

INVESTIGACIÓN SOBRE CONCENTRACIONES DE ARSÉNICO Y OTROS ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTOS Y MUESTRAS DE AGUA RECOLECTADAS EN RÍOS CERCANOS AL PROYECTO MINA MARLIN DE GOLDCORP INC. EN EL NOROCCIDENTE DE GUATEMALA.



Universidad Noruega de Ciencias de la Vida
Ciencias del Medio Ambiente
asgeir.almas@umb.no

Comisión Pastoral Paz y Ecología
Diócesis de San Marcos
www.copaeguatemala.org



COPAE

**INVESTIGACIÓN SOBRE CONCENTRACIONES DE ARSÉNICO Y OTROS
ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTOS Y MUESTRAS DE AGUA
RECOLECTADAS EN RÍOS CERCANOS AL PROYECTO MINA MARLIN DE
GOLDCORP INC. EN EL NOROCCIDENTE DE GUATEMALA.**

Åsgeir Rossebø Almas
Departamento de Biología Vegetal
Ciencias del Medio Ambiente
Universidad Noruega de Ciencias de la Vida
asgeir.almas@umb.no

Ana González
Comisión Pastoral Paz y Ecología
Diócesis de San Marcos
www.copaeguatemala.org

AÑO 2011

**Comisión Pastoral Paz y Ecología –COPAE-
Diócesis de San Marcos
Casa Diocesana, Oficina 21
10 Avenida 6-28 zona 4, San Marcos
San Marcos, Guatemala
www.copaeguatemala.org**

Fotografía en portada y contraportada: Allan Lissner

ÍNDICE GENERAL

	Página
Resumen.....	1
Introducción.....	2
Materiales y Métodos.....	4
Resultados.....	7
Discusiones.....	14
Conclusión.....	16
Bibliografía.....	17

RESUMEN

Un proyecto de minería de oro a gran escala, el Proyecto Mina Marlin de Goldcorp Inc. se está desarrollando en el noroccidente de Guatemala. Está situado en tierra agrícola en la que los recursos hídricos son limitados. Se tomaron muestras de agua y de sedimento y se instalaron en el agua dispositivos basados en gradientes difusivos (DGT) en películas delgadas (Discos-DGT) y en los sedimentos de los ríos (Sondas-DGT). Encontramos que las aguas y los sedimentos ubicados río abajo del reservorio de aguas residuales de la mina contenían mayores concentraciones de As (arsénico) en comparación con los sitios de control río arriba. El lábil-DGT de As (indica alta reactividad química) la cual fue mayor en los estratos más altos de los sedimentos ubicados río abajo del reservorio, es decir en las capas superiores. Ello indica que el As que se encuentra arriba es de menor edad y más reciente al compararse con los sedimentos de As ubicados a mayor profundidad. Debido a un pH alto en el río, el As de los sedimentos es transportado probablemente en materiales coloidales o partículas durante inundaciones después de las cuales se depositan cuando se reducen los niveles del agua y de corriente o cuando son coprecipitadas con óxidos de hierro. Por lo tanto los sedimentos son alimentados con partículas/coloidales de As provenientes del agua. El diseño experimental y las pruebas analíticas respaldan de manera firme que el As se origina en el proyecto minero, probablemente por medio de dos procesos: fugas de As disuelto o descarga coloidal y de partículas de As. Las concentraciones de As en el agua no exceden las recomendaciones para la calidad del agua potable de la OMS de 2008. Sin embargo los elevados niveles de concentración de As en los sedimentos son prueba de episodios de descarga o inundación del reservorio los cuales contribuyen a que el As llegue al río en concentraciones posiblemente peligrosas en algunas ocasiones.

INTRODUCCIÓN

La minería de oro a gran escala se lleva a cabo en todo el mundo. Las compañías mineras de oro más grandes tienen proyectos en Asia (por ejemplo: Papúa Nueva Guinea, Indonesia, Paquistán), África (por ejemplo: Sudáfrica, Gana, Namibia, Mali), Canadá, Norteamérica y Mesoamérica (por ejemplo: Guatemala, Honduras, México), República Dominicana en el Caribe y en Sudamérica (por ejemplo: Brasil, Argentina, Perú, Chile). Por lo tanto el impacto ambiental de la minería de oro es altamente significativo a nivel mundial.

La minería de oro a gran escala en América Central puede tener un impacto ambiental en el sistema ecológico hídrico y la calidad del agua potable (Basu et al., 2010), lo cual es de importancia para la salud humana y animal. Esto ocurre debido a que en las excavaciones de oro llevan minerales tales como sulfuros de hierro o arsenopiritas que oxidan ambientes. Los procesos de oxidación liberan elementos traza precipitados por oxidación a las superficies minerales junto con ácido sulfúrico de los sulfatos. Además, para el procesamiento de oro y plata a bajo costo en complejos mineros de gran escala se utiliza frecuentemente cianuro (CN) en recipientes abiertos. Este proceso produce una cantidad considerable de agua residual rica en CN, la cual es almacenada en grandes reservorios. El exceso de rocas de desecho las cuales no son aptas para posterior procesamiento se apilan en montículos continuos. Por lo tanto, las operaciones de minería a cielo abierto pueden potencialmente contaminar el medio ambiente por medio de dos vías: en primer lugar los productos de oxidación a base de sulfuros (elementos traza) acumulados en las superficies de las rocas desechadas durante temporadas secas prolongadas pueden ser transportadas lejos de la roca durante lluvias fuertes como “drenaje ácido de mina” (DAM). La segunda fuente de contaminación es la fuga de agua servida alcalina rica en CN almacenada. A menos que se permitan descargas para deshacerse del excedente de agua durante lluvias fuertes, las fugas provenientes de los reservorios de agua servida son más evidentes durante las temporadas secas del año y transportan generalmente altas concentraciones disueltas de As (Bowell et al., 1995; Williams, 2001).

El depósito de Ixtahuacán, ubicado en el cuadrángulo noroeste de Cuilco es un depósito típico de minerales para el cual este tipo de estudio de impacto ambiental se realiza. Ixtahuacán consiste de arsenopirita, estibinita y scheelita que contienen oro. Durante la deposición de la arsenopirita, el oro probablemente se coprecipitó con As o fue absorbido por la arsenopirita (Guillemette y Williams-Jones, 1993). Goldcorp inc. indica que el proyecto minero procesa oro y plata de venas y yacimientos fisurales que contienen mineralización de oro y plata en asociación con enjambres de diques de andesita de períodos tardíos (<http://www.goldcorp.com/operations/marlin/>). Según el análisis de Bornhorst y Rose (1986) de rocas volcánicas calc-alcalinas en Guatemala, puede haber oro en diminutas burbujas de sulfuro de rocas volcánicas jóvenes calc-alcalinas. Generalmente el oro tiene afinidad con fases sulfúricas del hierro lo cual también coprecipita el arsénico

como arsenopirita (Geosurvey, 1979, 1981; Cahen y Snelling, 1984; Bowell et al., 1995; Williams, 2001).

