



Universidad
de Alcalá



Universidad
Rey Juan Carlos

CONTAMINACIÓN GEOGÉNICA POR ARSÉNICO DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE EUROPA

ARSENIC GEOGENIC CONTAMINATION OF EUROPEAN GROUNDWATERS

MÁSTER UNIVERSITARIO EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS

Presentado por:

D^a MARIA GABRIELA BOSIO SILVESTRO

Dirigido por:

Dr. JAVIER LILLO

Alcalá de Henares, a 8 de julio de 2020

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a mi director de trabajo final de máster, el Profesor Javier Lillo, por orientarme en el desarrollo del tema de contaminación geogénica, por ayudarme a resolver las dudas que me surgieron relacionadas al mismo y por leer y corregir este informe, una vez elaborado.

ÍNDICE

RESUMEN	4
1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. OBJETIVOS.....	6
3. METODOLOGÍA.....	6
4. EL ARSÉNICO EN EL MEDIO NATURAL	7
4.1. El arsénico en la naturaleza.....	7
4.2. El arsénico en las aguas subterráneas.....	7
4.2.1. Características generales.....	7
4.2.2. Ocurrencia de arsénico y mecanismos de liberación y movilización	9
5. EL ARSÉNICO EN EUROPA.....	12
5.1. Situación en los países de Europa	12
5.2. Situación en la Cuenca Panónica	17
5.2.1. Aspectos generales.....	17
5.2.2. Geología e hidrogeología.....	19
5.2.3. Planicie Húngara.....	20
5.2.4. Planicie del Oeste de Rumania y Sureste de Hungría.....	26
5.2.5. Norte de Serbia-Vojvodina	30
5.2.6. Este y Norte de Croacia	33
5.2.7. La extensión regional de los acuíferos.....	36
5.3. El arsénico en los informes de calidad de agua potable de la Comisión Europea 37	
6. CONCLUSIONES.....	43
7. BIBLIOGRAFÍA.....	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de As.....	8
Figura 2. Procesos de adsorción, desorción e intercambio iónico.....	10
Figura 3. Ciclos biogeoquímicos redox de As y Fe.....	12
Figura 4. Ambiente geológico y procesos de liberación de As en aguas subterráneas de Europa.....	15
Figura 5. Modelización global de As en aguas subterráneas - Europa.....	16
Figura 6. Mapa de áreas de estudios de As en aguas subterráneas - Cuenca Panónica.....	17
Figura 7. Características geológicas e hidrogeológicas de la Cuenca Panónica	20
Figura 8. Sección hidrogeológica NE-SO - Cuenca Panónica	20
Figura 9. Distribución del flujo - Planicie Húngara	21
Figura 10. As en aguas subterráneas de la Planicie Húngara: (a) Distribución en profundidad (b) Distribución espacial.....	22
Figura 11. Diagramas pe-pH de aguas subterráneas de la Planicie Húngara: Sistemas (a) As-O-H; (b) Fe-O-OH; (c) Semiquinona-Hidroquinona.....	25
Figura 12. (a) Diagrama pe-pH del Sistema As-O-H, (b) Diagrama As-pe	26
Figura 13. Diagrama de Piper - Grupos 1, 2, 3 y 4.....	27
Figura 14. Diagrama de caja - Concentración de As.....	28
Figura 15. Mapa de ubicación - Planicie Oeste Rumania-Sureste de Hungría.....	29
Figura 16. Vojvodina a) Mapa de concentración de As - b) Mapa de pronóstico de As... 32	
Figura 17. Correlación de pozos del sistema de acuíferos aluviales del Río Drava.....	33
Figura 18. Mapa hidrogeológico y acuíferos transfronterizos regionales de la Cuenca Panónica.....	36
Figura 19. Características de los acuíferos transfronterizos de extensión regional de la Cuenca Panónica.....	37
Figura 20. Tasas de cumplimiento de parámetros químicos - UE 2011-2013	38
Figura 21. Contaminantes de aguas subterráneas que causan un estado químico pobre en al menos cinco Estados Miembros de la Unión Europea	39
Figura 22. Medidas correctivas adoptadas con respecto a parámetros de calidad del agua en Europa - 2011-2013	41

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Casos de presencia de arsénico en aguas subterráneas en Europa.	13
Tabla 1 (continuación): Casos de presencia de arsénico en aguas subterráneas en Europa.	14
Tabla 2. Concentración de As – Planicie Húngara.....	22
Tabla 3. Características geoquímicas y redox - Grupos 1, 2, 3 y 4 - Planicie del O de Rumania y SE de Hungría.....	27

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

DMA: Directiva Marco de Agua

EEA: *European Environmental Agency*

ICPDR: *International Commission for the Protection of the Danube River*

TOC: *Total Organic Carbon*

RESUMEN

Debido a la relevancia y al interés científico que va cobrando la problemática de la contaminación geogénica por arsénico en el agua subterránea, es que se ha realizado este trabajo final de máster para determinar el estado de conocimiento del tema dentro de Europa.

Para cumplir con el objetivo del estudio se ha revisado la bibliografía científica reciente que analiza zonas afectadas considerando las condiciones hidrogeológicas de los acuíferos, los mecanismos de liberación y acumulación de arsénico y los posibles factores de control.

La presencia de arsénico está relacionada localmente a depósitos minerales y/o procesos geotermales y más regionalmente a condiciones geoquímicas de acuíferos que pueden ser altamente reductoras o bien oxidantes de alto pH.

Los resultados de este trabajo muestran que en Europa hay numerosas zonas afectadas por este problema, siendo la más notable la Cuenca Panónica integrada por Hungría, Rumania, Serbia, Croacia y Eslovaquia, pero también hay otros países como por ejemplo Italia, Turquía, España y Grecia.

Los diversos estudios consultados muestran que la liberación y acumulación de arsénico en la fase acuosa, de extensión regional, depende de factores como las condiciones redox y pH, el carbono orgánico disuelto, la diversidad microbiana y la disponibilidad de arsénico en los sedimentos de los acuíferos, entre los más importantes.

Se trata de una problemática compleja que requiere ser estudiada desde un enfoque integrado cuando se extiende regionalmente en varios países y que es incorporada en las evaluaciones de calidad de agua potable de la Unión Europea.

1. INTRODUCCIÓN

La Directiva de aguas potables 98/83/CE dispone que esta no debe contener ningún tipo de sustancia que pueda suponer un peligro para la salud humana. En Europa un 50% del agua potable usada para consumo humano procede de formaciones acuíferas (Comisión Europea, 2016), por lo que es importante conocer y estudiar los elementos que se pueden introducir en el agua subterránea. Esta puede estar afectada por dos tipos de contaminación; antropogénica y geogénica, siendo esta última la que procede de fuentes geológicas. La interacción entre el agua subterránea y las rocas o sedimentos del acuífero o conectadas con él, puede originar la presencia de elementos que, incluso en proporciones muy pequeñas, pueden tener un gran impacto y ocasionar serios problemas de salud en las personas produciendo enfermedades muy serias como, por ejemplo, el cáncer.

Dentro de los elementos que más frecuentemente aparecen en el agua subterránea originados por contaminación geogénica, el arsénico y el flúor son los dos más frecuentes y dañinos para la salud (EAWAG, 2017). El arsénico geogénico es un problema global que afecta mundialmente a unos 200 millones de personas tanto en países industrializados como a aquellos en vías de desarrollo. Es a raíz de que se conocieran gravísimos problemas de intoxicación en Asia hace una veintena de años atrás, cuando los gobiernos y las comunidades científicas comenzaron a enfocar su atención a este tema. A nivel europeo se han llevado a cabo numerosos estudios para investigar el problema del arsénico en aguas subterráneas, en particular en países del este como Hungría, Rumania, Serbia y Croacia ya que allí representa una problemática de extensión más regional.

La organización mundial de la salud ha definido el límite de arsénico en agua destinada al consumo humano de forma provisional en 10 $\mu\text{g/l}$ (WHO, 2011), ya que hay una incertidumbre en los efectos producidos a la exposición durante periodos prolongados a bajas concentraciones de arsénico. Este es el límite que se adopta en la Unión Europea, aunque en algunos países ya se ha disminuido como el sector de agua potable holandés, donde la asociación de compañías de agua potable de Países Bajos (Vewin) acordó, en 2015, a bajar voluntariamente el estándar de arsénico en el agua potable a 1 $\mu\text{g/l}$.

Por lo general, el valor de concentración de fondo para aguas subterráneas es menos de 10 $\mu\text{g/l}$ pero en Europa la ocurrencia de arsénico es muy variable por lo que es importante conocer los factores que pueden incidir en ella, motivo por el cual se planteó este trabajo.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo final es revisar el estado de conocimiento de la contaminación geogénica por arsénico de forma general dentro de Europa. Como objetivos secundarios se plantean:

- a) Identificar cuáles son las regiones europeas donde se han registrado, con datos y/o estudios, problemas de contaminación natural de arsénico en acuíferos y como se contabiliza y gestiona en los planes hidrológicos de la Unión Europea y cuáles son las acciones a tomar en caso de aguas contaminadas.
- b) Estudiar como ejemplo, y con más detalle, Hungría, Rumania, Serbia y Croacia que forman parte de la Cuenca Panónica. Se ha elegido esta área porque representa, dentro de la Unión Europea, una de las regiones donde el problema de contaminación de arsénico tiene una extensión más regional e impacta a una mayor población. Se pretende mejorar el entendimiento del origen, las condiciones geológicas y los factores que controlan la distribución de arsénico natural, así como los principales mecanismos que permiten su liberación y concentración en cantidades dañinas para la salud humana.

3. METODOLOGÍA

Para cumplir los objetivos de este trabajo se procedió a identificar y revisar bibliografía científica que cubre conceptos fundamentales de la contaminación geogénica por arsénico y también aquella que geográficamente se extiende dentro de Europa, centrándose en la más reciente. Se seleccionaron las publicaciones de mayor interés para los fines de este trabajo, filtrando todo el material relacionado a contaminación antropogénica, lo que no siempre está bien identificado o diferenciado en los trabajos publicados. Se consultaron diferentes páginas webs y bases de datos en internet en las que se tuvo acceso a informes, actas de congresos, mapas que sirvieron para sintetizar e ilustrar la situación actual del estado de conocimiento de esta problemática. Las páginas web consultadas son: <https://geoera.eu>, www.academia.edu, www.eawag.ch, www.eea.europa.eu, www.gapmaps.org, www.hydrology.nl, www.researchgate.net, www.springer.com y www.un-igrac.org.

Dentro de los países de la Cuenca Panónica, se revisaron un mayor número de trabajos para identificar los principales factores y condiciones determinantes para la concentración de arsénico natural en los acuíferos afectados de cara a establecer, aspectos comunes y

diferencias de los mecanismos de contaminación.

4. EL ARSÉNICO EN EL MEDIO NATURAL

4.1. El arsénico en la naturaleza

El arsénico es un metaloide que puede estar presente en la naturaleza como orgánico e inorgánico. El arsénico inorgánico normalmente se combina con uno o más elementos como oxígeno, cloro y azufre mientras que las formas combinadas con carbono constituyen arsénico orgánico. Por lo general las formas orgánicas son menos tóxicas que las inorgánicas (Papic et al., 2012).

Hay un gran número de minerales en los que el arsénico puede estar presente en el medio ambiente, entre los más comunes se mencionan realgar (AsS), orpimento (As_2S_3), arsenolita (As_2O_3), arsenopirita (FeAsS), niccolita (NiAs) y cobaltita (CoAsS). También el arsénico es componente secundario en sulfuros de hierro, plomo y otros metales donde forma parte de la estructura del mineral, como pirita y galena. En óxidos y oxihidróxidos de hierro (hematita, magnetita y goethita, por ejemplo) y de otros metales como manganeso y aluminio, el arsénico también puede aparecer en su estructura o adsorbido en su superficie. Estos minerales y las rocas que constituyen son las principales fuentes del arsénico que se encuentran dentro de las aguas subterráneas.

4.2. El arsénico en las aguas subterráneas

4.2.1. Características generales

En un acuífero, el arsénico presente es principalmente inorgánico y puede encontrarse disuelto en el agua (como fase acuosa) o bien adsorbido o coprecipitado en la fase sólida. En el agua puede encontrarse formando oxianiones con diferentes estados de oxidación de los cuales los más comunes son el arsénico trivalente As(III) que forma el ion arsenito (AsO_3^{3-}) y el arsénico pentavalente As(V) que forma el ion arsenato (AsO_4^{3-}). De los dos el arsénico trivalente es más peligroso porque es más inestable y más difícilmente adsorbido en las superficies de los minerales.

El arsenato tiende a predominar en las aguas superficiales que son más oxigenadas. Según Herath et al., (2016), esto ocurre porque el arsenito (que es más abundante en aguas

profundas) se vuelve inestable en presencia de oxígeno y se transforma a arsenato. Si además de oxígeno están presentes otros compuestos como óxidos e hidróxidos de hierro, manganeso, aluminio o bacterias aeróbicas, la transformación es más rápida. La lentitud de las reacciones redox puede hacer mantener la forma trivalente del arsénico cerca de la superficie (Lillo, 2008).

La movilidad del As(III) y As(V) está controlada por el pH, potencial redox (Eh), materia orgánica disuelta y la presencia de absorbentes como óxidos e hidróxidos de hierro (Fe(III)), aluminio (Al(III)), manganeso (Mn(III,IV)), sustancias húmicas y minerales de arcillas (Herath et al., 2016). Una característica singular del arsénico es su sensibilidad a movilizarse a valores de pH típicos de las aguas subterráneas (6.5-8.5) bajo condiciones oxidantes y reductoras (Smedley, 2006).

Si se considera únicamente la relación de los compuestos de arsénico con el pH y potencial redox del medio acuoso en el que se encuentra, existen diferentes especies acuosas de arsénico (figura 1, Lillo, 2008):

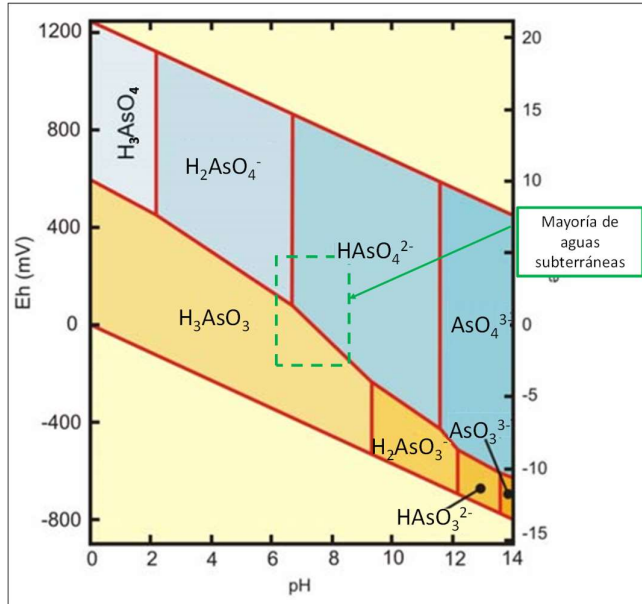


Figura 1. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de As (Adaptado de Lillo, 2008)

- En condiciones de medio oxidante el arsénico pentavalente es la especie predominante. A pH muy ácido aparecerá como H_3AsO_4 (por debajo de 2) o como $H_2AsO_4^-$ a pH ácido (rango: 2-7) mientras que en condiciones básicas va a

predominar el HAsO_4^{2-} (rango: 7-12 de forma aproximada) o el AsO_4^{3-} para condiciones básicas extremas (valores superiores a 12).

- En condiciones reductoras el H_3AsO_3 será el compuesto dominante para pH ácidos e intermedios (hasta 9.5) a valores más básicos las formas presentes serán H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y el AsO_3^{3-} .

