretas y depósitos volcánicos piroclásticos de composición riolítica-dacítica intercalados.

*Hiidrogeoquímica:* Predominio de condiciones oxidantes, la mayor parte del arsénico en el agua se encuentra como As(V). El pH está, por lo general, entre 7 y 8,7. Las aguas presentan concentraciones bajas de Fe, y Mn. La salinidad es alta y la concentración de arsénico se correlaciona con los contenidos en F, V, HCO<sub>3</sub>, B, y Mo.

*Origen del As:* Ligado al desarrollo de condiciones oxidantes en climas áridos. El arsénico procede de la desorción de óxidos e hidróxidos de Fe y Mn en un medio de pH alto. Parte del arsénico en las aguas puede derivar de la disolución de vidrio volcánico.

### **Estados Unidos (Suroeste).**

*Área afectada (km<sup>2</sup>):* 350.000 (Nevada, California, Arizona)

*Rangos de concentración As:* variable, >hasta 2600 µg l<sup>-1</sup> en Nevada; <1-2.600 µg l<sup>-1</sup> en California.

*Tipo de acuífero/geología:* Variado. Desde sedimentos a rocas volcanogénicas.

Condiciones hidrogeológicas: Variadas.

*Hidroquímica:* En Nevada (desierto de Carson), hay predominio de condiciones reductoras, pH altos, con bajas concentraciones de oxígeno disuelto y altas concentraciones de C orgánico, Mn, Fe, U y P. En California (Cuenca de Tulare), las condiciones redox son muy variables, encontrándose concentraciones altas de arsénico en condiciones reductoras y oxidantes. En ocasiones, las aguas presentan concentraciones altas de Se, U, B, y Mo. En Arizona (provincia de Basin and Range), las aguas presentan valores de oxígeno disuelto en el rango de 3-7, con predominio de As(V). El contenido en arsénico presenta una buena correlación con los contenidos en Mo, Se, V, F y pH, variando este último entre 1,9 y 9,3. Las condiciones oxidantes se mantienen incluso a grandes profundidades a pesar del tiempo de residencia del agua.

*Origen del As:* Las concentraciones altas de arsénico en aguas se asocian fundamentalmente a procesos de desorción de óxidos combinados con procesos de concentración evaporativa en ambientes áridos.

## **3. Origen de arsénico en las aguas**

El fenómeno de la existencia de contenidos altos de arsénico de origen natural en las aguas está controlado por tres factores: la fuente primaria de arsénico (geosfera y atmósfera), los procesos de movilización/retención de arsénico en la interacción entre la fase sólida y la fase líquida, y el transporte de arsénico como especie acuosa en el seno del agua. Respecto al primer factor, una de las características comunes en la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de arsénico no asociados a procesos geotermales, ni a depósitos minerales, ni a un origen antropogénico, es que los materiales que forman el acuífero tienen contenidos en arsénico próximos a los valores considerados como contenido medio de fondo (0,5-1.0 ppm en areniscas, 13 ppm en arcillas y pizarras, 1-1,5 ppm en carbonatos). En otras palabras, contenidos elevados de arsénico en las aguas subterráneas no se asocia, por lo general, a materiales con contenidos altos de arsénico (BGS y DPHE, 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002).

### **3.1. Arsénico en la geosfera.**



El arsénico aparece como un constituyente principal en más de 200 minerales (As nativo, arseniuros, sulfuros, óxidos, arsenatos y arsenitos), aunque apenas una docena son relativamente frecuentes (tabla 1).

Mineral	Composición	Ocurrencia
Arsénico nativo	As	Venas hidrotermales
Niccolita	NiAs	Filones y noritas
Realgar	AsS	Filones, muchas veces asociado con oropimente, arcillas y carbonatos en "hot springs"
Oropimente	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Venas hidrotermales, "hot springs". También como producto de sublimación de emanaciones volcánicas
Cobaltita	CoAsS	Depósitos de alta temperatura, rocas metamórficas
Arsenopirita	FeAsS	Es el mineral de As más abundante. Muy frecuente en filones
Tennantita	(Cu,Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Venas hidrotermales
Enargita	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	Venas hidrotermales
Arsenolita	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mineral secundario formado por oxidación de arsenopirita, arsénico nativo y otros minerales de arsénico
Claudetita	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mineral secundario formado por oxidación de realgar, arsenopirita, y otros minerales de arsénico
Escorodita	FeAsO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Mineral secundario
Annabergita	(Ni,Co) <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	Mineral secundario
Hoernesita	Mg <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	Mineral secundario, en escorias
Hematolita	(Mn,Mg) <sub>4</sub> Al(AsO <sub>4</sub> )(OH) <sub>8</sub>	Mineral en fisuras de rocas metamórficas
Conicalcita	CaCu(AsO <sub>4</sub> )(OH)	Mineral secundario
Farmacosiderita	Fe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	Producto de oxidación de arsenopirita y otros minerales de arsénico

**Tabla 1. Minerales de arsénico más frecuentes.**

Aunque no como componente mayoritario, el arsénico también se encuentra en concentraciones variables formando parte de un gran número de minerales, tanto primarios como secundarios. Las mayores concentraciones de arsénico aparecen en sulfuros como piritita, calcopiritita, galena y marcasita (tabla 2), donde el arsénico se encuentra sustituyendo al azufre en la estructura. En estos minerales, el contenido de arsénico puede superar el 10% en peso del mineral (véase, por ejemplo, Baur y Onishi, 1969). La piritita es el sulfuro más frecuente en la naturaleza, ya que además de formarse en ambientes hidrotermales, también se forma en medios sedimentarios de baja temperatura en condiciones reductoras. Esta piritita autigénica juega, como veremos más

adelante, 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 donde, al variar las condiciones del medio, puede oxidarse y liberar ese arsénico.

Otros minerales donde puede encontrarse arsénico en concentraciones apreciables son los óxidos y oxihidróxidos, sobre todo los de hierro (tabla 2), y en menor proporción los de manganeso y aluminio, fases minerales donde puede estar formando parte de la estructura o adsorbido en su superficie. La adsorción de As(V) en oxihidróxidos de hierro, como plantearémos más adelante, 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 (por ejemplo, el apatito, tabla 2). El arsénico puede sustituir a  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  en muchas estructuras minerales, encontrándose de esta manera en muchos minerales formadores de rocas, si bien en concentraciones muy bajas. Por ejemplo, la mayoría de los silicatos contienen alrededor de 1 ppm o menos (Baur y Onishi, 1969, tabla 2). Los carbonatos (calcita, dolomita y siderita) normalmente tienen menos de 10 ppm (Boyle y Jonasson, 1973, tabla 2).

