

CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS EN LA PROVINCIA DE VALLADOLID: VARIACIONES ESTACIONALES

C. Calvo Revuelta¹; J. Álvarez-Benedí¹; M. Andrade Benítez¹; P. Marinero Diez¹; S. Bolado Rodríguez².

¹Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León. Ctra Burgos, km 119, Valladolid. alvbenja@jcyl.es

²Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Valladolid. Prado de la Magdalena s/n. 47005 Valladolid

RESUMEN. En el año 2000 se detectan los primeros pozos con elevados niveles de As en la zona de Íscar (Valladolid). Estudios posteriores delimitan un área afectada de unos 1700 km², de forma triangular, con centro geográfico en Íscar. El agua de estos pozos se utiliza sobre todo para el riego de los cultivos de la zona pero en algunos casos también se emplea como agua de consumo. Los niveles de As encontrados resultan, en muchos casos, superiores a la concentración máxima admisible en aguas potables, según la Organización Mundial de la Salud.

Los objetivos de este trabajo son: a.- Determinación del nivel de As en diferentes puntos de la zona afectada, con el fin de establecer la extensión del problema y seleccionar una serie de pozos (red de control) para el estudio de su evolución temporal, b.- Seguimiento de la evolución de la concentración de As en los pozos de la red de control a lo largo del tiempo.

El muestreo inicial se llevó a cabo en 63 puntos situados en la zona afectada. El valor medio hallado fue de 38 µg de As/L (con valores máximos próximos a 200 µg/L). El 88 % de los pozos superaron la concentración de 10 µg/L y el 32 % superaron 50 µg/L. Casi un 10 % superó 100 µg/L. A partir de estos datos se seleccionaron 14 puntos de control, de los que se tomaron muestras mensualmente, desde junio de 2002 hasta julio de 2003. Durante el último año, no se detectaron diferencias significativas en la concentración en los diferentes meses, a pesar de que el nivel de agua en los pozos sí ha sufrido variaciones significativas. Se discute la relación entre la concentración de As y otros parámetros físico-químicos, como son pH, potencial redox, conductividad, hierro y fósforo.

ABSTRACT. In 2000, high concentration levels of Arsenic were detected in several ground water sources located in the province of Valladolid (Spain). Further investigations delimited an area of approximately 1700 km² with a geographical center at the city of Íscar. In this area, ground water is usually used for agricultural purposes. However, ground water was also used as drinking water, the observed arsenic concentrations being frequently above of the allowable limit. The objectives of this work were: a) to estimate the concentration levels of As in the zone, in order to determine the actual magnitude

of the problem and also to select a group of points as a monitoring network. b).- To perform the monitoring through the sampling network. A initial survey was carried out in 63 sampling points. The average value of Arsenic concentration was 38 µg/L (ranging from <1 to 177 µg/L). Aproximately, the 88% of the sampling points were above of the allowable limit for drinking waters established at 10 µg/L by the World Health Organization. The 32% of the sampling points were above of 50 µg/L. Aprox. 10% of the sampling points showed concentrations above of 100 µg/L. Taking into account these preliminary results, 14 points were selected as a monitoring network. Sampling was gearried from June-2002 to July-2003 and no significant differences were found in observed concentrations in different months, in spite of the significant different water levels in wells. In this work, the monitoring work is presented and the incidence of several physico-chemical parameters as pH, redox potential, conductivity Fe and P content in observed As concentrations is discussed.

1. Introducción

El arsénico es un elemento habitual en la atmósfera, suelos, rocas, aguas naturales y organismos vivos. Su movilidad en el ambiente es debida tanto a procesos naturales como a actividades humanas (Matschullat, 2000). La mayor parte de los problemas ambientales del arsénico son el resultado de la movilización por causas naturales (actividad volcánica, reacciones de degradación por la acción de la atmósfera, actividad biológica...), pero otros factores promovidos por la actividad humana, como la combustión de combustibles fósiles, la actividad minera, el uso de fertilizantes y herbicidas en la agricultura, o el uso de aditivos arsenicales en piensos animales o como conservantes de la madera, son responsables de problemas de contaminación por arsénico al menos a escala local.

De las diferentes fuentes ambientales de As, la que tiene mayor efecto en la salud humana es la presencia de éste en aguas de bebida. El valor guía establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) se ha reducido

de 50 a 10 $\mu\text{g/L}$ de As total. Esta referencia se ha establecido basándose principalmente en la capacidad de detección analítica. Este mismo límite es el establecido en la C.E. (Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas a consumo humano), USA y Japón. Sin embargo, otros países, algunos de ellos con graves problemas de contaminación arsenical, continúan con el límite de 50 $\mu\text{g/L}$.

Para que aparezcan elevadas concentraciones de As en aguas son necesarios tres factores:

1. Debe existir una fuente de arsénico. Este puede ser de origen geológico: muchos minerales contienen diferentes formas de As, los sulfuros y los óxidos y oxohidróxidos metálicos presentan cierta capacidad de adsorción de arsenitos y arseniatos, especialmente los óxidos de Fe, aunque también los de Al y Mn (Goldberg, 2002). Ciertas actividades humanas, como se ha descrito anteriormente, también pueden constituir una fuente de As.

