



CONTAMINACIÓN GEOGÉNICA EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE ESPAÑA

GEOGENIC CONTAMINATION IN THE GROUNDWATERS OF SPAIN

MÁSTER UNIVERSITARIO EN HIDROLOGÍA Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS

Presentado por:

D^a.AROA BRICEÑO POLO

Dirigido por:

D. JAVIER LILLO RAMOS

Alcalá de Henares, a 5 de julio de 2019

D. Javier Lillo Ramos

CERTIFICA:

Que el trabajo titulado: Contaminación geogénica en las aguas subterráneas de España, ha sido realizado bajo mi dirección por la alumna D^a. Aroa Briceño Polo

Alcalá de Henares, a 5 de julio de 2019

Firmado:

F. Javier
Lillo Ramos

Firmado digitalmente
por F. Javier Lillo
Ramos
Fecha: 2019.07.05
21:43:52 +02'00'

AGRADECIMIENTOS

A mi hermano y a mis padres, por ser el mejor apoyo posible y por el enorme esfuerzo hecho durante toda mi formación, que nunca les podré devolver.

ÍNDICE

RESUMEN	13
1. INTRODUCCIÓN	15
1.1. La contaminación geogénica	17
1.2. Normativa	18
2. METODOLOGÍA	19
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
3.1. Arsénico	20
3.1.1. Formas del arsénico en aguas	20
3.1.2. Fuentes naturales de arsénico en el agua	22
3.1.3. Transporte del arsénico en el agua	24
3.1.4. Principales mecanismos de liberación y movilización	25
3.1.5. Impactos en la salud	27
3.2. Flúor	29
3.2.1. Fuentes naturales de flúor en el agua	29
3.2.2. Transporte del flúor en el agua	30
3.2.3. Principales mecanismos de liberación y movilización	31
3.2.4. Impactos en la salud	32
3.3. Contaminación geogénica por As y F en España	33
3.3.1. Arsénico en las aguas subterráneas de la Cuenca del Duero	33
3.3.2. Arsénico en el Acuífero detrítico Terciario de Madrid	37
3.3.3. Flúor en las aguas subterráneas de las Islas Canarias	40
4. CONCLUSIONES	42
5. BIBLIOGRAFÍA	45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valor paramétrico de Arsénico y Fluoruro.....	19
Tabla 2. Minerales de arsénico más frecuentes en suelos (adaptado de Lillo, 2003).	23

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Aguas subterráneas de España (FNCA, 2013)	16
Figura 2. a) Especies de As (V) como función de pH (Lillo, 2003). b) Especies de As (III) como función de pH (Lillo, 2003).....	21
Figura 3. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25°C y 1 bar de presión total (Lillo, 2003).	21
Figura 4. Manchas y durezas como síntomas de HACRE (TN, 2019).	28
Figura 5. a) Localización de las cuencas cenozoicas del Duero y del Tajo; b) Mapa geológico simplificado de la cuenca del Duero y localización del área estudiada. Se indican los sistemas montañosos y yacimientos minerales que contienen arsénico (CYTED, 2008).....	34
Figura 6. Cuenca sedimentaria de Madrid y sus límites (CYTED, 2008).	37
Figura 7. Mapa de isoconcentraciones de As (µg/l) en el agua subterránea de los pozos del acuífero detrítico de Madrid. Contornos rellenos de gris: contornos de As; línea límite: área estudiada; puntos negros: agua de pozos; áreas grises: áreas urbanas; línea seguida: ríos y torrentes; línea de puntos: interfluvios; número en el margen: coordenadas UTM. (CYTED, 2008).	38
Figura 8. Zonación litológica de Tenerife (IGME, 1993).....	41

TABLA DE ABREVIATURAS

As (III): *Arsenito*

As (V): *Arseniato*

HACRE: *Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico*

OMS: *Organización Mundial de la Salud*

RESUMEN

La contaminación en el agua potable, tanto química como microbiológica, puede originarse a partir de diversas fuentes, la mayoría de las cuales son antropogénicas, como la agricultura, la industria o los asentamientos humanos. Como el propio nombre sugiere, la contaminación geogénica deriva de fuentes geológicas, es decir, se deriva de las interacciones entre las rocas de acuíferos y las aguas subterráneas que conducen a la liberación de sustancias de la roca acuífero o sedimentos en el agua.

De todos los contaminantes inorgánicos del agua subterránea, arsénico y flúor representan claramente la mayor amenaza para la salud humana, ya que muchos millones de personas están afectadas en el mundo. En algunas aguas subterráneas estos contaminantes pueden llegar naturalmente a concentraciones peligrosas para la salud humana si las condiciones geológicas y geoquímicas favorecen la liberación de estos contaminantes.

En España la legislación vigente es el Real Decreto 140/2033, de 7 de febrero, por el que establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. En ella se indica que el valor límite para el arsénico es de 10 µg/l y para el flúor de 1,5 mg/l.

El arsénico aparece de forma natural en bajas concentraciones pero estas concentraciones pueden verse incrementadas por la presencia de industrias, agricultura o bien ser liberadas desde las rocas hacia las aguas subterráneas o superficiales por procesos de adsorción-desorción y reacciones de coprecipitación-disolución. En el medio acuoso su comportamiento es similar al de los metales, en condiciones normales se encuentra en formas poco solubles. Sin embargo, con los cambios de pH y potencial redox, algunas especies de As se vuelven solubles.

En las aguas subterráneas este elemento aparece como arseniato [As (V)] y arsenito [As (III)]. Aunque ambos son dañinos para la salud, la forma más biotóxica es el arsénico trivalente. Entre los efectos en la salud que provoca destacan las lesiones cutáneas, el cáncer, los efectos cardiovasculares, neurológicos y reproductivos.

La Cuenca del Duero es una de las áreas más afectadas de España, tanto por extensión como por concentración de arsénico en las aguas. La incidencia de arsénico en las aguas subterráneas es variable espacialmente y en profundidad. Concentraciones relativamente altas

de As disuelto ocurren en condiciones óxicas y alcalinas. Los datos de los estudios utilizados avalan la hipótesis de que las concentraciones de arsénico en el agua subterránea no provienen de aguas regionales profundas con alto tiempo de residencia. Otro área donde hay una presencia significativa de As en las aguas subterráneas españolas es en el Acuífero detrítico Terciario de Madrid donde se observa un incremento gradual de la concentración de As desde las áreas de recarga hacia las áreas de descarga, por lo que se deduce que las concentraciones de arsénico son frecuentes en aguas subterráneas con un tiempo de residencia elevado.

El flúor es el elemento número 13 en abundancia que se encuentra en la corteza terrestre y se encuentra siempre en el agua como molécula (F_2). Concentraciones altas se suelen encontrar en climas áridos, donde las tasas de infiltración de las aguas subterráneas y de flujo son lentas, y tiempos de reacción agua-roca prolongados. Tiene efectos beneficiosos sobre los dientes en bajas concentraciones, pero la exposición excesiva puede tener efectos adversos, tales como fluorosis dental y esquelética, la gravedad de los cuales depende del nivel y duración de la exposición durante la infancia.

En las Islas Canarias y más concretamente la isla de Tenerife, existe contaminación por flúor de origen geogénico, la cual está vinculada al origen volcánico de las formaciones acuíferas y la actividad volcánica residual.

Este Trabajo Fin de Máster pretende hacer un repaso del estado de conocimiento de la contaminación geogénica en España, así como conocer las áreas afectadas por este tipo de contaminación y estudiar los factores que la producen, los procesos que la derivan y sus consecuencias en la salud humana.

1. INTRODUCCIÓN

El agua, sin dudas un factor estratégico para el desarrollo, es considerada en la actualidad un recurso multifuncional y escaso, y su importancia la convierte en un factor decisivo de la calidad de vida de los pueblos (CYTED, 2008).

El agua subterránea siempre se ha utilizado para proporcionar agua potable a las poblaciones urbanas y rurales. Sin embargo, a pesar de que las aguas subterráneas están generalmente libres de patógenos, su calidad química puede ser afectada por contaminantes naturales o geogénicos lixiviados de las rocas de acuíferos y sedimentos. En el pasado ha sido visto como un tema secundario en un mundo donde, en muchas regiones, el suministro de agua en cantidades suficientes en sí mismo es un gran desafío. Centrándose en la contaminación microbiana ha llevado el tema de la calidad del agua a la vanguardia. Mientras que la contaminación microbiana sigue siendo una preocupación primordial, la salud de millones de personas también se ve afectada por el consumo de agua subterránea contaminada por los contaminantes naturales, o geogénicos, derivados de rocas acuíferas (Eawag, 2015).

Las aguas subterráneas han sido y siguen siendo el motor de un significativo desarrollo socio-económico en muchas regiones en todo el mundo. Aunque en España, por razones históricas, el agua subterránea se utiliza para satisfacer solo cerca un quinto de la demanda urbana, los beneficios más significativos han ocurrido en el regadío desde finales de los años '70, con la llamada "revolución silenciosa de las aguas subterráneas", es decir, la construcción y explotación de pozos por millones de pequeños agricultores. Esa revolución fue favorecida por la invención de las bombas sumergidas, los avances científicos en hidrogeología y por las ventajas de las aguas subterráneas con respecto a las aguas superficiales. Algunas son: el acceso a demanda del usuario y cercano al destino final de utilización, el bajo coste de la inversión inicial para explotar el recurso, el acceso al recurso sin necesidad de involucrar a la Administración en su regulación y, a menudo, la buena calidad del agua (FNCA, 2013).

En relación con el origen del agua potable que es inyectada a la red de distribución, el 78% de la población española depende de recursos superficiales, seguido de lejos de los subterráneos, con el 15%. Sin embargo, resultan evidentes las grandes diferencias existentes según el tamaño del abastecimiento. Así ocurre con los suministros que abastecen a los municipios con

población inferior a 50.000 habitantes, que dependen principalmente de los recursos subterráneos (46%) y en menor medida de aguas superficiales (Rico, 2004).

En la figura 1 puede verse la distribución de las masas de agua subterránea en España.

