

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESPECIACIÓN GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TRAZA
EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA KATARI BAJO,
ALTIPLANO BOLIVIANO

Tesis para optar el Grado de Magister en Ciencias Químicas

POR: LIC. MARIA ISABEL CHAMBI TAPIA

TUTOR: Ph. D.: OSWALDO EDUARDO RAMOS RAMOS

Ph. D.: ISRAEL QUINO LIMA

LAPAZ - BOLIVIA

2022

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis padres Rufino Chambi y Modesta Tapia, por el apoyo incondicional.

A mis hermanos Olver Jady y Carmen Sintia por el apoyo que siempre me brindaron día a día.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento al proyecto de Polución y Bioremediación Acuática financiado por la Cooperación Sueca (UMSA/ASDI Contribución: 75000553), al Coordinador del proyecto Lic. Jorge Quintanilla, mis tutores Dr. Oswaldo Ramos Ramos y Dr. Israel Quino Lima, así también a la Lic. Magali Cori Mamani y la Lic. Delia Cori por el apoyo al proyecto y por la realización de los análisis de los parámetros fisicoquímicos. A Olver Jady Chambi por la colaboración en la parte geológica. Al Lic. Luis Fernando Cáceres Choque por los consejos y transmisión de su experiencia en espectrometría de Absorción Atómica en Horno de Grafito. Al estudiante de pregrado de la Carrera de Ciencias Químicas Fernando Huanca por la colaboración en el análisis de extracción secuencial. El agradecimiento se hace extensivo al Dr. Yonny Flores y la Dra. Giovanna Almanza ambos del área de Productos Naturales, así también al Dr. Mario Blanco del área de Geología, Lic. Vania Garcia del LCA-UMSA y finalmente a la MSc. Naviana Leiva, al MSc. Cesario Ajpi y a la MSc. Alejandra Quispe todos del área de Inorgánica.

INDICE

CAPÍTULO I	1
1. GENERALIDADES	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.1.1. Antecedentes y trabajos anteriores	3
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	6
1.3. HIPOTESIS	7
1.3.1. Hipótesis científica	7
1.3.2. Hipótesis estadística	7
1.4. OBJETIVOS	8
1.4.1. Objetivo general	8
1.4.2. Objetivos específicos	8
1.5. JUSTIFICACIÓN	9
CAPITULO II	10
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1. Ciclo geológico de los materiales de la corteza terrestre.	10
2.2. Minerales y rocas como elementos constitutivos de la corteza terrestre.	11
2.3. Clasificación de las rocas.	11
2.3.1. Rocas ígneas.	12
2.3.2. Rocas metamórficas	12
2.3.3. Rocas sedimentarias.....	13
2.4. Influencias en la movilidad y la dispersión de los elementos	14
2.5. Instalación de piezómetros	15
2.6. Elementos traza en sedimentos	17
2.6.1. Zinc (Zn).....	17
2.6.2. Cobre (Cu)	18
2.6.3. Plomo (Pb).....	18
2.6.4. Manganeso (Mn)	19