2. Movilización. Las piritas y otros sulfuros, principales fuentes naturales de arsénico, se forman preferentemente en zonas con fuertes condiciones reductoras. Estos compuestos no son estables en sistemas aerobios, y se oxidan liberando sulfatos, óxidos de hierro y diversos metales que, de esta forma, pasan a las aguas. También se produce la movilización del arsénico, en forma de arsenitos o arseniatos en función de las condiciones del medio. La concentración de estos oxoaniones en el agua está regulada entonces por los procesos de adsorción-desorción sobre óxidos metálicos, especialmente óxidos de hierro. Estos fenómenos de adsorción dependen del estado de oxidación del arsénico, de su concentración, del pH y de la competencia con otros aniones presentes, como el fosfato. (Violante y Pigna, 2002; Livesey y Huang, 1981; Cai et al., 2002).

Existen, también, varios trabajos en los que se muestra la liberación de arsénico de suelos cuando éstos se encuentran en condiciones reductoras (p.ej. inundados y con desarrollo de condiciones anaerobias) (McGeehgan, 1996; McGeeghan et al., 1998). Esta liberación se ha asociado a la disolución de los óxidos de hierro.

3. Transporte. Está directamente relacionado con los procesos de adsorción/desorción. Se ha comprobado que la velocidad de transporte es diferente para arsenito y arseniato, dependiendo además de factores como el pH y potencial redox (Gulens et al., 1979).

Los casos de aguas subterráneas contaminadas por arsénico no son infrecuentes (Smedley y Kinniburgh, 2001). Paradójicamente, estos niveles altos de As en aguas subterráneas no aparecen en zonas con elevada concentración de As en las rocas o en el suelo. Los problemas de contaminación de aguas subterráneas por As son diferentes en medios oxidantes y reductores, y también son diferentes en zonas húmedas y secas.

En el año 2000 se detectaron concentraciones de As en el agua de abastecimiento de Iscar (Valladolid) superiores a 50 $\mu\text{g/L}$. Sucesivos muestreos delimitaron una superficie afectada de unos 1700 km^2 , dedicada fundamentalmente a la agricultura. Ante la gravedad del problema, las primeras

medias fueron enfocadas al suministro de agua potable a la zona afectada mediante aljibes con agua procedente de zonas no contaminadas (aguas superficiales de los ríos Adaja y Eresma). En julio de 2002 entró en funcionamiento la planta potabilizadora de Coca con lo que se redujeron los niveles de As en el agua potable hasta valores inferiores a 10 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, las aguas de los pozos de la zona se siguen utilizando para el riego de los cultivos, lo que podría plantear problemas de seguridad alimentaria.

El trabajo que aquí se presenta tiene dos objetivos diferenciados: a.- Determinar el nivel de As en diferentes puntos de la zona afectada, con el fin de establecer la extensión del problema y seleccionar un conjunto de pozos que configuren una red de monitorización, b.- Hacer un seguimiento de la evolución temporal de concentración de arsénico en los puntos de la red de monitorización establecida.

2. Material y métodos

2.1. Muestreo

El muestreo inicial se realizó durante los meses de mayo y junio de 2002 en pozos, fuentes y en diferentes puntos de la red de abastecimiento de la zona afectada.

Las muestras fueron recogidas en recipientes de plástico de 200 ml y transportadas al laboratorio el mismo día de su recogida. Una vez en el laboratorio, se filtraron (MFS -13 0.45 μm , Advantec MFS, Inc.), y se conservaron refrigeradas (5°C) hasta su análisis, que tuvo lugar antes de 48 h desde la fecha de recogida. Una alícuota de la muestra filtrada fue acidificada (1% HNO_3) y conservada para posteriores análisis.

A la vista de los resultados de este muestreo inicial se seleccionan 13 puntos (Tabla 2) para realizar muestreos mensuales. En estos puntos se determinó además "in situ" pH, potencial redox (Eh) y conductividad, con electrodos de campo.

2.2. Determinación de arsénico total

Las muestras deben estar en HCl 10 %, y deben ser pre-reducidas durante al menos 3 horas antes del análisis. Para ello, se añade a un volumen de muestra de 50 mL, 5 mL de HCl (35-37%) y 500 μL de solución de KI/ácido ascórbico (10/10 %) (González, 1995). Las muestras así preparadas se analizan mediante HG-AAS. El equipo utilizado es un espectrofotómetro de absorción atómica Unicam Solar equipado con generador de hidruros VP-90 y de horno de calentamiento eléctrico para la celda de atomización de cuarzo, seleccionando una longitud de onda de 193.7 nm y corrección de fondo con lámpara de deuterio. En el generador de hidruros, el reductor fue una disolución de borohidruro sódico 1% en NaOH 0.1% y por el canal de blanco circula HCl 10% (Kabenger et al., 2002).