4.2.2. Ocurrencia de arsénico y mecanismos de liberación y movilización

La ocurrencia natural de arsénico normalmente afecta a grandes extensiones de terreno a diferencia de la antropogénica que tiende a ser más intensa pero localizada (Smedley and Kinniburgh, 2001). La contaminación geogénica por arsénico de las aguas subterráneas puede estar asociada a diferentes ambientes geológicos (Smedley, 2008):

- Áreas donde existen mineralizaciones de sulfuros
- Ambientes geotermales
- Áreas donde hay acuíferos de extensión regional cuyos sedimentos no necesariamente presentan altas concentraciones de arsénico. El origen del mismo se asocia a unas determinadas condiciones hidrogeoquímicas que permiten su liberación y concentración en el agua subterránea. Estas pueden estar relacionadas, por ejemplo, a variaciones del nivel de agua del acuífero que pueden dar lugar a condiciones altamente reductoras o a condiciones oxidantes. Esta es la contaminación que parece ser más seria y más extendida.

Las interacciones sólido-solución pueden permitir la movilización y acumulación del arsénico en las aguas subterráneas, en condiciones físico-químicas favorables (Smedley and Kinniburgh, 2001). Estas interacciones pueden ser:

- a. Adsorción - desorción (figura 2): La adsorción es la transferencia de moléculas o elementos de la fase líquida a la fase sólida mediante su unión a la superficie de minerales o rocas. La desorción es el proceso inverso. Estos procesos se describen mediante isothermas de adsorción y dependen de pH, reacciones redox, cambios de la estructura cristalina de la fase sólida (Lillo, 2008).

El intercambio iónico también involucra transferencia de masa entre fase líquida y sólida, pero en este caso hay rivalidad entre iones por los sitios de adsorción.

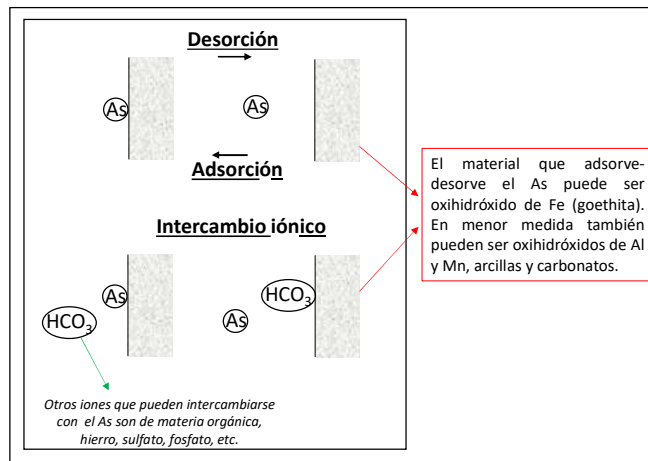


Figura 2. Procesos de adsorción, desorción e intercambio iónico

- b. Coprecipitación - disolución: Implica la formación de una nueva fase mineral a partir de los elementos presentes en la fase acuosa y es muy lento. Los elementos constituyentes menores se incorporan al mineral que se forma, por ejemplo, el arsénico que coprecipita con la pirita. En la práctica, la adsorción y la coprecipitación tienen lugar al mismo tiempo (WHO, 2001). El proceso inverso a la coprecipitación es la disolución, en ese caso el mineral se destruye y el arsénico se libera. Estos procesos dependen de la fisicoquímica de la solución, pH, temperatura, condiciones redox y concentración de especies acuosas (Lillo, 2008), y pueden estar facilitados por microorganismos.

Bajo determinadas condiciones geoquímicas e hidrogeológicas, los procesos de desorción y disolución antes mencionados van a generar mecanismos de liberación del arsénico al agua subterránea, los que se discuten a continuación en base a diversas publicaciones (Smedley y Kinniburgh, 2001; Hernández García y Fernández Ruiz, 2002; Lillo, 2008; Smedley, 2008; Amini et al., 2009).

Oxidación de sulfuros

- Ocurre donde existen mineralizaciones de sulfuros que durante la meteorización pueden liberar, por oxidación, el arsénico asociado a su composición química.
- El hierro disuelto por este mecanismo tiende a precipitar nuevamente como óxidos, sulfatos y otros compuestos en los que el arsénico es coprecipitado o adsorbido, por lo que queda nuevamente incorporado en la fase mineral.

Desorción en condiciones oxidantes alcalinas

- Ocurre en condiciones oxidantes con pH lo suficientemente elevado (>8.5) como para permitir la desorción del As(V) que podría estar pobremente adherido a la superficie de óxidos de hierro y otros metales, y por lo tanto ser bastante móvil.
- Las condiciones oxidantes alcalinas ocurren en regiones áridas y semiáridas: poco drenadas, con alta evaporación asociada con aumento de salinidad que tienden a elevar el pH junto con la meteorización e intercambio iónico.
- Se liberan altas concentraciones de carbono orgánico disuelto. También se liberan muchos oxianiones como fosfatos, vanadatos, molibdatos, etc.
- Es un mecanismo muy efectivo de liberación del arsénico al agua, en el que se observa una correlación entre el arsénico y el pH de la fase acuosa.

Desorción y disolución de óxidos y oxihidróxidos en condiciones reductoras

- Bajo condiciones reductoras en sedimentos deltaicos o aluviales se produce la liberación del arsénico adsorbido en los óxidos de Fe(III) del acuífero. Se produce el paso de As(V) adsorbido en condiciones oxidantes a As(III) que se adhiere más débilmente a la superficie de óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn. El Carbón orgánico disuelto y las bacterias anaeróbicas pueden tener un papel importante en este proceso.
- Posteriormente ocurre la desorción y disolución, con pH cercano al valor neutro.
- Las condiciones reductoras se asocian a un rápido enterramiento de los sedimentos que son típicamente poco drenados, y ricos en materia orgánica, lo que los hace tener alta actividad microbiana y baja concentración de oxígeno.
- En zonas reductoras con alta concentración de sulfatos, el arsénico disuelto podría ser bajo debido a la reducción microbiana del sulfato y la subsecuente precipitación de sulfuros de As.
- La disolución y desorción de arsénico en condiciones reductoras de acuífero es un mecanismo muy importante de movilización de este elemento.

Sun, (2018) resume el ciclo redox del arsénico y el hierro (figura 3) mencionado en los dos mecanismos anteriores. La reducción microbiana del arsenato As(V) a arsenito As(III) y los óxidos e hidróxidos férricos a Fe(II) solubles son considerados los procesos dominantes de movilización de arsénico en subsuelo. Si las condiciones oxidantes son restauradas, el arsénico puede ser inmovilizado mediante la formación de As(V) y óxidos e hidróxidos

férricos. El As(V) está más fuertemente adsorbido que el As(III) en condiciones neutras a otros óxidos metálicos. La oxidación puede producirse por el oxígeno, pero puede ser acelerada por Fe(III), óxidos de Mn, minerales de arcillas, microorganismos (Herath et al., 2016).

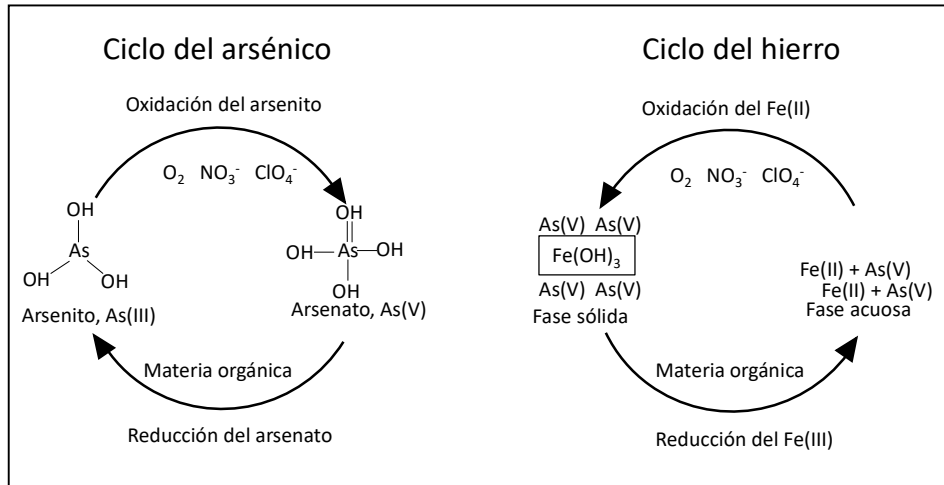


Figura 3. Ciclos biogeoquímicos redox de As y Fe (Adaptado de Sun, 2018)

Otros procesos de liberación de arsénico son la desorción por reducción de la superficie específica o por reducción de la carga específica de la fase sólida (Lillo, 2008).

Procesos geotermales

- Si en la profundidad de zonas geotermales, se encuentran asociaciones minerales caracterizadas por sulfuros y elementos traza como el arsénico (Baba, 2018), los fluidos hidrotermales ascendentes, enriquecidos en estos elementos, podrán llevarlos a la superficie y en su camino contaminar acuíferos someros al mezclarse sus aguas.
- En este caso, el origen del arsénico se considera externo al acuífero.

5. EL ARSÉNICO EN EUROPA

5.1. Situación en los países de Europa

Los países de la Unión Europea deben cumplir con la Directiva 98/83/CE, que establece que los niveles de arsénico en las aguas potables deben ser inferiores a 10 µg/l. Dentro de Europa hay un gran número de países donde se han registrado valores de arsénico en aguas subterráneas superiores a este límite, ejemplos de los cuales se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: Casos de presencia de arsénico en aguas subterráneas en Europa.

Región de Europa	País		Área		Conc As (µg/l)	Origen-Proceso que moviliza el As		Referencias	
Balcánica	Grecia (Área Norte)	Macedonia Central		30-4500	Predomina As(V)	Fluidos geotermales que transportan As (además de K, Mn, Fe) lixiviado de rocas ígneas		Katsoyiannis et al., 2014	
		Aksios, Strymonas y Nestos		15-100	Predomina As(III)	Disolución reductiva de óxidos de Fe y Mn en depósitos aluviales			
	Turquía	Área Oeste - Anatolia	Pozos geotermales profundos	30-1100	Predomina As(III)	Aguas geotermales. La alta temperatura, presión y largo tiempo de residencia producen disolución de As en aguas geotermales profundas que ascienden y contaminan a aguas someras		Bundschuh et al., 2013	
			Hot springs	60-1500	Predomina As(V)				
		Hamambogazi (Usak)		6936	s.d.			Baba, 2018	
	Macedonia	Montanas de Kozuf		26.4	Asociado a la mineralogía existente de orpimento, realgar, arsenopirita, lorandita		Medunic et al., 2019		
	Rumania	Planicies del Oeste		0.4-95	Disolución y desorción reductiva de oxihidróxidos y óxidos de Fe y/o minerales de arcilla. Principalmente As procedente de cuencas aluviales. Más localmente asociado a la desorción alcalina, al origen geotermal y a procesos de oxidación por cambios del nivel piezométrico		Lindberg et al., 2006		
				0.5-240			Rowland et al., 2011		
	Croacia	Este de Croacia	Osijek	240 (10-358)			Romic et al., 2010		
			Vratno y Kolarec	0.1-25.4			Kisic et al., 2018		
	Serbia	Norte de Serbia	Vojvodina	0-217			Papic et al., 2012		
				183 (22-344)			Dimkic et al., 2010		
Este	Hungria	Gran Planicie de Hungria		0-210			Rowland et al., 2011		
				0-180			Varsányi y Kovács, 2006; Varsányi y Kovács, 2017		
	Eslovaquia	s.d.		37-39			s.d.	Lindberg et al., 2006 en Rowland et al., 2011	
Republica Checa	Bohemia Central		255-1690	Disolución asociada a procesos de meteorización en condiciones oxidantes			Medunic et al., 2019		
Oeste	Irlanda	Todo el país		<0.2-234			Asociado a formaciones metasedimentarias del Silúrico y del Carbónico		McGrory et al., 2017; Medunic et al., 2019
	Islandia	s.d.		0.03-10			De origen geotermal		Arnorrsson, 2003 en Smedley y Kinniburgh, 2005

s.d.: sin dato

Tabla 1 (continuación): Casos de presencia de arsénico en aguas subterráneas en Europa.

Región de Europa	País		Área	Conc As (µg/l)	Origen-Proceso que moviliza el As	Referencias
I b é r i c a	España	Cuenca del Duero		> 40	Asociado a fluidos hidrotermales de temperatura moderada que fluyen desde fallas principales del basamento	Giménez Forcada et al., 2018
				40,8 (0.4-613.4)	Desorción a partir de óxidos e hidróxidos de Mn y de Fe y materia orgánica en condiciones oxidantes alcalinas. Intercambio iónico entre aniones de As y HCO ₃ ⁻ . El As procede de las facies arcillosas Zaratán del Mioceno Medio y otros niveles del Cretácico tardío al Mioceno	Cama et al. 2010, Gómez et al., 2006
		Castilla-León		> 10	Procede de la meteorización de granitos y mineralizaciones asociadas, pizarras, cuarcitas, esquistos-grauvacas del Sistema Central	Cama et al. 2010
		Acuífero Terciario de Madrid		> 10	Desorción de arcillas y oxihidróxidos de Fe y Al. Oxidación de sulfuros por fluctuación del nivel freático. Origen As: relleno de cuenca procedente de rocas metamórficas circundantes	Hernández García y Fernández Ruiz, 2002
		Caldes de Malavella (Barcelona)		< 200	Asociado a fluidos hidrotermales que producen lixiviación de minerales con As en rocas graníticas	Cama et al., 2010
I t á l i c a	Italia	Llanura aluvial veneciana		s.d.	Disolución y desorción reductiva e intercambio iónico asociada a cambios redox	Dalla Libera et al., 2019
		Etna		2.8 (0.1-21)	Geotermal, predomina As(III)	Desorción de oxi-hidróxidos de Fe, a mayor pH mayor As en solución. Temperatura ambiente
		Vesubio		8.3 (0.9-92)		
		Vulcano Island		37 (0.6-134)	Disolución del As a partir de las rocas del entorno, por la alta temperatura.	
		Phlegrean Fields		743 (1-6940)		
		Stromboli		45 (11-79)	s.d.	Aiuppaa et al., 2003
C e n t r o	Alemania	Norte de Baviera		10-150	Asociado a mineralizaciones en areniscas	Nordstrom, 2002
	Francia	Altos Pirineos, Vosges, l'Állier, borde oeste de Morvan, Puy de Dome		17-50	Disolución de óxidos de Fe por meteorización de rocas ígneas y metamórficas. También asociado a fuentes geotermales	Smedley y Kinniburgh, 2005; Blard, 2005
	Países Bajos		s.d.	0.1-70	Disolución reductiva de óxidos e hidróxidos de Fe y reducción de As(V) a As(III)	Ahmad et al., 2020
N o r t e	Finlandia		s.d.	10.5 (0-1040)	Asociado a mineralizaciones de Au y de As (arsenopirita, FeAsS)	Karro y Lahermo, 1999
	Dinamarca		s.d.	10-30	Asociado a condiciones reductoras	Jessen et al., 2005
	Noruega	Iddefjord (Noruega SE)	Basamento granítico	0.05-15.5	Asociado a condiciones alcalinas	Frengstad et al., 2002
	Suecia	Suecia Central	Västerbotten	300	Oxidación de sulfuros y reducción de hidróxidos de Fe	Bhattacharya et al., 2010

s.d.: sin dato

En algunos países, la información encontrada está relacionada con contaminación de arsénico principalmente antropogénico y por eso no están incluidos en la tabla. Ese es el caso de Portugal, Reino Unido y Austria. Esto no es excluyente de que los países que si están incluidos en la tabla tengan a la vez problemas de contaminación de arsénico antropogénico (asociado a minería, riego, fertilizantes, etc.) en otras áreas. Tampoco están incluidos en la tabla los países para los cuales la bibliografía es muy pobre o inexistente, ya sea porque no existen casos de contaminación por arsénico, porque las publicaciones no están accesibles o no se han realizado. Entre estos países se encuentran Estonia, Lituania, Letonia, Ucrania, Bulgaria, Bielorrusia, Moldavia, Polonia.