La fisicoquímica del As en sedimentos sigue la fisicoquímica del hierro particularmente (O'Day et al., 2004; Root et al., 2009). Los oxohidróxidos de hierro coprecipitan el As en ambientes óxicos, pero en condiciones de reducción el As puede ser liberado como oxohidróxidos disueltos de Fe (III). El As es entonces movilizado. El arsénico liberado en los estratos más profundos puede ser retenido por las capas de sedimentos superiores por la remoción del oxohidróxido de Fe (III) (Couture et al., 2010). La inmovilización en capas más profundas de sedimento puede ocurrir, incluso bajo condiciones de reducción, como precipitación de As-sulfuros o como coprecipitación autigénica de Fe-sulfuros. Por lo tanto, la dinámica físicoquímica, las condiciones redox y la presencia de S y Fe determinan la labilidad del sedimento y el As disuelto en el agua del río (O'Day et al., 2004; Root et al., 2009).

Este estudio se enfoca en la química ambiental de las aguas y sedimentos cercanos al proyecto de minería de oro en el noroccidente de Guatemala. La mina de oro Marlin, propiedad de "Goldcorp Inc", está ubicada en los municipios de San Miguel Ixtahuacán y Sipakapa, 25 kilómetros al sur este de la ciudad de Huehuetenango en el noroccidente de Guatemala. El proyecto minero está siendo desarrollado a una altura de entre 1,800 y 2,000 metros sobre el nivel del mar, en donde la topografía es accidentada y caracterizada por montañas con inclinaciones desde moderadas a muy inclinadas, con ríos pequeños y grandes en los fondos. La temperatura promedio anual es de 25 C°, pero varía desde tan frío como 3 C° a 40 C° a lo largo de las estaciones climáticas. Se reportan precipitaciones anuales de aproximadamente 1,100mm/año. La mina de oro Marlin practica minería a cielo abierto así como operaciones de minería subterránea, la construcción inició a principios de 2004. Los principales productos son oro y plata. Los metales son extraídos de los materiales excavados por medio de varios pretratamientos que implican diversos pasos: aplastamiento, molienda antes de la lixiviación con Cianuro en tanques, precipitación del metal y fundición final para producir las barras de oro y plata (<http://www.goldcorp.com/operations/marlin/>). Debido a la magnitud de este proyecto, sus procedimientos mecánicos y químicos, el almacenamiento del exceso de aguas residuales en un gran reservorio ubicado en áreas habitadas y posibles fugas indeseadas de material peligroso resultan preocupantes en relación a la calidad del agua. El agua limpia es un recurso limitado en el área y el acceso diario a volúmenes suficientes de agua de alta calidad es esencial. Un estudio ecológico y epidemiológico previo sobre la exposición de la población indígena a metales en el área se publicó en 2010 (Basu et al., 2010). Este estudio investigó muestras humanas en búsqueda de metales asociados a DAM, y también As. El As es posiblemente el elemento potencialmente más peligroso encontrado en muestras ambientales cercanas a minas de oro que lo hacen por medio de lixiviación con cianuro (Almås et al., 2012). El resultado del estudio de Basu et al. de 2010 no fue claro con respecto a la potencial exposición y recolección de metal en muestras humanas. Sin embargo, los individuos que residen más cerca de la mina presentaron más altas

concentraciones de mercurio (Hg), cobre (Cu), arsénico (As) y zinc (Zn) en muestras de orina al compararse con muestras de personas que viven más lejos.

En primer lugar, se tiene como hipótesis que las muestras de agua y de sedimento tomadas río abajo del reservorio que almacena el agua servida de la mina Marlin, propiedad de Goldcorp, contiene mayores concentraciones de As al compararse con muestras de agua y sedimento tomadas río arriba del proyecto minero. La segunda hipótesis consiste en que los sedimentos ubicados en los estratos superiores contienen mayores concentraciones de As en comparación con sedimentos más profundos en cada uno de los sitios contaminados. Por consiguiente, surge la hipótesis de que tales gradientes de concentración en los sedimentos de las capas altas y las inferiores son significativos en las muestras tomadas en los sitios no contaminados. Para comprobar estas hipótesis se tomaron muestras de agua dos veces en una semana en 5 sitios, se tomaron sedimentos una vez en cada sitio en capas altas y bajas. Además de esto, la biodisponibilidad de metales traza se estimó instalando discos-DGT en el agua y sondas-DGT en los sedimentos. Tanto los discos-DGT y las sondas-DGT se instalaron de manera duplicada. Una cargada con chelex y la otra con resinas de óxido de hierro, para acumular cationes y aniones, respectivamente. Todas las muestras se analizaron en función de una serie de parámetros descrita abajo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Selección de sitios, instalación de DGTs y estrategia de muestreo

Desde 2007, la Comisión Pastoral Paz y Ecología (COPAE) ha realizado muestreos y análisis repetidamente de diferentes parámetros químicos de dos ríos, el Tzalá y el Quivichil los cuales desembocan eventualmente en el río Cuilco. Los sitios de muestreo se han seleccionado en lugares remotos (río arriba como control) y río abajo de la ubicación de la mina Marlin para interceptar posible contaminación (COPAE, 2009). El análisis se ha enfocado en determinar la concentración de metales traza en las aguas de los ríos posiblemente afectados por drenaje ácido de la mina proveniente de los montículos de piedra o probablemente por episodios de fuga de arsénico de la presa de relave. Estos son los 5 sitios en total: CSW1, CSW2, CSW3, CSW5 y CSW6 (en adelante nombrados 1, 2, 3, 5 y 6 respectivamente) y están identificados en la Figura 1. Decidimos utilizar los mismos sitios para esta investigación.

En cada sitio se insertaron cuidadosamente en los sedimentos dos sondas-DGT cargadas con óxido de hierro y resina de chelex, respectivamente. Se colocaron a 12 cm de profundidad en los sedimentos. Adicionalmente, dos discos-DGT, también cargados con óxido de hierro y resinas de chelex, respectivamente, se colgaron en el agua de manera libre (www.dgtresearch.com). En el momento de la instalación también se instalaron cinco registradores de temperatura 5 StowAway TidbiT (Onset Computer Corporation, Massachusetts, EUA) en el agua, dejándolos una semana para medir la temperatura cada 15 minutos.

También se realizaron muestreos de agua y sedimentos en cada sitio. Los sedimentos se tomaron en la orilla del río en la superficie y a 15 centímetros de profundidad. En dos sitios, los sitios 2 y 3, se tomaron muestras de sedimentos de entre 30 y 40 centímetros de profundidad. Las muestras

de agua también se tomaron cuando se instalaron los dispositivos DGT y una semana (7 días) después cuando los discos-DGT instalados libres en el agua se recogieron. Por lo tanto, tenemos muestras de agua repetidas de cada sitio con 7 días de intervalo. En ambos momentos, para el muestreo del agua, el pH, la conductividad eléctrica (CE o EC por sus siglas en inglés) y la temperatura del agua se midieron en el campo utilizando un electrodo pH/EC/TDS waterproof Family, , Modelo HI 98129 (Hanna Instruments). Las sondas-DGT se recogieron 48 horas después, pero desafortunadamente en el sitio 6 ya habían sido removidas.