Mineral	Concentración de As (ppm)	Referencia
<b>Sulfuros:</b>		
Pirita	100–77.000	(a)
Pirrotina	5–100	(b)
Galena	5–10.000	(a)
Esfalerita	5–17.000	(a)
Calcopirita	10–5000	(a)
<b>Óxidos:</b>		
Hematites	Hasta 160	(a)
Óxidos de Fe	Hasta 2000	(b)
Oxihidróxido de Fe(III)	Hasta 76.000	(c)
Magnetita	2,7–41	(a)
<b>Silicatos:</b>		
Cuarzo	0,4–1,3	(a)
Feldespato	<0,1–2,1	(a)
Biotita	1,4	(a)
Anfibol	1,1–2,3	(a)
Olivino	0,08–0,17	(a)
Piroxeno	0,05–0,8	(a)
<b>Carbonatos:</b>		

Calcita	1–8	(b)
Dolomita	<3	(b)
Siderita	<3	(b)
<b>Sulfatos:</b>		
Yeso/Anhidrita	<1–6	(b)
Barita	<1–12	(b)
Jarosita	34–1000	(b)
<b>Fosfatos:</b>		
Apatito	<1–1000	(a), (b)

**Tabla 2. Concentración de arsénico en algunos de los minerales más comunes (referencias: a) Baur y Onishi, 1969, b) Boyle y Jonasson, 1973,c ) Pichler et al., 1999).**

Las concentraciones de arsénico en las rocas ígneas son bajas, por lo general, inferiores a 5 ppm (véase Smedley y Kinniburgh, 2002); con pocas diferencias entre los distintos tipos litológicos. A pesar de su baja concentración de arsénico, determinadas rocas de naturaleza muy reactiva como cenizas volcánicas de grano fino, pueden liberar cantidades suficientemente altas a las aguas. Las rocas metamórficas también muestran contenidos bajos de arsénico, que no suelen superar 5 ppm, excepto las metapelitas, que tienen un contenido medio de 18 ppm (Boyle y Jonasson, 1973). Las rocas sedimentarias presentan una mayor variabilidad en cuanto a contenido de arsénico, con promedios y rangos algo superiores a los de las rocas ígneas o metamórficas, sobre todo las lutitas, con valores medios de 28,40 ppm (valor *NASC*, *North American Shales Composite* de Gromet et al, 1984). En general, la pelitas de origen marino son las que tienen contenidos más altos de arsénico, que pueden ser excepcionalmente altos en ambientes mediooceánicos, con promedios de 174 ppm (Smedley y Kinniburgh, 2002). Las rocas carbonatadas muestran contenidos bajos de arsénico, con valores medios inferiores a 5 ppm (Baur y Onishi, 1969), como es de esperar, dado los bajos contenidos de arsénico que tienen sus minerales constituyentes. Los materiales sedimentarios más ricos en arsénico son los carbones, donde se ha llegado a encontrar valores de hasta 35.000 ppm (Belkin et al., 2000). Otras formaciones sedimentarias como los “ironstones” y fosforitas también son ricas en arsénico (véase Smedley y Kinniburgh, 2002). Los valores de contenido de arsénico en sedimentos son similares a aquellos de su equivalente en roca, y como ocurría con las lutitas, con tendencia a ser más elevados en limos y arcillas. Localmente, en zonas con mineralizaciones o aguas abajo de ellas, se pueden encontrar sedimentos enriquecidos en arsénico en un factor de hasta 89,4 respecto a los valores de referencia en sedimentos fluviales actuales y hasta en un factor de 468, 8 en sedimentos lacustres holocenos (Oyarzun et al., 2004).

Los contenidos de arsénico en suelos se sitúan en un valor de fondo en el rango 5-10 ppm (Smedley y Kinniburgh, 2002). Como ocurre con los sedimentos, ese valor de fondo es ampliamente superado en aquellos casos de suelos que se encuentran en áreas mineralizadas o formados a partir de materiales ricos en piritita u otros sulfuros, o alternativamente, de suelos que se hallan contaminados por acción antrópica (vertidos

industriales, 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 piritita (movilización de arsénico) y precipitación de óxidos y hidróxidos de Fe (adsorción de arsénico).

### 3.2. Arsénico en la atmósfera.

Las concentraciones de arsénico en la atmósfera son, normalmente, bajas, aunque pueden incrementarse de forma natural por actividad volcánica, volatilización de baja temperatura o aerosoles marinos, a partir de materiales naturales o por causas antropogénicas como emisiones de combustión, actividades industriales, etc., estimándose que cerca del 70% flujo de arsénico a la atmósfera tiene un origen antropogénico (Nriagu y Pacyna, 1989). La mayor parte del arsénico en la atmósfera se halla como  $\text{As(III)}_2\text{O}_3$  en partículas en suspensión (Cullen y Reimer, 1989). La Organización Mundial de la salud ha señalado que las concentraciones de arsénico atmosférico pueden llegar hasta  $0,18 \mu\text{g m}^{-3}$  en áreas urbanas y superar  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  en los núcleos industriales (WHO, 2001).

El retorno a la geosfera y a la hidrosfera se produce vía deposición seca y húmeda (asociada a precipitaciones), calculándose una deposición total de arsénico en el rango de  $<1-1000 \mu\text{g m}^{-2} \text{año}^{-1}$ , dependiendo de factores como humedad y proximidad a los puntos de emisión (Schroeder et al., 1987). En general, y a menos que se trate de áreas contaminadas por actividades industriales, la precipitación atmosférica es despreciable como fuente de arsénico para la geosfera y la hidrosfera.

## 4. Interacción agua-fase sólida: movilización y retención de arsénico

La concentración de arsénico en las aguas naturales está posiblemente controlada en gran medida por procesos de interacción sólido-solución. Existen dos categorías fundamentales de procesos geoquímicos de interacción agua-fase sólida, que controlarán la movilización de arsénico en el agua: 1) reacciones de adsorción-desorción y 2) reacciones de precipitación-disolución de la fase sólida. La unión de arsénico a una superficie de un óxido de hierro sería un ejemplo de reacción de adsorción. El fenómeno inverso a esta reacción, arsénico desuniéndose de esa superficie, sería un ejemplo de reacción de desorción. La precipitación consiste en la formación de una fase sólida a partir de componentes presentes en la solución acuosa (por ejemplo, precipitación de calcita, a partir de calcio y carbonato disueltos). La disolución de vidrio volcánico, o de la propia calcita, son algunos ejemplos de reacciones de disolución que pueden tener lugar en la interacción agua-fase sólida.