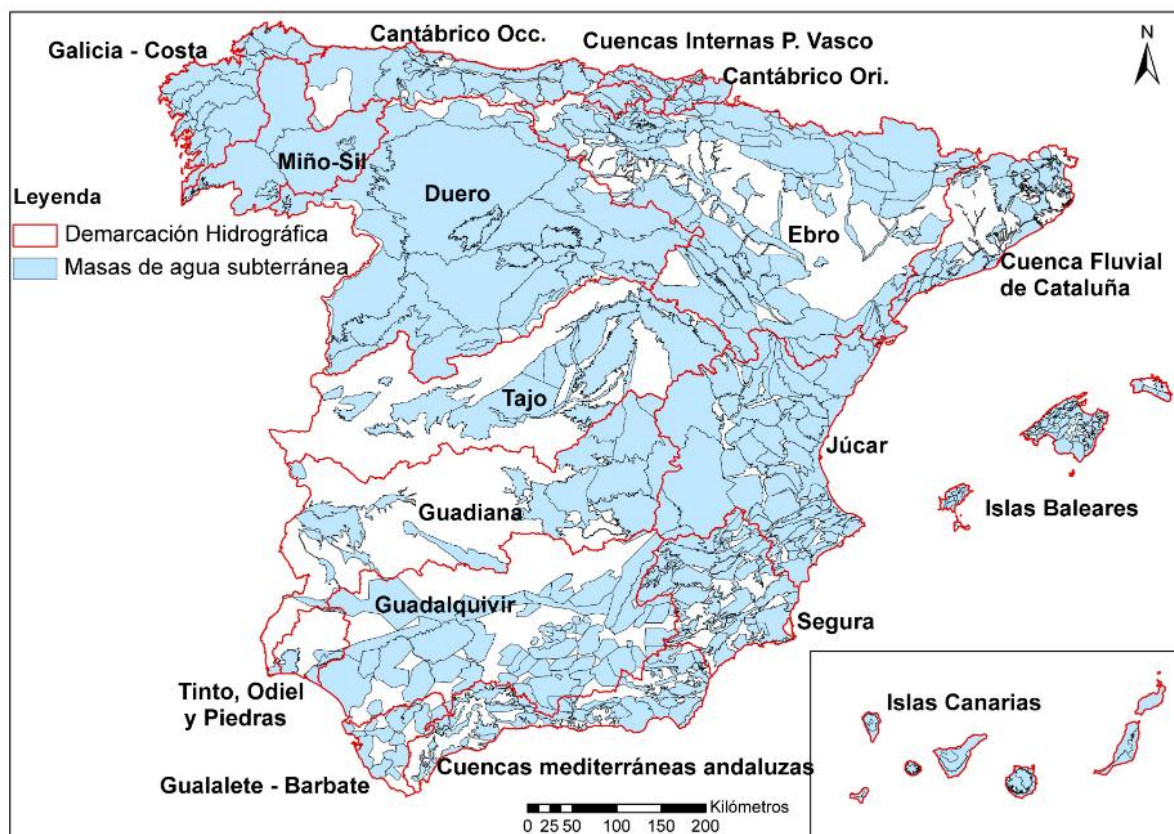


Figura1. Aguas subterráneas de España (FNCA, 2013)

El arsénico y el flúor, son elementos que plantean las amenazas geogénicas más graves para la salud. Hasta la fecha, se estima que 300 millones de personas en todo el mundo, o aproximadamente el 10% de los que utilizan el agua subterránea como fuente de agua potable, están expuestos a concentraciones de arsénico y flúor elevadas (Eawag, 2015).

El **objetivo principal** de este trabajo es investigar el estado de conocimiento de la contaminación geogénica en España, planteando como objetivos secundarios:

- Conocer las principales áreas afectadas por este tipo de contaminación.
- Estudiar los factores que la producen, así como los procesos que la derivan y sus consecuencias en la salud humana.

1.1. La contaminación geogénica

La contaminación en el agua potable, tanto química como microbiológica, puede originarse a partir de diversas fuentes, la mayoría de las cuales son antropogénicas, como la agricultura, la industria o los asentamientos humanos. Como el propio nombre sugiere, la **contaminación geogénica** deriva de fuentes geológicas, es decir, se deriva de las interacciones entre las rocas de acuíferos y las aguas subterráneas que conducen a la liberación de sustancias de la roca acuífero o sedimentos en el agua. Tales interacciones siempre están teniendo lugar, de hecho, las rocas y los sedimentos controlan en gran medida la química del agua, pero si una determinada sustancia se libera en cantidades que son lo suficientemente altas como para tener un efecto perjudicial sobre las formas de vida, entonces se denomina un **contaminante geogénico** (Eawag, 2015).

Según Eawag (2015) sólo un número muy pequeño de los 98 elementos de origen natural tiene el potencial de ser contaminantes geogénicos. Hay tres factores críticos:

- su concentración en las rocas y los sedimentos,
- su solubilidad, al menos bajo algunas condiciones ambientales y
- su presencia en forma soluble en concentraciones que son tóxicas para los seres humanos, o son susceptibles de serlo por bioacumulación.

Los iones solubles más comunes en las aguas subterráneas son el sodio (Na^+), el magnesio (Mg^{2+}), el calcio (Ca^{2+}), el cloruro (Cl^-), el bicarbonato (HCO^-) y el sulfato (SO^{2-}). Si bien estos pueden hacer que el agua tenga un sabor desagradable, no suponen una amenaza directa para la salud.

La contaminación con hierro disuelto (Fe) y manganeso (Mn) puede ocurrir en las aguas subterráneas con poco o nada de oxígeno. Los altos niveles de estos elementos son más estéticos que un problema de salud, aunque existe una creciente evidencia de que la exposición al manganeso en el agua potable puede causar problemas neurológicos.

De todos los contaminantes inorgánicos del agua subterránea, arsénico (As) y flúor (F) representan claramente la mayor amenaza para la salud humana, ya que muchos millones de personas están afectadas en todo el mundo. Otros elementos, tales como selenio (Se),

uranio (U), boro (B) y cromo (Cr), puede ser importantes localmente pero no están tan extendidos como el arsénico y el flúor (Eawag, 2015).

En algunas aguas subterráneas, arsénico y flúor pueden llegar naturalmente a concentraciones que son peligrosas para la salud humana si las condiciones geológicas y geoquímicas favorecen la liberación de estos contaminantes. Como se comentará en el apartado de normativa, La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha impuesto valores guía de agua de consumo de 10 µg/l para el arsénico y 1,5 mg/l para el flúor. Cuando se superan estos valores, hay riesgos para la salud. El exceso de absorción de arsénico provoca una serie de efectos adversos para la salud, el más grave de los cuales es el cáncer. Concentraciones de flúor altas pueden causar fluorosis dental (decoloración de los dientes, picaduras de esmalte, la pérdida prematura de dientes) y fluorosis esquelética (deformación de articulaciones), así como una serie de efectos no esqueléticos que se especificarán más adelante.

La exposición a un contaminante puede ocurrir no solo a través de agua potable, sino también a través de los alimentos y su preparación, por ello estos dos elementos ocupan un lugar relevante debido al impacto sobre la salud que trae aparejada su ingesta.

1.2. Normativa

La **Organización Mundial de la Salud** (OMS) recomendó en 2004 un plan de seguridad del agua o plan sanitario del agua para las zonas de abastecimiento, que se basa en los principios de evaluación de riesgos y de gestión de riesgos establecidos en sus Guías para la calidad del agua potable. Esas guías, junto con la norma UNE-EN 15975-2, relativa a la seguridad en el suministro de agua potable, son las bases reconocidas a nivel internacional en los que se basan la producción, la distribución, el control y el análisis de los parámetros del agua de consumo humano. Se adaptan las frecuencias de muestreo a los principios de la evaluación del riesgo señalados por la Organización Mundial de la Salud.

La consideración legal sobre la potabilidad de un agua se apoya o se basa en fijar una serie de compuestos o sustancias y asociarlas con unos contenidos aceptables. Actualmente el concepto legal que regula la calidad de las aguas destinadas al consumo humano en España se basa en la **Directiva 98/83/CE** del Consejo de 3 de noviembre de 1998, relativa a la **calidad de las aguas destinadas al consumo humano**. En general las normativas entienden como

agua potable aquella que cumple una serie de caracteres organolépticos, físico-químicos, relativos a sustancias no deseables, a sustancias tóxicas, microbiológicas y de radiactividad, estableciéndose unos valores máximos admisibles para una serie de parámetros. Estos valores máximos corresponden a la mínima calidad admisible en el agua potable.

La Directiva 98/83/CE se transpuso al derecho interno español en el **Real Decreto 140/2003**, de 7 de febrero, por el que se establecen los **criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano**. Aunque existe más legislación y normativa a este respecto, es este real decreto el que fundamentalmente se utiliza como base para regular las aguas de consumo humano. Aunque con fecha 1 de agosto se publicó en el Boletín oficial del Estado el Real Decreto 902/2018, de 20 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, este nuevo RD solo modifica los métodos de análisis de las sustancias y no los valores umbral.

En el Anexo I del RD 140/2003 (BOE, 2003) se establecen los valores paramétricos de las dos sustancias objeto de estudio:

Tabla 1. Valor paramétrico de Arsénico y Fluoruro.

PARÁMETRO	VALOR PARAMÉTRICO
Arsénico	10 µg/l
Fluoruro	1,5 mg/l

Estos valores son exactamente los mismos que los propuestos por la OMS.

2. METODOLOGÍA

Se ha realizado un estudio bibliográfico, en el cual se han utilizado artículos científicos relacionados con la contaminación geogénica. Estos artículos se han obtenido de la búsqueda en bases de datos como Scopus o Web of Science, entre otros, disponibles en la página web de la biblioteca de la Universidad de Alcalá, así como de la utilización de los recursos web Google y Google Scholar. Además, se ha usado como fuente de información adicional monografías, libros, y páginas web.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este punto se van a describir los dos principales elementos causantes de la contaminación geogénica, el arsénico y el flúor, así como su distribución en el territorio español.

3.1. Arsénico

El arsénico (As) es un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza, constituyendo aproximadamente un $5 \times 10^{-4}\%$ de la corteza terrestre. El As presente en el medioambiente proviene de fuentes naturales, generalmente asociadas a procesos geológicos, como la meteorización a partir de rocas parentales o las emisiones volcánicas; también puede originarse de actividades antrópicas como la minería, fundición de metales, o su uso en fórmulas de pesticidas y conservantes de la madera (CYTED, 2008).

Según CYTED (2008), la presencia de As de origen natural en el agua está controlada principalmente por tres factores:

- la fuente primaria de As (geosfera y atmósfera),
- los procesos de movilización y retención de As en la interacción fase sólida/fase líquida
- el transporte de As en el agua.

Los niveles de As en el ambiente son variables. Puede sorberse o desorberse de partículas, y puede cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, del agua o del suelo, o por la acción de microorganismos. La exposición del hombre a este tóxico constituye un problema de salud pública en muchas áreas geográficas de nuestro planeta (CYTED, 2008). Los primeros casos de envenenamiento generalizado por arsénico en los tiempos contemporáneos se registraron en Argentina y Taiwán hacia la mitad del siglo XX (Smedley et al., 2002).

3.1.1. Formas del arsénico en aguas

En aguas naturales, el As se encuentra en general como especie disuelta, formando oxianiones. Los estados de oxidación que predominan son As (III) y As (V).

El **arseniato** [As (V)] es la especie de arsénico más difundida en el medio ambiente, y la mayoritaria en agua y suelos. Está presente en plantas, algas y animales acuáticos y terrestres.

El **arsenito** [As (III)] es la forma inorgánica reducida y está presente en forma minoritaria en aguas, suelos y seres vivos. Durante mucho tiempo fue considerada la especie de arsénico más tóxica.

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

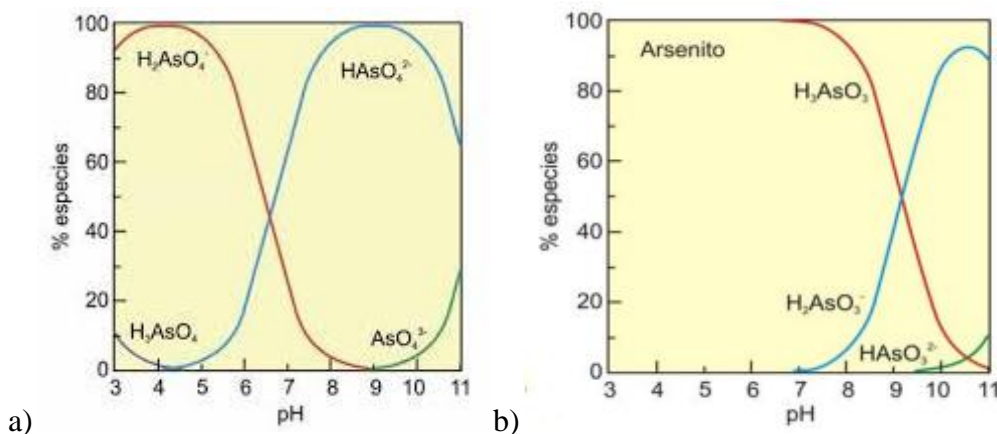


Figura 2. a) Especies de As (V) como función de pH (Lillo, 2003). b) Especies de As (III) como función de pH (Lillo, 2003).