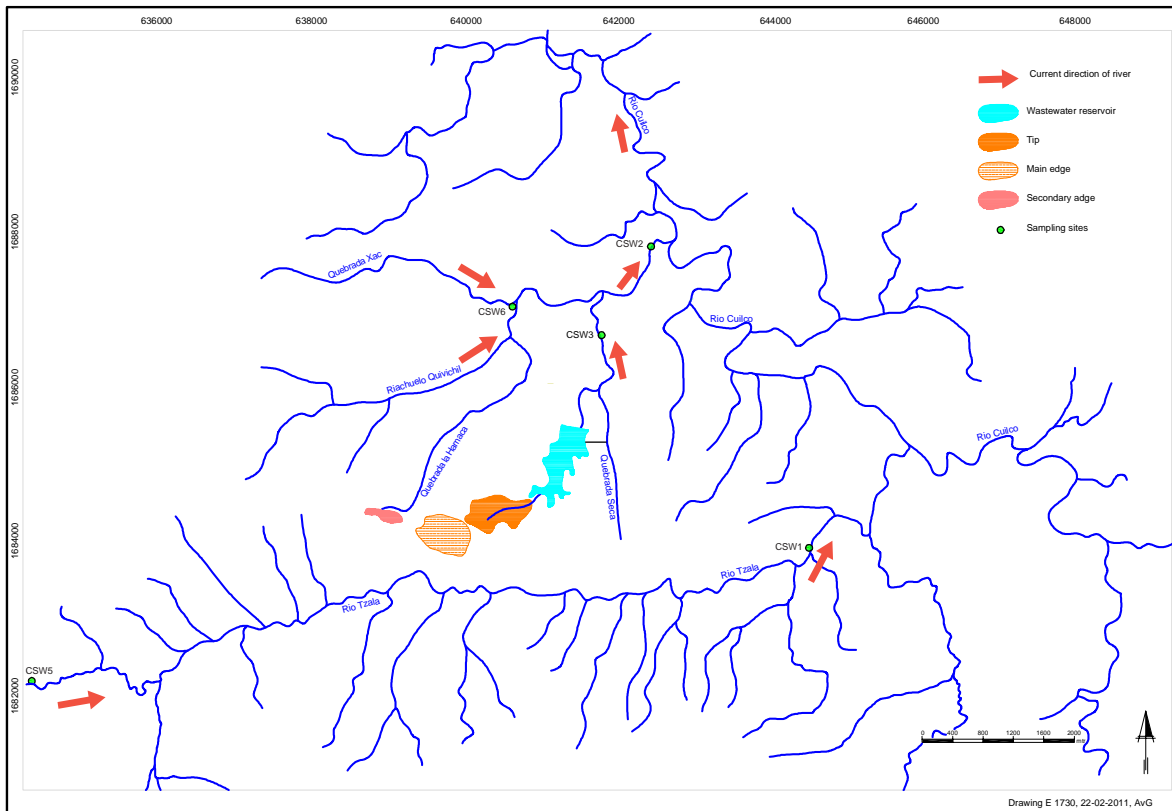


Figura 1. Los sitios de muestreo son mostrados como CSW1, CSW2, CSW3, CSW5 y CSW6 en el mapa de ríos y área de minería

Tratamiento de muestras

Las muestras de agua fueron recolectadas utilizando jeringas de polipropileno de alta densidad (HDPP, por sus siglas en inglés) y el agua fue inmediatamente transferida a través de filtros de membranas de $0.45\mu\text{m}$ de poliétersulfona hacia tubos de ensayo de polipropileno (PP). Los filtros y los tubos de ensayo fueron provistos por WWR International (wwr.com). Las muestras de agua fueron almacenadas en frío ($4-5^{\circ}\text{C}$) estando pendiente la determinación de las concentraciones totales de metales, carbono disuelto de origen orgánico o inorgánico, nitrógeno, azufre y fósforo. Se almacenaron en

tubos similares blancos de H₂O MilliQ (resistencia eléctrica mayor que 18.2 MΩcm⁻¹) durante 48 horas y se filtraron por los mismos filtros de membrana antes de su análisis.

Todas las muestras de sedimento se secaron con aire. Un duplicado de la muestra fue utilizado para medir el nivel de pH mientras que otro duplicado fue molido en un mortero de ágata. El material molido fue enviado a un laboratorio para determinar el total de C orgánico e inorgánico y de elementos traza. La extracción de los sedimentos fue realizada utilizando digestión por microonda mediante calentamiento progresivo del material seco con una concentración ultrapura de HNO₃ hasta 250° C, utilizando una ultraclave Milestone durante 1 hora y 15 minutos.

Después de la exposición al campo, los discos-DGT y las sondas-DGT se enjuagaron con agua destilada, se colocaron dentro bolsas plásticas limpias en un refrigerador pendiente de desmantelamiento y extracciones. El gel de resina en las sondas DGT se partió en una sucesión de rodajas de 10 milímetros, mientras que los geles de resina de los discos DGT se utilizaron intactos. Todos los geles de resina se transfirieron a tubos limpios de polipropileno y remojados en 1 mL de HNO₃ ultra puro concentrado y 50µL de solución de coctel interno estándar. Los extractos fueron diluidos con H₂O MilliQ hasta 10 mL después de 24 horas de extracción y transferidos a un nuevo juego de tubos para prevenir la readsorción de las solutos en el gel restante. Las concentraciones de metal en las muestras de agua y los extractos de sedimento y en resinas DGT se determinaron utilizando dos analizadores diferentes, es decir, una Espectrometría de Masas con fuente de Plasma Acoplado por inducción Perkin Elmer Sciex Elan (ICP-MS) y uno de Espectrometría de Emisión Óptica con fuente de Plasma Acoplado por inducción Perkin Elmer Optima 5300 DV (ICP-OES). Se utilizaron blancos y material de referencia. El material de referencia certificado (MRC) utilizado para los sedimentos fue el CRM 2709 (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, 2003) mientras que el CRM 1643e se utilizó para el análisis del agua (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, 2004).

Especiación metálica

Un WHAM / Modelo VI versión 6.0 para agua (Tipping, 1998), se utilizó para calcular la especiación química del aluminio (Al) en el agua. El pH de la solución fue determinado in situ como se describió arriba y la especiación fue realizada para un sistema en equilibrio con la atmósfera ($p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ atm, a 15°C) utilizando un WHAM / Modelo VI versión 6.0 para agua. Se utilizaron como valores de insumo concentraciones totales de metales, concentraciones de aniones inorgánicos, carbono orgánico disuelto (COD) y el pH medido en las muestras de agua. Se asumió que la materia orgánica disuelta (MOD) tiene propiedades de enlace iónico del ácido fúlvico por defecto, FA, como lo define el WHAM/Modelo VI y del cual el MOD es 50 % de su peso es carbono. Dejamos que 50 % de los grupos ácidos de FA fueran activos en el enlace protónico/metálico. Se asumió un total de Fe disuelto presente como Fe(III).