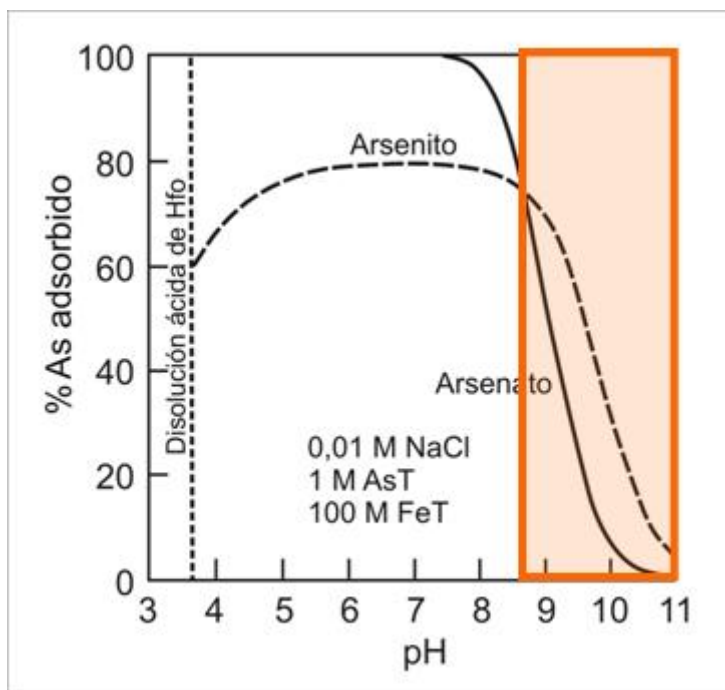
### 4.1. Adsorción/desorción de arsénico en la fase sólida

Como se ha expuesto en el apartado 2.1, el arsénico puede ganar o perder electrones en reacciones de oxidación-reducción. Como resultado de ese fenómeno, el arsénico puede estar presente en la naturaleza en diversos estados de oxidación (-3, 0, +3 y +5), si bien

se suele encontrar en las aguas en dos estados de valencia: arsenito (AsIII) y arsenato (AsV). El arsenato predomina en condiciones oxidantes, mientras que el arsenito predomina cuando las condiciones son suficientemente reductoras. Bajo las condiciones de pH más comunes en las aguas subterráneas, el arsenato está presente como oxianiones cargados negativamente ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), mientras que el arsenito está presente como especie neutra ( $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ ) (fig. 3a y b). La fuerza de la adsorción de estas especies arsenicales por las superficies de la fase sólida, dependerá en parte de las diferencias de carga entre las especies acuosas y la fase sólida, ya que determinan el carácter de las interacciones electrostáticas entre las especies y la fase sólida. Las reacciones de adsorción-desorción son descritas mediante isothermas de adsorción (o desorción). Una isoterma de adsorción o intercambio relaciona la concentración de un determinado componente en solución con su concentración en la superficie de la partícula. Esa concentración en la superficie no solo depende del componente implicado y de la carga de superficie, también depende de otros iones en solución y de su concentración, ya que competirán a su vez para ocupar lugares (*sedes de intercambio*) en la superficie. Este fenómeno, está ligado a los procesos de adsorción-desorción, y es lo que se conoce como *intercambio iónico*. La principal consecuencia es que a determinadas condiciones de concentración de una especie iónica, esta puede provocar la desorción de otra especie previamente adsorbida. Dada la cantidad de especies iónicas que pueden estar en solución, y por tanto compitiendo por ocupar las sedes de intercambio, es muy complejo describir las reacciones de superficie para un caso dado. A diferencia de las reacciones de precipitación-disolución, la adsorción-desorción tiende a ser rápida para la escala temporal geológica.

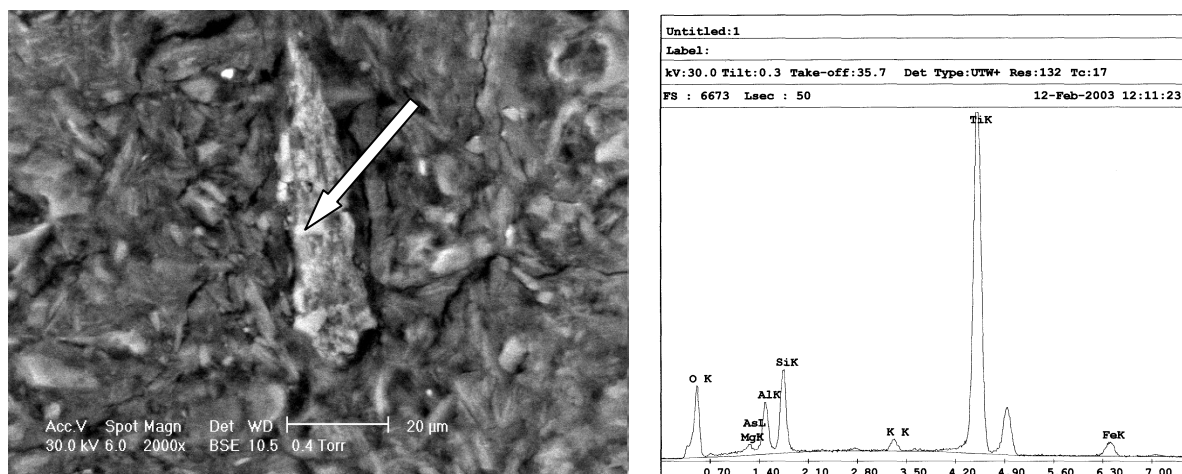
Las isothermas de adsorción pueden ser “lineales” o “no lineales”. Una isoterma “lineal” significa que la cantidad adsorbida de una especie es directamente proporcional a su concentración en la solución. Las isothermas para los dos estados de oxidación del arsénico son muy diferentes, incluyendo su dependencia del pH (fig. 6). La isoterma para As(V) es “no lineal” de forma muy acusada, la isoterma para As(III) lo es algo menos. Una consecuencia de la isoterma de adsorción “no lineal” tan acusada del arsenato es que, incluso a concentraciones del orden de  $\mu\text{g l}^{-1}$ , la adsorción de arsénico sobre el óxido puede corresponder a miles de ppm en el caso de oxihidróxidos férricos. En general, aunque depende de las fases minerales presentes, la máxima adsorción de As(III) se produce a  $\text{pH} < 8$ , mientras que la máxima adsorción de As(V) se da  $\text{pH} < 7$  (p.e. Raven et al., 1998).





**Fig. 6. Curvas de adsorción de As(III) y As(V), en función del pH. (Tomado de Smedley y Kinniburgh, 2001b). El área sombreada representa el rango de pH para el cual se produce la máxima desorción de As.**

Tanto arsenito como arsenato son adsorbidos en la superficie de una gran variedad de materiales presentes en el medio como son óxidos de metales, sobre todo de hierro, manganeso y aluminio (por ejemplo, veáanse De Vitre et al., 1991; Sullivan y Aller, 1996, entre otros), materia orgánica y arcillas (fig. 7). La adsorción de arsenato por oxihidróxidos de hierro es particularmente fuerte y las cantidades adsorbidas pueden ser apreciables incluso a bajas concentraciones de arsénico en la solución (véase por ejemplo, Goldberg, 1986; Manning and Goldberg, 1996; Hiemstra and van Riemsdijk, 1996). La adsorción de arsénico en oxihidróxidos de Al y Mn también puede ser importante si estos óxidos están presentes en concentraciones altas (por ejemplo, Peterson y Carpenter, 1983; Brannon y Patrick, 1987). El arsénico también es adsorbido en los bordes de las arcillas como As(III) y As(V) (Manning and Goldberg, 1997b), y en la superficie de carbonatos como la calcita, aunque la cantidad adsorbida es mucho menor que en el caso de los óxidos e oxihidróxidos de hierro (Goldberg y Glaubig, 1988). Las reacciones de adsorción y desorción entre arsenato y superficies en óxidos de hierro son particularmente importantes ya que esa fase mineral es muy común como recubrimiento de otras fases sólidas, y porque el arsenato se adsorbe fuertemente sobre las superficies de los óxidos de hierro en condiciones ácidas o con pH próximos a los valores neutros. Sin embargo, la desorción de arsenato de dichas superficies ocurrirá en el caso de pH con valores alcalinos.