2.6.5. Arsénico (As)	19
2.6.6. Hierro (Fe)	20
2.7. Proceso de especiación de elementos traza por extracción secuencial	20
2.8. Método BCR	21
2.8.1. F1 iones intercambiables y carbonatos.	22
2.8.2. F2 metal asociado a los óxidos de fierro y manganeso.	22
2.8.3. F3 Metal ligado a materia orgánica.	22
2.8.4. F4 Fase residual o litogénica.....	22
2.9. Digestión ácida o total.....	22
2.10. Técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica en Horno de Grafito (EAAHG)	24
CAPITULO III.....	26
3. ÁREA DE ESTUDIO.....	26
3.1. Ubicación, delimitación y acceso al área de estudio	26
3.2. Geología y puntos de muestreo del área de estudio.....	27
CAPITULO IV	31
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	31
4.1. Toma de muestras de sedimentos.....	31
4.2. Análisis de parámetros fisicoquímicos	32
4.3. pH y conductividad eléctrica en agua desionizada	32
4.4. Materia orgánica (MO).....	33
4.5. Determinación de textura por el método de Bouyucos	34
4.6. Determinación del color de los sedimentos	34
4.7. Análisis de extracción secuencial por el método de BCR modificado	35
4.7.1. Preparación de los reactivos como extractantes	35
4.7.2. Procedimiento de extracción secuencial BCR modificado.	36
4.7.2.1. Fracción carbonatada (F-1).....	37
4.7.2.2. Fracción óxidos e hidróxidos metálicos de Fe y Mn (F-2)	37
4.7.2.3. Fracción ligada a materia orgánica agente oxidante (F-3)	38
4.7.2.4. Fracción residual (F-4)	39
4.8. Digestión pseudo-total de sedimentos de piezómetros	40

4.9. Análisis de elementos traza.....	42
4.9.1. Análisis de elementos traza por la técnica Absorción Atómica a la Llama (Analysis 100).....	42
4.9.2. Análisis de elementos traza por la técnica de Absorción Atómica en Horno de Grafito (HG-850).....	43
4.9.2.1. Calibración del equipo.....	44
4.9.2.2. Preparación de estándares de Cu, As y Pb y Material de referencia (MRC)	45
4.9.2.3. Análisis de As, Pb y Cu	46
4.10. Difracción de Rayos X	47
CAPITULO V	48
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	48
5.1. Resultados: parámetros fisicoquímicos.....	48
5.2. Resultados y discusión: elementos traza en sedimentos a diferentes profundidades	54
5.2.1. Resultados y discusión de la concentración pseudo-total de elementos traza	58
5.2.2. Resultados y discusión de la extracción secuencial por el método de BCR modificado.	61
5.2.2.1. Resultado y discusión de contenidos de arsénico (As)	61
5.2.2.2. Resultados y discusión del contenido de Plomo (Pb)	67
5.2.2.3. Resultados de Cobre (Cu)	73
5.2.2.4. Resultados de Zinc (Zn)	79
5.2.2.5. Resultados de Manganeso (Mn)	85
5.2.2.6. Resultados de Hierro (Fe)	91
5.2.3. Análisis de Correlación de Pearson de ET	97
5.2.4. Resultados de Análisis de Componentes Principales (ACP) de elementos traza.	104
5.2.4. Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)	112
CAPITULO VI	117
6.1. CONCLUSIONES.....	117
6.2. RECOMENDACIONES	121
6.3. BIBLIOGRAFIA.....	122

7. ANEXOS	125
7.1. Diagrama del procedimiento de extracción secuencial BCR modificado	125
7.2. Descripción de colores y textura de los perfiles de los sedimentos a diferentes profundidades.....	126
7.3. Parámetros fisicoquímicos de sedimentos a diferentes profundidades de los piezómetros	132
7.4. Análisis estadístico descriptivo de los ET	134
7.5. Medida de posición de las concentraciones de ET según el diagrama de cajas.....	136
7.6. Ecuaciones de asociación entre ET	137
7.7. Valores recomendados por normas internacionales.....	140