El As (V) aparece como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-}). El As (III) aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-}) (Lillo, 2003). Aunque As (V) y As (III) son móviles en el medio, el As (III) es el más inestable y biotóxico (Lillo, 2003). En concreto, es 60 veces más tóxico que el As (V) (CYTED, 2008).

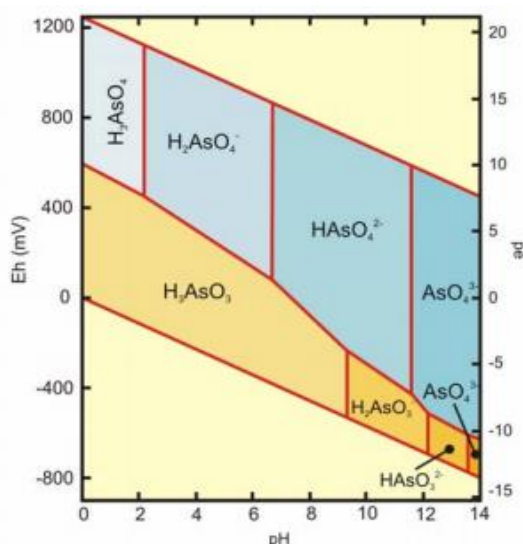


Figura 3. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C y 1 bar de presión total (Lillo, 2003).

La concentración de As en aguas subterráneas varía en un rango de $< 0,5$ a $5.000 \mu\text{g/l}$. Si bien las concentraciones elevadas no se restringen a determinadas condiciones, y se registran en acuíferos con condiciones oxidantes y de pH alto, acuíferos con condiciones reductoras, acuíferos con circulación geotermal, acuíferos relacionados con depósitos minerales, y acuíferos ligados a procesos antropogénicos (actividad industrial, minera, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria, etc.), la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de As se originan, sin embargo, a partir de procesos geoquímicos naturales (Smedley et al., 2002).

A diferencia de la contaminación debida a actividades humanas, que producen en general una problemática de carácter localizado, las concentraciones elevadas de As de origen natural afectan a grandes áreas. Los numerosos casos de presencia de As en agua subterránea en el mundo están relacionados con ambientes geológicos diferentes: formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias (Smedley et al., 2002).

3.1.2. Fuentes naturales de arsénico en el agua

El arsénico es un elemento muy común en la atmósfera, litosfera, hidrosfera, así como en la biosfera. Su presencia en el medio ambiente se relaciona fundamentalmente con su origen natural y procesos naturales como la meteorización de rocas y sedimentos, menas minerales de origen hidrotermal, erupciones volcánicas, actividad geotermal, incendios forestales, partículas de polvo y spray marino (CYTED, 2008).

Se estima que del total de arsénico contenido en los diferentes reservorios naturales (rocas, océanos, suelos, biota, atmósfera), más del 99% está asociado con rocas y minerales. Hay, sin embargo, una gran variedad de concentraciones, dependiendo del tipo de roca, y las rocas sedimentarias contienen generalmente niveles de arsénico más elevados que las rocas ígneas (Bhumbla et al., 1994)

Respecto a la fuente primaria de As, una de las características comunes en la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de As no asociados a procesos geotermales, a depósitos minerales, o a origen antrópico, es que los materiales que lo forman tienen contenidos de As en niveles considerados como medios ($0,5$ - $1,0 \text{ mg/kg}$ en areniscas, 13 mg/kg en arcillas y 1 - $1,5 \text{ mg/kg}$ en carbonatos). Esto significa que los contenidos elevados de As en aguas

subterráneas no se asocian, por lo general, a materiales parentales con contenidos altos de As (Smedley et al., 2002).

En cuanto a la tipología de rocas en las que pueden encontrarse, las concentraciones de As en rocas ígneas son, en general, inferiores a 5 mg/kg. Determinados materiales de naturaleza muy reactiva, como las cenizas volcánicas, pueden liberar cantidades elevadas al agua. Los materiales sedimentarios más ricos en As son los carbones, en los cuales se encontró un nivel máximo de 35.000 mg/kg, mientras que en sedimentos son similares a aquellos de su equivalente en rocas, con tendencia a ser más elevados en limos y arcillas (CYTED, 2008).

El As es el constituyente principal de más de 200 minerales (As nativo, arseniuros, sulfuros, óxidos, arseniatos y arsenitos) cuyas formas más frecuentes se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 2. Minerales de arsénico más frecuentes en suelos (adaptado de Lillo, 2003).

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

Los óxidos de hierro son las fuentes más importantes en los acuíferos, debido seguramente a su amplia presencia, su química y su tendencia a cubrir otras partículas (Smedley et al., 2002).

También se encuentra en concentraciones variables formando parte de otros minerales. Las mayores concentraciones aparecen en sulfuros como piritita, calcopiritita, galena y marcasita, donde sustituye al azufre en la estructura; el contenido de As puede en estos minerales superar el 10% en peso (CYTED, 2008).

La pirita es el sulfuro más frecuente en la naturaleza, ya que, además de formarse en ambientes hidrotermales, también se forma en medios sedimentarios bajo condiciones reductoras. Esta pirita autigénica juega un importante papel en el ciclo geoquímico del As, al encontrarse en una gran variedad de ambientes, incluyendo ríos, lagos, fondos marinos y acuíferos, donde al formarse puede incorporar As en su estructura, y, al variar las condiciones del medio, oxidarse y liberar el As (CYTED, 2008).

3.1.3. Transporte del arsénico en el agua

La presencia de elevadas concentraciones de As en el agua subterránea está estrechamente ligada a los fenómenos de transferencia de fase, por disolución en el agua (fase mineral) o desorción (fase orgánica y fase mineral), que dependerán del régimen hidrogeológico y paleohidrogeológico del acuífero, así como de las condiciones geoquímicas (condiciones redox, pH, presencia de materia orgánica, iones competitivos con el As en los sitios de sorción, etc.). El tiempo que tarda el arsénico en perderse por flujo depende de varios factores, siendo uno de los más importantes el tiempo de residencia del agua en el acuífero (a menor tiempo de residencia, mayor tasa de pérdida de arsénico por flujo) (Lillo, 2003).

Desde el punto de vista geoquímico, el transporte de un elemento químico determinado en el agua está condicionado por la adsorción, ya que ésta produce un retardo en el transporte del elemento en comparación con el propio flujo del agua (Smedley et al., 2002).

La diferencia en la velocidad de transporte en el acuífero para As (III) y As (V) se explica por la estrecha relación entre el transporte de solutos, el grado de adsorción y la naturaleza de las isothermas de adsorción para estas especies arsenicales (Smedley et al., 2002).

Estudios de movilidad de As (III) y As (V) como Gulens et al., 1979, utilizando columnas de arena que contenían Fe (0,6%) y Mn (0,01%) y con diferentes valores de condiciones redox y pH demostraron que:

- en condiciones oxidantes ligeramente ácidas (pH 5,7) el As(III) se mueve 5-6 veces más rápido que el As (V)
- en condiciones de pH neutro (6,9), el As (V) se mueve más rápidamente que en las condiciones anteriores, pero siempre más lentamente que el As (III)

- en condiciones reductoras y alcalinas (pH 8,3), tanto As (III) como As (V) se mueven rápidamente
- cuando las concentraciones de As que pasan a través de la columna disminuyen, la movilidad de las especies arsenicales baja sustancialmente.

La presencia de arsénico natural en aguas subterráneas y su concentración varían considerablemente de unas zonas a otras, dependiendo en general de las características litológicas de las rocas en contacto con el agua y de las condiciones redox de las aguas subterráneas. Tanto un factor como otro son sin duda de gran importancia, de modo que no se puede establecer una relación directa entre el contenido de arsénico en la roca y la concentración del agua, sin tener en cuenta las condiciones redox del ambiente y otros factores que controlan la movilización de arsénico, como las condiciones hidrogeológicas propias del acuífero, la velocidad del flujo, etc. (CYTED, 2008).

3.1.4. Principales mecanismos de liberación y movilización

Uno de los problemas fundamentales respecto a las aguas subterráneas y el arsénico radica en que la explotación de aquellas puede introducir cambios importantes en las condiciones originales del acuífero.

De acuerdo con la información publicada en Smedley et al., 2002, los principales mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico a las aguas son:

- Oxidación de sulfuros: se trataría de un mecanismo importante sólo localmente y en áreas mineras con abundancia de sulfuros, aunque también puede involucrar piritita autígena en sucesiones sedimentarias. La oxidación de sulfuros tiene lugar cuando el medio se halla en condiciones oxidantes. El Fe disuelto tiende a precipitar como sulfato de Fe y oxihidróxidos de Fe, con readsorción y coprecipitación de As. La readsorción del As hace que el mecanismo de movilización de arsénico por oxidación de piritita no sea considerado un mecanismo eficiente de movilización de arsénico.
- Disolución de minerales: los óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn se disuelven en condiciones fuertemente ácidas. El As presente en ellos, tanto adsorbido como coprecipitado, será movilizado durante la disolución. A diferencia de la desorción, la disolución es eficaz en la movilización de As incorporado en la estructura del mineral.

Esto explica, en parte, las elevadas concentraciones de As presentes en el drenaje ácido de minas o en agua subterránea bajo condiciones fuertemente reductoras.

- Desorción a pH elevado bajo condiciones oxidantes: bajo las condiciones aerobias y de pH variable, entre condiciones neutras a ácidas de muchos ambientes naturales, el As está fuertemente adsorbido a óxidos minerales. La marcada naturaleza no lineal e la isoterma de adsorción para As (V) determina que la cantidad de As adsorbido sea relativamente elevada aun cuando las concentraciones de As disuelto sean bajas. Sin embargo, en condiciones oxidantes, se produce la desorción del As si se alcanzan valores de pH mayores a 8,5. Normalmente, el incremento de pH se produce como consecuencia de los procesos de meteorización e intercambio iónico, combinado con los efectos de un incremento de salinidad en climas ácidos y semiáridos. El proceso de desorción en condiciones alcalinas es considerado como uno de los mecanismos más efectivos en cuanto a movilización de As en condiciones oxidantes.

Los factores ambientales regulan su distribución en los distintos medios, desde los cuales pueden mobilizarse y transportarse. En este sentido, el As es enormemente problemático para el medio ambiente pues su movilidad es relativamente amplia en un amplio rango de pH y condiciones redox, incluyendo las reductoras. La movilización ocurre a través de una combinación de procesos naturales como meteorización, actividad biológica y emisiones volcánicas, así como por acciones antropogénicas (CYTED, 2008).

Como ya se ha indicado, la presencia de As de origen natural en aguas está controlada por la fuente primaria, los procesos de movilización y retención en la interfaz sólido/líquido y el transporte. Se encuentra principalmente como oxianión de As (III) o As (V). El As (III) es el más móvil y a su vez el más tóxico. Los potenciales redox y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación, y ocasionan la elevada movilidad del elemento y la profunda variación en su concentración en los distintos cuerpos de agua (CYTED, 2008).