Este procedimiento normalizado de trabajo se ha validado siguiendo los criterios de calidad de la norma UNE ISO-

EN 17025. Los parámetros de validación determinados han sido: linealidad (hasta 10 µg/L), límite de determinación (1 µg/L), exactitud (10 %), precisión (10 %) y finalmente se ha estimado la incertidumbre del método. Los valores de estos parámetros están de acuerdo con la Directiva 98/83/CE de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, que establece un límite de 10 µg/L de As en esta agua, así como valores de exactitud, precisión y límite de detección para el procedimiento analítico.

Paralelamente, se ha desarrollado un método para la determinación de As en agua basado en la generación de hidruro seguida de fluorescencia atómica (HG-AFS). La preparación de la muestra es similar a la seguida en el caso anterior. Los parámetros de validación son similares, destacando en este último el mayor rango lineal y la posibilidad de alcanzar límites de detección menores. Varias muestras se han analizado por ambos procedimientos, y los resultados no muestran diferencias significativas.

3. Resultados

3.1. Nivel de As en las aguas subterráneas de la zona

Durante los meses de mayo y junio de 2002 se realizó un muestreo en diferentes puntos, incluyendo pozos, fuentes y aguas de abastecimiento. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1: Concentración de arsénico total

Ref.	As total (µg/L)	Tipo
Aldea de San Miguel potable	37,94	Abastecimiento
Aldea de San Miguel Pozo (4 m)	14,74	Pozo
Aldea de San Miguel Pozo (12 m)	12,94	Pozo
Iscar	35,17	Abastecimiento
Mojados	36,06	Pozo
Iscar Aljibe 1	<1.d.*	Abastecimiento
Iscar	58,68	Abastecimiento
Iscar parque	61,54	Fuente
Iscar Pozo 1	47,49	Pozo
Iscar Pozo 2	11,06	Pozo
Villaverde 1	31,25	Pozo
Villaverde 2	50,36	Fuente
Pedrajas	20,2	Pozo
Alcazaren 1	14,4	Pozo
Alcazaren 2	<1.d.	Fuente
Aldeamayor de S. Martín	9,54	Pozo
Arrabal Portillo 1	18,79	Pozo
Arrabal Portillo 2	11,63	Pozo
Pedraja de Portillo riego	61,99	Fuente
Pedraja de Portillo pozo	4,2	Pozo
Aldea de S. Miguel	3,96	Pozo
Martin Muñoz de la Dehesa	6,2	Pozo
Olmedo 1	<1.d.	Fuente
Olmedo 2	16,26	Pozo

Bocigas estanque	72,55	Estanque
Bocigas riego	26,65	Fuente
Puras 1	36,02	Pozo
Puras 2	32,08	Fuente
Fuente de Santa Cruz	101,18	Fuente
Ciruelos de Coca	53,79	Pozo
Villeguillo 1	40,47	Pozo
Villeguillo 2	30,59	Pozo
Villeguillo 3	59,72	Pozo
Llano de Olmedo	102,66	Fuente
Mojados	176,69	Fuente
Portillo	10,18	Pozo
Portillo aspensor	41,08	Pozo
Santiago del Arroyo	8,56	Pozo
San Miguel del Arroyo 1	3,6	Fuente
San Miguel del Arroyo 2	1,86	Pozo
Torre Gutierrez	5,75	Pozo
San Cristobal de Cuellar 1	10,91	Pozo
San Cristobal de Cuellar 2	34,92	Pozo
Chañe	55,13	Pozo
Remondo	33,76	Pozo
Mata de Cuellar	86,01	Pozo
Iscar (Pinar)	75,93	Fuente
Mejeces	17,03	Pozo
Iscar (Pinar)	76,81	Fuente
Mata de Cuellar 1	84,25	Pozo
Mata de Cuellar 2	70,19	Fuente
Iscar (pozo 1)	35,51	Pozo
Iscar (pozo 2)	60,74	Pozo
Iscar (Jardin)	85,08	Fuente
Llano de Olmedo (fuente)	18,55	Fuente
Llano de Olmedo (estanque)	43,37	Estanque
Bocigas (estanque)	47,09	Estanque
Fuente de Santa Cruz	49,57	Fuente
Mojados	102,46	Fuente
Pedrajas de Portillo (Riego)	68,6	Fuente

<1.d.: por debajo del límite de detección, 1 µg/L.

La concentración media fue de 38,5 µg/L (n=63). El 88 % de los puntos muestreados presentaron concentraciones de As superiores a 10 µg/L, valor recomendado por la OMS para aguas potables, y el 32 % presenta valores superiores a 50 µg/L. Algunos puntos presentan concentraciones superiores a 100 µg/L.