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las rocas ígneas	12
Tabla 2. Reconocimientos de las rocas metamórficas.....	13
Tabla 3. Características de la construcción de la red de piezómetros.	30
Tabla 4. Rampas de digestión a reflujo	41
Tabla 5. Distribución de las muestras de sedimentos según su profundidad.....	48
Tabla 6. Análisis de ANOVA de pH de sedimentos a diferentes profundidades	50
Tabla 7. Análisis de ANOVA de sedimentos a diferentes profundidades	51
Tabla 8. Análisis de ANOVA %MO en sedimentos a diferentes profundidades	52
Tabla 9. Límite de Detección (LD) y Límite de Cuantificación (LQ) del equipo de Absorción Atómica en Llama.....	55
Tabla 10. Límite de Detección (LD) y Límite de Cuantificación (LQ) del equipo de Absorción Atómica con Horno de Grafito	56
Tabla 11. Concentración pseudo-total de elementos traza en un MRC C17-2	56
Tabla 12. Concentración de elementos traza extraídas por el método de BCR de un MRC C17-2	57
Tabla 13. Análisis de ANOVA para ET pseudo totales en sedimentos a diferentes profundidades	59
Tabla 14. Contenido porcentual de %As en especies a diferentes profundidades	64
Tabla 15. Contenido porcentual de Pb en especies a diferentes profundidades	69
Tabla 16. Contenido porcentual de Cu en especies a diferentes profundidades	76
Tabla 17. Contenido porcentual de Zn en especies a diferentes profundidades.....	82
Tabla 18. Contenido porcentual de %Mn en especies a diferentes profundidades	88
Tabla 19. Contenido porcentual de Fe en especies a diferentes profundidades	94
Tabla 20. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET y parámetros fisicoquímicos de estratos de sedimentos de la parte superficial	97
Tabla 21. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET y parámetros fisicoquímicos de estratos de sedimentos de la parte media	98
Tabla 22. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET y parámetros fisicoquímicos de estratos de sedimentos de la parte profunda.....	98
Tabla 23. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET en especies y parámetros fisicoquímicos en sedimentos de la parte superficial	100
Tabla 24. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET en especies y parámetros fisicoquímicos en sedimentos de la parte media	101
Tabla 25. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET en especies y parámetros fisicoquímicos en sedimentos de la parte profunda	102

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo geológico de los materiales de la corteza terrestre	10
Figura 2. Relación Z/r de elementos trazas de carga iónica en contraste con radio iónico y la reactividad de los elementos de ambientes sedimentarios hidrogeológicos.....	15
Figura 3. Perforación de pozos piezómetros	16
Figura 4. Programa de tiempo-temperatura en EAAHG	25
Figura 5. Mapa del sistema TDPS (a), Cuenca Katari; (b) Área de estudio	26
Figura 6. Mapa geológico de la Cuenca Katari Bajo.....	27
Figura 7. Correlación noroeste- sureste (NW-SE) de los 17 pozos piezométrico perforados el año 2015	29
Figura 8. a) Perforación manual de un pozo empleando aparatos augers, b) Toma de muestra de sedimento y c) Codificación de las muestras de sedimentos a diferentes profundidades.	32
Figura 9. Programación de las rampas de temperatura y tiempo en el equipo DIGESTOR VELP DK-20	41
Figura 10. a) Aspiración de la muestra, b) Atomización proceso realizado en el quemador, c) Irradiación con la lámpara de Cátodo Hueco (LCH) y d) Señal registrada en el software en mg/L.	43
Figura 11. Descripción del horno de grafito y alineamiento del sistema.....	45
Figura 12. Análisis de difracción de Rayos X a) pulverización de la muestras de sedimento, b) Muestras introducidas en portamuestra de acero inoxidable y c) muestra expuesta a los Rayos	47
Figura 13. Distribución de los puntos de muestreo en función de: a) Variación de pH, b) Conductividad Eléctrica (CE, $\mu\text{S}/\text{cm}$) y c) Contenido de materia orgánica (%)	49
Figura 14. Contenido de materia orgánica (%) vs Textura.....	52
Figura 15. Dendograma que muestra la agrupación de las muestras de 17 piezómetros, cada color representa un grupo	53
Figura 16. Diagramas de cajas (box-plot) de concentraciones pseudo-total de ET a diferentes profundidades.....	60
Figura 17. Diagrama de cajas (box-plot) de As en especies a) F-1, F-2 y F-3 b) F-4	62
Figura 18. Contenido porcentual de As en especie intercambiable, reducible, oxidable y residual.	64
Figura 19. Dendograma que agrupa las concentraciones de As de 17 piezómetros a profundidad: a) Superficial, b) Media y c) Profunda	65
Figura 20. Diagrama de cajas (box-plot) de Pb en especies a) F-1, F-2 y F-3 b) F-4	68
Figura 21. Contenido porcentual de Pb en especies intercambiables, reducibles, oxidables y residual.	70