En condiciones naturales, las mayores concentraciones de As se encuentran en aguas subterráneas como resultado de la fuerte influencia de las interacciones de aguas y rocas y las condiciones favorables para la movilización y acumulación (CYTED, 2008).

3.1.5. Impactos en la salud

El As es una de las sustancias en las que se ha comprobado que la exposición en aguas de consumo causa efectos sobre la salud humana. En diferentes estudios epidemiológicos se ha demostrado que altas cantidades de arsénico en el agua provoca la aparición de cáncer en diferentes órganos como son los pulmones, la piel y la vejiga (OMS, 2012). Por este motivo, el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) clasificó en 2012 los compuestos inorgánicos de arsénico en el Grupo 1 (cancerígenos para el ser humano).

La toxicidad de este elemento depende de la vía de exposición, de la forma química del compuesto y del estado de valencia. Cuando el arsénico se encuentra en forma inorgánica es el responsable de la mayoría de los casos de intoxicación en los humanos. En lo referente a los compuestos orgánicos del arsénico y su toxicidad, son pocos los estudios existentes que relacionen estos dos caracteres (OMS, 2012).

El arsénico inorgánico trivalente posee una mayor reactividad y toxicidad que el arsénico pentavalente, se cree que la forma trivalente es la cancerígena. No obstante, sigue existiendo una gran incertidumbre y discusión sobre el mecanismo de la acción cancerígena y también sobre la forma de la curva de dosis-respuesta para ingestas bajas (OMS, 2012).

El arsénico es un elemento que tiende a acumularse generalmente en el riñón, el hígado, los pulmones y el bazo. En concreto el As (III), cuando penetra en el organismo se une a los grupos sulfhídricos de proteínas como la queratina, por lo que se deposita en las uñas y el pelo (OMS, 2012).

Los niveles de concentración de As en sangre, orina, uñas y cabello se consideran como marcadores de exposición. La cuantificación del As en la orina es el mejor de los indicadores, aunque cuando se quiere constatar una exposición crónica no es el más adecuado debido a su corta vida media, en su lugar un buen indicador de exposición crónica es el cabello y las uñas (Agahian et al., 1990).

Las lesiones cutáneas son los signos clínicos más evidentes de la exposición crónica al As y hasta ahora se ha utilizado como indicador clásico de diagnóstico de exposición al metaloide (ATSDR, 2007). La presencia de arsénico en aguas de consumo ha ocasionado la diseminación del Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), enfermedad crónica que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas como

melanodermia, leucodermia y/o queratosis palmoplantar, evolucionando hacia patologías más graves como distintos tipos de cáncer (Benítez et al., 2012). La aparición de manchas y durezas en palmas de manos y plantas de pies es un síntoma de HACRE, como puede observarse en la siguiente figura.



Figura 4. Manchas y durezas como síntomas de HACRE (TN, 2019).

No hay ningún tratamiento médico eficaz para HACRE crónica, excepto por el cambio a una fuente de agua potable sin arsénico. Sin embargo, los cuidados paliativos tales como la aplicación de pomadas a lesiones en la piel agrietada pueden aliviar el sufrimiento. La terapia de quelación es eficaz a corto plazo, la intoxicación aguda, pero no para la exposición a largo plazo (Eawag, 2015).

Los principales problemas de salud, sin embargo, son cánceres de la piel u órganos internos. En particular, los cánceres de pulmón y de vejiga relacionados con el arsénico puede causar alta mortalidad (Argos et al., 2010). Más recientemente, la exposición al arsénico se ha relacionado con efectos cardíacos, tales como infarto de miocardio (ataques al corazón) (Yuan et al., 2007). Los riesgos cardíacos son elevados dentro de períodos de exposición cortos, mientras que los cánceres pueden tardar décadas en desarrollarse, incluso mucho tiempo después de que la exposición al arsénico se ha detenido. Además, el arsénico está vinculado con una gama de impactos en los niños, incluyendo bajo peso al nacer, la mortalidad infantil y el deterioro del desarrollo cognitivo (Smith et al., 2009).

Los daños ocasionados por la exposición al arsénico se pueden dividir en efectos agudos y en efectos crónicos:

Las consecuencias más comunes de la **exposición aguda** a As son alteraciones gastrointestinales, cardiovasculares, nerviosas, renales y hepáticas. Los síntomas que se pueden observar son un aumento en la irrigación de un órgano o tejido (hiperemia), vasodilatación, hiperpigmentaciones, edemas y caída de la presión arterial, lo que a menudo genera un estado de choque. También los pacientes intoxicados con esta sustancia pierden los movimientos voluntarios, sufren psicosis, confusión, delirio e incluso pueden entrar en coma y llegar a morir. La dosis fatal de arsénico en adultos es de 70 a 180 mg (ATSDR, 2007).

Los efectos de la **exposición crónica** al arsénico dependen de la vía de exposición y aparecen en la piel, las vías respiratorias, el sistema cardiovascular, el hígado, el riñón y el sistema nervioso. Según afirma la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, 2007) el arsénico es un agente que causa mutaciones en el feto, es carcinogénico y mutagénico. Además, la exposición prolongada a este metaloide también se asocia a un mayor riesgo de desarrollar diabetes mellitus, hipertensión arterial y enfermedad cardiovascular (Robles-Osorio et al., 2012).

3.2. Flúor

El flúor es el elemento número 13 en abundancia que se encuentra en la corteza terrestre. Su aparición en las aguas naturales está estrechamente relacionada con la abundancia y la solubilidad de los minerales que contienen fluoruro tales como la fluorita (CaF_2).

Según Eawag (2015), las concentraciones geogénicas de flúor altas en las aguas subterráneas ($> 1,5 \text{ mg/l}$) están asociados con una variedad de condiciones geológicas y climáticas:

- rocas graníticas
- rocas volcánicas alcalinas
- climas áridos
- campos geotermales

3.2.1. Fuentes naturales de flúor en el agua

Acuíferos en rocas graníticas, que contienen una proporción relativamente grande de minerales tales como micas, apatitas o anfíboles, pueden producir aguas subterráneas con concentraciones de flúor disuelto elevadas. Concentraciones de flúor altas también se pueden encontrar en los climas áridos, donde las tasas de infiltración de las aguas

subterráneas y de flujo son lentas, y los tiempos de reacción agua-roca prolongados promueven la lixiviación de flúor. Algunas de las más altas concentraciones de flúor se encuentran en regiones volcánicas alcalinas, donde las rocas volcánicas alcalinas están presentes y el flúor se añade, además, a las aguas subterráneas por medio de soluciones geotérmicas de fluoruro (Edmunds et al., 2013).

El F se encuentra siempre en el agua subterránea como molécula (F_2) con una concentración muy variable. Los controles principales de concentración en las rocas son el tipo de diferenciación magmática ya que, si bien las rocas félsicas contienen F, existen cuerpos de estas rocas que lo contienen en mayor concentración. Así, el tipo de minerales de origen, el tiempo de residencia del agua con la roca, la temperatura debido a la profundidad de circulación, y el pH, condicionan su concentración en el agua subterránea. La fuerza iónica del F también influye en la solubilidad del mineral candidato a disolverse y en las reacciones de intercambio iónico. Los minerales que comúnmente aportan flúor son pocos, o moderadamente solubles y liberan F al agua lentamente (Nordstrom et al., 1977).

Entre los minerales más comunes que aportan F al agua subterránea están la fluorita, el fluorapatito, anfíboles, micas, criolita, villiaumita, topacio, triofluorita, maladrita, y algunas arcillas, en donde el F sustituye al (OH^-) dentro de la estructura mineral. Estos minerales son abundantes en algunas rocas ígneas, metamórficas y en los sedimentos derivados de la erosión de estas rocas. También el F puede formar complejos fuertes con aluminio, boro, berilo, hierro, uranio y vanadio (Wenzel et al., 1992).

3.2.2. Transporte del flúor en el agua

Se conoce que el flúor es un componente volátil muy importante en el magma, que propicia su incremento de agua; su solubilidad dentro del magma se asocia principalmente con cationes donde el Na y K influyen más que el Ca y el Mg (Martini, 1984).

Concentraciones altas de flúor se pueden encontrar en entornos donde las tasas de infiltración de las aguas subterráneas y de flujo son lentos, y los tiempos de reacción agua-roca son prolongados y promueven la lixiviación de flúor (Eawag, 2015).

Edmunds et al. (2013) también recalca la influencia de la baja recarga en las concentraciones de flúor disuelto en el agua subterránea. Las acumulaciones son el resultado de la erosión de la roca, la evapotranspiración y la baja recarga.

Gunnar et al. (2005) documentan que para un sistema de flujo en particular (local, intermedio o regional) la concentración de F se incrementa desde la zona de recarga alcanzando valores máximos en la zona de descarga. Asimismo, se ha definido una relación entre contenido de F y tipo jerárquico del sistema de flujo de agua subterránea incrementándose en los sistemas regionales (con mayor tiempo de residencia y temperatura).

Las aguas subterráneas muestran incrementos progresivos de flúor a lo largo de las líneas de flujo y demuestran la importancia del tiempo de residencia y su posición en la secuencia de flujo y reacción. En muchos acuíferos, la evolución de las aguas subterráneas a lo largo del gradiente de flujo ha tenido lugar durante siglos o milenios, y la extracción de agua ha tenido una oportunidad significativa para el equilibrio con los minerales del acuífero huésped (Edmunds et al., 2013).

Al igual que en el caso del arsénico, las aguas subterráneas son más vulnerables al enriquecimiento en flúor que las aguas superficiales, debido a que en ellas existe mayor interacción agua-roca.

3.2.3. Principales mecanismos de liberación y movilización

El contenido de flúor y calcio está fuertemente condicionado por los procesos de disolución y precipitación de calcita y fluorita inducidos por las variaciones de PCO_2 en las aguas. Este hecho limita notablemente la utilización del flúor como indicador de flujo del agua subterránea, ya que la cantidad presente en solución dependerá no sólo de los procesos de mezcla sino también de que se disuelva o precipite fluorita. (Navarro, 1985).

En síntesis, los pasos sucesivos que regulan el contenido de Ca y F en las aguas son:

1. Interacción de aguas meteóricas con rocas volcánicas en ambiente PCO_2 . El calcio procede de los silicatos y el flúor puede tener un origen variable, pero, en cualquier caso, la cantidad que entra en solución está limitada por la saturación con respecto a la fluorita.

2. El flujo subterráneo hace que el agua sea el eje de la zona anómala en PCO_2 , con lo que comienza una desgasificación que, junto a los procesos de lixiviación de la roca, llevan a que el pH adquiera valores elevados, ocasionando la precipitación de calcita y la disminución del Ca presente en la solución.
3. Las aguas, empobrecidas en Ca, se enriquecen de nuevo en flúor por disolución de la fluorita que está presente en el acuífero como mineral secundario.

El F es liberado hacia el agua subterránea principalmente por el proceso de meteorización química de las rocas. En la meteorización química se desarrollan conjuntamente reacciones de óxido-reducción, hidratación, hidrólisis, y disolución. De acuerdo con Wenzel et al., 1992, el proceso más importante de la meteorización química es la hidrólisis, que origina la desintegración completa o la modificación química de los minerales primarios meteorizables. Durante la interacción agua-roca, el H que se intercambia proviene de la disociación del ácido carbónico que se forma durante el proceso de recarga natural del agua subterránea, e induce que el bicarbonato esté en relación directa con el consumo de iones H durante el intercambio de cationes.