En la figura 4 se agrupan los diferentes países de Europa de acuerdo al ambiente geológico y los procesos principales de movilización de arsénico mencionados en el apartado anterior. Hay que tener en cuenta que hay países que caen en más de una categoría como Grecia e Italia, por ejemplo.

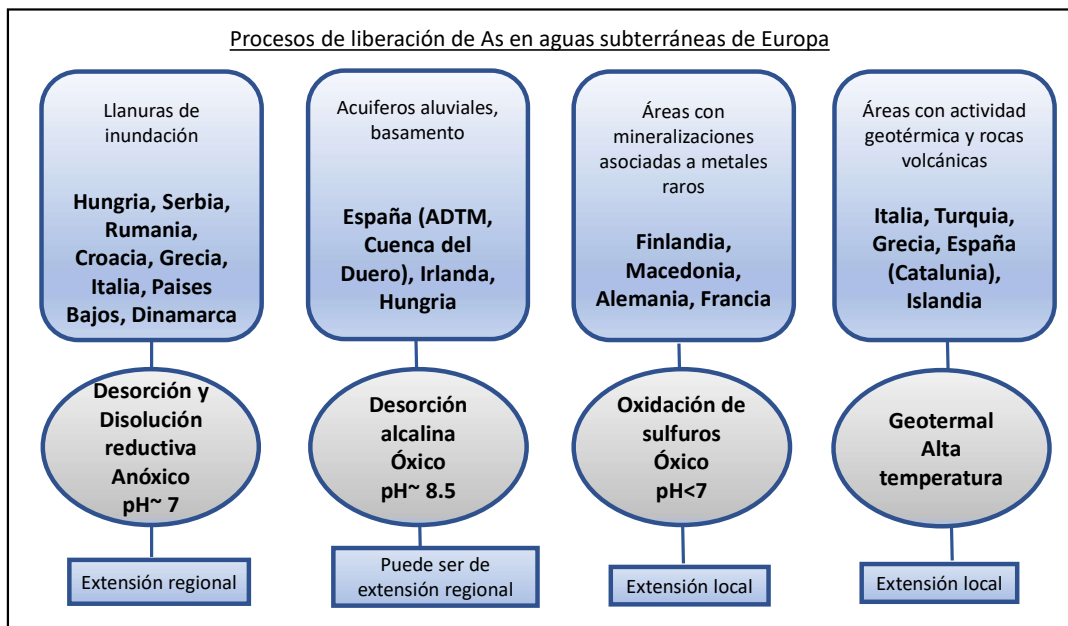


Figura 4. Ambiente geológico y procesos de liberación de As en aguas subterráneas de Europa (Basado en Herath et al., 2016)

A pesar de la dificultad para representar la gran variabilidad que la concentración de arsénico tiene en las aguas subterráneas, existen mapas de probabilidad de contaminación a nivel global como el realizado por Amini et al. (2008) que ha sido descargado de la página web de GAPMAPS (plataforma de cartografía y de información dedicada a la contaminación

geogénica del agua subterránea cuya web es <https://www.gapmaps.org/Home/Public>). Un detalle de este mapa para el continente europeo está representado en la figura 5. El mapa es un modelo geoestadístico que utiliza una importante base de datos (20000 datos) y mapas físicos con características del suelo, geología, clima y topografía de todo el mundo para modelizar la presencia de arsénico en aguas subterráneas relacionada a condiciones altamente reductoras o bien a condiciones oxidantes de alto pH de acuerdo a como lo definen Smedley y Kinniburgh, (2001). Se usan variables como la relación evapotranspiración/precipitación (ET/P), condiciones de drenaje y contenido de carbono orgánico en el suelo. El modelo representa la probabilidad de que la concentración de arsénico pueda exceder el límite establecido por la WHO (10 µg/l).

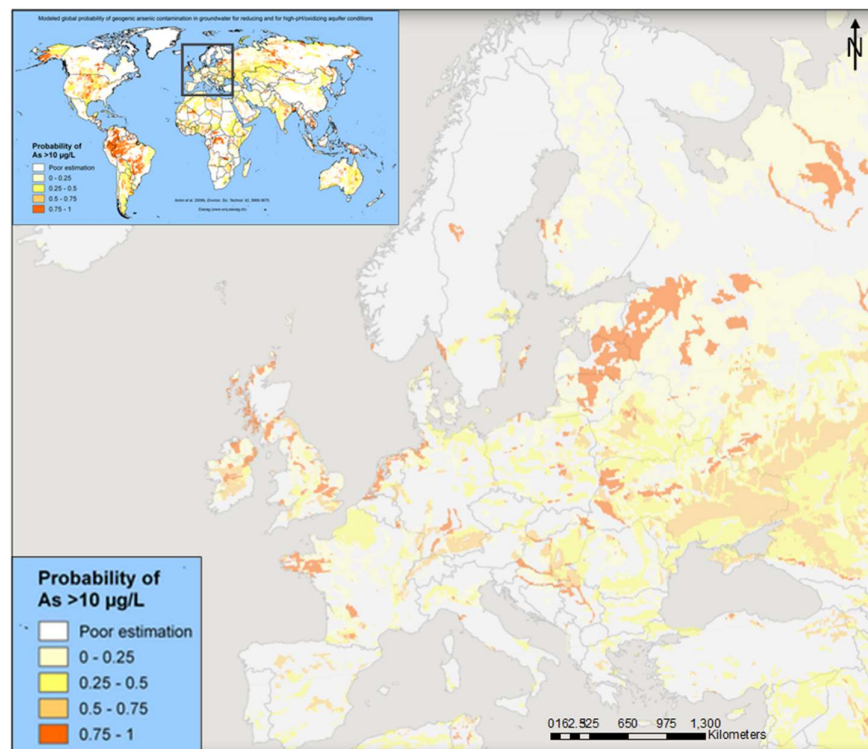


Figura 5. Modelización global de As en aguas subterráneas - Europa (Tomado de Amini et al., 2008)

En el modelo desarrollado hay una importante incertidumbre asociada debida, precisamente, a la simplificación de las condiciones del entorno. A pesar de ello, el modelo fue capaz de predecir en un porcentaje moderado a alto (68- 77%) la variación real en zonas donde fue testeado con datos reales.

En el mapa de la figura 5, se pueden observar las zonas de Europa con probabilidades más altas de superar el valor límite de As, las cuales son conocidas por sus problemas de arsénico.

En Hungría aproximadamente unas 500.000 personas están afectadas por problemas de concentración de As superior a 10 µg/l, llegando a tener valores de 180 µg/l (Varsányi y Kovács, 2006) o 210 µg/l (Rowland et al., 2011). Esto ocurre fundamentalmente en la parte sureste de la Gran Planicie de Hungría (área A de la figura 6) donde la población afectada se distribuye en 5 ciudades y decenas de poblaciones.

En Rumania, el área conocida como Planicies del Oeste (en parte cubierta por la zona B de la figura 6) que forma parte de la Cuenca Panónica, presenta concentraciones de arsénico en aguas subterráneas que oscilan entre 0,5 a 240 µg/l (Rowland et al., 2011). En esta área el número de personas afectadas por los problemas de aguas contaminadas asciende a 50.000.

Vojvodina es un área que se encuentra ubicada en el norte de Serbia formando parte del sureste de la Cuenca Panónica (localización C en la figura 6). Más de 2 millones de personas usan en Vojvodina las aguas subterráneas como fuente de agua potable en consumo doméstico o industrial. De ellas unas 600.000 personas aproximadamente están expuestas a niveles de concentración de As que superan el valor límite establecido de 10 µg/l registrándose valores de 217 µg/l (Pacic et al., 2012) o incluso 344 µg/l (Dimkic et al., 2011). Se menciona en particular Sudotika que es una ciudad al norte de esta área (población 140,000) donde parte del suministro de agua potable se obtiene a partir de 13 fuentes de aguas subterráneas cuyo valor medio de arsénico de 110 µg/l.

Al este de Croacia y formando parte del oeste de la Cuenca Panónica, existen dos áreas llamadas Vukovar-Srijem y Osijek-Baranja donde las aguas subterráneas pueden tener valores de concentración de As anormalmente elevados. La ciudad de Osijek en particular (localización D en la figura 6), está provista de agua a partir del campo Vinogradi (suministro para 120.000 personas) donde el valor medio de arsénico es de 240 µg/l. También en el distrito de Koprivnica-Križevci (Norte de Croacia) existen 2 ciudades, Vratno y Kolarec (localizaciones E y F de la figura 6) que presentan valores de arsénico que pueden alcanzar los 25,4 µg/l. En este país el número de habitantes afectados es de aproximadamente 200000 personas.

Finalmente, en Eslovaquia, en los distritos de Banska Bystruca y Nitra (localizaciones G y H respectivamente en la figura 6) han sido registrados valores de concentración de arsénico

en las aguas subterráneas de 37 a 39 µg/l, pero no se ha reportado la población afectada (Lindberg et al., 2006).

5.2.2. Geología e hidrogeología

La Cuenca Panónica es una planicie con una elevación media de 150 metros rodeada por montañas representadas por los Cárpatos al norte y este, las Dinárides al sur y los Alpes al oeste. Los principales ríos que la recorren son el Danubio, Tiza, Koros, Maros, Drava y Sava.

Los depósitos sedimentarios de la Cuenca Panónica presentan espesores que varían desde 3 hasta 8 km en las partes más potentes, para el Neógeno y Cuaternario. Son depósitos heterogéneos, de gran complejidad, y representan en el Neógeno ambientes marino someros a lacustres de aguas salobres y deltaico/fluvial que evolucionan a ambientes fluviales en el Cuaternario. La serie neógena presenta abundantes arcillas, especialmente en la parte superior (Plioceno), mientras que los materiales cuaternarios están formados por gravas, arenas de grano fino con limos y arcillas procedentes de áreas elevadas aledañas y del reciclado y la redistribución de los depósitos neógenos. Existe una gran variedad de minerales de Fe (oxihidróxidos, sulfuros, carbonatos) que, por lo general, mantienen formas pobremente cristalizadas (goethita y limonita) en el Cuaternario y Plioceno superior, y son reemplazados por carbonatos (siderita) en el Plioceno Inferior (Rowland et al., 2011).

Desde el punto de vista hidrogeológico, dentro de la cuenca se identifican tres sistemas de flujo; uno regional en los niveles del límite entre el Panoniano (Mioceno Superior) y el Plioceno, otro local en los niveles superiores de la cuenca y finalmente, otro intermedio que conecta a los dos primeros sistemas de flujo y que tiene lugar en los materiales cuaternarios.

En la región también existen aguas de origen geotermal (Cohut y Bendea, 1999 en Rowland et al., 2011) que se sitúan en el oeste de Rumania, sureste de Hungría y el norte de Serbia. Generalmente, se originan en los sedimentos del Panoniano Superior y ascienden afectando a los acuíferos superiores. Además del agua termal también hay interacción de agua marina fósil, de superficie, y de lluvia dando lugar a una hidrogeología compleja.

Las principales características geológicas e hidrogeológicas están resumidas en el cuadro de la figura 7 y en la sección hidrogeológica de la figura 8, que no está representada a escala.

EDAD		AMBIENTE SEDIMENTARIO		HIDROQUÍMICA	FLUJOS
Cuaternario	Holoceno	Fluvial-Llanura de inundación		Ca/Mg(HCO ₃) ₂ y NaHCO ₃	Flujo local
	Pleistoceno				Flujo intermedio
Neógeno	Plioceno	Pontian	Lacustre/Deltaico/Fluvial	NaHCO ₃	Flujo regional
	Sarmatian		Marino somero	Aguas termales	

Figura 7. Características geológicas e hidrogeológicas de la Cuenca Panónica

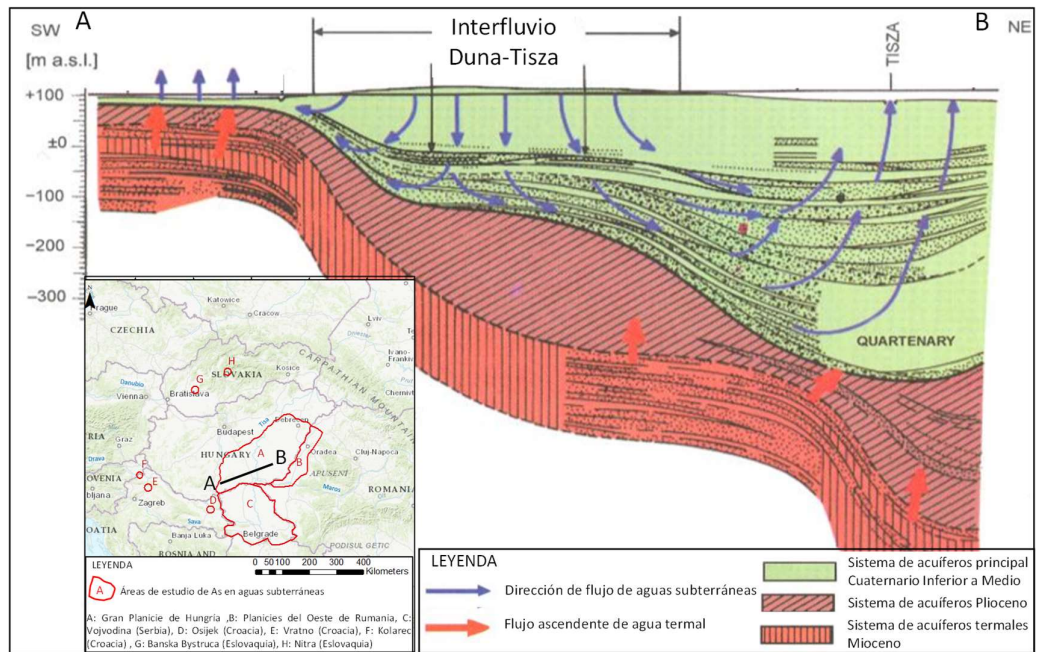


Figura 8. Sección hidrogeológica NE-SO - Cuenca Panónica (Basada en UNESCO, 2007)

A continuación, se describen las características y procesos de acuíferos en las regiones húngaras, rumanas, serbias y croatas de la Cuenca Panónica afectados por concentraciones de arsénico que superan el límite establecido de 10 µg/l.

5.2.3. Planicie Húngara

Varsányi y Kovács, (2017) han estudiado la distribución de arsénico en la Planicie Húngara

(Área A de la figura 6) en muestras de sedimentos y aguas subterráneas en los 2500 m superiores de la secuencia sedimentaria. Previamente, Varsányi y Kovács, (2006) ya habían estudiado esta área, pero en un intervalo menor que se extendía hasta 500 m de profundidad. Los acuíferos analizados corresponden al Mioceno Superior, Plioceno y Cuaternario. El área de estudio (figura 9), con una extensión de 25000 km², cubrió el Interfluvio Duna-Tisza y sur de la región de Tisza, la Subcuenca de Koros y el Abanico aluvial del Río Maros.