Figura 22. Dendograma que agrupa las concentraciones de Pb de 17 piezómetros a profundidad: a) Superficial, b) Media y c) Profunda	71
Figura 23. Diagrama de cajas (box-plot) de Cu en especies a) F-1, F-2 y F-3 b) F-4	74
Figura 24. Contenido porcentual de Cu en especies intercambiables, reducibles, oxidables y residuales.....	76
Figura 25. Dendograma que agrupa la concentracion de Cu de 17 piezómetros a profundidad: a) superficial, b) media y c) profunda.....	77
Figura 26. Diagrama de cajas (box-plot) de Zn en especies a) F-1,F-2 y F-3 b) F-4	80
Figura 27. Contenido porcentual de Zn en especies intercambiables, reducibles, oxidables y residuales.....	82
Figura 28. Dendograma que agrupa las concentraciones de Zn de 17 piezómetros a profundidad: a) superficial, b) media y c) profunda	83
Figura 29. Diagrama de cajas (box-plot) de Mn en especies a) F-1, F-3 y F-4 b) F-2	86
Figura 30. Contenido porcentual de Mn en especies interambiables, reducibles, oxidables y residual.	88
Figura 31. Dendograma que agrupa las concentraciones de Mn de 17 piezómetros a profundidad: a) superficial, b) media y c) profunda	89
Figura 32. Diagrama de cajas (box-plot) de Fe en especies a) F-1; b)F-2 y F-3; c) F-4.....	92
Figura 33. Contenido porcentual de Fe en especies intercambiables, reducibles, oxidables y residuales.....	94
Figura 34. Dendograma que agrupa la concentracion de Fe de 17 piezómetros a profundidad: a) superficial, b) media y c) profunda.....	95
Figura 35. Análisis de Componentes Principales ACP1/ACP2 de ET en la parte superficial	104
Figura 36. Factor de análisis de asociación de ET en la parte superficial de los sedimentos de los piezómetros de la Cuenca Katari Bajo a) As-Pb-Cu-Zn y b) Mn-Fe.	105
Figura 37. Piezómetros instalados en la Cuenca Katari Bajo ACP1/ACP2 ejes a los puntos de muestreo de la parte media.....	107
Figura 38. Factor de análisis de asociación de ET en estratos de sedimentos de profundidad media en piezómetros de la Cuenca Katari Bajo a) Pb-Cu-Zn b) As-Mn-Fe.	107
Figura 39. Piezómetros instalados en la cuenca Katari Bajo ACP1/ACP2 ejes a los puntos de muestreo de la parte profunda	109
Figura 40. Factor de análisis de asociación de ET en estratos de sedimentos de la parte profunda en piezómetros de la Cuenca Katari Bajo; a) As-Pb-Zn-Fe, b) Cu-Zn y c) Mn-As.	110
Figura 41. Difracción de Rayos X para muestras de sedimentos de pozos piezómetros	114