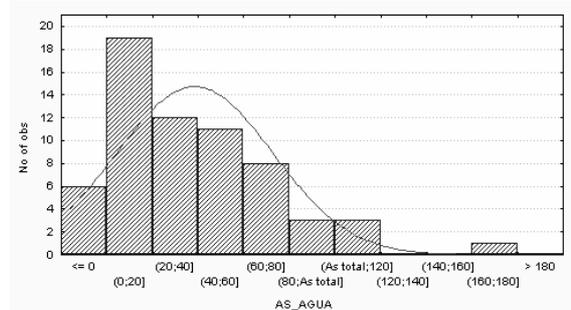


Fig. 1. Distribución de la concentración de As.

3.2. Variación mensual de la concentración de As

A la vista de los resultados anteriores, se seleccionaron una serie de puntos, basándonos en su ubicación geográfica y representatividad, para el estudio de la evolución de la concentración de arsénico. Los puntos son los indicados en la Tabla 2.

Tabla 2: Puntos seleccionados para el seguimiento mensual

	Longitud	Latitud	Profundidad
Mojados	N 41°25,697'	W 4° 42,418'	(fuente)
Iscar pozo 1	N 41°20,214'	W 4° 31,862'	10 m
Iscar pozo 2	N 41°20,078'	W 4° 31,894'	3 m
Villaverde pozo	N 41°18,707'	W 4° 31,629'	5 m
Pedrajas	N 41°20,347'	W 4° 34,572'	3 m
Arrabal Portillo pozo 1	N 41°28,246'	W 4° 36,246'	6 m
Arrabal Portillo pozo 2	N 41°28,533'	W 4° 37,380'	4 m
Arrabal Portillo pozo 4	N 41°28,584'	W 4° 37,699'	4 m
Arrabal Portillo pozo 5	N 41°28,457'	W 4° 37,576'	4 m
Bocigas estanque	N 41°13,899'	W 4° 40,840'	(estanque)
Fuente Sta Cruz	N 41°12,505'	W 4° 37,982'	(fuente)
Mata de Cuellar pozo	N 41°23,879'	W 4° 27,110'	8 m

Los muestreos se realizaron con periodicidad mensual, desde junio de 2002. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos hasta agosto de 2003. Durante los primeros muestreos, se incluyeron aguas de abastecimiento. Desde la puesta en funcionamiento de la planta de tratamiento, en julio de 2002, los niveles de As experimentaron un drástico descenso (Fig.2) debido a la nueva procedencia de las aguas y estos puntos se eliminaron en los muestreos posteriores.

Mata de Cuellar. Red de abastecimiento

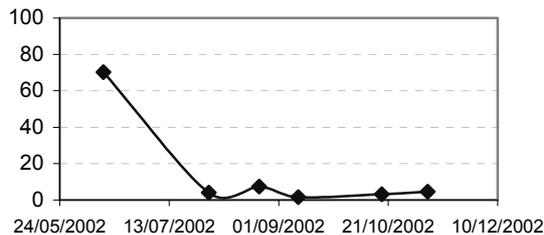


Fig. 2. Evolución de la concentración de arsénico en el abastecimiento de agua potable de Mata de Cuellar.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3. La Tabla 3 resume los valores máximos, mínimos y medios obtenidos en estos puntos.

Tabla 3: Resumen de las concentraciones máximas, mínimas y medias, obtenidas durante el periodo de muestreo

	Max	Min	Media	mediana	n*
Mojados	213,2	102,5	155,8	145,5	14
Iscar pozo 1	297,6	47,5	183,5	172,3	12
Iscar pozo 2	133,5	34,6	94,7	96,4	13
Villaverde pozo	144,3	31,3	96,1	104,8	14
Pedrajas	41,2	20,2	33,5	37,0	9
Arrabal Portillo pozo 1	80,5	18,8	50,1	53,6	9
Arrabal Portillo pozo 2	24,8	3,8	14,4	15,0	13
Arrabal Portillo pozo 4	35,9	9,5	22,2	20,9	8
Arrabal Portillo pozo 5	20,4	10,6	13,8	12,9	8
Bocigas estanque	89,5	47,1	64,5	62,3	13
Fuente Sta Cruz	101,2	49,6	75,5	74,1	15
Mata de Cuellar pozo	190,6	84,3	141,2	144,3	14

*n: nº de muestras

Los niveles más altos se encontraron en Mojados, Mata de Cuellar y en los dos pozos de Iscar. Los pozos de Arrabal del Portillo son los que presentaron menores concentraciones de arsénico, aunque superaron habitualmente los 10 µg/L. De éstos, el pozo 1 es el que presentó mayor nivel de As.

El análisis estadístico de los datos globales se ha llevado a cabo aplicando un ANOVA de un factor para comparar las medias de los distintos meses. Previamente se normalizaron los datos y se comprobó la homogeneidad de la varianza. Los resultados del ANOVA indicaron que no se puede afirmar que existan diferencias significativas entre las medias de los distintos meses. No se han encontrado, por tanto, variaciones estacionales en la concentración de arsénico, considerando todos los puntos seleccionados.