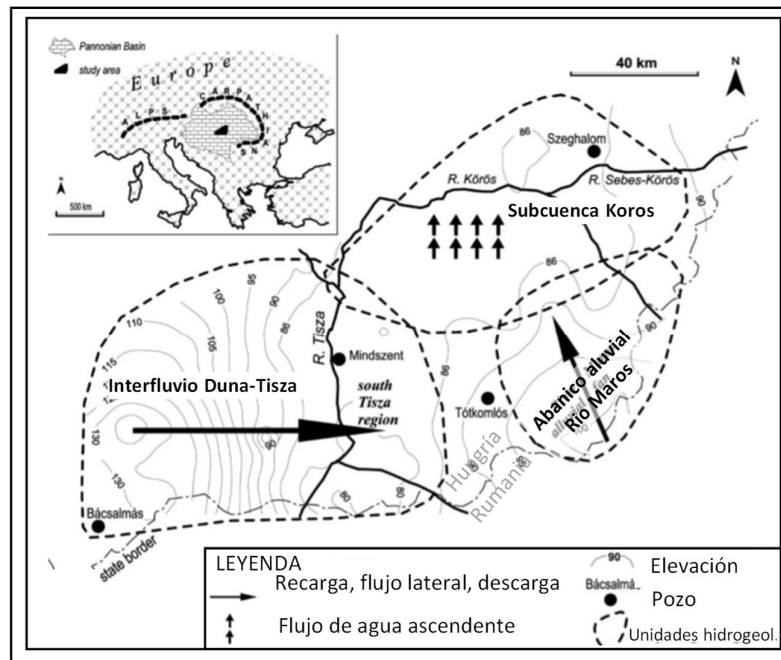


Figura 9. Distribución del flujo - Planicie Húngara (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017)

El número de muestras de aguas subterráneas analizadas por Varsányi y Kovács, (2017) es de 250, que fueron recogidas en pozos productores entre los años 1992 y 2015. Se realizaron mediciones in situ (pH, redox, conductividad, temperatura) y mediciones de laboratorio de iones, elementos traza, alcalinidad, TOC, potencial redox y componentes orgánicos.

Geoquímica de las aguas subterráneas

Los principales tipos hidroquímicos de aguas subterráneas encontrados son Ca/Mg (HCO₃)₂, NaHCO₃, y NaCl. En las aguas del Cuaternario los cationes principales son Ca²⁺ y Mg²⁺ o Na⁺ y el anión principal es el HCO₃⁻, y en las aguas de los sedimentos del Plioceno hasta el Mioceno tardío el catión principal es el Na⁺ y el anión principal el HCO₃⁻ aunque el Cl⁻ predomina en algunas muestras con concentraciones variables, lo que sugiere una diversidad en la calidad química del agua. La concentración de SO₄²⁻ es baja en general. La

concentración de componentes orgánicos presenta gran variabilidad, pero predominan ácidos húmicos disueltos en acuíferos cuaternarios. El rango de alcalinidad aumenta con la profundidad.

La variación de la concentración de arsénico en profundidad y lateralmente está resumida en la tabla 2 y figuras 10.a y 10.b (Varsányi y Kovács, 2017). Se puede observar que las concentraciones más altas de arsénico (de hasta 180 $\mu\text{g/l}$) se encuentran en muestras de acuíferos del Cuaternario del Valle de Koros y abanico aluvial del Rio Maros. Otras muestras de acuíferos del Cuaternario, Plioceno y Mioceno presentan rangos variables, pero con concentraciones más bajas que este primer conjunto del Cuaternario mencionado.

Tabla 2. Concentración de As – Planicie Húngara (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017)

Edades de acuíferos	Interfluvio Duna-Tisza y Sur del Valle de		Abanico Aluvial del Rio Maros		Valle Koros		Area por encima del basamento	
	N. de muestras	Conc de As (μL)	N. de muestras	Conc de As (μL)	N. de muestras	Conc de As (μL)	N. de muestras	Conc de As (μL)
Cuaternario	138	0-170	40	1.5-180	33	8-180	3	11.6-28.6
Plioceno	14	1.3-30.9			10	1.2-94.7	4	0-64.9
Mioceno Superior	31	0.5-68.4			9	4.8-59.5	8	3.6-69.3

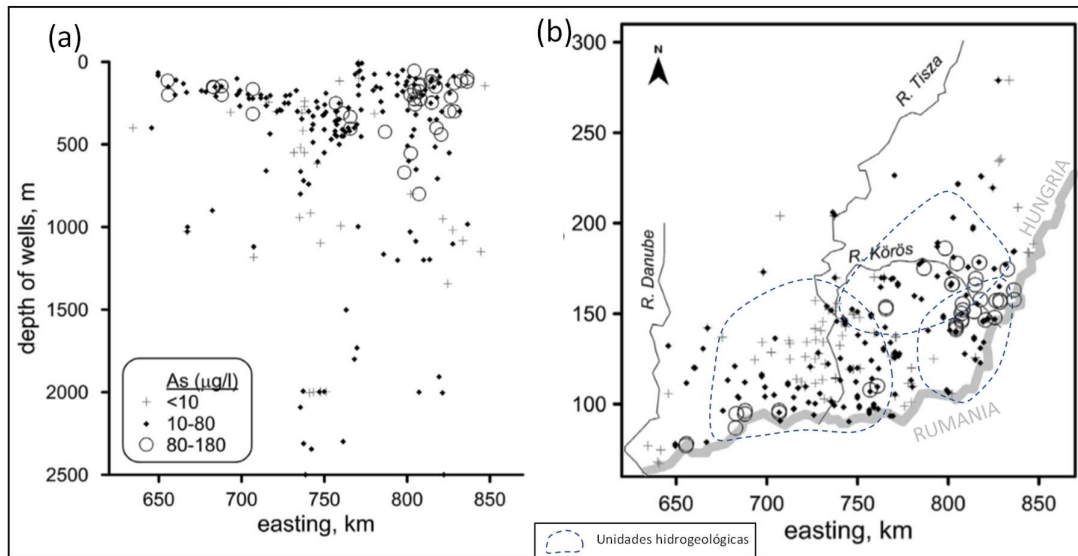


Figura 10. As en aguas subterráneas de la Planicie Húngara: (a) Distribución en profundidad (b) Distribución espacial (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017)

Procesos de movilización de arsénico y factores de control

De acuerdo a Varsányi y Kovács, (2006), en ambientes fluviales la meteorización de las

rocas y sedimentos es la primera fuente del arsénico que está disuelto en el agua subterránea. Durante la meteorización el As entra a la fase acuosa del río como arsenato y lo mismo ocurre con el Fe, el cual posteriormente formará oxihidróxidos de Fe (en forma de agregados o como recubrimiento de otros minerales) en los que el As es adsorbido o coprecipitado. Allí el arsénico permanecerá inmóvil hasta que se produzca un cambio de las condiciones que lo mantienen estable como, por ejemplo, el paso a condiciones reductoras (la materia orgánica podría actuar como agente reductor). Bajo esas condiciones se produciría la liberación de arsénico por disolución reductiva microbiana de los oxihidróxidos de Fe (Varsányi y Kovács, 2006). En condiciones reductoras, el arsénico también pasa a estar más débilmente adsorbido en la superficie de los sólidos (por transformación de As(V) a As(III)) y se facilitaría la desorción del mismo (Lillo, 2008). Aunque la disolución y desorción reductiva son dos procesos diferentes que afectan a los oxihidróxidos, pueden ocurrir simultáneamente en el acuífero.

Según Varsányi y Kovács (2006), un aumento significativo en la relación As/Fe en el agua subterránea del área de estudio relativa a los sedimentos sugiere que no es un simple proceso de disolución o de desorción de oxihidróxidos de Fe, sino que hay procesos adicionales. Breit et al. (2004) en Varsányi y Kovács (2006) señalaron la existencia de otros minerales de Fe autigénicos que precipitan mediados por reacciones microbianas, que también influyen en la concentración de As disuelto. Este es el caso de la siderita, que precipita incorporando Fe pero que contiene menos As que los oxihidróxidos de Fe(III). El incremento de arsénico también podría deberse en parte a que el proceso de desorción (que solo libera arsénico) es más eficiente que el de disolución reductiva (donde se libera Fe y As) de acuerdo al modelo planteado por Gómez et al. (2008).

De acuerdo a la bibliografía consultada, los factores más importantes de control en la movilización y acumulación de As en el agua subterránea son las condiciones redox y de pH, la materia orgánica sedimentaria y la actividad microbiana. La cantidad de arsénico presente en los sedimentos que forman el acuífero y la presencia de minerales de Fe, Al, Mn también tendrán un impacto importante en estos procesos. Las interrelaciones existentes entre todos los factores mencionados pueden ser complejas y variables. Bauer y Blodau, (2006) identificaron una competencia entre As y aniones orgánicos por los sitios de sorción en los minerales como óxidos e hidróxidos de Fe, lo cual podría representar un mecanismo adicional de movilización y liberación de As. Estos autores también observaron una

correlación significativa entre el Fe y el Carbono orgánico indicando que la materia orgánica estaría asociada a los oxihidróxidos de Fe, y por tanto el As estaría unido tanto a los oxihidróxidos de Fe y a la materia orgánica sedimentaria.

Varsányi y Kovács, (2006) establecen que los factores y procesos movilizadores de As dependen de las características hidrogeológicas de la cuenca. Estos autores analizaron la relación del arsénico con otros componentes disueltos en el agua subterránea y vieron que la proporción de minerales de Fe, de materia orgánica y la concentración de materiales húmicos disueltos, influyen en la movilización y acumulación de arsénico de manera distinta en las zonas de recarga y en las de descarga. Según los autores, en las áreas de recarga, existirían condiciones de pH con valores cercanos al neutro (7.6), donde ocurriría la disolución reductiva de oxihidróxidos de Fe mediada por microorganismos en la que la materia orgánica podría actuar como agente reductor. Por otro lado, en las áreas de descarga existirían condiciones de pH más alcalinas (valores de 7.8 a 8.1) por la presencia de aguas de mayor tiempo de residencia, mayor recorrido de flujo y con mayor cantidad de ácidos húmicos (que generan radicales OH⁻). Aquí la movilización del arsénico se produciría por desorción alcalina en mayor medida que por disolución.

Para comprender mejor los procesos movilizadores de arsénico, Varsányi y Kovács, (2017) plotearon las muestras de la Planicie Húngara en los diagramas de estabilidad pe-pH de los sistemas As-O-H, Fe-CO₂-H₂O y de unos compuestos orgánicos llamados semiquinonas-hidroquinonas que están presentes en las sustancias húmicas. Ellos observaron que la mayor parte de las muestras del Cuaternario y Plioceno aparecen en estos gráficos en el campo de estabilidad del HAsO₄²⁻, del FeOOH y de la semiquinona (Q³⁻) (figura 11.a, 11.b y 11.c respectivamente) y que estaban agrupadas a lo largo de una línea de pendiente similar a los límites redox entre HAsO₄²⁻ y H₃AsO₃ y de las especies semiquinona (Q³⁻) e hidroquinona (H₂Q²⁻) indicando reacciones redox en equilibrio entre estos componentes. Los autores proponen a partir de su análisis, la existencia de complejos formados por sustancias húmicas, hierro y arsénico que podrían permanecer estables en el agua subterránea aumentando la solubilidad de los mismos. Esta última conclusión de los autores es, en cierta forma, contradictoria con el hecho de que las muestras se encuentran en el campo de estabilidad de FeOOH, porque podría ocurrir la coprecipitación y adsorción del arsénico en esta fase sólida.

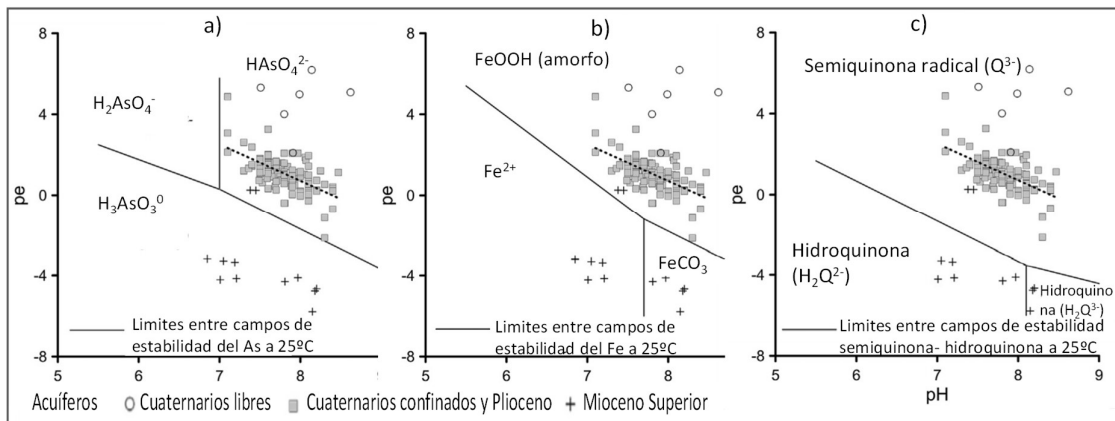


Figura 11. Diagramas pe-pH de aguas subterráneas de la Planicie Húngara: Sistemas (a) As-O-H; (b) Fe-O-OH; (c) Semiquinona-Hidroquinona (Adaptados de Varsányi y Kovács, 2017).

Centrándose en el diagrama pe-pH del sistema As-O-H (figura 12.a), se identifican tres grupos de muestras:

- Grupo a: presenta el valor más positivo de pe (condiciones oxidantes) abarcando las muestras de aguas subterráneas principalmente de los acuíferos libres del Cuaternario. Están localizadas en el campo de estabilidad de HAsO_4^{2-} .
- Grupo b: es la parte predominante de muestras de acuíferos confinados Cuaternarios y Pliocenos donde hay una correlación inversa entre pe y pH. Están localizados en el campo de estabilidad de HAsO_4^{2-} al igual que el grupo a.
- Grupo c: Presenta valores negativos de pe (condiciones altamente reductoras) del Mioceno Superior que están localizados en el campo de estabilidad de H_3AsO_3 .

Según los autores, los procesos movilizados variarían en función de la ubicación dentro del diagrama pe-pH. Así, por ejemplo, en las muestras de los acuíferos del Mioceno Superior (grupo c) predominaría el proceso de disolución reductiva de oxihidróxidos de Fe. En las muestras del Cuaternario y del Plioceno, donde las condiciones son más oxidantes (grupo b) o altamente oxidantes (grupo c), la desorción de HAsO_4^{2-} a partir de los minerales de Fe, a valores de pH comprendidos entre 7 y 8.5, sería el proceso movilizador de arsénico.

Para el grupo b, se podría considerar además el proceso de formación de complejos de sustancias húmicas, Fe y As que permanecerían estables en la fase acuosa permitiendo su concentración en el agua subterránea.

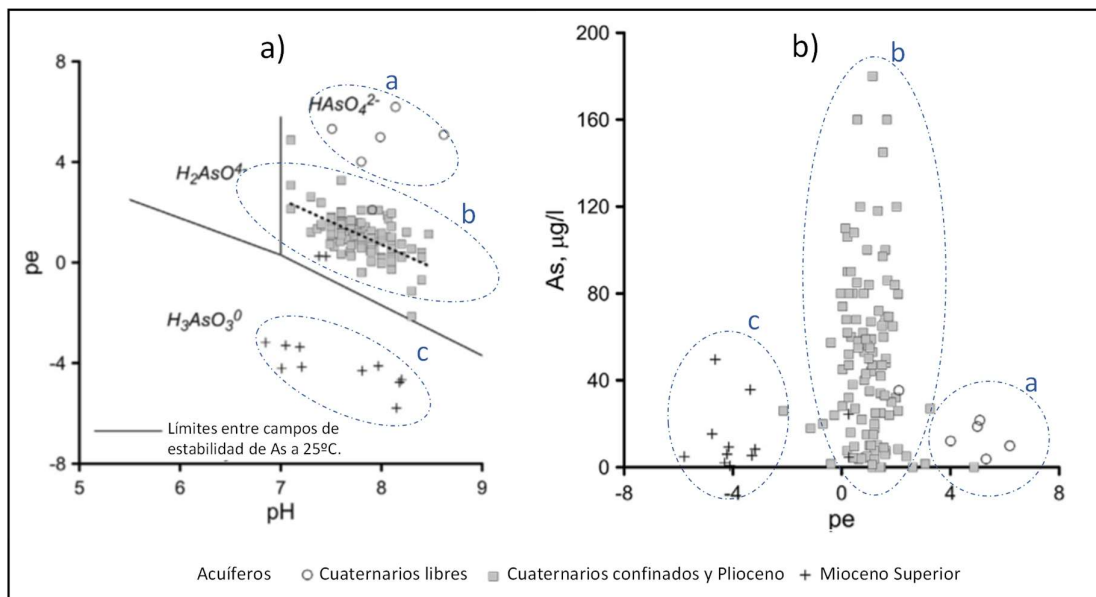


Figura 12. (a) Diagrama pe-pH del Sistema As-O-H, (b) Diagrama As-pe (Adaptado de Varsányi y Kovács, 2017)

El rango más amplio de concentraciones de As se midió en las muestras de agua de los acuíferos cuaternarios en el Interfluvio Duna-Tisza y sur de la región de Tisza y el Valle de Koros, siendo la distribución espacial muy variable, incluso en muestras de aguas subterráneas con condiciones similares de pH-pe (figura 12.b). Esto hace pensar que la variación espacial está relacionada a otro aspecto diferente de las condiciones redox o del tipo de reacción química, que para Varsányi y Kovács, (2017) corresponde a la disponibilidad de As en los sedimentos. El análisis geoquímico de estos, muestra que tienen una importante variación del valor de As de tipo errática. Zonas con bajos valores de As pueden estar asociados al agotamiento de este elemento de los sedimentos, debido una movilización diagenética postdeposicional que puede generar la disolución del As(III) y su migración hacia una capa más superficial donde, por oxidación, ocurre la adsorción o la coprecipitación con FeOOH.