**Fig. 7. Imagen ESEM (BSE) y espectro EDX de un agregado autigénico de óxido de hierro y arcillas con arsénico en trazas. La flecha en la foto indica el punto de análisis. Tomado de Sahún et al. 2003 (prohibida su reproducción sin citar la procedencia): Estudio del contenido de arsénico en la zona central de la Depresión del Duero. Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de las Aguas, 192 pp. Biblioteca del Ministerio de Medio Ambiente, Madrid..**

As(III) como As(V) son adsorbidos en oxihidróxidos férricos como complejos de esfera interna (es decir, sin molécula interpuesta con la superficie del sólido, Pierce y Moore, 1982). En general, el As(V) es más fuertemente adsorbido en las fases sólidas como la goethita (e.g. Sun y Doner, 1998), mientras que el oxihidróxido amorfo (ferrihidrita) absorbe mayores cantidades de As(III) (aunque en este caso hay una fuerte dependencia de la concentración de arsénico en solución y del pH, de tal forma que la adsorción de arsenato puede ser mayor que la de arsenito a pH bajos y a bajas concentraciones de arsénico en solución, Loeppert et al., 1997) . De cualquiera de las maneras, la ferrihidrita presenta una mayor capacidad absorbente que la goethita, tanto para As(V) como para As(III) debido a que el oxihidróxido férrico amorfo presenta una mayor densidad de lugares de intercambio como consecuencia de una mayor superficie específica y mayor reactividad de grupos funcionales de superficie con respecto a la goethita (e.g. Jackson y Miller, 2000). Pierce y Moore (1982) han demostrado que la ferrihidrita tiene una gran capacidad de adsorción de As(V), alcanzando la máxima adsorción a pH 4, aunque no se produce adsorción de arsénico a valores de pH superiores al del punto de carga cero o isoelectrónico (el cual se sitúa a pH 8) y a partir del cual tanto la ferrihidrita como la goethita se comportan como adsorbentes catiónicos al generarse una carga neta de superficie negativa. De esta manera, los cambios de pH en las aguas pueden determinar la adsorción o desorción de arsénico. Debido a que los procesos de diagénesis normalmente consumen  $H^+$ , el pH del agua subterránea tiende a ser mayor con el tiempo de residencia, el cual a su vez, se incrementa a lo largo del recorrido del flujo subterráneo. Por ello, la propia evolución geoquímica del agua subterránea hacia condiciones alcalinas puede causar la desorción de una cantidad apreciable de arsénico en el agua.

Una restricción que condiciona la capacidad de la ferrihidrita como absorbente y secuestrador de arsénico, es que esta fase amorfa es más inestable a las variaciones de las condiciones ambientales que la fase cristalina (goethita), de tal manera que o bien se

transforma en esta última (disminuyendo su superficie específica y por tanto la capacidad adsorbente) o bien es disuelta (por ejemplo, a pH bajos), liberando el arsénico adsorbido. En ese último caso, la totalidad del arsénico liberado puede llegar a ser readsorbido por la goethita si ese mineral está presente (por ejemplo, Greubel et al., 1988; Jackson y Miller, 2000). La transformación de ferrihidrita a goethita puede estar inhibida o dificultada por factores como pH bajo, temperatura bajas presencia de silicatos, presencia de aluminio, presencia de manganeso y presencia de compuestos orgánicos (Twidwell et al., 1999).

Las reacciones de oxidación-reducción pueden controlar indirectamente la adsorción-desorción de arsénico por sus efectos sobre la especiación, Por ejemplo, la reducción de arsenato a arsenito puede facilitar la movilización de arsénico debido a que el arsenito es adsorbido más débilmente que el arsenato. Reacciones redox involucrando tanto arsénico adsorbido como acuoso puede afectar la movilidad del arsénico.

Como ya hemos visto, la adsorción del arsénico también puede estar condicionada por la presencia de iones competitivos. En particular, el fosfato tiene un comportamiento geoquímico similar al del arsenato, y ambos competirán por los lugares de sorción o sedes de intercambio. Otros oxianiones (molibdeno, selenio, vanadio, etc) también pueden competir con el arsenato.

**La desorción del arsénico adsorbido en la fase sólida está condicionada por los cambios en pH, la ocurrencia de reacciones redox (reducción/oxidación), la presencia de iones competitivos, y los cambios en la estructura cristalina de la fase sólida.**

#### **4.2. Precipitación/disolución de fase sólida.**

Las reacciones de precipitación-disolución implican la formación y crecimiento de una fase mineral y su destrucción y, teóricamente, únicamente estarán involucrados en estos procesos aquellos elementos incluidos en la fórmula química del mineral. La solubilidad de un mineral puede ser descrita por su producto de solubilidad, aunque este valor puede variar en función del tamaño de la partícula y la cristalinidad del mineral. Normalmente, la velocidad de disolución o precipitación es muy lenta, por lo que el equilibrio termodinámico es, a menudo, difícil de alcanzar en periodos cortos.

La coprecipitación es un proceso natural donde constituyentes menores o accesorios se incorporan a la estructura mineral que se forma, como es el caso de arsénico que coprecipita con la pirita. De la misma manera, fósforo y arsénico son coprecipitados con los óxidos de hierro. La coprecipitación no implica ningún mecanismo en particular, y en la práctica, la adsorción y la coprecipitación tienen lugar al mismo tiempo (WHO, 2001). El proceso inverso a la coprecipitación es la codisolución, que en el caso de arsénico dará lugar a su movilización al agua. Así, la movilización de arsénico estará condicionada por la propia estabilidad del mineral con el que ha coprecipitado. Si tiene lugar la disolución de la fase mineral con arsénico (por ejemplo, óxidos), este mecanismo puede ser mucho más efectivo que la desorción en términos de arsénico movilizado (por ejemplo, Guo et al., 1997). Los procesos de disolución/codisolución

más importantes en cuanto a movilización de arsénico en las aguas son: a) la oxidación de sulfuros, fundamentalmente pirita; y b) la disolución reductiva de óxidos.

**Las reacciones de precipitación-disolución están controladas por la fisicoquímica de la solución, fundamentalmente pH, temperatura, estado redox y concentración de especies acuosas.**

### 4.3. Transporte de arsénico en las aguas.

La condición obvia para que exista una alta concentración de arsénico en las aguas subterránea es que este no se haya perdido por transferencia (flujo) o dilución, lo que confiere una dimensión temporal al problema, que en definitiva dependerá del régimen hidrogeológico y paleohidrogeológico del acuífero. El tiempo que tarda el arsénico en aguas subterráneas en perderse por flujo depende de varios factores, siendo un factor crítico el tiempo de residencia del agua en el acuífero: a menor tiempos de residencia, mayor tasa de renovación, y por tanto mayor tasa de pérdida de arsénico por flujo. La consecuencia directa es que, en general, en acuíferos profundos y “antiguos” será mucho más difícil encontrar altas concentraciones de arsénico, requiriéndose en estos casos flujos muy lentos.