RESULTADOS

Características químicas del agua de río

Las mediciones in situ de pH y CE en los dos momentos de muestreo pueden observarse en el Cuadro 1. En general el pH varió de 7.9 a 9.0. La variación de CE fue muy diferente y la CE más alta fue registrada en los sitios 2 y 3 mientras que en los más bajos niveles de CE fueron registrados en el agua en los sitios 1 y 5. Encontramos que se presentan solamente pequeñas diferencias en el muestreo posterior, 7 días después. Las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD), carbono inorgánico (CI) y otros aniones inorgánicos fue como con el pH y la CE, varió mayormente entre los diferentes sitios aunque entre los 7 días de diferencia entre la toma de una muestra y otra se presentaron ínfimas diferencias solamente. Las concentraciones de COD son bajas, pero las aguas tomadas de los sitios 2, 3 y 5 contuvieron 22-32 mg IC/l. La concentración de sulfato (SO_4^{2-}) es significativamente más alta en agua tomada de los sitios 3 y 2 y la concentración absoluta más alta se encontró en el agua tomada del sitio 3. No hubo mayor diferencia entre los muestreos. La concentración de Cloruro (Cl^-) también fue notablemente más alta en agua de los mismos dos sitios y una vez más la del sitio 3 tuvo los más altos índices de concentración de Cl^- . Contrariamente a la variación de los elementos traza en el agua, en que también el agua del sitio 6 contuvo concentraciones un tanto altas de As por ejemplo (ver abajo), las concentraciones de SO_4^{2-} y Cl^- en el agua de este sitio no fueron particularmente altas comparadas con la de los sitios 1 y 5. Los sitios 2 y 3 están ubicados justamente río abajo del gran reservorio de almacenamiento de agua residual. Esto cual se discutirá más adelante.

Se colocaron registradores de temperatura en los cinco sitios, pero 3 de ellos se perdieron durante el periodo. Las temperaturas en los sitios 1 y 5 variaron durante el día, pero la temperatura promedio fue de 16°C.

Ninguna de las concentraciones de los elementos traza se encontraron en niveles muy altos en el agua en el momento del muestreo (Figura 2). Las concentraciones también fueron menores a las señaladas por las recomendaciones para la calidad del agua potable de la OMS (2008), en relación a elementos para los cuales tal recomendación existe. Los sitios 5 y 6 fueron seleccionados como sitios de control, mientras que el sitio 1 fue seleccionado para investigar posibles rastros de Drenaje Ácido de Mina (DAM) y finalmente los sitios 2 y 3 para el monitoreo del impacto posible de las descargas o fugas de aguas residuales del reservorio de almacenamiento. Cuando se compara la química del agua entre estos sitios, observamos que el total de concentraciones de selenio (Se), cromo (Cr), níquel (Ni) y uranio (U) son mayores en los sitios 2 y 3.

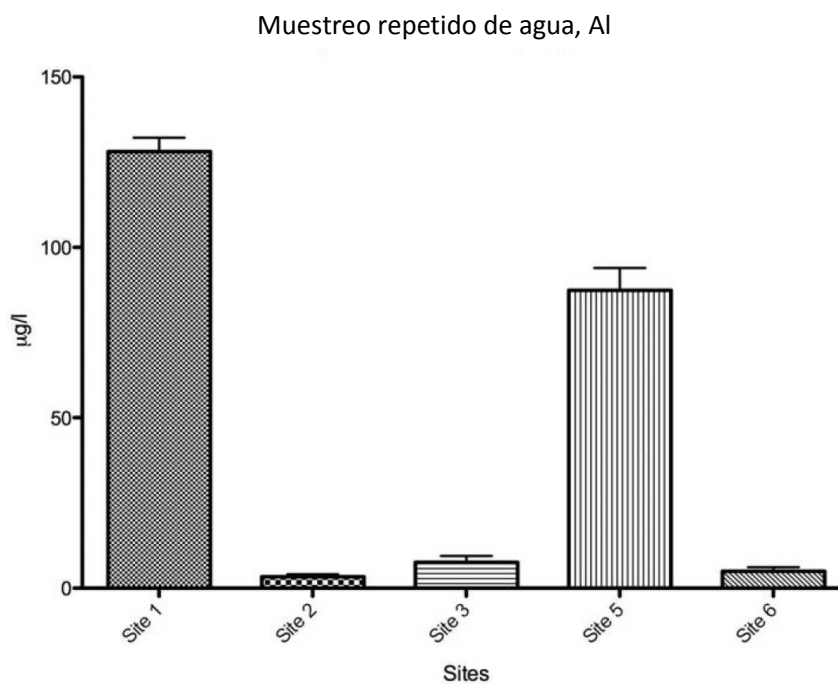
Cuadro 1. Se muestran algunas propiedades químicas básicas de las muestras de agua y sedimentos. Los números 1 y 2 después de los parámetros se refieren al primer y segundo muestreo de agua. EC es la conductividad eléctrica, DOC significa carbono disuelto de orgánicamente e IC es el carbono inorgánico. Se muestran las guías para la calidad agua potable provistas por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2008).

		Site 1	Site 2	Site 3	Site 5	Site 6	WHO
Water:							
pH 1		8,5	8,7	8,6	9,0	8,5	
pH 2		8,4	8,6	8,3	7,9	8,3	
EC 1	μS	153	720	1490	115	287	
EC 2	μS	153	836	1379	116	283	
DOC 1	mg/l	1,4	2,0	1,6	1,5	2,0	
DOC 2	mg/l	2,8	2,0	1,5	3,1	1,6	
IC 1	mg/l	8,3	30,7	27,8	7,7	22,2	
IC 2	mg/l	8,6	31,8	29,8	8,1	23,7	
F ⁻ 1	mg/l	0,07	0,24	0,33	0,04	0,14	1,5
F ⁻ 2	mg/l	0,07	0,26	0,29	0,05	0,13	
Cl ⁻ 1	mg/l	1,38	11,7	30,1	1,06	2,93	5*
Cl ⁻ 2	mg/l	1,41	13,5	23,6	1,05	2,88	
NO ₃ ⁻ 1	mgN/l	0,27	6,4	13,1	0,28	0,25	50
NO ₃ ⁻ 2	mgN/l	0,19	5,8	12,8	0,24	0,17	
SO ₄ ²⁻	mg/l	34,4	205,0	596,0	22,5	46,9	500**
SO ₄ ²⁻	mg/l	34,3	264,0	529,0	22,1	42,9	
Sediment:							
pH		7,4	7,6	7,6	7,4	7,5	
DOC	%	0,91	0,15	0,19	0,18	0,13	
IC	%	1,01	0,15	0,25	0,18	0,13	

* The guideline value is conservative, as no adverse effect level was identified in the critical study (WHO, 2008).

* El valor guía es conservador ya que no se identificó ningún efecto adverso en el estudio crítico (OMS, 2008).

** Ningún valor guía relacionado a algún indicador en materia de salud sobre sulfuros se ha propuesto, pero debido a los efectos gastrointestinales resultantes de la ingestión de agua para beber con niveles altos de sulfato, se recomienda que las autoridades de salud sean notificadas que las fuentes de agua para beber tienen concentraciones de sulfatos en exceso de 500 mg/litro (OMS, 2008).