5.2.4. Planicie del Oeste de Rumania y Sureste de Hungría

Las aguas subterráneas del Oeste de Rumania y el Sureste de Hungría, entre el Río Tiza y las sierras de Apuseni (Área B y parte de A de la figura 6) fueron analizadas por Rowland et al. (2011). La parte húngara del área de estudio se superpone parcialmente con la analizada por Varsányi y Kovács, (2017). Para el análisis se utilizaron 73 muestras tomadas desde el Mioceno Superior hasta el Cuaternario, en un rango de profundidades entre 0 y 3000 m de

profundidad que incluyen muestras procedentes de pozos excavados abiertos (hasta 4 m), pozos con bombas (hasta 200 m), pozos artesianos (hasta 800 m) y pozos termales (hasta 3000 m). Las muestras se tomaron desde diciembre de 2007 y mayo/junio de 2008.

Geoquímica de las aguas subterráneas

Rowland et al. (2011) identificaron 4 tipos de aguas subterráneas cuyas características geoquímicas se describen en la tabla 3:

Tabla 3: Características geoquímicas y redox - Grupos 1, 2, 3 y 4 – Planicie del O de Rumania y SE de Hungría (Basado en Rowland et al., 2011)

Grupo	Geoquímica	Características redox	Arsénico (µg/L)
1	NaHCO ₃	CH ₄ elevado, S(tot) ausente	123 (23.4-208)
2	Ca/MgHCO ₃ a NaHCO ₃	CH ₄ bajo, S(tot) moderado	11.5 (0.5-58)
3	Ca/MgHCO ₃	Elevado K, NO ₃ , S(tot) y Cl	1 (0.5-2.1)
4	NaHCO ₃ a Na-Cl	Elevado Li, Si, NH ₄ , B, Cl y Na. Bajo δ ⁷ Li	33.1 (0.5-240)

En la figura 13 se observa el diagrama de Piper con las muestras de los cuatro grupos de aguas representadas.

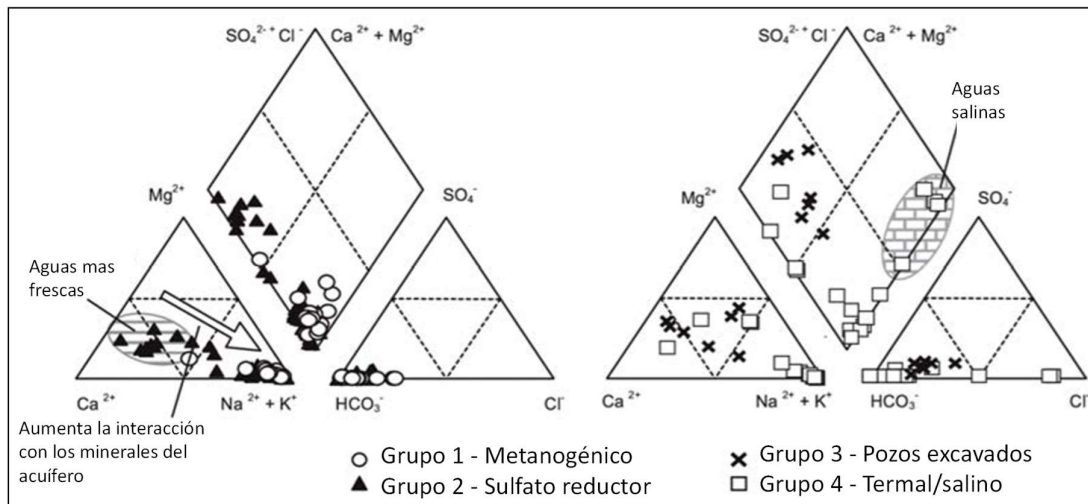


Figura 13. Diagrama de Piper - Grupos 1, 2, 3 y 4 (Adaptado de Rowland et al., 2011)

La clasificación geoquímica de las aguas permite definir las como bicarbonatadas cálcico-magnésicas (con mayor contenido de calcio que de magnesio) que corresponden a aguas más diluidas y otras bicarbonatadas con mayor tiempo de residencia que están enriquecidas en iones de sodio que corresponden a las muestras obtenidas en los pozos a mayor profundidad,

lo que se interpreta como representativas de flujo regional de la cuenca. También se ven en algunas muestras, la existencia de aguas de carácter salino pertenecientes al grupo 4. El grupo 3, procedente de pozos someros, corresponde a aguas subterráneas bicarbonatadas cálcico-magnésicas con alto contenido de iones como por ejemplo Cl^- , K^+ , SO_4^{2-} . Representarían un flujo local con poco tiempo de residencia donde las aguas estarían contaminadas por desechos de origen humano y animal.

Si bien el valor de arsénico de las muestras está resumido en la tabla 3, es interesante observar el diagrama de caja de la figura 14 que da una idea de donde se concentra la mayor parte de las muestras. Se puede ver, por ejemplo, que el grupo 1 presenta la mayor concentración de arsénico entre 80 y 180 $\mu\text{g/l}$ (comparable al grupo de muestras de Varsányi y Kovács, 2017, de la figura 10 con rango de As entre 80-180 $\mu\text{g/l}$) mientras que el grupo 4 presenta un rango amplio, pero la mayor parte de los valores están concentrados entre 0 y 20 $\mu\text{g/l}$.

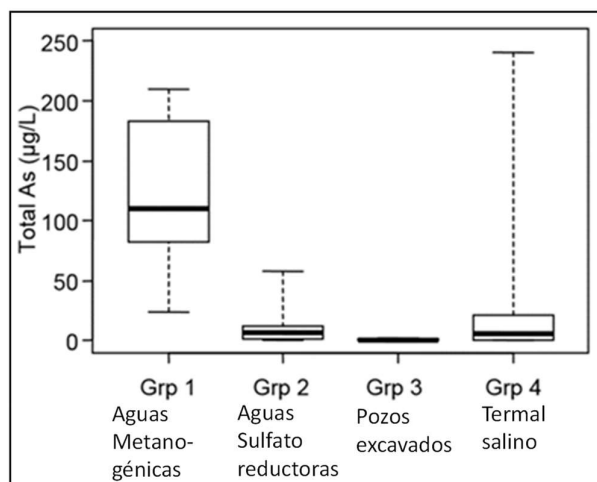


Figura 14. Diagrama de caja - Concentración de As (Adaptado de Rowland et al., 2011)

Los grupos 1 y 2 son aguas subterráneas en condiciones reductoras que presentan rangos similares de concentración de Fe indicando que la reducción del mismo ocurre en ambos grupos de forma similar. Sin embargo, cada uno de ellos presenta características diferentes:

Grupo 1: aguas dominadas por metanogénesis con elevado contenido de As.

Grupo 2: aguas dominadas por reducción de SO_4^{2-} , donde los valores de As son menores.

En ambos grupos predomina la forma As(III).

En el grupo 3, donde el muestreo es a partir de pozos excavados, la geoquímica está influenciada por agua de lluvia y contaminación superficial con bajo contenido de As.

En el grupo 4 la correlación positiva entre $\delta^7\text{Li}$ y $\text{As}(\text{tot})$ indicaría que el arsénico no procede de las fuentes geotermales (Rowland et al., 2011) que influyen sus aguas. En otras áreas del mundo donde existen acuíferos profundos con arsénico, como por ejemplo México, este procede del agua de mar contenida en los sedimentos (Birkle et al, 2010 en Varsányi y Kovács, 2017) lo que podría ocurrir en el grupo 4.

La distribución espacial de los distintos grupos se representa en la figura 15. El grupo 1 y 2 de Rowland et al. (2011) en la Planicie del Oeste de Rumania y Sureste de Hungría parecen tener continuidad lateral con las muestras enriquecidas en arsénico de Varsányi y Kovács, (2017) de la Subcuenca de Koros y Maros, aunque en las primeras predomina el $\text{As}(\text{III})$ mientras que en las segundas lo hace el $\text{As}(\text{V})$.

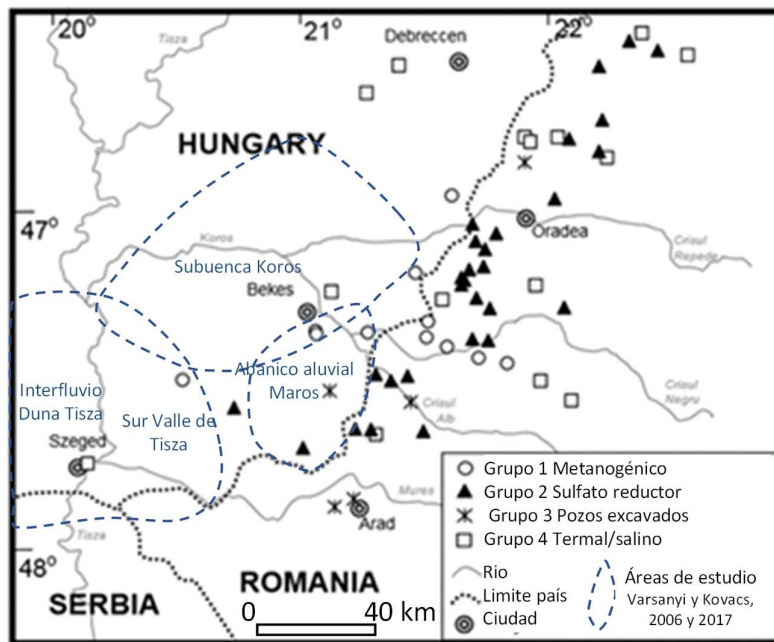


Figura 15. Mapa de ubicación - Planicie Oeste Rumania-Sureste de Hungría (Adaptado de Rowland et al., 2011)

Procesos de movilización de As y factores de control.

Según Rowland et al. (2011), las condiciones reductoras del grupo 1 y 2, la predominancia de $\text{As}(\text{III})$ y los óxidos de Fe, sugieren que la disolución reductiva de óxidos que contienen As en los sedimentos del acuífero, producido por microorganismos, cumple un papel fundamental en la movilización de As a la fase acuosa.

De acuerdo a Rowland et al. (2011), el control de los procesos redox lo tendría la presencia de SO_4^{2-} ya que la reducción del mismo va a liberar S^{2-} , el cual va a remover As de la fase acuosa para formar sulfuros donde este elemento está incorporado. De acuerdo a Sela-Adler et al., (2017), la presencia de carbono va a afectar la cantidad de sulfuro presente disponible para hacer precipitar o adsorber al arsénico. Esto es porque en presencia del carbono, se va a producir la metanogénesis, proceso que va a coexistir y competir con la reducción de sulfatos. Aunque la reducción de sulfatos tiene condiciones favorables y puede inhibir la metanogénesis, la eficiencia de ambos procesos va a verse reducida. Esto es lo que ocurre en el grupo 1 de acuerdo a Rowland et al. (2011), donde no todo el As liberado por disolución reductiva puede ser removido de la fase acuosa, lo que permite incrementar su concentración hasta los valores observados. En el grupo 2, el sulfato se encuentra en cantidades al límite de detección, con lo cual el azufre medido en las muestras de agua está presente como H_2S originado a partir de la reducción del sulfato. El ion S^{2-} (procedente del H_2S) es el que removería el arsénico de la fase acuosa por precipitación de sulfuros de arsénico o coprecipitación en sulfuros de hierro, proceso que estaría ocurriendo en el presente dando lugar a las menores concentraciones de arsénico total encontradas en el grupo 2.

5.2.5. Norte de Serbia-Vojvodina

Vojvodina forma parte del sureste de la Cuenca Panónica y comprende tres áreas geográficas que son Backa, Banat y Srem (Área C de la figura 6) donde las aguas subterráneas se utilizan para el suministro de agua potable. Los acuíferos se encuentran a profundidades entre 20 a 320 m y pueden relacionarse con depósitos aluviales cuaternarios del Holoceno y Pleistoceno Superior, depósitos del denominado Complejo BWC (*Basic Water-Bearing Complex*) y acuíferos del Plioceno formados por depósitos de areniscas fluviales de grano fino a medio.

Papic et al. (2012) estudiaron las tres áreas geográficas principales (cubriendo una extensión de 21506 km²) basándose en 470 muestras obtenidas entre 2004 y 2009, procedentes de pozos que abastecen de agua a la población. Dimkic et al. (2010) realizaron estudios para definir la estrategia de gestión en el tratamiento de las aguas de esta zona. Estos estudios demostraron que los mayores problemas de arsénico se registran en Banat y Backa cuyas características se describen a continuación en base a los datos publicados.

Geoquímica y características redox

En la zona de Banat las aguas son de tipo NaHCO_3 , con contenidos de Ca^{2+} y Mg^{2+} bajos. El agua es de tendencia alcalina, con valores de pH 7.4-8.9. Las concentraciones de sulfatos, cloruros y fluoruros son bajas y se observa una alta concentración de sustancias orgánicas de ocurrencia natural, ácidos húmicos y fúlvicos que se mantienen en el sistema debido a la ausencia de oxígeno y bacterias que puedan intervenir en su transformación.

En Banat, el contenido de arsénico varía geográficamente:

- Banat Norte: Los valores máximos superan 50 $\mu\text{g/l}$.
- Banat Centro: El valor medio es de 50 $\mu\text{g/l}$, valor máximo es 217 $\mu\text{g/l}$.
- Banat Sur: Los valores medios (en pozos individuales) varían entre 0.7 y 25.6.

En Banat Sur disminuye el nivel de arsénico, pero dan problemas otros elementos del agua como el Fe y Mn, y el NH_4 .

En la zona de Backa las aguas son de tipo NaHCO_3 excepto en el acuífero Cuaternario de Backa Norte, donde son de tipo $\text{Ca/Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

La concentración media de arsénico en Backa es de 48 $\mu\text{g/l}$:

- Backa Norte: Valor medio de arsénico 110 $\mu\text{g/l}$.
- Backa Oeste: Valores medios (de pozos individuales) entre 4 y 183.3 $\mu\text{g/l}$.
- Backa Sur: Valores medios (de pozos individuales) entre 48.8 y superior a 200 $\mu\text{g/l}$.

Backa Norte se caracteriza por la presencia de NH_4^+ , la ausencia de nitratos mientras que Backa Oeste presenta alta concentración de hierro y ausencia de manganeso, nitrito y nitrato. No se dispone de información sobre concentración de iones en Backa Sur.