Como resultado de la disolución de minerales que contienen F, que están presentes en las rocas ígneas, el F se desplazará mediante dispersión hidrodinámica y puede controlarse en forma natural si, por ejemplo, un flujo enriquecido en F se desplaza por una unidad litológica con detritos de roca caliza o directamente por la roca caliza. Una situación alternativa es cuando la extracción induce que el flujo se desplace eventualmente hacia el pozo de extracción a través de ese tipo de materiales, condiciones que controlan la presencia de F en el agua extraída (Carrillo et al., 2002).

3.2.4. Impactos en la salud

El flúor tiene efectos beneficiosos sobre los dientes a bajas concentraciones, pero la exposición excesiva al fluoruro puede tener un número de efectos adversos, tales como fluorosis dental y esquelética, la gravedad de los cuales depende del nivel y duración de la exposición (Gazzano et al., 2010).

La exposición a concentraciones de fluoruro en el agua potable que exceden el límite de referencia de la OMS de 1,5 mg/l pueden conducir a la **fluorosis dental**, una condición caracterizada por el moteado y picaduras de dientes. La fluorosis dental se produce en los

niños pequeños cuando el esmalte de los dientes se está desarrollando (NRC, 2006). La ingestión de fluoruro después de los 8 años, cuando se han formado los dientes permanentes (incluso si aún no han entrado en erupción), no dará lugar a la fluorosis dental.

Los adultos con fluorosis dental, por tanto, deben haber sido expuestos a altas concentraciones de fluoruro en su primera infancia. Los síntomas de la fluorosis dental leve son la aparición de estrías blancas o manchas en el esmalte de los dientes, mientras que las manchas amarillas y marrones, picaduras y astillado del esmalte de los dientes son los síntomas de la fluorosis más grave. El moteado dental es permanente, aunque con algunos tratamientos cosméticos (blanqueo, a la abrasión) se puede eliminar algunas de las manchas visibles.

La exposición prolongada a altas concentraciones de fluoruro durante varios años aumenta el riesgo de desarrollar **fluorosis esquelética paralizante**. Esta condición se caracteriza por dolor y rigidez en la columna vertebral y las articulaciones, acompañada por el aumento de la densidad ósea (osteosclerosis). En sus últimas etapas, deformidades incapacitantes de la columna vertebral y las articulaciones se presentan, junto con defectos neurológicos, pérdida de masa muscular y parálisis (Oszvath, 2008). Estudios sobre fluorosis ocupacional y endémica han demostrado que el grado de los síntomas se relaciona con la duración y el nivel de exposición y que la fluorosis esquelética es al menos parcialmente reversible durante un número de años.

3.3. Contaminación geogénica por As y F en España

En este apartado se presentará la situación en España respecto a la contaminación geogénica por As y F.

3.3.1. Arsénico en las aguas subterráneas de la Cuenca del Duero

Una de las áreas más afectadas de España, tanto por extensión como por concentración de arsénico en las aguas, se encuentra en los acuíferos del Cenozoico de la cuenca del Duero (Gómez et al., 2006). El problema se identificó por vez primera en el año 2000, a raíz de la realización de análisis químicos en las aguas que abastecían a la población de Íscar (Valladolid). Los análisis en otras localidades de Castilla y León confirmaron la verdadera envergadura del problema, ya que los altos contenidos de arsénico en las aguas subterráneas

se extendían por un amplio sector de la Cuenca del Duero que implicaba extensas áreas de Valladolid, Ávila y Segovia (Delgado et al., 2009). En algunas zonas de la cuenca, las concentraciones en aguas subterráneas alcanzan valores de varios cientos de $\mu\text{g/l}$ (concentración máxima registrada, 640 $\mu\text{g/L}$) (Sahún et al., 2004).

En la Cuenca del Duero, el arsénico que se produce naturalmente en el agua subterránea a veces aparece en concentraciones que exceden los límites para el agua potable. Normalmente, las concentraciones de este elemento están solo ligeramente por encima del límite, pero esto es suficiente para invalidar su uso como agua potable (Giménez-Forcada et al., 2017).

Hay estudios como (Gómez et al., 2006) que indican concentraciones de arsénico que sobrepasan el límite de potabilidad (10 $\mu\text{g/l}$) en el agua subterránea suministrada en un área extensiva de la cuenca cenozoica del Duero (España central) como se muestra en la siguiente figura.

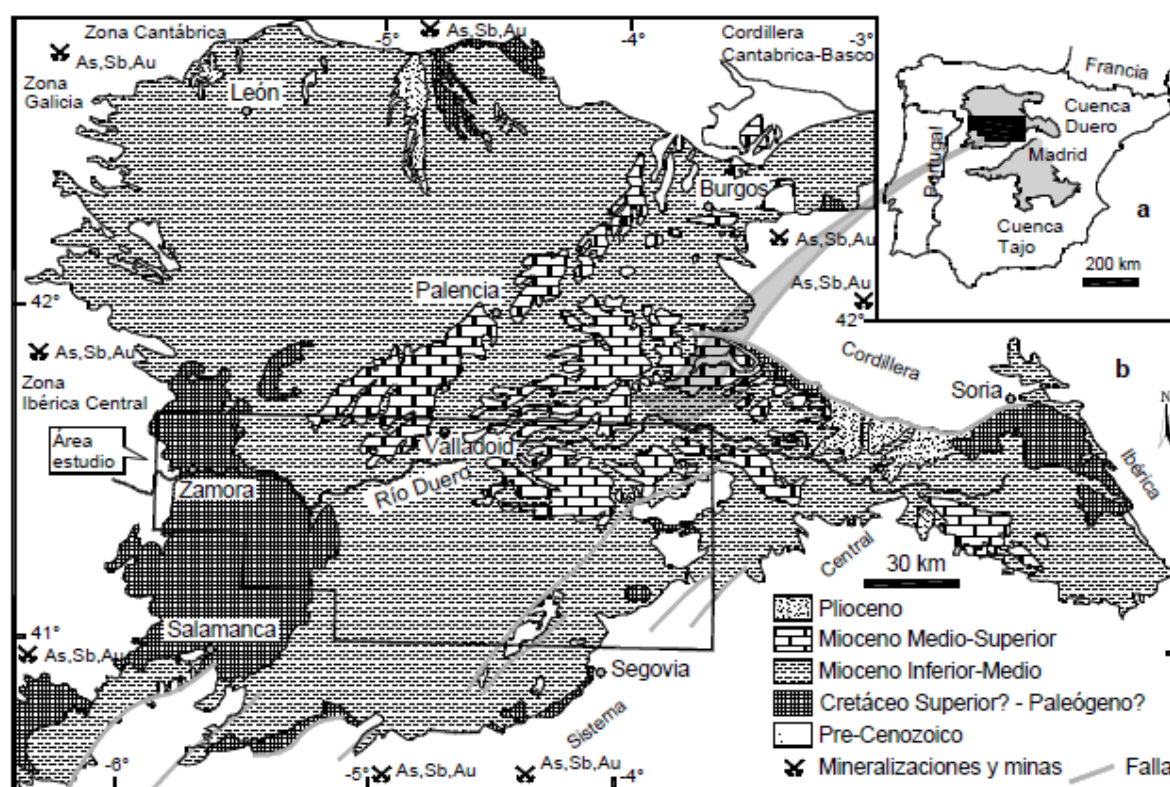


Figura 5. a) Localización de las cuencas cenozoicas del Duero y del Tajo; b) Mapa geológico simplificado de la cuenca del Duero y localización del área estudiada. Se indican los sistemas montañosos y yacimientos minerales que contienen arsénico (CYTED, 2008).

La incidencia de arsénico en las aguas subterráneas de la Cuenca del Duero es variable espacialmente y en profundidad. Concentraciones relativamente altas de As disuelto ocurren en condiciones óxicas y alcalinas (pH 7–9,6) y suelen ir acompañadas de concentraciones

relativamente altas de Uranio, Vanadio y Flúor. Las condiciones tóxicas y alcalinas ocurren tanto a niveles superficiales, en manantiales, como en pozos, a niveles más profundos (200–450 m de profundidad). Las distribuciones de As están fuertemente controladas por la estructura de la cuenca. La morfología de la cuenca y la prolongación de las fallas producen ambientes hidrodinámicos discretos que resultan en variaciones espaciales en la composición hidroquímica. Las zonas de falla con alta permeabilidad son vías de flujo preferencial particularmente importantes para el agua de recarga de oxígeno (Giménez-Forcada et al., 2014).

La concentración de arsénico en el agua subterránea tiene un valor medio de 40,8 µg/l y se considera de origen natural (no antropogénico). Las aguas superficiales no muestran concentraciones remarcables de arsénico, aunque algunas aguas de pozo, usadas para el consumo humano en varios municipios al sur de Valladolid, mostraron concentraciones altas. Concentraciones más altas que 50 µg/l se encuentran en el noreste de la región de Los Arenales, y las más altas, en la intersección de esta unidad con la de Cuellar Páramo y en el corredor de la región central. El análisis de la relación entre la concentración de arsénico y la profundidad de los pozos revela concentraciones más altas a una profundidad de 70-100 m y en pozos poco profundos excavados a una elevación de entre 700 y 800 m por encima del nivel del mar en la frontera sudoeste de Cuellar Páramo, coincidiendo con los afloramientos de la unidad arcillosa rica en materia orgánica. La distribución espacial del arsénico en el agua subterránea no es uniforme, ni en el mapa ni en profundidad (CYTED, 2008).

La coincidencia espacial entre la anomalía de arsénico en el agua subterránea y la distribución de arsénico en la facies arcillosa Zaratan, rica en materia orgánica, del Mioceno medio ilustra que las rocas de esta unidad son el principal origen de arsénico en el agua subterránea. Las ferricretas asociadas a los siliciclastos del Cretáceo tardío -Mioceno medio también constituyen un origen potencial de arsénico. A partir del estudio mineralógico, se identificó la presencia de arsénico en óxidos de hierro, pirita autigénica, óxidos de manganeso, óxidos de hierro-titanio, filosilicatos y compuestos organominerales. La movilidad del arsénico en el agua subterránea corresponde a la desorción del arsénico de los óxidos de manganeso y de la materia orgánica (CYTED, 2008).

Los datos de estos estudios avalan la hipótesis de que las concentraciones de arsénico en el agua subterránea no provienen de aguas regionales profundas con alto tiempo de residencia. La correlación de la concentración de arsénico con la de los carbonatos, nitratos y sulfatos es

poca. La falta de correlación entre arsénico y nitratos y la distribución espacial observada sugieren que las anomalías de arsénico en el agua subterránea del área estudiada no corresponden a un modelo de polución por dispersión de origen difuso, localizado en la superficie, asociado a actividades agrícolas (CYTED, 2008). Sin embargo, se han detectado variaciones abruptas de arsénico en diferentes tiempos de muestreo en algunos pozos de este estudio y de los de la red de monitoreo de la concentración de nitrato de aguas subterráneas de la cuenca del Duero (CHD, 2003). Estas variaciones pueden estar ligadas a polución local antropogénica episódica, posiblemente debida al uso de compuestos de arsénico utilizados como paliativo intestinal en la alimentación de aves de corral. Una baja correlación de la concentración de arsénico con la de sulfato podría indicar alguna participación de la oxidación de sulfuros en la incorporación de arsénico en el agua subterránea.