Desde el punto de vista geoquímico, el transporte de arsénico en el agua está condicionado por la adsorción, ya que esta produce un retardo en el transporte del arsénico en comparación con el propio flujo del agua (por ejemplo, Appelo y Postma, 1994). En el caso más sencillo de una isoterma de adsorción lineal, la relación es directa, y esa diferencia viene definida como un factor de retardo constante por el coeficiente de reparto,  $K_d$ . En el caso de una isoterma no lineal, el valor de  $K_d$  varía con la concentración y depende de la forma de la isoterma. Por lo general, el valor de  $K_d$  decrece con el incremento de la concentración. Por tanto, en altas concentraciones, el transporte de arsénico en el agua es más efectivo, pero en contrapartida hay más disponibilidad de arsénico. La consecuencia de ello, es que es muy difícil que el arsénico sea completamente extraído de los acuíferos con el flujo del agua, bien a causa de que es adsorbido, bien a causa de que se halla en concentraciones altas (Smedley y Kinniburgh, 2002). Puesto que el arsenito y el arsenato tienen diferentes isotermas de adsorción (fig. 6), serán transportados en el agua con diferente velocidad. Gulens et al. (1979) han demostrado que en condiciones oxidantes y ligeramente ácidas, As(III) se mueve 5-6 veces más rápido que As(V), y que este último se moverá más rápidamente en condiciones neutras (aunque siempre más lento que As(III)); mientras que en condiciones reductoras y alcalinas, tanto As(III) como As(V) se mueven rápidamente. Los valores mas altos de  $K_d$  citados en la literatura corresponden a oxihidróxidos de Fe (véase por ejemplo, Pierce y Moore, 1982), aunque son valores muy variables que dependen de la cantidad de óxidos y oxihidróxidos activos en el medio, la especiación de arsénico, la concentración de arsénico, el pH, y la concentración de aniones competidores como fosfato (DPHE/BGS/MML, 1999). Estudios de campo han demostrado que las concentraciones altas observadas en las aguas son consecuencia de bajos  $K_d$  más que de altos contenidos absolutos de arsénico en el sedimento, poniendo en evidencia que los coeficientes de reparto calculados en laboratorio están

sobrestimados, por lo que resulta muy difícil establecer la presencia de aguas ricas en arsénico únicamente partiendo de las concentraciones de arsénico en los sedimentos (Smedley y Kinniburgh, 2002).

## 5. Mecanismos de incorporación de arsénico a las aguas

Aunque los materiales de la geosfera no presenten grandes concentraciones de arsénico en la fase sólida, una pequeña cantidad relativa de arsénico liberado de esa fase sólida por procesos de desorción o disolución puede elevar la concentración de arsénico en el agua por encima de  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ . Y en este sentido hay que considerar, que para que se existan aguas con contenidos altos en arsénico, no basta solo con que tengan lugar mecanismos por los cuales este se libere de la fase sólida, sino que además el arsénico liberado tiene que permanecer en el agua, es decir no tiene que ser transportado ni transferido a otro medio, ni tampoco se han de producir procesos de dilución por mezcla. Esos son los factores claves que hay que estudiar para entender la existencia de aguas con contenidos altos de arsénico. Otra consideración que hay que hacer, es sobre la naturaleza diferente de las aguas superficiales y las aguas subterráneas: las aguas superficiales constituyen sistemas abiertos donde los factores ambientales están continuamente variando; en contraste, 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 (Smedley y Kinniburgh, 2002). Ello implica que, en condiciones naturales, y si no se producen grandes cambios en la evolución de un acuífero, este llegará a una etapa donde la interacción agua-fase sólida será mínima, y por tanto no habrá transferencias de arsénico. Este escenario contrasta con el de las aguas superficiales donde no tienen porque alcanzarse situaciones próximas al equilibrio solución-fase sólida. Uno de los problemas fundamentales con respecto a las aguas subterráneas y el arsénico radica en que la explotación de aquellas puede introducir cambios sustanciales en las condiciones originales del acuífero. En relación con el problema de la variación temporal de las condiciones geoquímicas del acuífero, es muy relevante el estudio del Servicio Geológico de Estados Unidos sobre las aguas subterráneas de la Cuenca Willamette (Oregon) (USGS, 1998). Allí, se observan variaciones temporales de las concentraciones de arsénico en algunos pozos, que se interpretan como ocasionadas por variaciones en el régimen de explotación.

Se consideran varios mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico a las aguas (véanse por ejemplo, BGS y DPHE, 2001, y Smedley y Kinniburgh, 2002):

- **Oxidación de sulfuros:** Según los trabajos existentes, es un mecanismo importante solo localmente y en áreas mineras con abundancia de sulfuros, aunque también puede involucrar pirita autigénica en sucesiones sedimentarias. La oxidación de sulfuros tiene lugar cuando el medio se halla en condiciones oxidantes. El Fe disuelto tiende a precipitar en sulfato de Fe (jarosita) y óxidos y oxihidróxido de Fe, con readsorción y coprecipitación de arsénico. Como señalan BGS y DPHE (2001), la readsorción de arsénico en el óxido (que puede llegar al 90% del arsénico codisuelto de la pirita), hace que el mecanismo de movilización de arsénico por oxidación de pirita no se considere como el más eficiente en cuanto a movilización de arsénico.



- **Disolución de óxidos e oxihidróxidos de Fe y Mn en condiciones ácidas:** Los óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn 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 de arsénico no lábil, incorporado en la red estructural del mineral. Esto explica, al menos en parte, las concentraciones altas de arsénico en el drenaje ácido de minas.

- **Desorción en condiciones oxidantes a pH alto:** La acusada naturaleza no lineal de la isoterma de adsorción para As(V) determina que la cantidad de arsénico adsorbido sea grande, incluso cuando las concentraciones de arsénico disuelto son bajas. Pero, en condiciones oxidantes, se produce la desorción de arsénico si se alcanzan valores de pH alto (>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 semi-áridos. 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, dándose además una correlación positiva entre la concentración de arsénico en la fase acuosa y los valores de pH. Los procesos de desorción liberan además una amplia variedad de oxianiones como vanadatos, fosfatos, uranilos y molibdatos. El papel del anion bicarbonato en relación a los procesos de desorción de arsénico no está claro. A menudo se observan, en las aguas ricas en arsénico, concentraciones altas en C orgánico disuelto como ácidos fúlvicos y húmicos, aunque todavía no se ha podido establecer una relación causal entre el C orgánico disuelto y arsénico desorbido (Smedley y Kinniburgh, 2002). La presencia de cationes como Ca y Mg pueden facilitar la adsorción de especies de As(V) negativamente cargadas en la fase sólida. Efectos similares pueden tener el Al en aguas ácidas y el Fe<sup>2+</sup> en aguas reductoras. Los procesos evaporativos en ambientes áridos permiten el mantenimiento de valores altos de pH, así como concentraciones altas en Cl, F y U. En general, este mecanismo no explicaría las concentraciones altas de arsénico observadas en ambientes reductores, ya que estos suelen tener un pH próximo al valor neutro.