Los datos de concentración de As de pozos públicos de abastecimiento (figura 16a) muestran que la distribución espacial del mismo es muy variable, y que los niveles pueden variar significativamente dentro del mismo acuífero a distancias pequeñas. A pesar de esta heterogeneidad, el mapa de distribución generado por Dimkic et al. (2010) permite concluir que los mayores valores de concentración se encuentran en Banat Central y Backa Norte y Sur. Por otro lado, la distribución en profundidad es también muy variable. Así, en el oeste y sur de Backa, las concentraciones más elevadas se registran a distintas profundidades comprendidas dentro del BWC y el Plioceno; mientras que en el sur de Banat se encuentran generalmente a profundidades más someras dentro del BWC.

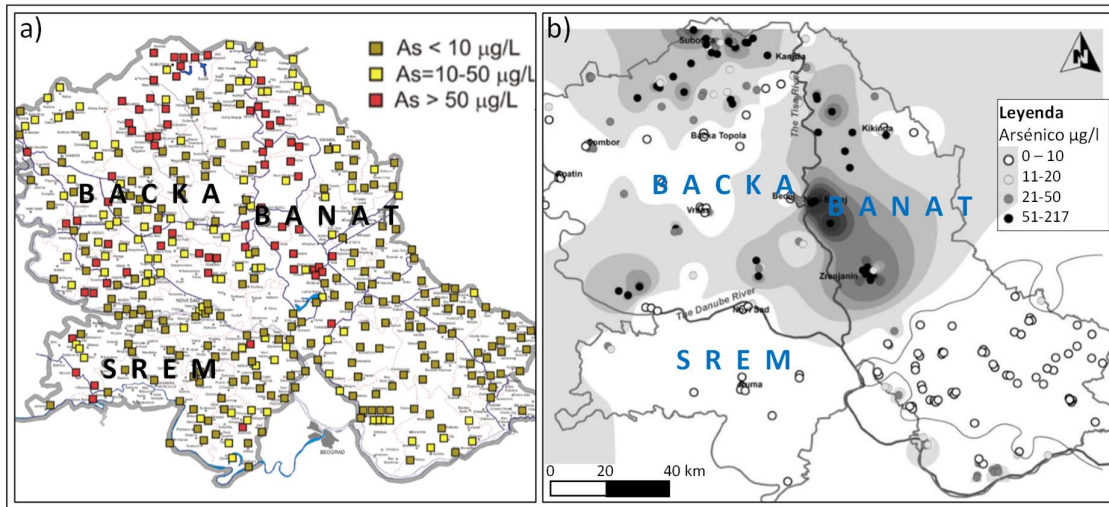


Figura 16. Vojvodina a) Mapa de concentración de As (Tomado de Dimkic et al., 2010) - b) Mapa de pronóstico de As (Tomado de Papic et al., 2012)

Origen y procesos de movilización del arsénico

De acuerdo a Dimkic et al. (2010), los acuíferos más profundos que proporcionan el agua potable en Vojvodina (BWC y Plioceno) están protegidos de contaminación antrópica por las secuencias de acuíferos cuaternarios someros con intercalaciones de capas de arcillas, que previenen que los contaminantes se infiltren de la superficie hasta ellos. Los pozos que perforan estos acuíferos someros no han detectado concentraciones elevadas de arsénico, con lo que el origen del mismo en los acuíferos más profundos es indudablemente geológico.

Papic et al. (2012) establecen que la movilización del arsénico y elevada concentración en el agua subterránea de Vojvodina, se ve favorecida por el medio reductor en el que se encuentra. En la mayor parte del área de estudio existen niveles de arcillas de espesor variable, que no permiten el ingreso de oxígeno a los acuíferos, los que se caracterizan por alta concentración de hierro, manganeso y amonio, la presencia de sustancias orgánicas y bajas concentraciones de sulfato. En estas condiciones, los procesos de disolución y desorción reductiva previamente mencionados en Hungría y Rumania, podrían ser los responsables de la presencia de arsénico en el agua subterránea. No hay datos sobre la geoquímica de los sedimentos de esta área, pero la liberación de arsénico podría ocurrir a partir de minerales de Fe y Mn debido a la abundancia de estos en las muestras de agua.

La presencia de aguas de tipo NaHCO_3 y su tendencia alcalina, permitiría inferir que están asociadas a flujos regionales donde hay mayor tiempo de residencia.

Las concentraciones elevadas de arsénico natural podrían estar condicionadas por problemas de sobreexplotación de los acuíferos. De acuerdo a Djuric et al. (2007) la sobreexplotación y el hecho de que la recarga de los acuíferos es muy lenta ha resultado en un agotamiento y descenso del nivel piezométrico que puede alcanzar 20-30 m. Otros efectos negativos son la declinación de los niveles de producción, subsidencia local y empeoramiento de la calidad del agua subterránea en los pozos de suministro (Papic et al., 2012). Entre los problemas de calidad, se encuentran los elevados niveles de amonio, metano y boro, junto con las concentraciones de arsénico natural, además de la gran concentración de materia orgánica.

5.2.6. Este y Norte de Croacia

En Croacia se han llevado a cabo diversos estudios para determinar la extensión del problema del arsénico; entre ellos se mencionan a Habuda-Stanic et al. (2007); Romic et al. (2010); Ujevic Bosnjak et al. (2013) y Kisic et al. (2018). Estos autores centraron sus estudios en el este del país, en el área del Vinogradi; y en el norte, en el distrito de Koprivnica-Krizevci.

Los acuíferos estudiados están formados por materiales terciarios y cuaternarios, y presentan espesores más potentes, con predominio de granulometrías finas hacia el SE, mientras que los espesores disminuyen y las granulometrías aumentan hacia el NO (figura 17).

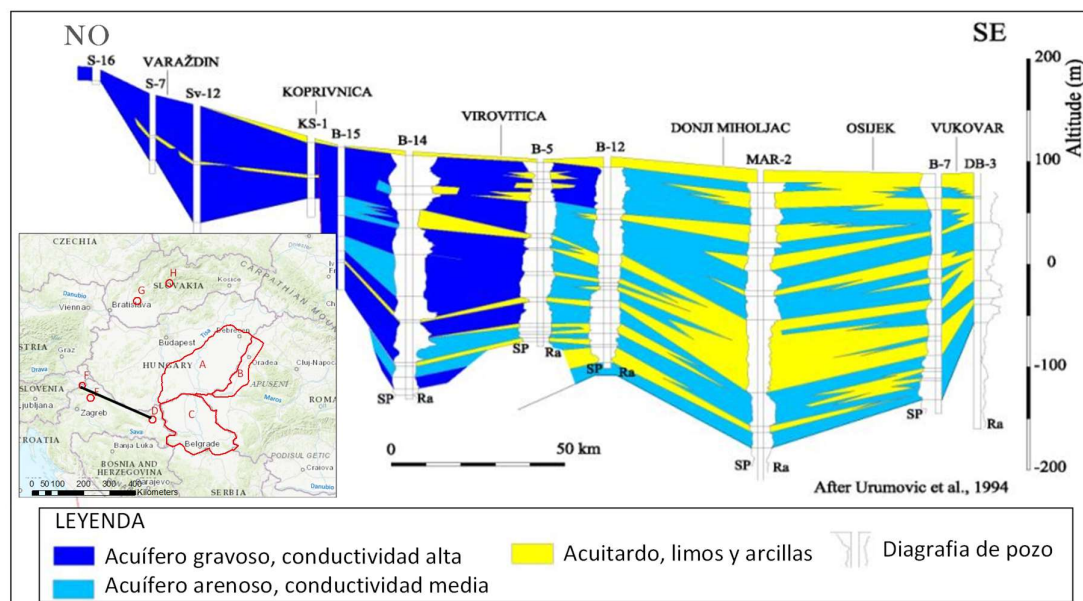


Figura 17. Correlación de pozos del sistema de acuíferos aluviales del Río Drava (Adaptado de UNESCO,2007)

La concentración de arsénico en los acuíferos variará de acuerdo a esta distribución granulométrica, siendo mayor al SE, donde predominan materiales más finos.

Aguas del Campo Vinogradi

Romic et al. (2010) estudiaron las aguas subterráneas del campo Vinogradi (localización D en la figura 6) a través de muestras tomadas durante una década (desde 1998 hasta 2007) en 18 pozos de agua y 12 piezómetros con rangos de profundidades entre 40 y 170 m.

La hidroquímica de las aguas subterráneas es similar a la observada en otras partes de la Cuenca Panónica. Son aguas típicamente ricas en Fe, carbono orgánico y HCO_3^- con As(III) dominante. La media de la concentración de arsénico total es de 240 $\mu\text{g/l}$, con un valor máximo en pozo de 358 $\mu\text{g/l}$. De acuerdo a Romic et al. (2010):

- Las aguas someras (de menos de 50 m de profundidad) tienen concentraciones de arsénico inferiores a 44 $\mu\text{g/l}$, con un valor medio de 27 $\mu\text{g/l}$
- Las aguas profundas (profundidad mayor de 50 m) tienen concentraciones de arsénico que varían entre 70 y 322 $\mu\text{g/l}$, con un valor medio de 205 $\mu\text{g/l}$.

Según este estudio, la dependencia del arsénico con la profundidad sugiere un origen geogénico, lo que además está soportado por la falta de fuentes industriales en la región, declarada como área protegida durante las últimas dos décadas. Además, la concentración de cloruros, sulfatos y nitratos, que son compuestos que pueden relacionarse a actividades antropogénicas, son bajas.

Romic et al. (2010) identificaron variaciones estacionales de la concentración de As durante un periodo de 1 año, con las máximas concentraciones de arsénico detectadas durante el verano, coincidiendo con los valores más altos de extracción que producen el descenso del nivel de agua y la consecuente oxidación de minerales de sulfuros con As. Este proceso también puede estar influenciado por las fluctuaciones del nivel de agua asociadas a ciclos hidrológicos naturales (Schreiber et al., 2000 en Romic et al., 2010).

Ujevic Bosnjak et al. (2013) obtuvieron las siguientes conclusiones en cuanto al origen y procesos de liberación de arsénico en esta zona del este de Croacia:

- Los sedimentos del Pleistoceno medio y superior serían la fuente principal de arsénico, ya que estos materiales presentan una elevada concentración de ese elemento ligado a hidróxidos amorfos de Fe y Mn. Esto se alinea solo en parte con los resultados de Romic

et al. (2010) quien encontró una correlación de arsénico positiva con el Fe, pero negativa con el Mn.

- La disolución reductiva de hidróxidos y óxidos de Fe origina la liberación de arsénico al agua subterránea, dadas las condiciones generales anóxicas y reductoras de estas. La formación secundaria de sulfuros en los cuales el As podría ser coprecipitado, reduciría su concentración en el agua.
- En las zonas con mayor tiempo de residencia de las aguas, una desorción de hidróxidos y óxidos de Fe dependiente del pH podría ocurrir. Nuevamente, el estudio de Romić et al. (2010) no soportaría esta conclusión ya que la correlación encontrada entre el arsénico y pH es negativa.

Además del proceso de disolución reductiva considerado por Ujević Bosnjak et al. (2013), la liberación de arsénico también podría deberse a la desorción a partir de las arcillas, muy abundantes en esta parte de la cuenca, que se produce por los cambios de pH, normalmente cuando cambia a condiciones más alcalinas.

Otros aspectos particulares encontradas por Romić et al. (2010) son la ausencia de correlación lineal significativa entre As y materia orgánica, y entre As y HCO_3^- , a diferencia de lo establecido en otros lugares de la Cuenca Panónica e incluso de Croacia.

Aguas del área Koprivnica-Križevci

Kisic et al. (2018) han realizado un estudio centrado en las aguas subterráneas del distrito de Koprivnica-Križevci situado en el norte de Croacia, en base a 208 muestras de aguas subterráneas tomadas en 12 localizaciones durante el periodo 2009-2012, cuatro veces al año. Las concentraciones de arsénico son en general bajas, pero en dos localidades particulares; Vratno y Kolarec (localización E y F de la figura 6) se observó un incremento por encima del valor permitido, siendo las concentraciones medias de 25,4 $\mu\text{g/l}$ y 18,8 $\mu\text{g/l}$, respectivamente, con un alto grado de variabilidad espacial en los valores medidos. Los resultados obtenidos muestran que el arsénico está asociado al hierro en la mayoría de las muestras, y que su distribución varía en función de la mineralogía y las condiciones hidrogeológicas y geoquímicas del acuífero. Por ejemplo, la concentración de arsénico aumenta en aquellas muestras en las que se encuentran presentes iones de silicato y bicarbonato lo cual podría ser porque estos iones son competidores con el arsénico por los sitios de adsorción en la fase sólida. Por lo tanto, se asume que en Vratno y Kolarec, el

proceso de disolución y desorción en condiciones reductoras de acuífero es el responsable de la liberación de arsénico, pero además la presencia de silicatos y carbonatos disminuyen la tasa de adsorción de arsénico por intercambio iónico. La variación de la concentración de arsénico en las muestras a lo largo del periodo de análisis también permite inferir a los autores del trabajo, una posible relación con la tasa de evaporación.

5.2.7. La extensión regional de los acuíferos

Se ha tratado el problema del arsénico en las aguas subterráneas de los países que forman parte de la Cuenca Panónica por separado ya que los estudios se realizan puntualmente dentro de cada país o región. A fin de tener una visión más integrada del problema se muestra en la figura 18 el mapa hidrogeológico de Europa que ha sido descargado de la página web de GeoERA Groundwater (https://data.geus.dk/egdi/?mapname=egdi_geoera_hover).

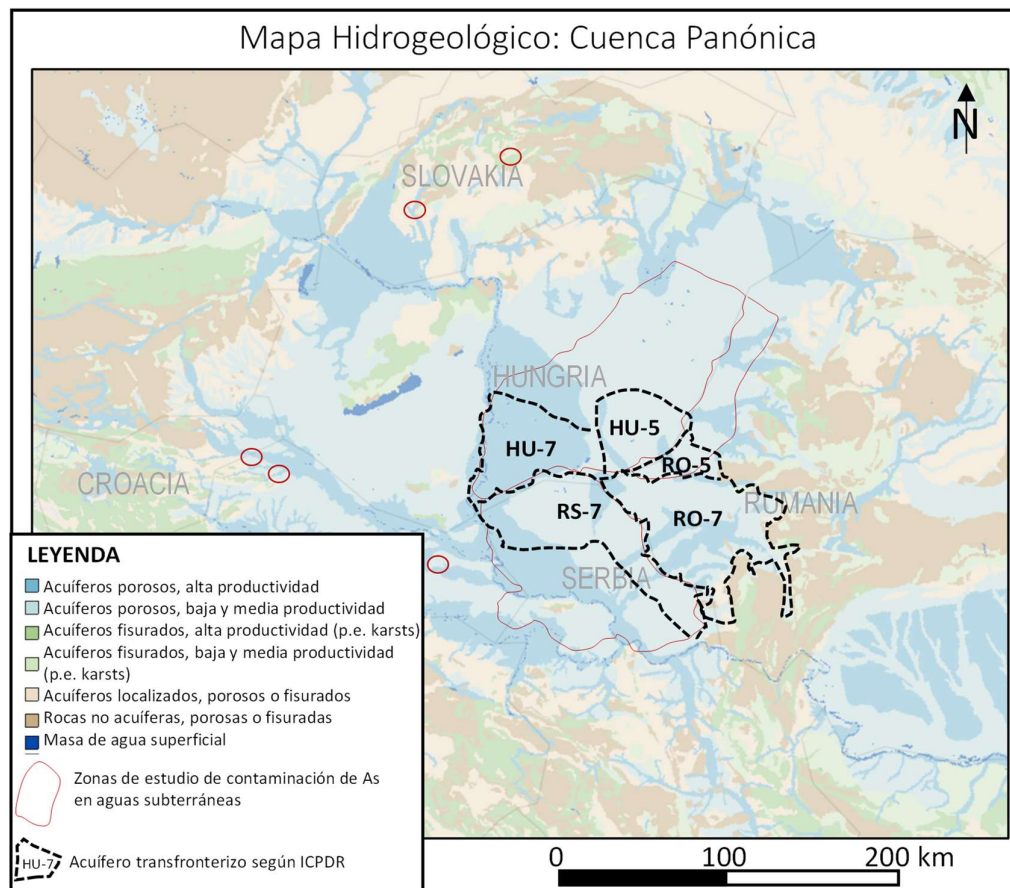


Figura 18. Mapa hidrogeológico y acuíferos transfronterizos regionales de la Cuenca Panónica. HU-5, RO-5: Maros; HU-7, RO-7, RS-7: Duna Tisza-Vojvodina-Oeste Rumania (Basado en ICPDR, 2015)

Aquí se pueden observar los sistemas de acuíferos dominantes en la Cuenca Panónica que son depósitos detríticos de porosidad primaria (de colores azules en el mapa) de extensión regional y transfronterizos. Ese es el caso, por ejemplo, del sistema de acuíferos de Maros o el de Duna Tisza-Vojvodina-Oeste de Rumania que han sido definidos en el Plan Hidrológico de la Cuenca del Rio Danubio (ICPDR, 2015) y aparecen representados en el mapa de la figura 18 (como HU-5/RO-5 y HU-7/RO-7/RS-7 respectivamente) en líneas de punto de color negro, divididos en función del país donde se encuentran. La figura 19 resume algunas de las características de estos acuíferos, que son considerados de importancia a nivel de cuenca ya que su extensión supera los 4000 km².