Los primeros muestreos se realizaron al principio del verano de 2002 una época en la que el nivel de agua en los pozos no era muy alto. A lo largo del verano, el nivel de agua en los pozos fue disminuyendo lentamente, pero en el otoño y durante el invierno se produjeron abundantes lluvias que provocaron un ascenso del nivel freático haciendo que algunos pozos prácticamente llegaran a rebosar. La recarga de los acuíferos con agua exenta de arsénico hacía esperar una disminución en la concentración de As. Sin embargo, este efecto no ha sido observado en los pozos de la zona. En algunos puntos incluso se observa una tendencia al aumento cuando el nivel de agua en los pozos aumenta, disminuyendo en las épocas de verano. Este efecto fue observado en *Iscar pozo 1*, el pozo más profundo, que presentó mayores concentraciones de arsénico. Aquí observamos máximos en los meses de enero a mayo y mínimos bien diferenciados en julio y agosto. La continuación de los muestreos mensuales permitirá determinar si este comportamiento se repite en sucesivos ciclos estacionales y así será posible establecer hipótesis que expliquen este comportamiento.

Esta falta de respuesta ante la recarga de los acuíferos también se ha observado en estudios realizados en otras zonas con graves problemas de contaminación por As

(Smedley et al. 2001). Una posible explicación a la evolución de los niveles de arsénico encontrados puede residir en las reacciones hidrogeoquímicas, gobernadas por el potencial redox (Eh), el pH o la presencia de otros elementos (óxidos de hierro, fósforo, arcilla, etc) (Manning y Goldberg, 1997).

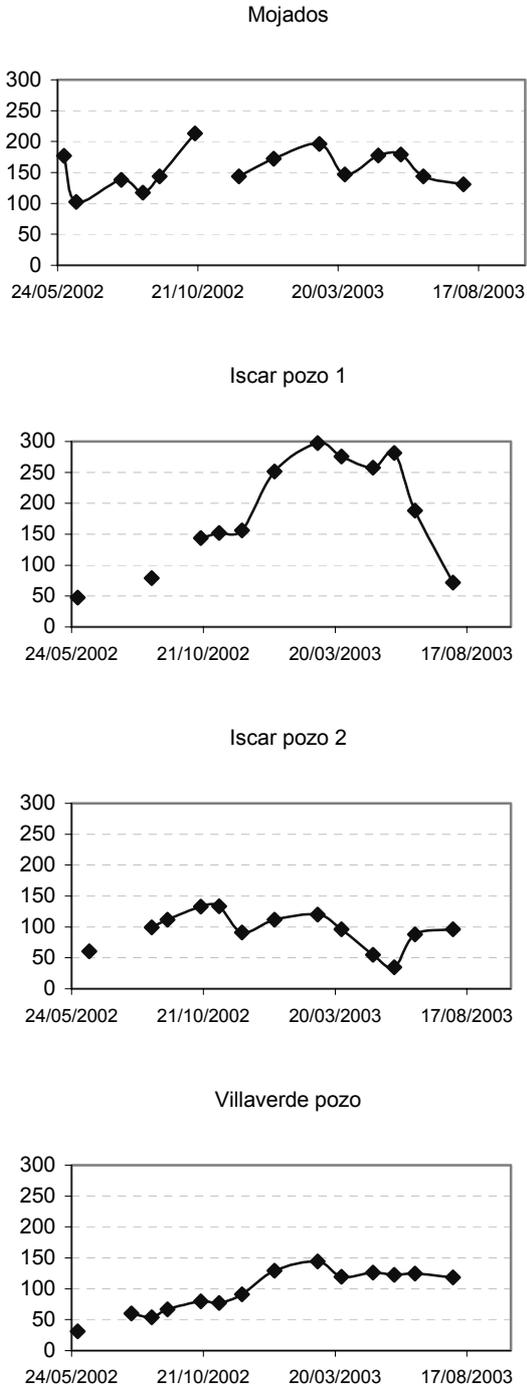


Fig. 3. Evolución de la concentración de arsénico en los puntos de muestreo de Mojados, Iscar y Villaverde.