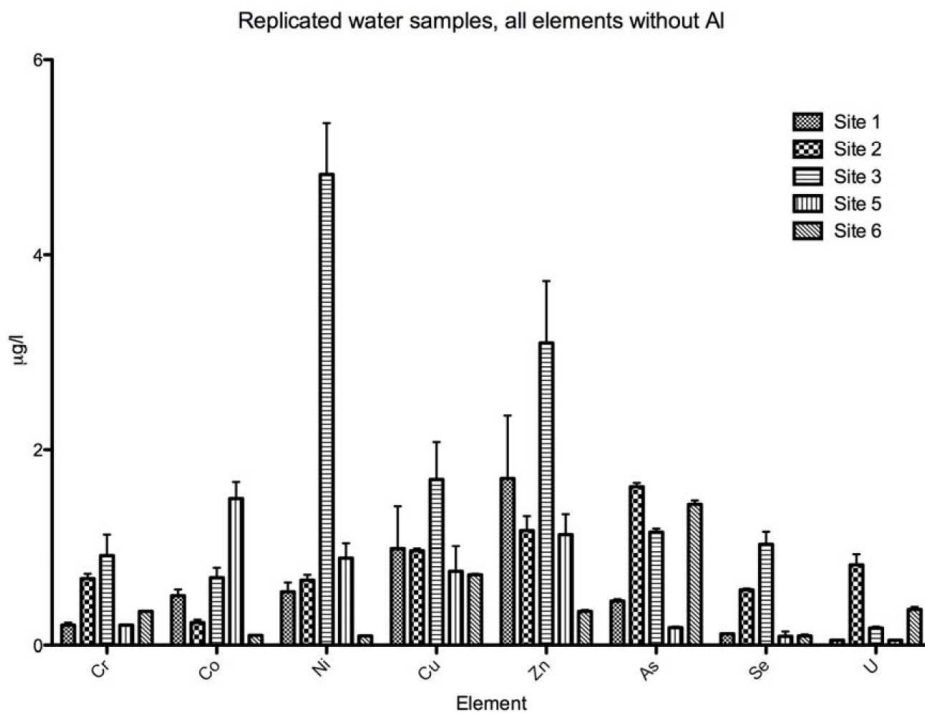


Figura 2. Concentraciones medias de elementos traza medidos en las aguas del río después de dos muestreos. Debido a mayores concentraciones de Al en comparación con otros elementos, el Al es mostrado de manera separada.

Ocurre la misma situación con el arsénico (As), pero determinamos la existencia de altas concentraciones de As también en el agua tomada del sitio 6. El aluminio (Al) fue al contrario, más alto en los sitios 1 y 5 y las concentraciones de Co fueron más altas en el sitio 5. De acuerdo con los cálculos del WHAM/Modelo VI, la especiación del Al fue totalmente dominada por $Al(OH)_4^-$.

De los discos-DGT que se dejaron flotando en el agua, desafortunadamente fueron removidos los que se colocaron en el sitio 6 al igual que el registrador de temperatura y las sondas-DGT. En los sitios 2 y 3 los discos DGT fueron removidos por inundación, sin embargo las sondas se mantuvieron intactas. Por lo tanto queda poca información a partir de la técnica DGT y metales disponibles en el agua que pueda reportarse a partir de esta investigación, aunque como solución, la parte superior de las sondas-DGT no expuestas a sedimentos pero al agua justo arriba la superficie de los sedimentos está reportada. (Cuadro 2). Las concentraciones de metales en la parte expuesta de las sondas DGT concuerdan bastante bien con la concentración en los discos-DGT intactos. Al menos con respecto al As. Para Al, la concentración fue mucho mayor en la sonda-DGT en comparación con la concentración en el disco-DGT. Sin embargo no se encontró diferencia similar, en la acumulación de As tanto en la capa expuesta al agua de la sonda-DGT o los discos libres en el agua. Por lo tanto podemos observar que la concentración de DGT-disponible fue mayor en el agua de los sitios 2 y 3 en comparación con los sitios 1 y 5. No tenemos información sobre metales acumulados-DGT en el sitio 6, pero la concentración de As disponible en el agua del sitio 6 fue alta. Generalmente encontramos una pequeña

diferencia en las concentraciones de As en discos-DGT en comparación con la concentración total libre en el agua.

Cuadro 2. El cuadro muestra concentraciones de elementos traza en discos-DGT y la sección superior de las sondas-DGT expuestas al agua libre, justo arriba de las superficies de sedimento.

Site	Device	Al	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb	U
µg/l												
DGT-disks in water*:												
1		7,68	0,16	0,48	0,35	0,27	1,10	0,28	0,001	0,01	0,00	0,04
5		16,87	0,48	1,46	0,86	1,10	1,83	0,08	0,003	0,02	0,12	0,04
DGT-probes in water:												
1		46,60	0,68	0,61	0,47	1,04	3,13	0,39	0,02	0,01	0,04	0,04
2		29,46	0,59	0,08	0,52	2,10	2,56	1,31	0,00	0,01	0,05	0,11
3		9,42	0,43	0,15	1,47	2,29	2,62	1,08	0,09	0,01	0,02	0,05
5		35,60	0,38	1,67	0,54	0,88	1,65	0,12	0,15	0,02	0,02	0,04

* DGT-disks at sites 2 and 3 were lost in flood. All DGT- installations were unfortunately removed at site 6.

* Los discos-DGT en los sitios 2 y 3 fueron perdidos por inundación. Todas las instalaciones-DGT en el sitio 6 fueron removidas desafortunadamente.

Las resinas-DGT acumularon elementos traza durante el periodo de exposición definido y la concentración eluída es de este modo una concentración integrada con el tiempo. Los cambios químicos durante el periodo pueden ser difíciles de detectar a menos que el evento tenga una larga duración o induzca un incremento muy significativo de las sustancias disueltas. El muestreo directo del agua, por otro lado, refleja la química solamente en el momento del muestreo. El arsénico en los discos-DGT reportó 45 y 62 % del total de As en el agua de los sitios 1 y 5 respectivamente, y en base a ese escenario, la diferencia no es mayor en un río natural. Algo del As no acumulado por la resina-DGT pueden ser partículas unidas a minerales suspendidos que las sostienen (Datta et al., 2009) y que no pueden estar disponibles para la resina-DGT. Para el Al solamente una fracción muy pequeña del total en el agua se acumuló en los discos-DGT. La recolección fue solamente de 6 y 20 % en los sitios 1 y 5 respectivamente. Esto está probablemente relacionado a un pH alto y una concentración alta de Al (OH)₄ que no se acumulará en la resina-DGT debido a carga negativa. Cerca del 100 % del total de Al en la solución fue calculado e identificado como Al (OH)₄. La fracción de metales acumulados-DGT comparados con el total de las concentraciones en el agua puede verse en el Cuadro 2.

Características químicas de los sedimentos

Los contenidos de carbono orgánico (TOC) e inorgánico (IC) fueron muy bajos en todos los sedimentos. Generalmente los contenidos fueron más bajos en los sub sedimentos (12 cm de profundidad aproximadamente) en comparación con los sedimentos superiores. No encontramos variación entre los sitios de importancia. No medimos el pH en los

subsedimentos pero el pH de los sedimentos superiores estuvo en el rango 7.1 – 7.6. Los sedimentos de los sitios 1 y 5 tuvieron un menor pH en comparación con los sitios 2 y 3.

Las concentraciones totales de As fueron mayores en los sedimentos tomados de los sitios 2, 3 y 6 (Cuadro 3 y Figura 2). El subsedimento en el sitio 6 tuvo aproximadamente un orden de magnitud menor en comparación con el sedimento superior. En los sitios 2 y 3 tal diferencia no fue muy clara. En los sitios 2 y 3 se tomaron dos muestras adicionales más profundas para investigar si las concentraciones a 30 y 40 cm de profundidad eran menores, pero no fue el caso. La concentración del As en las capas más profundas en los sitios 2 y 3 contuvieron las mismas concentraciones de As que en las capas superiores de sedimentos.

Cuadro 3. Las concentraciones de varios elementos traza en sedimentos determinadas después de digestión con HNO₃ concentrado se muestran para dos profundidades de muestreo. En dos sitios, las muestras fueron tomadas también a 30 y 40 cm de profundidad (n=2).