Código ICPDR	Sistema de Acuíferos	Edad	Área (km ²)	Acuífero confinado	Uso principal
HU-5	Maros	Pleistoceno-Holoceno	4.989	No	Agua potable, riego, industria
RO-5			2.227	Si	
HU-7	Duna Tisza-Vojvodina-Oeste Rumania	Panoniano Superior-Pleistoceno Inferior	7.098	No	Agua potable, riego, agricultura, industria
RO-7			11.355	Si	
RS-7			10.506	Si	

Figura 19. Características de los acuíferos transfronterizos de extensión regional de la Cuenca Panónica (Basado en ICPDR, 2015)

Estos acuíferos se destinan, en más del 75%, a agua potable de uso doméstico (UNESCO, 2007), aunque también hay otros usos como riego, agricultura y uso industrial. Tal como se describió anteriormente, presentan problemas de contaminación geogénica por arsénico y otros elementos asociados, empeoramiento de calidad por la sobreexplotación a la cual están sometidos y contaminación por fuentes difusas para los más someros. El reconocimiento del carácter transfronterizo de estos acuíferos incide en la importancia de la realización de estudios integrados que permitan optimizar la utilización de sus aguas, y así asegurar la sostenibilidad de los mismos.

5.3. El arsénico en los informes de calidad de agua potable de la Comisión Europea

El arsénico es uno de los parámetros químicos establecidos por la Directiva 98/83/CE sobre el agua destinada a consumo humano. A fin de evaluar la calidad de la misma, los Estados miembros generan informes basados en un número muy elevado de muestras de aguas crudas (que en promedio están representadas por aguas subterráneas en un 50%) procedentes de

zonas de abastecimiento de aguas, que luego son sintetizados por la Unión para analizar la tasa de cumplimiento a la norma establecida. Estas síntesis se publican cada tres años, siendo la última disponible en la página medioambiental de la comisión europea, la de 2016 que corresponde al periodo 2011-2013 (<https://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/pdf/reports/ES.pdf>). Es importante mencionar que las muestras de agua proceden de abastecimientos mayores (presas o depósitos) cuyo volumen es superior a 1000 m³/día o abastecen a más de 5000 habitantes. A las zonas con un volumen inferior, llamados abastecimientos menores, no es obligatorio incluirlas en el reporte, aunque si deben cumplir con la misma directiva.

Un Estado miembro cumple la Directiva en lo concerniente al parámetro en cuestión si el 99% del total de análisis efectuados en un determinado año respeta la norma especificada. De acuerdo a la síntesis publicada, el arsénico es el parámetro que presenta una menor tasa de cumplimiento con un 98,83 % (figura 20).

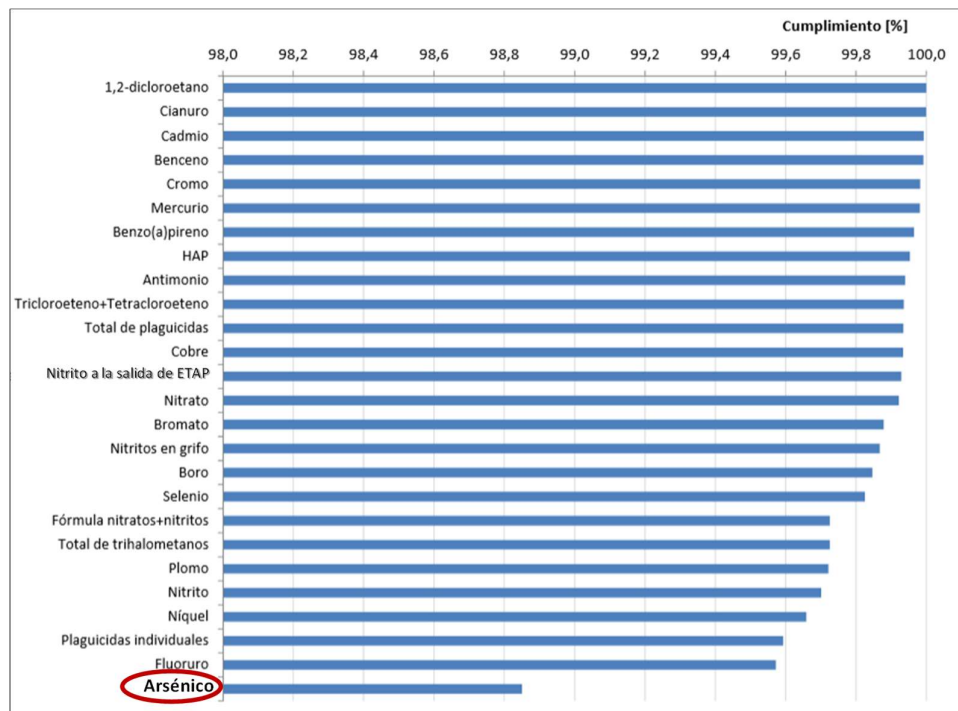


Figura 20. Tasas de cumplimiento de parámetros químicos - UE 2011-2013 (Tomado de Comisión Europea, 2016)

El número de análisis en los que el As superó los valores paramétricos previstos en la Directiva sobre el agua potable en la UE entre los años 2011 y 2013, corresponde a 3100 aproximadamente. De acuerdo al *European Waters Assessment of Status and Pressures*, (2018), el arsénico es un contaminante que está reportado por más de 5 miembros de la Unión Europea como causante de problemas en aquellas masas de agua subterráneas que no se encuentran en buen estado químico y afectando a un 2% de estas (figura 21).

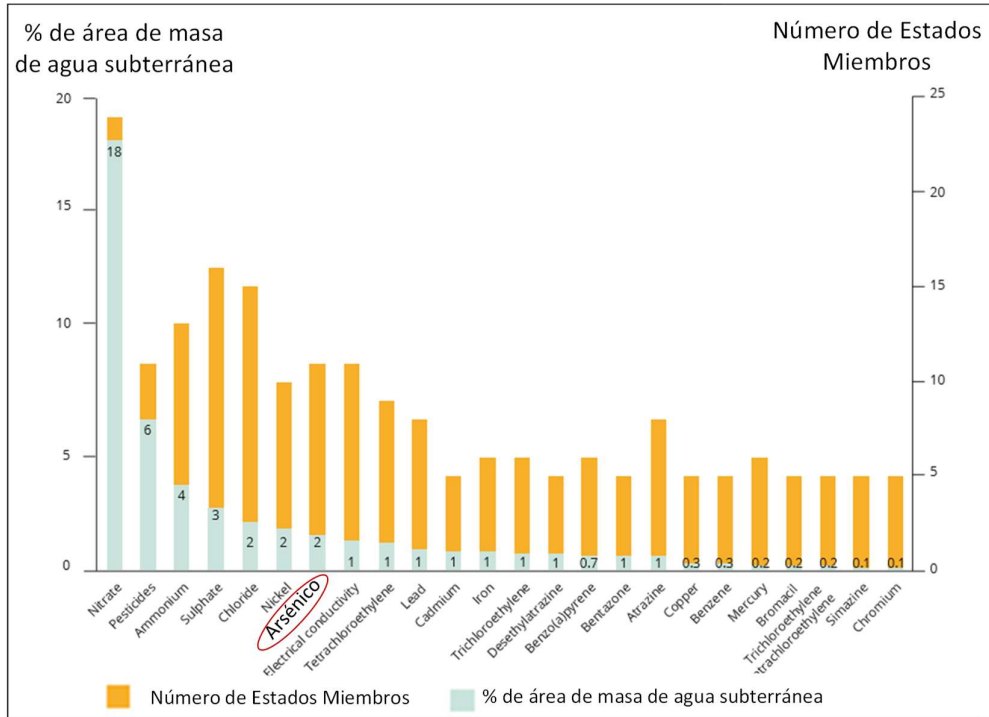


Figura 21. Contaminantes de aguas subterráneas que causan un estado químico pobre en al menos cinco Estados Miembros de la Unión Europea (Tomado de EEA, 2018)

De acuerdo al informe de la Comisión Europea de 2016, la tasa de incumplimiento de arsénico se debe principalmente a la concentración de fondo de origen geológico que puede encontrarse en Hungría o Italia. De acuerdo a los informes del *European Topic Centre* correspondientes al periodo 2011-2013 (https://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/reporting_en.html):

- El As representó en las zonas de abastecimientos mayores de Hungría, en 2011 y 2012, el parámetro químico con mayor incumplimiento respecto al valor de la directiva y fue el tercer parámetro en incumplimiento en 2013.

- Rumania también reporta problemas de arsénico en este informe, pero en este caso es el parámetro con menos incumplimiento de todos. Hay que tener en cuenta que, los abastecimientos que no están incluidos en el informe (menores) representan un 18 % de abastecimiento a la población rumana y es agua que procede de acuíferos en su mayor parte.
- Italia incumplió el valor de la directiva en relación al As en los años 2011 y 2013 mientras que otros países que también han superado el umbral permitido por la Directiva europea, son Dinamarca en 2011, 2012 y 2013 y Austria en 2013, pero este último, como ya se mencionó, es principalmente arsénico antropogénico. Vale mencionar que, en estos dos últimos países, la fuente de agua potable corresponde en un 100 % a las aguas subterráneas.

Los informes de Croacia y Serbia sobre la calidad de sus aguas potables respecto a la normativa 98/87/CE, no están disponibles para el periodo 2011-2013 ya que Croacia ingresa a la Comunidad Europea recién en 2013 mientras que Serbia no forma parte de la misma. Es importante mencionar que existe la Comisión Internacional del Río Danubio (ICDR), formada por los países por los que atraviesa este río (entre los que se encuentran Serbia y Croacia) que implementan la DMA incluso sin ser todos miembros de la Unión europea.

El incumplimiento de la directiva puede llevar a restringir la utilización de un número de zonas de abastecimiento de agua en ese país (como ocurrió entre 2011 y 2013 en Hungría) o incluso prohibirlas. Las causas más frecuentes de incumplimiento del As están relacionadas con la captación en más de un 75% de los casos, esto se refiere a la naturaleza del acuífero y los materiales que lo constituyen.

Las medidas correctivas adoptadas corresponden a establecer o mejorar los procesos de tratamiento, tomar medidas para sustituir la fuente de abastecimiento o eliminar o mitigar la causa y también notificar o prevenir a los consumidores del problema y/o prohibir su consumo (figura 22).

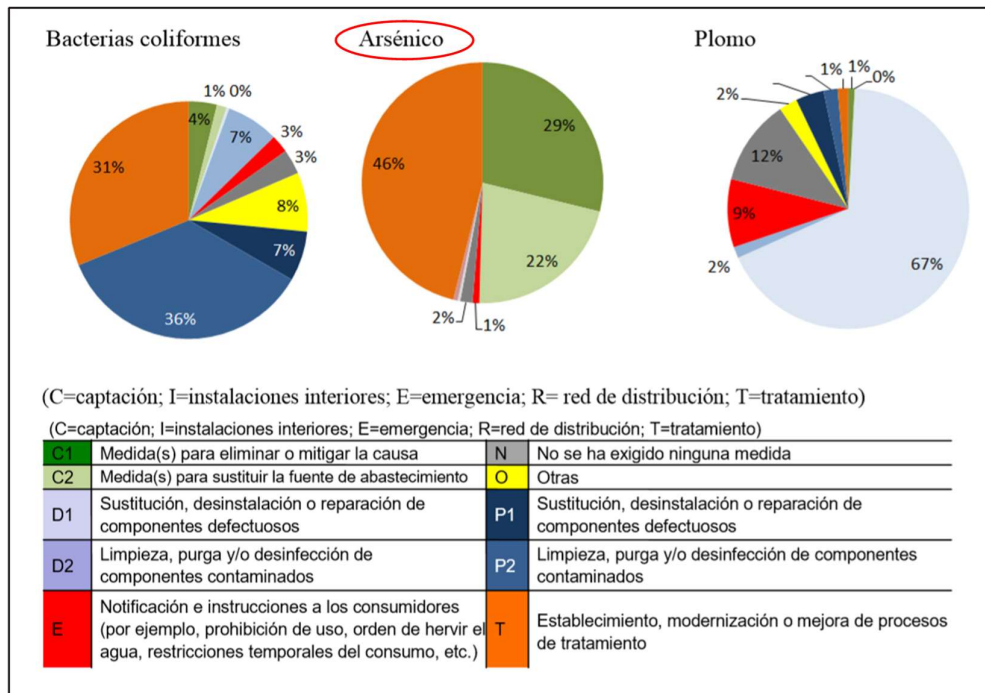


Figura 22. Medidas correctivas adoptadas con respecto a parámetros de calidad del agua en Europa - 2011-2013 (Tomado de Comisión Europea, 2016)

Entre los procesos de tratamiento se encuentran los métodos tradicionales cuya eficiencia está demostrada pero que requieren una cierta supervisión técnica como la oxidación combinada con coagulación-floculación, sedimentación y filtración, adsorción en lecho y procesos de membranas. Luego existen otros métodos alternativos, como por ejemplo aquellos basados en la radiación solar, que son de coste no muy elevado y que se utilizan cada vez más en zonas rurales o poco urbanizadas (Herrera et al., 2013). Todos los métodos mencionados requieren extraer el agua y tener que hacer el tratamiento en superficie, pero existen aquellos que son *in situ* entre los que se mencionan las técnicas de oxidación química, biorremediación y barreras reactivas permeables (Cortina et al., 2010).

En Europa, las plantas de tratamiento convencional de arsénico se encuentran instaladas en diversos países, entre ellos se mencionan los Países Bajos que han incrementado la eficiencia de tratamiento de sus plantas para lograr resultados de concentraciones de arsénico inferiores a 1 $\mu\text{g/l}$. Uno de los grandes desafíos en esta región (y que se repite en otros países) es tener que tratar aguas con variaciones de concentración de arsénico que pueden darse en pozos cercanos (a menos de 100 metros de distancia) que pueden oscilar desde menos de 0,1 $\mu\text{g/l}$ hasta más de 30 $\mu\text{g/l}$ (Van der Wens y Ahmad, 2018). En oposición a la eficiencia de las

plantas de los Países Bajos, se encuentran otros países como Croacia donde los tratamientos logran extraer el 85% del arsénico presente, pero los valores remanentes de este elemento aún pueden alcanzar hasta 40 µg/l (Hering et al., 2017). Otra zona con tratamientos insuficientes es el norte de Serbia (Vojvodina), donde solo el 40% del total de agua contaminada es tratada para eliminar arsénico y otros elementos como Mn y Fe, el resto es simplemente desinfectada antes de pasar a la red de suministro (Djuric et al., 2007).