Este mecanismo de movilización de arsénico también involucra la liberación de hierro y el descenso de pH. Dados los valores de pH (> 7) y la baja correlación observada entre arsénico y hierro en las muestras con alto contenido en sulfato, la disolución oxidativa de piritita no se puede considerar como el mecanismo responsable de la presencia de arsénico en el agua subterránea. Por otro lado, la baja correlación arsénico-hierro denota que la disolución reductora de los óxidos ricos en arsénico e hidróxidos es el mecanismo responsable de la movilización de arsénico. Así, el modelo hidroquímico registrado sugiere otros mecanismos, tales como la desorción de los óxidos de manganeso y de hierro, mecanismo relacionado con un ambiente alcalino y óxico (Smedley et al., 2002).

Bajo las condiciones de oxidación presentes en grandes partes del acuífero, la movilidad de As (como arseniato), es probablemente promovida por la desorción de oxihidróxidos metálicos en los sedimentos bajo condiciones de pH alto generadas como resultado de reacciones de carbonato y silicato. Sin embargo, se concluye que los sulfuros primarios en las rocas del sótano han sido la fuente mineral primaria (Giménez-Forcada et al., 2014).

En todas las unidades sedimentarias estudiadas, se encontraron muestras de rocas con las concentraciones de arsénico superiores a los antecedentes geoquímicos (Gómez et al., 2006).

Las concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas de la zona estudiada se interpretan como el resultado de los altos contenidos de arsénico aportado por las rocas que conforman el acuífero, sin descartarla posibilidad de que adicionalmente se haya producido algún episodio local de contaminación antropogénica (Sahún et al., 2004).

3.3.2. Arsénico en el Acuífero detrítico Terciario de Madrid

La cuenca sedimentaria de Madrid es una gran depresión tectónica (6.000 km²) rellena de depósitos continentales del Terciario. Los límites de cuenca son el sistema central (Sierra de Guadarrama y Somosierra) al noroeste, las montañas de Toledo al sur, y la sierra de Altomira al este-sureste como se puede observar en la siguiente imagen.

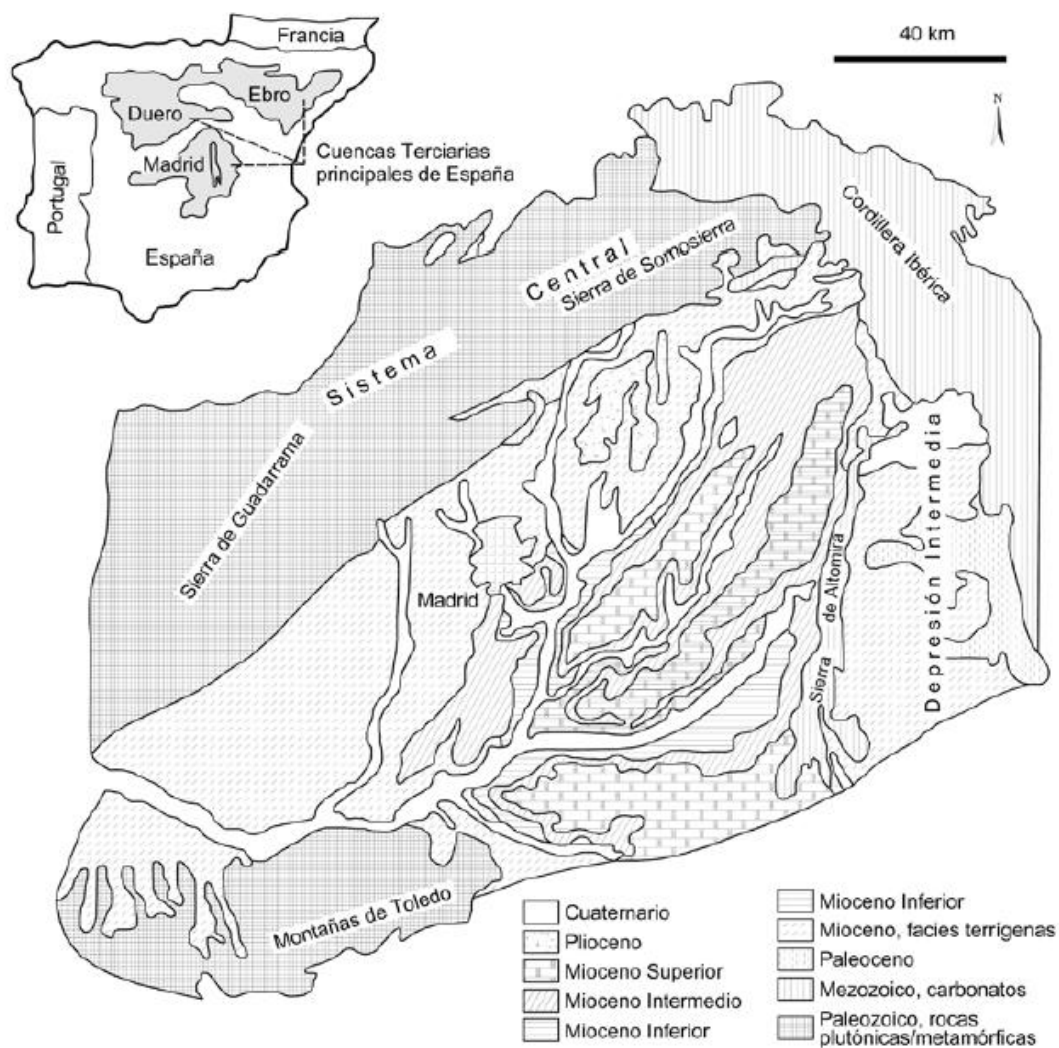


Figura 6. Cuenca sedimentaria de Madrid y sus límites (CYTED, 2008).

Los ríos Jarama, Guadarrama y Alberche drenan la cuenca (todos son afluentes del río Tago). El Manzanares y el Henares son también ríos importantes; ambos afluentes del Jarama. El sistema acuífero está formado por depósitos detríticos compuestos de lentejones casi horizontales de arenas arcosas envueltas de limos y arcillas. Los minerales más comunes de la formación arcillosa son esmectita, caolinita e illita (IGME, 1989)

La siguiente figura muestra el mapa de contorno de As ($\mu\text{g/l}$). Se observa un incremento gradual de la concentración de As desde las áreas de recarga (valores $< 10 \mu\text{g/l}$) hacia las áreas de descarga (valores de hasta $91 \mu\text{g/l}$). También son comunes las altas concentraciones de As en aguas subterráneas de pozo en las áreas de recarga. En general, concentraciones altas de As son frecuentes en aguas subterráneas con un tiempo de residencia elevado. Por tanto, se concluye que el arsénico en el agua subterránea del acuífero detrítico de Madrid es de origen geogénico (CYTED, 2008).

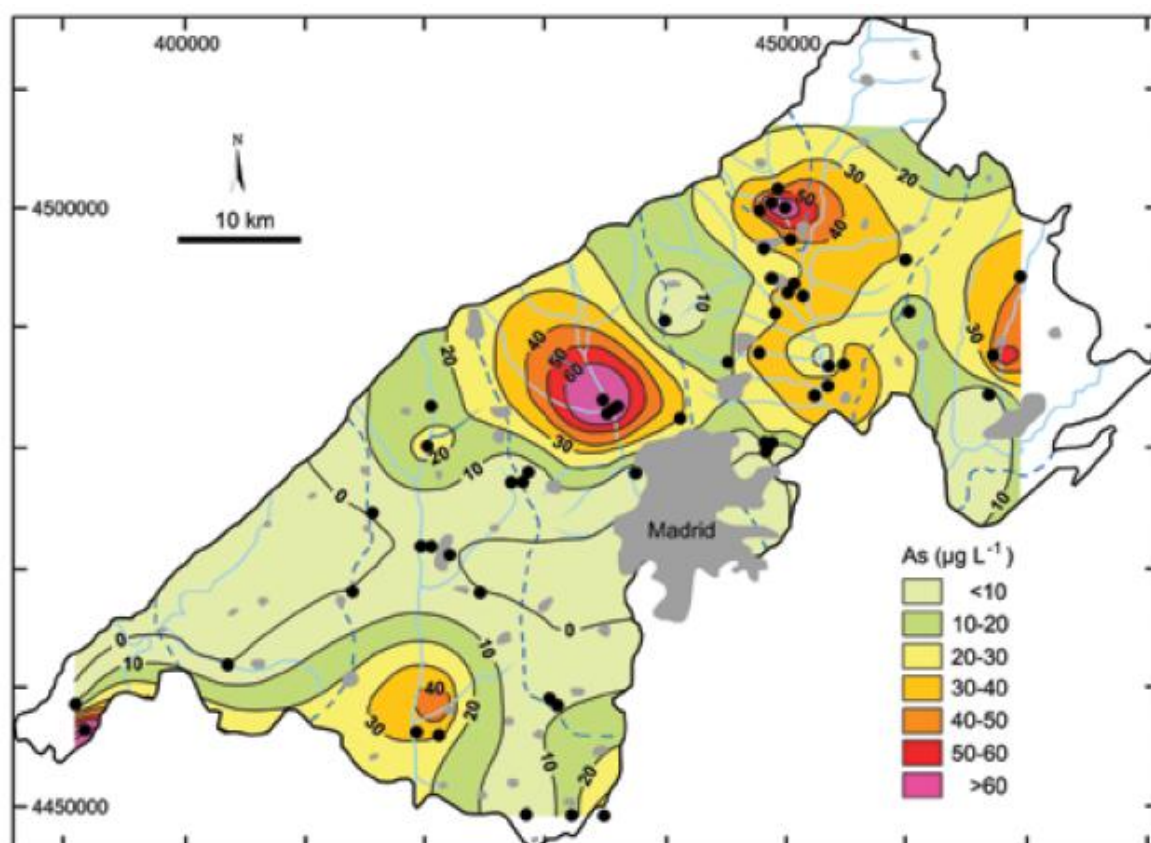


Figura 7. Mapa de isoconcentraciones de As ($\mu\text{g/l}$) en el agua subterránea de los pozos del acuífero detrítico de Madrid. Contornos rellenos de gris: contornos de As; línea límite: área estudiada; puntos negros: agua de pozos; áreas grises: áreas urbanas; línea seguida: ríos y torrentes; línea de puntos: interfluvios; número en el margen: coordenadas UTM. (CYTED, 2008).

Se observa un crecimiento gradual de la concentración de arsénico desde las áreas de recarga a las de descarga. Por ello, se considera que el arsénico es el mayor constituyente del agua natural que deteriora el agua subterránea que se suministra a Madrid. Las concentraciones ocasionalmente elevadas de arsénico tienen un origen geogénico. La concentración y movilidad del arsénico parecen estar controladas por la dependencia del proceso de intercambio iónico con el pH resultante de la evolución a un agua Na-HCO₃ (CYTED, 2008).

El origen primero del arsénico probablemente esté asociado a las mineralizaciones de sulfoarseniuros (arsenopiritas) del Sistema Central, es decir del área madre de los depósitos que rellenan la Cuenca de Madrid. Como consecuencia de la meteorización de sulfuros minerales, muchos elementos como As, S, V, Se y Mo (entre otros) pueden ser oxidados a complejos aniónicos fácilmente solubles y por tanto especialmente móviles (Matthess, 1982). Lo expuesto también ha sido refutado por Recio-Vázquez et al. (2011) a partir de análisis con rayos X.