Element	Depth cm	Site 1 mg/kg	Site 2	Site 3	Site 5	Site 6
Cr	-2	11,2	9,0	9,6	9,4	10,8
Cr	-12	17,5	8,8	9,1	11,4	11,0
Cr	-30		10,0	9,6		
Cr	-40		11,0	9,8		
Co	-2	21,0	9,8	11,3	14,3	13,0
Co	-12	14,0	10,6	10,6	9,9	9,9
Co	-30		10,0	10,0		
Co	-40		9,5	15,0		
Ni	-2	5,7	4,2	4,1	4,5	3,4
Ni	-12	4,2	4,1	3,3	3,3	3,2
Ni	-30		4,3	3,6		
Ni	-40		4,1	3,1		
Cu	-2	12,9	8,7	10,5	10,3	9,1
Cu	-12	9,5	9,0	10,3	7,1	7,1
Cu	-30		9,7	11,0		
Cu	-40		8,3	9,7		
Zn	-2	87,8	58,1	51,1	56,8	51,5
Zn	-12	85,4	57,8	50,2	62,1	60,7
Zn	-30		67,0	58,0		
Zn	-40		66,0	49,0		
As	-2	2,6	9,0	7,0	1,2	14,1
As	-12	1,7	8,5	6,6	1,1	1,2
As	-30		10,0	7,5		
As	-40		9,3	6,6		
Cd	-2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Cd	-12	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cd	-30		0,1	0,1		
Cd	-40		0,1	0,04		
Pb	-2	9,5	15,2	10,8	7,4	12,6
Pb	-12	8,1	15,7	9,8	6,7	6,6
Pb	-30		13,0	11,0		
Pb	-40		14,0	12,0		
Th	-2	6,0	4,5	3,2	5,7	3,9
Th	-12	4,0	4,6	3,1	5,7	5,5
Th	-30		4,0	3,8		
Th	-40		4,2	3,9		
U	-2	1,3	0,8	0,6	1,4	0,9
U	-12	0,9	0,8	0,5	1,3	1,3
U	-30		0,7	0,7		
U	-40		0,8	0,7		

La disponibilidad de As en el óxido-Fe en las sondas-DGT fue sin embargo ligeramente diferente. Desafortunadamente la sonda-DGT en el sitio 6 fue removida, pero las sondas fueron encontradas intactas en los sitios 2 y 3. Detectamos una disminución en las concentraciones de As lábil-DGT descendentes en el perfil-DGT, indicando mayor disponibilidad de As hacia la superficie (Figura 3). Las concentraciones totales de As en el sitio 2 y 3 presentan pocos cambios hacia abajo, mientras que el As lábil-DGT es menor. En el sitio 2 el As lábil-DGT se incrementa nuevamente en las capas inferiores más allá de 5 cm de profundidad.

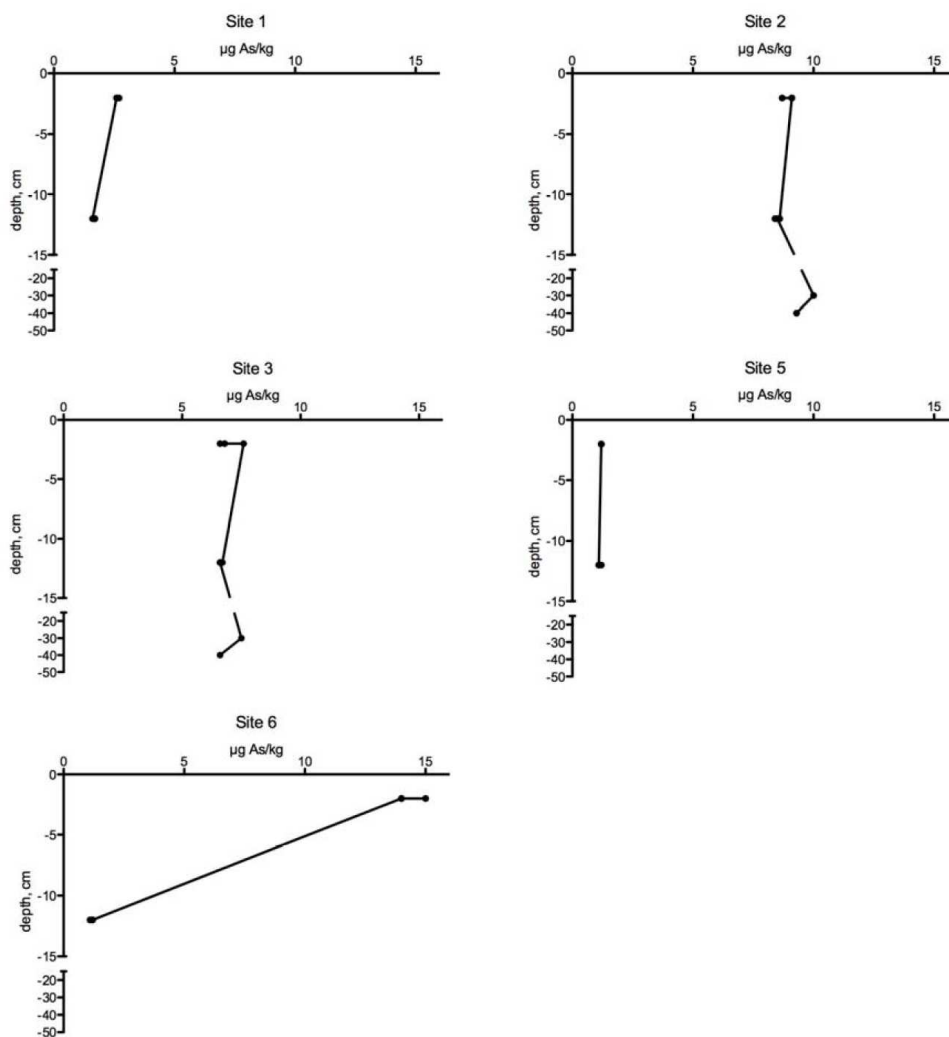


Figura 2. La figura dos muestra las concentraciones totales ($\mu\text{g}/\text{kg}$) de As en los sedimentos superiores y los inferiores tomados de los sitios 1,2, 3, 5 y 6. Dos muestras se tomaron en cada sitio. En los sitios 2 y 3 los sedimentos también se tomaron a 30 y 40 cm de profundidad.

No hemos investigado la fase sólida de especiación o unión de As, pero la disminución general de la labilidad de As está probablemente asociada al envejecimiento. El arsénico es fácilmente coprecipitado con óxidos de Fe y la labilidad reducida puede estar asociada a mayor envejecimiento en las capas de sedimentos menores o de mayor edad en comparación con los sedimentos superiores más recientes. Se cree que el envejecimiento puede ser significativo a pesar de condiciones de de mayor reducción a esa profundidad. Debido a que la concentración de As es mayor en las capas superiores del perfil-DGT, el transporte neto o la remobilización de As del sedimento al agua del río es poco probable.