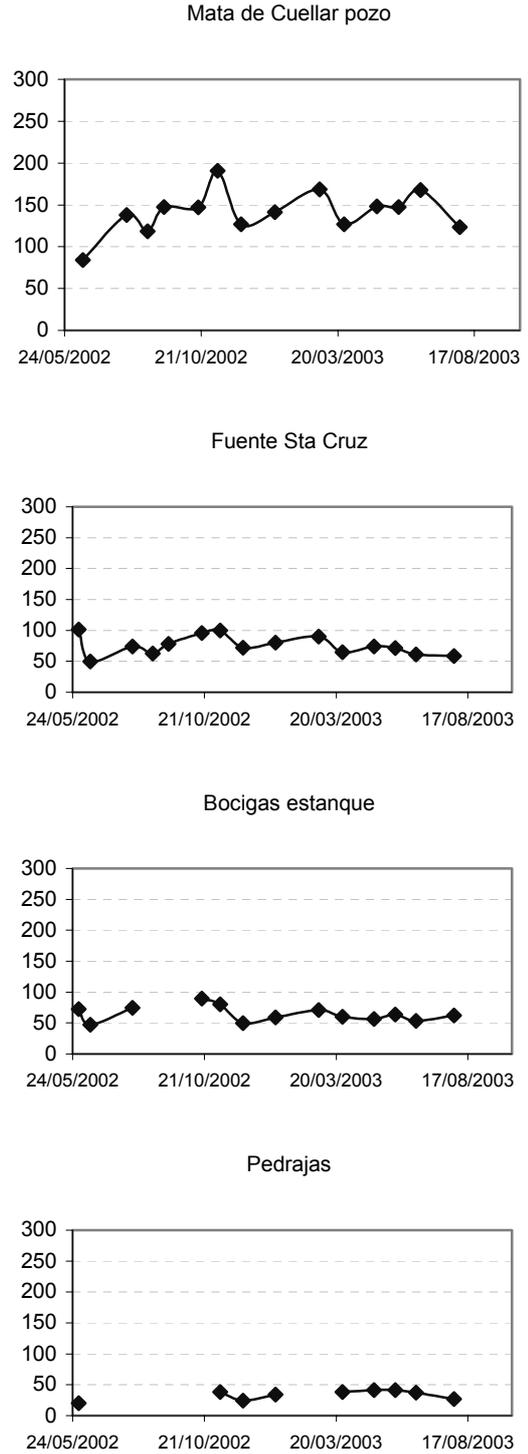


Fig. 4. Evolución de la concentración de arsénico en los puntos de muestreo de Fuente de Sta. Cruz, Mata de Cuellar, Bocigas y Pedrajas.

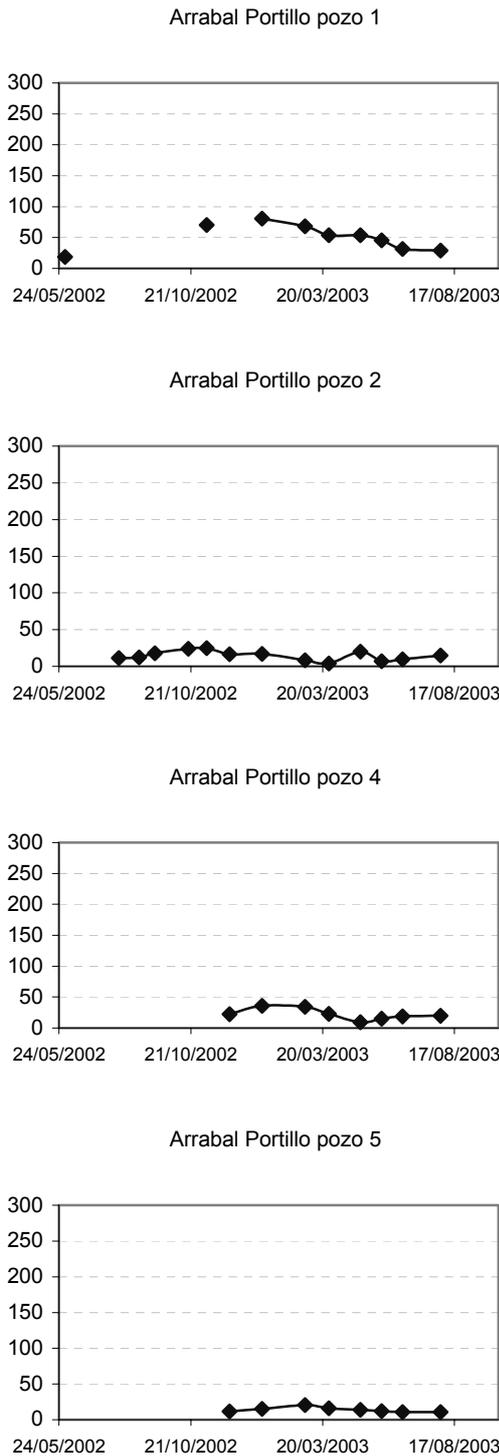


Fig. 5. Evolución de la concentración de arsénico en los diferentes puntos de muestreo de Arrabal de Portillo

El pH de las muestras analizadas presentó valores comprendidos entre 7,2 y 9,2 con un valor medio de 8,1. Se encontraron valores de Eh entre 140 y 410 mV. Si llevamos estos datos al diagrama de equilibrio Eh/pH (Figura 6) vemos que nos encontramos en una zona de equilibrio entre el As (III) en disolución y el HAsO_4^{3-} , con

gran capacidad para ser retenido en fase sólida por diferentes óxidos metálicos, arcillas, etc. (Reynolds et al., 1999). Esto hace suponer que la concentración de arsénico en el agua de los pozos está regulada por procesos de adsorción-desorción, responsables de la solubilización o retención del As (Masscheleyn et al., 1991).