En el caso del Acuífero de Madrid podría decirse que existe un fondo regional de arsénico adsorbido en fases sólidas y que éste pasa a la fase acuosa mediante procesos de intercambio aniónico cuando las aguas subterráneas adquieren un cierto grado de evolución caracterizado por una marcada tendencia a la alcalinidad y a la sodificación (ablandamiento). En el Acuífero de Madrid la adsorción-desorción de aniones probablemente sea un fenómeno asociado fundamentalmente a las arcillas (illitas, esmectitas, caolinitas) ya que son el constituyente mayoritario del medio acuífero (IGME, 1989).

El fenómeno de contaminación arsenical del acuífero detrítico del Terciario de Madrid parece responder a causas naturales. Podría decirse que, en general, la contaminación por arsénico afecta de forma más significativa a los pozos que captan aguas de elevado tiempo de tránsito por el acuífero (flujos intermedios o regionales de incluso algunos cientos de miles de años). En condiciones de pH ligeramente ácidas o próximas a la neutralidad, el arsénico se encontraría adsorbido en fases sólidas (minerales de la arcilla y/o oxihidróxidos de hierro y aluminio, sin descartar otras), por lo que su aparición en las aguas subterráneas resulta poco frecuente. En el Acuífero de Madrid las aguas caracterizadas por un largo tiempo de permanencia constituyen medios alcalinos o con tendencia a la alcalinidad. De acuerdo con el estudio realizado, estas condiciones físico-químicas parecen ejercer un importante control en la liberación del arsénico por parte de las fases sólidas a las que se encontraría adsorbido, ya que estas aguas evolucionadas (que además son eminentemente sódicas) suelen caracterizarse por ser un medio muy efectivo para los procesos de intercambio aniónico. Bajo estas condiciones el arsénico puede ser fácilmente desorbido, entrando a formar parte de la fase acuosa. El anión desplazante podría ser el grupo OH⁻. Además, el arsénico se correlaciona bien con el vanadio, el flúor y el boro, elementos que también muestran una gran tendencia a formar aniones. Finalmente cabe resaltar que, aunque la hipótesis que aquí se plantea es la que más parece ajustarse a los datos observados, no se descarta la posible existencia de otros

factores adicionales capaces de controlar la movilidad del arsénico y que serán objeto de futuras investigaciones (Hernández García, 2002).

3.3.3. Flúor en las aguas subterráneas de las Islas Canarias

Históricamente el agua de consumo en Canarias ha superado el nivel paramétrico debido a sus características geológicas. El suelo volcánico de carácter poroso y permeable en Canarias hace que una considerable fracción del agua procedente de la lluvia se infiltre en el subsuelo, siendo este tipo de suelos volcánicos donde se encuentran los mayores niveles de flúor. De ahí que las galerías de ciertas zonas de Tenerife, como la galería del Barranco de Vergara, la más caudalosa de Tenerife, proporcionen agua con concentraciones de fluoruro elevadas. Se trata por tanto de una contaminación natural de las aguas. De hecho, ya en 1967, Fernández Caldas y Pérez García indicaban en un estudio que en la región comprendida entre San Juan de la Rambla e Icod de los Vinos se llegaron a detectar niveles máximos de fluoruro de 6,4 mg/L en el agua de consumo (OMS, 2006).

La isla de Tenerife es la más extensa del Archipiélago Canario. Los materiales volcánicos que constituyen la isla se clasifican en las siguientes unidades (de más modernas a antiguas): Series recientes (basaltos, traquitas y fonolitas), Serie Cañadas (traquibasaltos y fonolitas), Serie traquítica, Serie basáltica II y Serie basáltica I como puede observarse en la siguiente imagen.

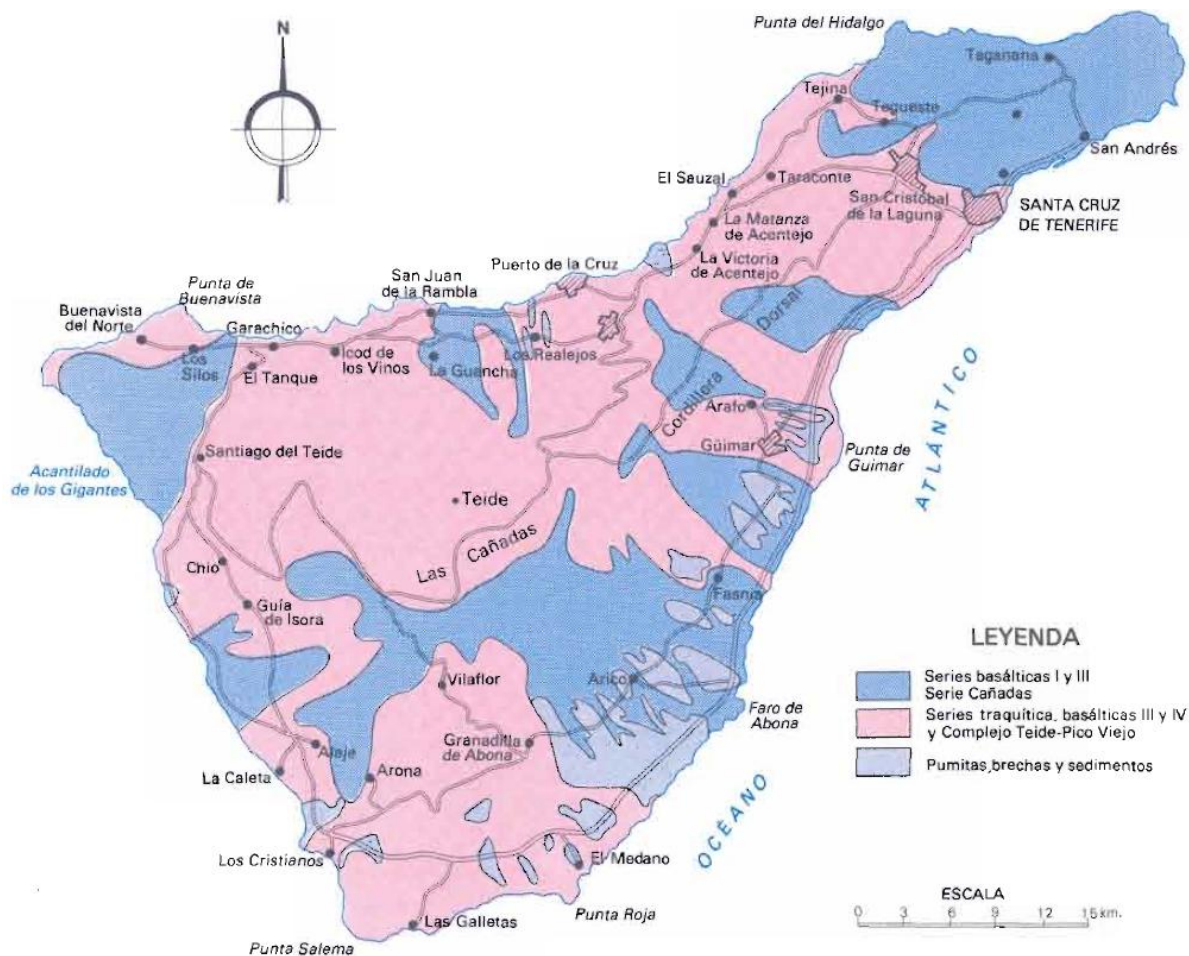


Figura 8. Zonación litológica de Tenerife (IGME, 1993).

Las alteraciones de la calidad química del agua de consumo humano en la isla de Tenerife están relacionadas con la utilización de recursos hídricos subterráneos para la producción de agua de consumo humano. Los parámetros mayormente afectados son fluoruro, sodio y en menor medida aluminio, asociados directamente a la utilización de recursos hídricos dependientes de subsuelos volcánicos. Esta situación no se detecta en ninguna otra isla del Archipiélago Canario que utilice este tipo de recursos para el abastecimiento de la población. (Martín et al., 2015).

El origen volcánico del subsuelo y la actividad volcánica residual en Tenerife afectan a la composición de las aguas subterráneas de manera diferenciada. La emanación de gases y las altas temperaturas en el subsuelo volcánico (40-42°C), aportan elementos minerales en distintas cantidades. Así se incorpora por ejemplo el fluoruro proveniente tanto de la disolución de minerales como de las emanaciones de HF, el sodio, el aluminio y otros elementos también están presentes en concentraciones significativamente elevadas dando

lugar a incumplimientos de los valores máximos establecidos en la normativa (Martín et al., 2015).

El alto contenido en esta sustancia repercute gravemente sobre las condiciones sanitarias de poblaciones que, como la Guancha, se han venido abasteciendo tradicionalmente con agua procedente del acuífero de Las Cañadas (Navarro, 1985).

Entre las hipótesis que pueden barajarse para explicar el alto contenido en flúor merecen ser mencionadas las siguientes:

- Aporte de flúor por parte de fluidos fumarólicos de alta temperatura que condensan directamente en el acuífero.
- Lixiviación de viejos depósitos hidrotermales que contienen fluorita.
- Lixiviación de depósitos piroclásticos ricos en flúor.

Comparando las casuísticas, a priori parece más preocupante el caso del flúor en Tenerife debido a que los recursos subterráneos para el abastecimiento de la población son altamente utilizados. Esto es debido a las características de la propia isla, en la que por extensión y clima no se dispone de cursos superficiales de agua continuos, siendo el agua subterránea junto con la desalación las únicas vías de abastecimiento. Esto no sucede en los otros dos casos de estudio ya que tanto la Cuenca Hidrográfica del Duero como la del Tajo disponen de una red hídrica superficial bastante capaz de asumir el abastecimiento de sus poblaciones, aunque la peligrosidad reside en la utilización de sus aguas subterráneas en pequeñas poblaciones y sobre todo en su uso para agricultura, lo que puede llevar a la intoxicación por la ingesta de productos “regados” con estas aguas contaminadas.

4. CONCLUSIONES

La **contaminación geogénica** deriva de fuentes geológicas, es decir, se deriva de las interacciones entre las rocas de acuíferos y las aguas subterráneas que conducen a la liberación de sustancias de las rocas o sedimentos en el agua.

Un **contaminante geogénico** es aquella sustancia que se libera en cantidades lo suficientemente altas como para tener un efecto perjudicial sobre las formas de vida.

De todos los contaminantes inorgánicos del agua subterránea, arsénico y flúor representan claramente la mayor amenaza para la salud humana, ya que mucho millones de personas están afectadas en todo el mundo.

En España la legislación vigente es el **Real Decreto 140/2033**, de 7 de febrero, por el que establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. En ella se indica que el valor límite para el arsénico es de 10 µg/l y para el flúor de 1,5 mg/l.

En condiciones normales el **arsénico** aparece de forma natural en bajas concentraciones en la atmósfera, los suelos, las rocas y las aguas pero estas concentraciones pueden verse incrementadas por la presencia de industrias, agricultura o bien ser liberadas desde las rocas hacia las aguas subterráneas o superficiales por procesos de adsorción-desorción y reacciones de coprecipitación-disolución. En el medio acuoso su comportamiento es similar al de los metales, en condiciones normales se encuentra en formas poco solubles. Sin embargo, con los cambios de pH y potencial redox, algunas especies de As se vuelven solubles.

En las aguas subterráneas este elemento aparece como arseniato [As (V)] y arsenito [As (III)]. Aunque ambos son dañinos para la salud, la forma más biotóxica es el arsénico trivalente. Entre los efectos en la salud que provoca destacan las lesiones cutáneas, el cáncer, los efectos cardiovasculares, neurológicos y reproductivos.