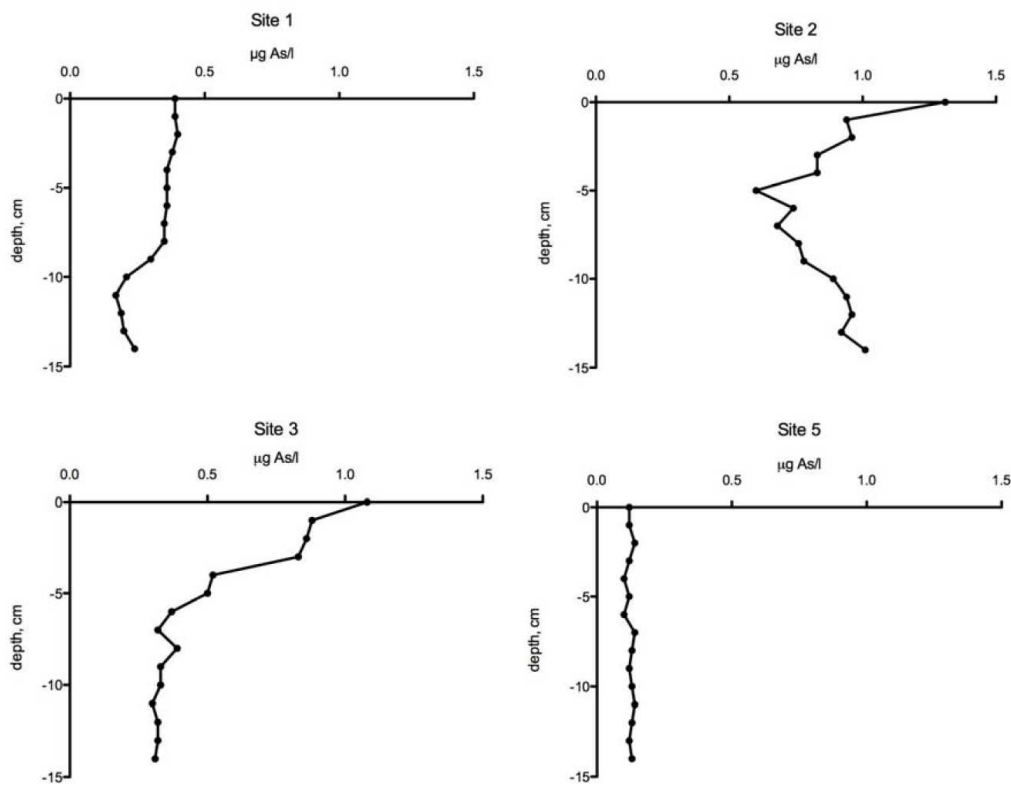


Figura 3. La figura muestra concentraciones ($\mu\text{g/l}$) de As en las capas en cm de arriba y abajo hasta 14 cm de profundidad en geles de óxido de hierro instalados en las sondas-DGT instaladas en los sitios 1, 2, 3 y 5.

DISCUSIONES

La naturaleza del monitoreo de la calidad del agua corriente consiste en la observación de cambios en las condiciones hidrológicas y químicas que dependen de los cambios e impactos durante cortos periodos en la cuenca hídrica. La calidad del agua es afectada por las condiciones ambientales naturales y por el impacto de actividades antropogénicas. Las hipótesis de este estudio se concentraron en someter a prueba si la actividad minera y el almacenamiento de aguas residuales tienen un impacto químico en las aguas y sedimentos del río. Las muestras de agua tomadas río abajo del reservorio de aguas residuales, (sitios 2 y 3), presentaron mayores concentraciones de As en comparación con el agua tomada de los sitios 1 y 5. El sitio 6 fue previamente seleccionado debido a su ubicación ya que significaba un buen sitio de control. Sin embargo, encontramos índices altos de As en el agua del río y en los sedimentos superiores. Debido a la alta concentración de As en los sedimentos superiores y concentraciones de As menores en capas de sedimento más profundas, es probable una fuente reciente de As río arriba. Por lo tanto, el As determinado en el agua en el sitio 6 es muy poco probable que provenga de las condiciones geoquímicas in situ. No se encontró el mismo perfil de As arriba ni a 12 cm de profundidad en los sitios 2 y 3. Incluso ni a 40 cm. No disponemos de información sobre la hidrología particular del río ni de su captación y por lo tanto es difícil asociar la distribución bastante uniforme de la concentración de As a 40 cm de profundidad al desarrollo de la sedimentación. Es verdadero, sin embargo, que las concentraciones de As en los sedimentos son mayores en este río en comparación con los sedimentos del río transportados por los sitios 1 y 5 y los subsedimentos del sitio 6. Adicionalmente, el perfil del sondeo-DGT en el sitio 3, en particular, indica mayor labilidad del As en el estrato superior de los sedimentos en comparación con los estratos más profundos. Los oxohidróxidos de hierro (III) son precipitados en un ambiente oxidante y efectivamente coprecipitan el As (principalmente como As (V); (Postma et al., 2007)). Si los oxohidróxidos son liberados durante la reducción, el As será movilizado y migrará (Frohne et al., 2011). Por otro lado, los óxidos de Fe (III) reducidos son frecuentemente goethita o hematita un tipo de minerales muy estable (Postma et al., 2007). Por lo tanto, se cree que la disolución es lenta y la movilización por reducción también lo es. Otros estudios sobre la estabilidad de precipitados de As han mostrado que, por ejemplo, precipitados u óxidos microbiales de FeAsS son muy estables (Onstott et al., 2011). Otro proceso probablemente termodinámico es la formación de arsenopirita (óxido de As) la cual ocurre en E_H bajo. La reducción de sulfatos puede ser importante en los estratos más profundos, ya que la reducción de sulfatos incrementaría ligeramente la retención de As durante las condiciones de reducción (Saalfeld y Bostick, 2009). La edad de las capas más nuevas es desconocida, pero en este estudio, la labilidad reducida del As en los estratos más profundos interpretado como envejecimiento, sin embargo los procesos son desconocidos. No hubo una disminución de la tendencia de concentración total de As en los sedimentos o de As lábil-DGT hacia arriba, indicando que el As no es movilizado al agua del río. Sin embargo el agua transporta As disuelto, la precipitación química del As del agua hacia los sedimentos es termodinámicamente muy poco probable sin coprecipitación con óxidos de Fe, etc. Adicionalmente a la coprecipitación con óxido de Fe(III) del As, la

concentración superior de As en el sedimento es posiblemente explicada por As coloidal o unido a partículas (Schulz et al., 2009) lo cual se sedimenta durante la disminución del nivel del agua. En otras palabras, el As es transportado de una fuente río arriba, probablemente como descarga del reservorio de aguas residuales o después de lluvias fuertes. Es difícil tomar las muestras exactamente en el momento de descarga o de desbordamiento. Incluso si tal incidente ocurre mientras los discos-DGT están colocados, el episodio probablemente será demasiado corto para afectar la concentración de As integrado acumulado en el óxido de Fe de manera significativa. Normalmente la exposición-DGT a agua dura una semana. Si una descarga contiene concentraciones significativamente más altas del As medido durante el nivel bajo del agua, tal descarga podría haber pasado por el sitio durante algunas horas o unos cuantos días. Cuando se compara el total de concentraciones de As en el agua con el disco-DGT lábil de As (Sonda-DGT), el As en el agua es predominantemente iónico y por lo tanto altamente biodisponible. La concentración muy alta de SO_4^{2-} identificada en las muestras de agua en los sitios 2 y 3 junto con más altas concentraciones de As disuelto en las aguas, en los dos momentos de la toma de muestras, es un fuerte indicador de que el reservorio para almacenaje de aguas residuales tiene fuga. Las altas concentraciones de SO_4^{2-} trabajan como indicador de fuga continua del reservorio. La fuente de SO_4^{2-} proviene probablemente de los sulfuros que se encuentran en las rocas que contienen oro y plata: los sulfuros son oxidados a SO_4^{2-} y llevados al reservorio junto con el agua residual. El pH alto de esta agua es ideal para mantener SO_4^{2-} en solución. Si el agua del río y los sedimentos depositados en los sitios 2 y 3 nunca transportaron As suspendido o disuelto, el As pudo haber sido lavado de los sedimentos superiores debido a la alcalinidad del agua del río o erosionados después de lluvias fuertes.