De acuerdo a Hering et al. (2017), la disponibilidad de información relacionada a la efectividad de los tratamientos para eliminar o reducir el arsénico, es bastante limitada, por lo que sería beneficioso la existencia de bases de datos comunes que permitieran intercambiar experiencias y conocimientos sobre estos aspectos tecnológicos.

6. CONCLUSIONES

Son numerosos los países de Europa que han reportado la ocurrencia de aguas subterráneas con concentraciones de arsénico natural muy superior a $10 \mu\text{g/l}$ lo que representa un problema ambiental significativo. Además, las aguas con contaminación geogénica de arsénico suelen estar enriquecidas en otros elementos que afectan su calidad como amonio, boro, hierro, manganeso, entre otros.

Los procesos que liberan y acumulan arsénico natural en las aguas subterráneas de Europa en concentraciones elevadas, pueden estar asociados localmente a procesos geotermales y a mineralizaciones, donde se produce la oxidación de sulfuros, por ejemplo, en zonas donde desciende el nivel piezométrico estacionalmente. Más regionalmente, existen mecanismos que permiten su acumulación en la fase acuosa, incluso cuando la fase sólida no contiene valores elevados de este elemento. Estos pueden ser la disolución y desorción reductiva de As adsorbido o coprecipitado en minerales como oxihidróxidos de Fe y de otros metales como Mn y Al, y la desorción alcalina de estos minerales en condiciones oxidantes. En la Cuenca Panónica son importantes, la disolución y desorción reductiva asociadas en gran medida a los minerales de hierro, aunque la desorción alcalina también ocurre en las áreas de descarga en aguas de mayor tiempo de residencia con pH más elevados. Este último proceso de desorción en condiciones oxidantes, ha sido propuesto, para explicar la liberación de arsénico a partir de FeOOH con valores de pH comprendidos entre 7 y 8.5.

La liberación de arsénico está controlada por el potencial redox, las condiciones de pH, la actividad microbiana, la materia orgánica, la geoquímica del agua, entre los factores más importantes. Dependiendo de las condiciones hidrogeológicas algunos toman más importancia que otros, esto hace que su correlación no siempre sea clara y bien definida. Para condiciones redox y de pH similares, la concentración de arsénico puede variar dentro de un rango importante a cortas distancias, por ejemplo, en los acuíferos del Cuaternario de la Planicie Húngara, con lo que se asumen otros factores de control como la cantidad de arsénico disponible en los sedimentos.

La parte móvil del arsénico está asociada al Fe y a la materia orgánica principalmente, por esta razón el comportamiento de estos elementos estará relacionado entre sí. Los minerales de hierro son muy abundantes en la Cuenca Panónica y tienen gran capacidad de adsorción de arsénico. La reducción microbiana del As(V) a As(III) y del Fe(III) a Fe(II) en

oxihidróxidos son procesos que están asociados y que pueden producir la desorción del As. La disolución de esos minerales también puede ocurrir en condiciones reductoras, en cuyo caso se liberaría Fe y As a la fase acuosa. Una particularidad que se ha observado en la Planicie Húngara es el aumento de la relación As/Fe en las aguas subterráneas respecto a los sedimentos, como consecuencia de la precipitación de minerales autigénicos como la siderita, donde se incorpora más Fe que As, o por una mayor tasa de desorción de arsénico respecto a la disolución.

Respecto a la relación de arsénico y materia orgánica, esta última puede actuar como agente reductor y por lo tanto controlar las condiciones redox. Además, los ácidos húmicos compiten con el As por los sitios de sorción de óxidos e hidróxidos de Fe, lo que puede movilizar y liberar el As a la fase acuosa por intercambio iónico, proceso que es favorecido por los cambios de pH. También los ácidos húmicos pueden formar compuestos estables con el arsénico y el hierro en la fase acuosa que pueden mantener concentraciones elevadas de los mismos en el agua subterránea.

La cantidad de carbono presente en el acuífero puede condicionar la cantidad de sulfuro disponible para hacer precipitar el As en forma de pirita u otros minerales y así reducir su concentración en el agua. Esto es porque bacterias metanogénicas y sulfato reductoras compiten entre sí y reducen la eficiencia de sus procesos, como, por ejemplo, en la Planicie Sureste Húngara y Oeste Rumana.

La cantidad de arsénico ya presente en las aguas subterráneas puede aumentar aún más como consecuencia de las variaciones estacionales naturales del nivel piezométrico y/o la sobreexplotación. En este último caso, habría una componente antropogénica que agudiza un problema originalmente geogénico (por ejemplo, en Serbia).

Hay que resaltar la importancia de los estudios integrados que permitan construir modelos de extensión regional. Esto es fundamental para poder realizar una adecuada gestión de los recursos hídricos que son transfronterizos, como los de la Cuenca Panónica. Estos acuíferos pueden ser explotados con diferentes regímenes o ser destinados a diversos usos a un lado y a otro de las fronteras de los países. Es necesario un enfoque integrado de gestión para que el proceso sea eficiente, para asegurar la sostenibilidad de los mismos y no empeorar problemas de calidad que puedan tener como la contaminación geogénica de arsénico.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad A., Van der Wens P., Baken K., De Waal L., Bhattacharya P., Stuyfzand P. (2020). Arsenic reduction to $<1\mu\text{g/l}$ in Dutch drinking water. *Environment International*, 134, Pág. 1-9.
- Aiuppaa A., D'Alessandro W., Federicob C., Palumboc B., Valenzaa M. (2003). The aquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwaters from southern Italy. *Applied geochemistry* 18, 1283–1296.
- Amini M., Abbaspour K. C., Berg M., Winkel L., Hug S. J., Hoehn E., Yang H., Johnson C. A. (2008). Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater. *Environmental Science and Technology*, 42(10), 3669–3675.
- Baba A. (2018). Naturally occurring arsenic in geothermal systems in Turkey. *Environmental Arsenic in a Changing World*. Zhu, Guo, Bhattacharya, Ahmad, Bundschuh y Naidu (Eds).
- Bauer M., Blodau C. (2006). Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of The Total Environment*. Volume 354, Issues 2–3, Pág. 179-190.
- Bhattacharya P., Jacks G., Bromssen M. (2010). Arsenic in Swedish groundwater Mobility and risk for naturally elevated concentrations: Final Report. Stockholm, Universitets service AB.
- Blard S. (2005). Les techniques de traitement des eaux chargées en arsenic, fluor et plomb. *Synthese technique*. Ministère de l'Agriculture et de la Pêche. Paris
- Bundschuh J., Maity J. P., Nath B., Baba A., Gunduz O., Kulp T., Jean J-S., Kar S., Yang H-J, Tseng Y-T., Bhattacharya P., Chen C-Y. (2013). Naturally occurring arsenic in terrestrial geothermal systems of Western Anatolia, Turkey: Potential role in contamination of freshwaters resources.
- Cama J., Rovira M., Ávila P., Pereira M., Asta M., Grandia F., Martínez-Llado X., Álvarez-Ayuso E. (2010). Distribución de arsénico en la región Ibérica. *Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana*. Capítulo 6. Pág. 95-136.
- Comisión Europea. (2016). Informe de la Comisión. Informe de síntesis sobre la calidad del agua potable en la Unión en el que se examinan los informes de los Estados miembros correspondientes al período 2011-2013, de conformidad con lo dispuesto en el artículo 13, apartado 5, de la Directiva 98/83/CE. Accesible en la web: (<https://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/pdf/reports/ES.pdf>)
- Cortina J. L., Fiuza A., Silva A., Litter M. (2010). Tecnologías de tratamiento in-situ de

- aguas subterráneas. Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. Capítulo 7. Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Editors: M.I. Litter, A.M. Sancha, A.M. Ingallinella.
- Dalla Libera N., Pedretti D., Fabbri P., Tateo F., Mason L., Piccinini L. (2019). Assessing of arsenic controlling factors in the alluvial aquifer nearby Venice lagoon (NE, Italy). *Geophysical Research Abstracts* Vol. 21.
- Dimkic M., Djuric D., Josipovic J., Jevtic G. (2010). Solutions for groundwater management in areas affected by high arsenic content: Vojvodina case study. *International Conference “Transboundary Aquifers: Challenges and New Directions” (ISARM2010)*. Pág. 1-6
- Directiva 98/83/CE del Consejo del 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *Diario oficial de las Comunidades Europeas*. Accesible en la web: <https://boe.es/doue/1998/330/L00032-00054.pdf>
- Djuric D., Josipovic J., Jevtic G., Slimak T., Pusic M. (2007). Groundwater Management in Vojvodina. *Water Practice & Technology*. Vol 2, N° 3.
- EAWAG. (2017). *Geogenic Contamination Handbook*. Switzerland.
- European Environment Agency (2018). *European Waters Assessment of status and pressures 2018*. Accesible en la web: <https://www.eea.europa.eu/publications/state-of-water>.
- Frengstad B. (2002). Groundwater quality of crystalline bedrock aquifer in Norway. Department of Geology and Mineral Resources Engineering. The Norwegian University of Science and Technology.
- Giménez Forcada E., Fernández Fernández A., García Rodríguez M., Gómez Ortiz D., Kohfahl C., López Banut T., Moro Benito T., Rey Moral M. C. Timon Sánchez S., Vega Alegre M., Smedley P. (2016). Identificación de factores geológicos que controlan la distribución de arsénico y otros elementos traza asociados en las masas de agua del sur de la Cuenca del Duero (Proyecto Hidrogeotox). *Las aguas subterráneas y la planificación hidrológica. Congreso hispano-luso*. Madrid.
- Gómez J., Lillo J., Sahun B. (2006). Naturally occurring arsenic in groundwater and identification of the geochemical sources in the Duero Cenozoic Basin, Spain. *Environ Geol*. 50: 1151–1170.
- Habuda-Stanic M., Kules M., Kalajdzic B., Romic Z. (2007). Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination* 210 (2007) 157–162.
- Herath I., Vithanage M., Bundschuh J., Maity J. P., Bhattacharya P. (2016). Natural Arsenic in Global Groundwaters: Distribution and Geochemical Triggers for Mobilization.

- Curr Pollution Rep, 2: 68-89.
- Hernandez García, M., Fernández Ruiz L. (2002). Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid. Boletín geológico y minero, 113 (2): Pág. 119-130.
- Herrera T., Leal L., Miranda S., Benavidez A., Domínguez M. (2013). Arsénico en agua: Presencia, cuantificación analítica y mitigación. Centro de Investigación en Materiales Avanzados Chihuahua, México.
- ICPDR. (2015). The Danube River Basin District Management Plan. Part A – Basin-wide overview. Disponible en la web: <https://www.icpdr.org/main/management-plans-danube-river-basin-published>.
- Jessen S., Larsen F., Bender Koch C., Arvin E. (2005). Sorption and desorption of arsenic to ferrihydrite in a sand filter. Environmental Science & Technology. Volume: 39, Issue: 20, Pag. 8045-8051.
- Karro E. and Lahermo P. (1999). Occurrence and chemical characteristics of groundwater in precambrian bedrock in Finland. Geological Survey of Finland. Special Paper 27. Pág. 85–96.
- Katsoyiannis, I., Mitrakas, M., Anastasios, Z. (2014). Arsenic occurrence in Europe: emphasis in Greece and description of the applied full-scale treatment plants. Desalination and water treatment. Pág. 1-4.
- Kisic I., Nemcic-Jurec J., Basic F., Zgorelec Z. (2018). The origin of arsenic in soils and groundwater of the Pannonian Part of Croatia. The Holistic Approach to Environment 8. Pág. 23-36.
- Lillo, J. (2008). Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Accesible en: https://www.researchgate.net/publication/266597632_Peligros_geoquimicos_Arsenico_de_origen_natural_en_las_aguas.
- Lindberg A., Goessler W., Gurzau E., Koppova K., Rudnai P., Kumar R., Fletcher T., Leonardi G., Slotova K., Gheorghiu E., Vahter M. (2006). Arsenic exposure in Hungary, Romania and Slovakia. Journal of Environmental Monitoring, 8, 203-208.
- McGrory R., Brown C., Bargary N., Hunter N., Williams, Mannix A., Zhang C., Henry T., Dalya E., Nicholas S., Petrunica B., Lee M., Morrison L. (2017). Arsenic contamination of drinking water in Ireland: A spatial analysis of occurrence and potential risk Ellen. Science of the Total Environment 579. Pág. 1863–1875.
- Medunić, G., Fiket, Z., Ivanić, M. (2019) Arsenic Contamination Status in Europe, Australia, and Other Parts of the World. Arsenic in drinking water and food. Pág. 183-233.

- Nordstrom K. (2002). Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water. *Science*. Vol 296. Pág. 2143-2145.
- Papic P., Cuk, M., Todorovic M., Stojkovic J., Hajdin B., Atanackovic N., Polomcic D. (2012). Arsenic in tap water of Serbia's south Pannonian Basin and arsenic risk assessment, *Pol. J. Environ. Stud.* 21 1783–1790.
- Romic Z., Habuda-Stanic M., Kalajdzic B, Kules M. (2010). Arsenic distribution, concentration and speciation in groundwater of the Osijek area, eastern Croatia. *Applied Geochemistry* 26. Pág. 37-44.
- Rowland H., Omoregie E., Millot R., Jiminez C., Mertens J., Baciú C., Stephan J., Berg M. (2011). Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania). *Applied Geochemistry*, Elsevier, 1-17.
- Smedley P., Kinniburgh D. (2001). Source and behaviour of arsenic in natural waters United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking-Water. Chapter 1.
- Smedley, P., Kinniburgh, D. (2005). Arsenic in groundwater and the environment. British geological survey.
- Smedley, P L. (2008). Sources and distribution of arsenic in groundwater and aquifers. In: *Arsenic in Groundwater: A World Problem*. Appelo, C A J (editor). Pág. 4–32.
- Sun, W. (2018). Elevated oxidizing compounds influencing the biochemistry of arsenic in subsurface environments. *Environmental Arsenic in a Changing World*. Pag. 99-101.
- Ujevic Bosnjak M., Casiot C., Duic Z., Fazinic S., Halamic J., Sipos L., Santo V., Dacic Z. (2013). Sediment characterization and its implications for arsenic mobilization in deep aquifers of eastern Croatia. *Journal of Geochemical Exploration*. Volumes 126–127, Pág. 55-66.
- UNECE (2007). *Transboundary Groundwaters in South-Eastern Europe*. Accesible en la web: www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/blanks/assessment/gw_see_1.pdf.
- UNESCO. (2007). *Transboundary Aquifers in Hungary* Ministry of Environment and water. Paris.
- Van der Wens P., Ahmad A. (2018). Integrating arsenic in water safety planning in the Netherlands. *Environmental arsenic in a changing world*. Pág. 618-619.
- Varsányi I., Kovács L. (2006). Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary. *Applied geochemistry*, Volume 21, Pág. 949-963.
- Varsányi I., Kovács L. (2017). Distribution of dissolved arsenic in a sedimentary environment from the near-surface to a depth of 2500 m, and factors controlling

distribution, *Applied Geochemistry*, Volume 80, Pág. 168-175.

Webster J., Nordstrom K. (2003). Geothermal arsenic. En Welch A. and Stollenwerk K. (Eds) *Arsenic in groundwater*. Chapter 4, Pág. 101-125.

WHO (2011) *Guidelines for Drinking-water Quality*. Fourth Edition. ISBN 978 92 4 154815.