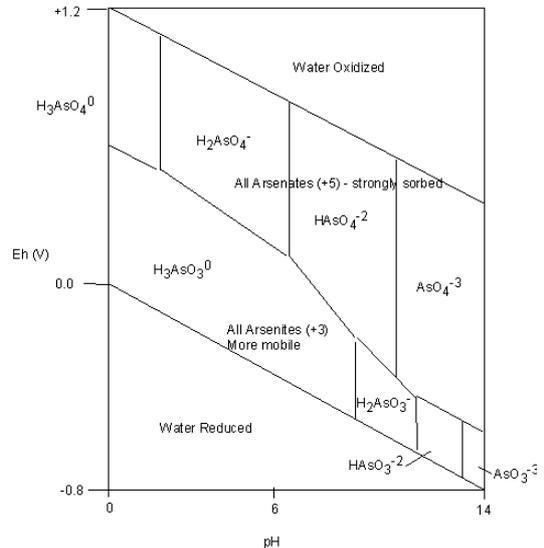


Fig. 6. Diagrama de equilibrio Eh/pH para el As.

En algunas de las muestras se ha determinado la concentración de fósforo. El comportamiento químico de AsO_4^{3-} y PO_4^{3-} en suelos es similar. Ambos oxoaniones se adsorben competitivamente sobre ciertos minerales del suelo como óxidos de Al, de Fe o de Mn. (Violante y Pigna, 2002). La presencia de fósforo disminuye la adsorción de arsenitos y arseniatos sobre los suelos de textura más fina (Smith et al., 2002). El efecto es más crítico cuando la capacidad de adsorción del suelo es baja, como es el caso de los suelos arenosos de la zona (Alvarez-Benedí et al., 2003). Cuando la capacidad de adsorción del suelo es elevada, tanto As como P son retenidos. Por tanto, la utilización de fertilizantes fosfatados en las prácticas agrícolas parece tener una relación directa con la concentración de As en la solución de suelo ya que puede aumentar la disponibilidad de As.

Sin embargo, en las muestras analizadas, no se ha observado ninguna correlación entre As y P. Los valores de concentración encontrados para el P en el agua de los pozos fueron, en cualquier caso, muy bajos (entre 0.01 y 1.33 mg/L, media 0.07, n=55), inferiores a la concentración máxima admisible establecida en la Directiva 80/778/CEE de 15 de julio de 1980, con lo que no parece probable que los niveles altos de As estén relacionados, en este caso, con la liberación originada por la continua utilización de fertilizantes fosfatados.

Una de las teorías para explicar la presencia de arsénico en aguas naturales considera que el arsénico presente en el agua es el que se libera de los óxidos de hierro cuando las condiciones del medio son reductoras. La secuencia de procesos que tienen lugar, en condiciones anaerobias, ha sido ampliamente estudiada en lagos, suelos y sedimentos,

pero no desde el punto de vista del arsénico, sino del hierro. El proceso empieza con el consumo de oxígeno y el aumento de CO_2 disuelto procedente de la descomposición de la materia orgánica. Después, disminuye el nivel de nitratos, que se reducen a nitritos, liberándose también N_2O y N_2 . Los óxidos de manganeso insoluble se solubilizan como Mn^{2+} y los hidróxidos de hierro como Fe^{2+} . El proceso continúa con la reducción de los sulfatos a sulfuros. Estos reaccionan con el hierro disponible formando FeS y pirita (FeS_2). Finalmente se produce la fermentación, con liberación de metano y amonio. La reducción del As(V) se supone que tiene lugar después de la reducción del hierro, pero antes de la formación de sulfuros. Cuando los hidróxidos de Fe se solubilizan, el nivel de este elemento en agua aumenta drásticamente (desde concentraciones inferiores a 0.1 mg/l hasta 30 mg/l) (Smedley y Kinniburgh 2001). Este aumento, según la teoría expuesta, debería estar acompañado de valores altos en la concentración de As.

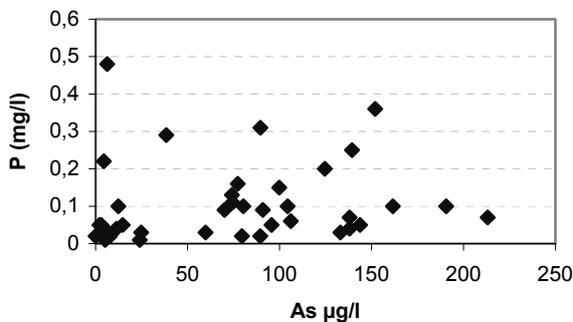


Fig. 7. Relación entre los niveles de P y As en los puntos de muestreo

En este trabajo se analizó la concentración de Fe en 31 muestras. Los niveles encontrados fueron muy bajos (máximo 0.57 mg/l, media 0.09 mg/l; $n=31$). También se estudió la correlación con la concentración de As en disolución. Los valores encontrados fueron de nuevo muy bajos. Esto puede ser debido a que en las condiciones de pH/Eh de los pozos, la mayor parte del Fe se encontraría precipitado en forma de óxidos, siendo muy baja la proporción de Fe en la disolución.