CONCLUSIÓN

La primera hipótesis se confirmó, en las aguas y los sedimentos, incluso en subsedimentos en los sitios 2 y 3, contenían mayores concentraciones de As en comparación con los sitios de control ubicados río arriba. Sin embargo, no se esperaba que el agua y el sedimento superior en el sitio 6 contuvieran altas concentraciones de As. Esto último está probablemente asociado al inicio de un nuevo proyecto piloto, o igual, río arriba teniendo como consecuencia la fuga de As. El subsedimento en el sitio 6 contuvo una concentración baja de As mostrando que el impacto del As es de fecha reciente.

La segunda hipótesis no se confirmó directamente. Existe probablemente una combinación de razones para ello. El río en que se encuentra el sitio 6 parece tener una hidrología diferente, un curso fluvial plano, mientras que el río que pasa por el sitio 3 tiene un curso más inclinado antes de hacerse plano cuando pasa por el sitio 2. Esto último debe producir un mayor transporte de material en suspensión y más sedimentación substancial cuando los niveles de agua decrecen. La diferencia hidrológica entre los diferentes ríos hace que la interpretación sea menos clara. A pesar de esto, la labilidad-DGT del As fue mayor en los sedimentos superiores de menor edad en comparación con los sedimentos de As encontrados a mayor profundidad. El hecho que tanto el As total como el As lábil sea mayor en los sedimentos superiores en los sitios 2 y 3, indica fuertemente que el As en el agua no está asociado a la resuspensión de As de los sedimentos hacia el agua. Las mayores concentraciones de As y SO_4^{2-} en el agua del río que pasa por los sitios 2 y 3 indican fuga del reservorio río arriba. Sin embargo, debido a un pH alto en el río, el As en los sedimentos es probablemente transportado de forma coloidal o en partículas durante inundaciones y depositados cuando los niveles y la corriente del agua se reducen. Por lo tanto los sedimentos son alimentados con coloides/partículas de As provenientes del agua. La precipitación de As disuelto de manera termodinámica es un escenario poco probable debido al pH alto.

El diseño experimental y las evidencias analíticas demuestran sólidamente que el As identificado se origina del proyecto minero, probablemente por medio de dos procesos: la fuga de As disuelto y la descarga de coloides o partículas de As. Las concentraciones de As en el agua no exceden las recomendaciones para la calidad del agua potable de la OMS (2008), pero las altas concentraciones de As en los sedimentos evidencian episodios de descargas o inundaciones del reservorio las cuales contribuyen a que las concentraciones de As en el río puedan ser muy peligrosas.

BIBLIOGRAFÍA

- Almås, Å.R., Kweyunga, C., Manoko, M.L.K., 2012. Trace element concentrations in soil, sediments and waters in the vicinity of Geita Gold Mines and North Mara Gold Mines in North West Tanzania. *Soil and Sediment Contamination An international Journal* 21, (In Press).
- Basu, N., Abare, M., Buchanan, S., Cryderman, D., Nam, D.H., Sirkin, S., Schmitt, S., Hu, H., 2010. A combined ecological and epidemiologic investigation of metal exposures amongst Indigenous peoples near the Marlin Mine in Western Guatemala. *Science of the Total Environment* 409, 70-77.
- Bornhorst, T.J., Rose, W.I., 1986. Partitioning of Gold in Young Calc-Alkalic Volcanic-Rocks from Guatemala. *Journal of Geology* 94, 412-418.
- Bowell, R.J., Warren, A., Minjera, H.A., Kimaro, N., 1995. Environmental-Impact of Former Gold Mining on the Orangi River, Serengeti Np, Tanzania. *Biogeochemistry* 28, 131-160.
- Cahen, L., Snelling, N.J., 1984. *The Geochronology and Evolution of Africa*. Clarendon Press, Oxford.
- Couture, R.M., Shafei, B., Van Cappellen, P., Tessier, A., Gobeil, C., 2010. Non-Steady State Modeling of Arsenic Diagenesis in Lake Sediments. *Environmental Science & Technology* 44, 197-203.
- Datta, S., Mailloux, B., Jung, H.B., Hoque, M.A., Stute, M., Ahmed, K.M., Zheng, Y., 2009. Redox trapping of arsenic during groundwater discharge in sediments from the Meghna riverbank in Bangladesh. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106, 16930-16935.
- Frohne, T., Rinklebe, J., Diaz-Bone, R.A., Du Laing, G., 2011. Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. *Geoderma* 160, 414-424.
- Geosurvey, 1979. *Mineral Resource Potential of Tanzania*, London.
- Geosurvey, 1981. *Geology and mineralization of Archaean greenstone belt south of Lake Victoria*, London.
- Guillemette, N., Williams-Jones, A.E., 1993. Genesis of the Sb-W-Au Deposits at Ixtahuacan, Guatemala - Evidence from Fluid Inclusions and Stable Isotopes. *Mineralium Deposita* 28, 167-180.
- O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., Root, R., Rivera, N., 2004. The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101, 13703-13708.
- Onstott, T.C., Chan, E., Polizzotto, M.L., Lanzon, J., DeFlaun, M.F., 2011. Precipitation of arsenic under sulfate reducing conditions and subsequent leaching under aerobic conditions. *Appl. Geochem.* 26, 269-285.
- Postma, D., Larsen, F., Hue, N.T.M., Duc, M.T., Viet, P.H., Nhan, P.Q., Jessen, S., 2007. Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5054-5071.
- Root, R.A., Vlassopoulos, D., Rivera, N.A., Rafferty, M.T., Andrews, C., O'Day, P.A., 2009. Speciation and natural attenuation of arsenic and iron in a tidally influenced shallow aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 5528-5553.
- Saalfeld, S.L., Bostick, B.C., 2009. Changes in Iron, Sulfur, and Arsenic Speciation Associated with Bacterial Sulfate Reduction in Ferrihydrite-Rich Systems. *Environmental Science & Technology* 43, 8787-8793.

- Schulz, M., Buttner, O., Baborowski, M., Bohme, M., Matthies, M., von Tumpling, W., 2009. A Dynamic Model to Simulate Arsenic, Lead, and Mercury Contamination in the Terrestrial Environment During Extreme Floods of Rivers. *Clean-Soil Air Water* 37, 209-217.
- Williams, M., 2001. Arsenic in mine waters: an international study. *Environmental Geology* 40, 267-278.
- World Health, O., 2008. Guidelines for drinking-water quality, incorporating first and second addenda to third edition. World Health Organization, Geneva.



AYUDA DE LA IGLESIA NORUEGA

actalianza