- **Desorción y disolución de óxidos y oxihidróxidos relacionados con cambios a condiciones reductoras:** Este constituye otro de los mecanismos más importantes en cuanto a movilización de arsénico a la fase acuosa. La causa más común es el enterramiento rápido de sedimentos, donde la cantidad de materia orgánica enterrada determinará la rapidez con que se alcanzarán las condiciones reductoras. Para que se alcancen estas, la condición requerida es que sea un sistema cerrado a la entrada de oxígeno o al menos la disponibilidad de este sea muy pequeña. En condiciones reductoras, parece que una de las primeras reacciones en tener lugar, es el paso de arsenato (As(V)) adsorbido en condiciones oxidantes a arsenito (As(III)), que está adsorbido más débilmente en la superficie de los óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn. Además, estos minerales se disuelven en condiciones reductoras, aunque la disolución reductiva por si sola no explicaría todo el arsénico que se encuentra en las aguas subterráneas en condiciones reductoras. Por otra parte, en ambientes reductores, las aguas tienen por lo general valores de pH próximos al valor neutro, 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 es un mecanismo que tiene especial incidencia en los 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 las sedes de intercambio donde se halla el arsénico adsorbido, con la consiguiente movilización de este a la fase acuosa. Debido al carácter no lineal más acusado de la isoterma de As(V), la desorción mediante este mecanismo es mucho más acusada para As(V) que para As(III).

- **Desorción por reducción en la carga de superficie de la fase sólida:** Pueden ocurrir una serie de fenómenos que causen una reducción de la carga neta de superficie en los óxidos, con la consiguiente desorción de arsénico. Estos fenómenos incluyen cambios estructurales en los óxidos de Fe que tienen lugar al pasar de condiciones oxidantes a condiciones reductoras que pueden asociar cambios netos en la carga de superficie, en intensidad y densidad.

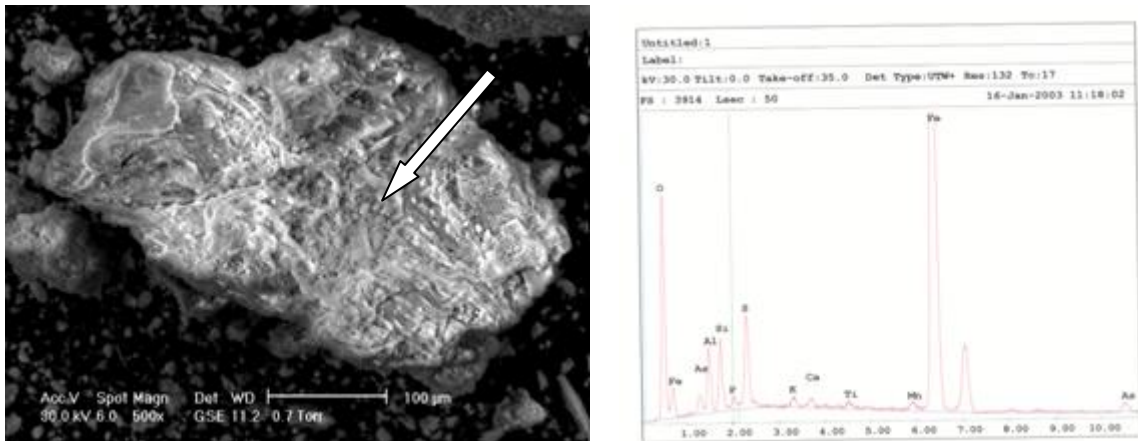
## 6. Evolución del arsénico en el sistema agua-roca-sedimento

El arsénico presente en un medio geológico, puede tener su origen primario en relación a deposición atmosférica, o estar contenido en los minerales primarios, o en restos orgánicos que se depositen allí. Alternativamente, puede venir transportado por el agua, bien como especie disuelta, bien en la fase sólida, como una especie adsorbida en partículas de carga de fondo o en coloides en suspensión. La cuenca del río Elqui, la IV Región de Chile es buen ejemplo de esa interrelación entre distintos mecanismos (Oyarzun et al., 2004).

La cuenca del Elqui se extiende cerca de 9,800 km en una zona montañosa y semiárida. Los cursos fluviales de la cuenca presentan contenidos de arsénico altos, que alcanzan un promedio de  $380 \mu\text{g l}^{-1}$ , los cuales tradicionalmente se han relacionado con las explotaciones mineras del distrito de El Indio-Tambo, donde se extrae plata y oro de depósitos epitermales. En los valles de la cuenca aparecen afloramientos colgados de sedimentos lacustres varvados de edad Holoceno inferior (~9.650 años), constituidos por niveles centimétricos de yesos y arcillas alternando con niveles de yesos ricos en materia orgánica, que representan episodios alternantes de estaciones húmedas y secas (fig. 8). Esos sedimentos lacustres son extraordinariamente ricos en arsénico (hasta 2.344 ppm, Oyarzun et al., 2004), y constituyen un ejemplo de acumulación natural de arsénico en los materiales remanentes del lago que se formó en el Holoceno inferior en el inicio de un período extremadamente húmedo. Las intensas precipitaciones facilitaron la ocurrencia de deslizamientos de ladera de grandes volúmenes de material que, al llegar al valle, formaron de diques naturales que, a su vez, causaron la formación de lagos.



**Fig. 8. Aspecto de los sedimentos lacustres de la Cuenca del Elqui. A) aspecto general. B) Detalle.**



**Fig. 9. Imagen ESEM (BSE) y espectro EDX de un grano de óxido de hierro con arsénico. La flecha en la foto indica el punto de análisis.**

El arsénico en los sedimentos se halla fundamentalmente retenido en óxidos de hierro (gohetita) (fig. 9), y se interpreta que llegó de dos formas a los niveles lacustres donde se encuentra: una, transportado como especie iónica en solución acuosa procedente del lavado de afloramientos de rocas mineralizadas o afectadas por alteración hidrotermal, y otra forma, transportado en partículas de óxidos de Fe donde ya estaba retenido, por arrastre de la escorrentía superficial de la ladera. De esta manera, los materiales lacustres constituyen un “acumulador” a partir del cual se puede producir un reciclado en términos de movilidad/retención/acumulación de arsénico:

1°. El arsénico es movilizado de una zona rica en minerales primarios arsenicales (enargita) como especie acuosa, por lavado e incorporado en la fase sólida, por erosión y arrastre de partículas de óxido ricas en arsénico que se habrían formado como consecuencia de procesos de meteorización (oxidación) de los sulfuros.