La conductividad fue determinada en 139 muestras obteniéndose valores muy variables: desde 100 hasta más de 10000 μScm . Este parámetro se considera un indicador de la salinidad del medio y no se ha observado relación entre la concentración de As y el valor de la conductividad. En cuanto a la concentración de As en los suelos de la zona afectada, los valores encontrados se encuentran en el intervalo 1 – 9 mg/kg, con media de 3 mg/kg, valores que no se pueden asociar a suelos contaminados por As.

4. Conclusiones

Se ha realizado un seguimiento mensual de la concentración de arsénico en varios pozos de la zona afectada, desde junio de 2002 hasta agosto de 2003, no

observándose variaciones estacionales significativas. La concentración de arsénico no varía con el nivel de agua en los pozos.

Tampoco se han encontrado correlaciones con otros parámetros como P o Fe en disolución. Los niveles de P descartan la asociación de los niveles altos de As con contaminación debida a un uso excesivo de fertilizantes fosfatados. En cuanto a la conductividad, no se ha observado ninguna dependencia entre este parámetro, relacionado con la salinidad de la muestra y el nivel de As. Las condiciones de pH/Eh de las muestras tomadas indican que el nivel de As en disolución puede estar regulado por reacciones de equilibrio de As en disolución y As fuertemente adsorbido.

Los datos aquí presentados cubren un periodo de aproximadamente un año. Es necesario continuar con la sistemática de muestreo para conocer la evolución a más largo plazo de la concentración de arsénico. En esta planificación, sería de interés incluir la determinación de otros parámetros, como sulfatos, puesto que estos se consideran evidencias de la oxidación de sulfuros, y apoyarían la hipótesis del origen natural del arsénico. También en esta línea sería adecuado tomar muestras a diferente profundidad, tanto de agua como de suelo circundante, con el fin de estudiar los procesos de adsorción/desorción que pudieran tener lugar y obtener mayor información sobre el origen y modo de tratamiento del problema.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado en parte por el Instituto Nacional de Investigación Agraria y Tecnología de los Alimentos (INIA) de España, proyecto CAL-01-029 y Junta de Castilla y León, proyecto JCYL 023/03.

Referencias

- Alvarez-Benedí, J; Bolado Rodríguez, S; Isaac, Calvo Revuelta, C. (2003). Dinámica de la adsorción-desorción de arsénico (V) en suelos de cultivo de Castilla y León. En : J. Álvarez-Benedí y P. Marinero, 2003. Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VI (este volumen).
- Cai, Y; Cabrera, J.C; Georgiadis, M; Jayachandran, K. (2002). The Science of Total Environment, 291: 123-134. 96-94
- Goldberg, S. (2002) Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. Soil Sci. Soc. Am. J. 66:413-420.
- Gonzalez Soto, E. (1995). Determinación analítica de especies inorgánicas y orgánicas de arsénico en diversas matrices medioambientales. Tesis Doctoral. Universidade da Coruña.
- Gulens, J; Champ D.R; Jackson, R.E. (1979). Influence of redox environments on the mobility of arsenic in groundwater. In: Jenne, E.A. (ed) Chemical Modeling in Aqueous Systems. American Chemical Society, 81-85.
- Kabengera, C; Bodart, P; Hubert, P; Thunus, L; Noirfalise, A. (2002). Optimization and validation of arsenic determinations in food by hydride generation flame atomic absorption spectrometry. Journal of the AOAC International 85:122-127.
- Livesey, N.T; Huang, P.M. (1981) Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. Soil Science, 131:88-Manning, B.A; Goldberg, S. (1997) Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. Environmental Science and Technology, 31:2005-2011.

- Masscheleyn, P.H; DeLaune, R.D; Patrick, W.H. (1991). Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science and Technology*, 25:1414-1419.
- Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere. A review. *The Science of Total Environment*, 249:297-312.
- McGeehan S.L. (1996) Arsenic sorption and redox reactions: Relevance to transport and remediation. *Journan of environmental science and health*, A31 (9):2319-2336.
- McGeehan, S.L; Fendorf, S.E; Naylor, D.V. (1998) Alteration of arsenic sorption in flooded-dried soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:828-833
- Reynolds, J.G; Naylor, D.V; Fenford, S.E. (1999). Arsenic sorption in phosphate amended soils during flooding and subsequent aeration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63:1149-1156.
- Smedley, P; Kinnibourgh, D. (2001). Arsenic in groundwaters across the world.. In: D. G. Kinnibourgh, and P.L. Smedley (Editors). *Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. Vol. 2 Final Report*, 3-16.
- Smedley, P; Kinnibourgh, D. Milne, C; Ihtishamul, H; (2001). Changes with time: groundwater monitoring. In: D. G. Kinnibourgh, and P.L. Smedley (Editors). *Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. Vol. 2 Final Report*, 175-185.
- Smith, E; Naidu, R; Alston, A.M (2002). Chemistry of inorganic arsenic in soils: Effect of phosphorus, sodium and calcium on arsenic sorption. *J. Environ. Qual.* 31: 557-563.
- Violante, A; Pigna, M (2002) Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:1788-17.