La **Cuenca del Duero** es una de las áreas más afectadas de España, tanto por extensión como por concentración de arsénico en las aguas. La incidencia de arsénico en las aguas subterráneas es variable espacialmente y en profundidad. Concentraciones relativamente altas de As disuelto ocurren en condiciones óxicas y alcalinas. Los datos de los estudios utilizados avalan la hipótesis de que las concentraciones de arsénico en el agua subterránea no provienen de aguas regionales profundas con alto tiempo de residencia.

En el **Acuífero detrítico Terciario de Madrid** se observa un incremento gradual de la concentración de As desde las áreas de recarga hacia las áreas de descarga, por lo que se deduce que las concentraciones de arsénico son frecuentes en aguas subterráneas con un tiempo de residencia elevado.

El **flúor** es el elemento número 13 en abundancia que se encuentra en la corteza terrestre y se encuentra siempre en el agua como molécula (F₂). Concentraciones altas se suelen encontrar en climas áridos, donde las tasas de infiltración de las aguas subterráneas y de flujo son lentas,

y tiempos de reacción agua-roca prolongados. Tiene efectos beneficiosos sobre los dientes en bajas concentraciones, pero la exposición excesiva puede tener efectos adversos, tales como fluorosis dental y esquelética, la gravedad de los cuales depende del nivel y duración de la exposición durante la infancia.

En cuanto al caso de las Islas Canarias y más concretamente la isla de **Tenerife** la contaminación por flúor es de origen geogénico y está vinculada al origen volcánico y la actividad volcánica residual.

Comparando las casuísticas, a priori parece más preocupante el caso del flúor en Tenerife debido a que los recursos subterráneos para el abastecimiento de la población son altamente utilizados. Esto es debido a las características de la propia isla, en la que por extensión y clima no se dispone de cursos superficiales de agua continuos, siendo el agua subterránea junto con la desalación las únicas vías de abastecimiento. Esto no sucede en los otros dos casos de estudio ya que tanto la Cuenca Hidrográfica del Duero como la del Tajo disponen de una red hídrica superficial bastante capaz de asumir el abastecimiento de sus poblaciones, aunque la peligrosidad reside en la utilización de sus aguas subterráneas en pequeñas poblaciones y sobre todo en su uso para agricultura, lo que puede llevar a la intoxicación por la ingesta de productos “regados” con estas aguas contaminadas.

El riesgo toxicológico está muy condicionado por la demanda y la disponibilidad del recurso. Así, en áreas insulares o en donde existe poca disponibilidad de aguas superficiales, la contaminación geogénica por As y F, puede condicionar el uso de las aguas subterráneas como agua de bebida, requiriendo tratamientos adicionales previos a su consumo.

Aun así, España debería seguir incidiendo en la vigilancia de los niveles de estos dos elementos e impulsar métodos de tratamiento de aguas que no permitan la intoxicación.

5. BIBLIOGRAFÍA

Agahian, B., Lee, J.S., Nelson, J.H. y Johns, R.E. (1990). Arsenic levels in fingernails as a biological indicator of exposure to arsenic, *American Industrial Hygiene Association Journal*, vol. 51, no. 12, pp. 646-651.

Argos M., Kalra T., RathouzP.J., Chen Y., Pierce B., Parvez F., Islam T., Ahmed A., Rakibuz-Zaman M., Hasan R., Sarwar G., Slavkovich V., Van Geen A., Graziano J., Ahsan H. (2010). Arsenic exposure from drinking water, and all-cause and chronic-disease mortalities in Bangladesh (HEALS): A prospective cohort study. *Lancet* 376(9737), 252–258.

ATSDR. (2007). Toxicological profile for arsenic. U.S. Department Of Health And Human Services. <Accesible en URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=22&tid=3>>

Benítez, R., Dahbar, M., RiveroS. (2012). Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). Departamento de Salud Ambiental, Dirección Nacional de Determinantes de la Salud e Investigación, Ministerio de Salud de la Nación, Buenos Aires, Argentina.

Bhumbla, D.K., Keefer R.F. (1994). Arsenic mobilization and bioavailability in soils. West Virginia University, Morgantown, United States.

BOE. (2003). Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. *Boletín Oficial del Estado (BOE)*, 45. <Accesible a 20 de junio de 2019 en URL: <https://www.boe.es/eli/es/rd/2003/02/07/140/con>>.

Carrillo, J.J.; Cardona, A.; Moss, D. (1996). Importance of the vertical component of groundwater flow: a hydrogeochemical approach in the valley of San Luis Potosi, México. *Journal Hydrology*, 23-44.

CHD. (2003). Red de nitratos. 3ª fase. Campaña de muestreo y análisis mayo-junio 2003. Confederación Hidrográfica del Duero (CHD), España.

CYTED. (2008). Distribución del arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana. J. Bundschuh, A. Pérez Carrera, M.I. Litter (Eds.), Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo (CYTED), Argentina.

- Delgado J., Medina J., Vega Alegre M., Carretero M C., Pardo Almundí R. (2009). Los minerales de la arcilla y el arsénico en los acuíferos de la Tierra de Pinares, Valladolid. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, 11.
- Eawag. (2015). *Geogenic Contamination Handbook – Addressing Arsenic and Fluoride in Drinking Water*. C.A. Johnson, A. Bretzler (Eds.). Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag). Dübendorf, Switzerland.
- Edmunds, W.M.; Smedley, P.L. (2013). Fluoride in natural waters. *Essentials of Medical Geology*, Second Edition. Eds: Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. and Smedley, P.L. 311-336.
- FNCA. (2013). *Guía Nueva cultura del agua: Una guía de referencia y consulta sobre la gestión y conservación de los recursos hídricos*. <Accesible en URL: <https://fnca.eu/guia-nueva-cultura-del-agua/>>.
- García-Sánchez, A.; Moyano, A.; Mayorga, P. (2005). High arsenic contents in groundwater of central Spain. *Environmental Geology*, 47, 847-854.
- Gazzano, E.; Bergandi, L.; Riganti, C.; Aldieri, E.; Doublier, S.; Costamagna, C.; Bosia, A.; Ghigo, D. (2010). Fluoride effects: the two faces of janus. *Current medicinal chemistry*, 17 (22), 2431-2441.
- Giménez-Forcada, E.; Smedley, P.L. (2014). Geological factors controlling occurrence and distribution of arsenic in groundwaters from the southern margin of the Duero Basin, Spain. *Environ Geochem Health*. 36(6), 1029-47. DOI: 10.1007/s10653-014-9599-2.
- Giménez-Forcada, E.; Timón-Sánchez, S; Kohfahl, C. (2017). Hydrogeotoxicity from arsenic and uranium in the southern Duero Basin, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.03.009
- Gómez, J.J., Lillo, J., Sahún, B. (2006). Naturally occurring arsenic in groundwater and identification of the geochemical sources in the Duero Cenozoic Basin, Spain. *Environmental Geology*, 5, 1151–1170.
- González, N.; Rubio, C.; Gutiérrez, A.J.; Luis, G.; Hardisson, A.; Revert, C. (2015). El agua de consumo como fuente de exposición crónica a fluoruro en Tenerife; evaluación del riesgo.

Área de Toxicología. Facultad de Ciencias de la Salud. Universidad de La Laguna. Santa Cruz de Tenerife, España.

Gulens, J., Champ, D.R., Jackson, R.E. (1979). Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water. *Chemical modeling in aqueous systems*, 4, 81-95.

Gunnar, A.; Prosun, A.; Bhattacharya, K.; Vikas, P. (2005). Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters. *India Applied Geochemistry*, 221-228.

Hernández García, M. E. y 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), 119-130.

IGME. (1993). Las aguas subterráneas en España. Navarro, A.; Fernández, A.; Doblas, J.G. (Eds.). Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Madrid, España.

IGME. (1989). Mineralogía de las arcillas. Información complementaria al Mapa Geológico de España 1/50.000. Hoja de Madrid 559. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Madrid, España.

Lillo, J. (2003). Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España.

Martín, M.M.; Pita, M.L.; Campos, J.; Fierro, M.E. (2015). Influencia del origen volcánico de los recursos hídricos y la calidad química del agua de consumo humano en las Islas Canarias. II Workshop "Estudio, aprovechamiento y gestión del agua en terrenos e islas volcánicas". Las Palmas de Gran Canaria, España.

Martini, M. (1984). On the behaviour of fluorine in volcanic processes. *Bulleting Volcanology*, 47, 483-489.

Matthess, G. (1982). *The properties of groundwater*. WileyInterscience, 406 pp.

Navarro, J.M. (1985). Análisis hidrogeológico de la zona de Las Cañadas. Consejería de Obras Públicas, Vivienda y Aguas. Gobierno de Canarias.

Nordstrom, D.K.; Jenne, E.A. (1977). Fluoride solubility in selected geothermal waters. *Geochimistry et Cosmochimistry Acta*, pp. 175-188.

NRC. (2006). Fluoride in Drinking Water. A Scientific Review of EPA's Standards. National Research Council (NRC). The National Academies. Washington DC, United States of America.

OMS. (2006). Guías para la calidad del agua potable. Tercera edición, Volumen I. <Accesible en URL: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/es/>

OMS. (2012). Arsénico. Organización Mundial de la Salud. <Accesible en URL: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>>

Ozsvath, D. (2008). Fluoride and environmental health: A review. *Environmental Science and Bio/Technology*, 8(1), 59-79.

Recio-Vázquez, L.; García-Guinea, J.; Carral, P.; Álvarez, A.M.; Garrido, F. (2011). Arsenic Mining Waste in the Catchment Area of the Madrid Detrital Aquifer (Spain). *Water, Air, & Soil Pollution*, 214, 307–320.

Rico, A. M. (2004). Sequías y abastecimientos de agua potable en España. *Boletín de la A.G.E.*, 37, 137-181.

Robles-Osorio M.L., Pérez-Maldonado I.N., del Campo D.M., Montero-Perea D., Avilés-Romo I., Sabath-Silva E. y Sabath E. (2012). Niveles urinarios de arsénico y el riesgo de lesión renal en un estudio transversal en población abierta. *Revista de Investigación Clínica*, 64 (6.II).

Sahún, B.; Gómez, J.J.; Lillo, J.; del Olmo, P. (2004). Arsénico en aguas subterráneas de interacción agua-roca: Un ejemplo en la cuenca terciaria del Duero (Castilla y León, España). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 17 (1-2), 137-155.

Smedley, P., Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.

Smith A.H., Steinmaus C.M. (2009). Health effects of arsenic and chromium in drinking water: Recent human findings. *Annu. Rev. Publ. Health* 30, 107–122.

TN. (2019). El agua mala: HACRE, la enfermedad del arsénico. <Accesible en URL: https://tn.com.ar/sociedad/el-agua-mala-el-hacre-la-enfermedad-del-arsenico_967951>

Wenzel, W.W.; Blum, W.E. (1992). Fluorine speciation and mobility in F contaminated soils. *Soil Science*, 153, 357-364.

Yuan Y., Marshall G., Ferreccio C., Steinmaus C., Selvin S., Liaw J., Bates M.N., Smith A.H. (2007) Acute myocardial infarction mortality in comparison with lung and bladder cancer mortality in arsenic-exposed Region II of Chile from 1950 to 2000. *Am. J. Epidemiol.* 166(12), 1381–1391.