2°. El lago, o mejor los sedimentos del lago constituyen una trampa para gran parte del arsénico, que se queda allí, en principio, fundamentalmente adsorbido en óxidos de hierro.

3°. Variaciones en el potencial redox o del pH de las aguas, pueden provocar la desorción de arsénico, que se será incorporado al río. Sin necesidad de variar las condiciones fisicoquímicas, un mecanismo alternativo para que el arsénico sea movilizado es la erosión de los granos de óxidos, facilitada por los procesos de disolución de los yesos a los que se asocia.

4°. El arsénico movilizado en el río, tanto en fase acuosa como en fase sólida, puede quedar retenido en trampas, que pueden ser naturales o antrópicas, como es el caso de la presa de Puclaro, situada aguas debajo de los afloramientos de sedimentos lacustres, ahora más cercana a núcleos de población. Este caso, además se complica con otros factores de peligro, al estar en una zona sísmicamente activa (el 15 de Octubre de 1997 tuvo lugar en las cercanías un terremoto de  $M_w = 7,1$ ) lo que podría provocar la rotura de la presa donde se están acumulando en la actualidad lodos y sedimentos arsenicales.

El caso de la Cuenca del Elqui es un ejemplo excepcional que nos demuestra como en el estudio del problema del arsénico en las aguas, no solo hay que tener en cuenta factores estrictamente geoquímicos y mineralógicos, sino que también hay que evaluar la incidencia de factores externos.

## 5. Recapitulación

El arsénico es extremadamente tóxico por bioacumulación. Exposiciones prolongadas durante mucho tiempo son extremadamente nocivas para la salud humana: diversos tipos de cáncer, patologías cardiovasculares, diabetes, anemia, y alteraciones en las funciones reproductoras, inmunológicas, neurológicas y del desarrollo.

El arsénico se halla en las aguas naturales como especie disuelta, la cual se presenta por lo común como oxianiones con arsénico en dos estados de oxidación, arsénico trivalente, arsenito, [As(III)] y arsénico pentavalente, arsenato, [As(V)]. El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH.

Los contenidos de arsénico en las aguas naturales, superficiales y subterráneas, no contaminadas, no suelen ser altos. Hay casos anómalos, sobre todo acuíferos, que presentan valores excepcionales, como ocurre en el caso de Bangladesh.

El fenómeno de la existencia de contenidos altos de arsénico de origen natural en las aguas está controlado por tres factores: la fuente primaria de arsénico (geosfera y atmósfera), los procesos de movilización/retención de arsénico en la interacción entre la fase sólida y la fase líquida, y el transporte de arsénico como especie acuosa en el seno del agua.

Los dos procesos geoquímicos que controlan la movilización de arsénico al agua son: reacciones de adsorción-desorción, y reacciones de coprecipitación-codisolución.

Tanto arsenito como arsenato son adsorbidos en la superficie de una gran variedad de materiales presentes en el medio como son óxidos de hierro, manganeso y aluminio. También puede ser adsorbido por arcillas y materia orgánica.

La desorción del arsénico adsorbido en la fase sólida está condicionada por los cambios en pH, la ocurrencia de reacciones redox (reducción/oxidación), la presencia de iones competitivos, y los cambios en la estructura cristalina de la fase sólida.

Las reacciones de coprecipitación-codisolución están controladas por el pH, temperatura, estado redox y concentración de especies acuosas de la solución.

Existen varios mecanismos de incorporación de arsénico de origen natural a las aguas: a) oxidación de sulfuros; b) Disolución de óxidos e oxihidróxidos de Fe y Mn en condiciones ácidas; c) desorción en condiciones oxidantes a pH alto; d) desorción y disolución de óxidos y oxihidróxidos relacionados con cambios a condiciones reductoras; e) desorción por reducción de superficie específica en la fase sólida; f) desorción por reducción en la carga de superficie de la fase sólida.

## 6. Bibliografía

- Anawar, H.M., Akai, J., Komaki, K., terao, H., Yosioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S., Kikuo, K. 2003. Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *J. Geochem. Explor.*, 77, 109-131.
- Appelo, C.A.J., Postma, D.1994. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. AA Balkema, Rotterdam.
- Azcué, J.M., Nriagu, J.O.,1995. Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *J. Geochem. Explor.*, 52, 81 .89.
- Baur, W.H., Onishi, B.M.H. 1969. Arsenic.In:Wedepohl, K.H.(Ed.). *Handbook of Geochemistry*. Springer- Verlag, Berlin. pp.33-A-1-33-0-5.
- Belkin, H.E., Zheng, B., Finkelman, R.B. 2000. Human health effects of domestic combustion of coal in rural China: a causal factor for arsenic and fluorine poisoning. In:2nd World Chinese Conf. Geological Sciences, Extended Abstr., August 2000, Stanford Univ.,pp.522 .524.
- Berg, M., Tran ,H. C., Nguyen, T. C., Pham, H.V., Schertenleib, R.,Giger,W., 2001. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat. *Environ.Sci.Technol.*35, 2621-2626.



- BGS y DPHE. 2001. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. In: Kinniburgh D.G., Smedley P.L. (eds.) Volume 1: Summary. BGS Technical Report WC/00/19, British Geological Survey.
- Boyle D.R., Turner R.J.W., Hall G.E.M. 1998. Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. *Environ. Geochem. and Health*, 20, 199-212.
- Boyle, R.W., Jonasson, I.R. 1973. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.* 2, 251-296.
- Brannon, J.M., Patrick, W.H. 1987. Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 450-459.
- Brookins, D.G., 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin.
- C.R.(Eds.), Arsenic Exposure and Health, 91-100. Science and Technology Letters, Northwood.
- Cacéres, L., Gruttner, E., Contreras, R. 1992. Water recycling in arid regions-Chilean case. *Ambio*, 21, 138-144.
- Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.*, 89, 713-764.
- De Vitre, R., Belzile, N., Tessier, A., 1991. Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnol. Oceanog.* 36, 1480-1485.
- Del Razo, L.M., Hernández, J.L., García-Vargas, G.G., Ostrosky-Wegman, P., Cortinas de Nava, C., Cebrián, M.E. 1994. Urinary excretion of arsenic species in a human population chronically exposed to arsenic via drinking water. A pilot study. In: Chappell, W.R., Abernathy, C.O., Cothorn.
- Edmunds, W.M., Cook, J.M., Kinniburgh, D.G., Miles, D.L., Trafford, J.M. 1989. Trace element. Occurrence in British Groundwaters. Res. Report SD/89/3, British Geological Survey, Keyworth.
- Goldberg, S., Glaubig, R.A. 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1297-1300.
- Goldberg, S., 1986. Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 1154-1157.
- Greubel, K.A., Davis, J.A., Leckie, J.O., 1988. The feasibility of using sequential extraction techniques for arsenic and selenium in soils and sediments. *Soil Science Society of America Journal*, 52, pp. 390-397.



- Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev, R.L. 1984. The 'North American shale composite': its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim Acta*, 48, 2469-2482.
- Gulens, J., Champ, D.R., Jackson, R.E.1979. Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water. In: Jenne, E.A.(Ed.),*Chemical Modelling in Aqueous Systems*. American Chemical Society, pp.81 .95.
- Guo, T.Z., DeLaune, R.D., Patrick, W.H.1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environ. Internat*, 23, 305-316.
- Gurzau, E.S., Gurzau, A.E. 2001. Arsenic in drinking water from groundwater in Transylvania, Romania. In: Chapell, W.R., Abernathy, C.O., Calderon, R.L.(Eds.). *Arsenic Exposure and Health Effects IV*.Elsevier,Amsterdam, pp.181-184.
- Hasegawa, H., Matsui, M., Okamura, S., Hojo, M., Iwasaki, N., Sohrin,Y. 1999. Arsenic speciation including 'hidden ' arsenic in natural waters. *Applied Organometal.Chem.*,13, 113 -119.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H.,1996.A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution, CD. *Model. J. Colloid Interface Sci.*,179, 488-508.
- Jackson, B.P., Miller, W.P. 2000.Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. *Soil Science Society of America Journal*, 64, pp. 1616-1622.
- Kuhn, A., Sigg, L.1993. Arsenic cycling in eutrophic Lake Greifen, Switzerland-influence of seasonal redox processes. *Limnol.Oceanog.*38,1052 -1059.
- Loeppert, R.H., Jain, A., Raven, K., Wang, J. 1997. Arsenate and arsenite retention and release in oxide and sulphide dominated systems. Texas A&M University System, Technical report n° 176.
- Mackenzie, P.D., Horney, D.P., Sivavec, T.M., 1999. Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns. *Journal of Hazardous Materials*, 68, pp. 1-17.
- Maest, A. S., Pasilis, S. P., Miller, L.G., Nordstrom, D.K.1992. Redox geochemistry of arsenic and iron in Mono Lake, California, USA. In: Kharaka, Y.K., Maest, A.S.(Eds.), *Proc.7th Internat. Symp. Water-Rock Interaction*. A.A. Balkema, Rotterdam, pp.507-511.
- Manning, B.A. y Suarez, D.L., 2000. Modeling arsenic (III) adsorption and heterogeneous oxidation kinetics in soils. *Soil Science Society of America Journal*, pp. 128-137.
- Manning, B.A., Goldberg, S. 1997b. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2005-2011.

- Manning, B.A., Goldberg, S. 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 121-131.
- McLaren, S.J., Kim, N.D. 1995. Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in New Zealand's longest river and the effect of treatment on concentrations in drinking water. *Environ. Pollut.* 90, 67-73.
- McLean, J.E. y Bledsoe, B.E., 1992. Behavior of metals in soils. U.S. Environmental Protection Agency. EPA 540-S-92-018.
- Navarro, M., Sanchez, M., Lopez, H., Lopez, M.C., 1993. Arsenic contamination levels in waters, soils, and sludges in southeast Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50, 356-362.
- Nimick, D.A., Moore, J.N., Dalby, C.E., Savka, M.W., 1998. The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming. *Water Resour. Res.* 34, 3051-3067.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund Site, California. *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, 96, 3455-3462.
- NRC, 1999. Arsenic in drinking water. National Research Council, National Academy Press, Washington D.C., 330 pp.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.
- Oyarzun, R., Lillo, J., Higuera, P., Oyarzún, J., Maturana, H., 2004. Strong arsenic enrichment in sediments from the Elqui watershed, northern Chile: industrial (gold mining at El Indio-Tambo district) versus geologic processes. *J. Geochem. Explor. In press.*
- Peterson, M.L., Carpenter, R. 1983. Biogeochemical processes affecting total arsenic and arsenic species distributions in an intermittently anoxic Fjord. *Mar. Chem.*, 12, 295-321.
- Pichler, T., Veizer, J., Hall, G.E.M., 1999. Natural input of arsenic into a coral reef ecosystem by hydrothermal fluids and its removal by Fe(III) oxyhydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1373-1378.
- Pierce, M.L., Moore, C.B. 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.*, 16, 1247-1253.
- Raven, K.P.; Jain A. y Loeppert, R.H., 1998. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrate: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science and Technology*, 32, pp. 344-349.
- Sancha, A.M., Castro, M.L. 2001. Arsenic in Latin America: occurrence, exposure, health effects and remediation. In: Chapell, W. R., Abernathy, C.O., Calderon,

- R.L.(eds.). *Arsenic Exposure and Health Effects IV*. Elsevier, Amsterdam, pp.87-96.
- Sahún, B., Niñerola, S., Gómez, J.J., Lillo, J., del Olmo, P., Hernández, A. 2003. Estudio del contenido de arsénico en la zona central de la Depresión del Duero, Dirección General de Obras Hidráulicas y Calidad de las Aguas, 192 pp. Biblioteca del Ministerio de Medio Ambiente.
- Schroeder, W.H., Dobson, M., Kane, D.M., Johnson, N.D. 1987. Toxic trace-elements associated with airborne particulate matter-a review. *Internat. J. Air Pollut. Control Hazard Waste Manag.*37,1267-1285.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Smedley, P.L., Edmunds, W.M., Pelig-Ba, K.B., 1996. Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi area of Ghana. In: Appleton, J.D., Fuge, R., McCall, G. J.H.(Eds.). *Environ. Geochem. and Health, Geol.Soc.Spec.Publ.* 113. Geological Society, London, pp.163 .181.
- Sullivan, K.A., Aller, R.C. 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60,1465-1477.
- Sun, X., Doner, H.E., 1998. Adsorption y oxidation of arsenite on goethite. *Soil Science*, 163, pp. 278-287.
- Twidwell, L.G.; McCloskey, J.M.; Miranda, P. y Gale, M., 1999. Technologies and potential technologies for removing arsenic from process and mine wastewater. *Proceedings Global Symposium on Reciclyng, Waste Treatment and Clean Technology*, San Sebastián, Spain. Gaballah, I., Hager, J., Solozábal, R. (Eds.). TMS, Warrendale, PA, pp. 1715-1726.
- Varsányi, I., Fodré, Z., Bartha, A., 1991. Arsenic in drinking water and mortality in the southern Great Plain, Hungary. *Environ. Geochem. Health* 13,14 .22.
- Wang, L., Huang, J. 1994. Chronic arsenism from drinking water in some areas of Xinjiang, China. In: Nriagu, J.O. (ed.). *Arsenic in the Environment, Part II: Human Health and Ecosystem Effects*. John Wiley, New York, pp.159 .172.
- Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R., Wanty, R.B., 2000. Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *Ground Water* 38,589 .604.
- WHO, 1993. *Guidelines for drinking-water quality. Volume 1: Recommendations*, 2nd ed. World Health Organisation, Geneva.
- WHO, 2001. *Environmental Health Criteria 224: Arsenic compounds* 2nd edition. World Health Organisation, Geneva.

Yan, X., P., Kerrich, R., Hendry, M.J. 2000. Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in pore-waters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2637 -2648.