RESUMEN

Los sedimentos obtenidos a diferentes profundidades a lo largo de la llanura aluvial, constituye la fase sólida, donde tiene lugar diferentes reacciones entre ellas, la interacción sedimento-agua subterránea. El presente trabajo se realizó con la finalidad de determinar la calidad fisicoquímica, la movilidad y disponibilidad de As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe en sedimentos de 17 piezómetros instalados en la Cuenca Katari Bajo. Se utilizó el método de BCR modificado para la cuantificación de ET en cuatro especies químicas como carbonatos, óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, MO y minerales de Si/Al. Los resultados revelan pH de 6,9 – 9,3 de ligeramente alcalino a muy alcalino, CE de 16–6790 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de ligeramente salinos a muy salinos y %MO de 0,04% – 3,46% de muy bajo a moderado. Las concentraciones de ET en la fracción intercambiable (F-1) varían en el orden de Mn>Zn>Cu>Fe>Pb>As, con mayor movilidad en esta fase principalmente por la susceptibilidad a los cambios de pH, la fracción de óxido de Fe y Mn (F-2) varía en el orden de Mn>Pb>Cu>Zn>Fe>As excelentes captadores de ET y a un cambio de Eh y pH estos se movilizan o precipitan, la fracción oxidable (F-3) varía en el orden de Pb>Cu>Zn>Fe>Mn>As ligados a través de complejos metálicos o adsorbidos menos móvil y la fracción residual (F-4) varía en el orden de Fe>As>Zn>Cu>Pb>Mn son altas las concentraciones en esta fase debido a que se han identificado depósitos de sedimentos aluviales y lacustres de edad cuaternario con presencia de minerales primarios y secundarios de cuarzo, feldespatos, moscovita y micas con menor movilidad y disponibilidad. Las concentraciones pseudo-totales de As (5,31- 84,82) mg/kg, Pb (15,50 – 175,02) mg/kg, Mn (171,08-8665,3) mg/kg y Fe (1,62- 3,14) % superan los valores recomendados por las normas internacionales de Canadian Environmental Quality Guidelines (CEQG) y National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) con probabilidad de movilizarse e interactuar con las aguas subterráneas debido a la acumulación en los sedimentos. Las concentraciones pseudo-totales de Cu (9,40–48,36) mg/kg y Zn (47,40 –362,88) mg/kg se encuentran dentro de la norma CEQG y superior a la norma NOAA. Por lo tanto, la movilidad y biodisponibilidad de los ET varían en función a la profundidad, especies químicas y características litológicas

conformados por arcillas, limo y arena. Además, los procesos de oxidación/reducción y los cambios de pH influye el comportamiento de los ET, debido a los incrementos de subida de nivel del agua subterráneas.

Palabras Clave: Cuenca Katari Bajo, Evaluación estadística de Elementos Traza, Sedimentos aluviales, Extracción secuencial BCR

CAPÍTULO I

1. GENERALIDADES

1.1. INTRODUCCIÓN

Las extracciones químicas secuenciales constituyen una metodología operativa consistente, donde una muestra sólida es sometida a una serie de soluciones reactivas de características fisicoquímicas distintas, para determinar con mayor precisión posible la distribución de los elementos traza (ET) existente en la muestra sólida en fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica. Así también, se ha comprobado que el reparto elemental determinado mediante la aplicación de metodologías como el de Tessier que sigue cinco pasos (intercambiables, carbonatada, reducibles, oxidables y residual) o la metodología del BCR que sigue cuatro pasos (intercambiable, reducible, oxidable y residual), esta última fue empleada en este trabajo en la cual, tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la biodisponibilidad de los elementos químicos en condiciones naturales.

La Cuenca Katari desemboca en el Lago Titicaca y está ubicado en el departamento de La Paz, en la región del Altiplano, al sudeste (SE) del Lago Titicaca. La Cuenca Katari está subdividida por la Subcuenca Katari Bajo y Subcuenca del Río Pallina y alberga principalmente ciudades importantes como El Alto, Viacha y Laja. El presente estudio está enfocado en la cuenca Katari Bajo.

Existen pocos estudios sobre la distribución de ET en el Altiplano Boliviano. Los estudios más recientes han sido realizados por (Ormachea et al., 2013) sobre la geoquímica del arsénico y ET en aguas subterráneas y sedimentos en el Sudeste del Lago Poopó; Ramos et al., 2014 realizó un estudio sobre la distribución de ET en suelos agrícolas del altiplano sur boliviano (Ramos et al., 2014). Por otra parte, Cáceres et

al.(2013)realizó un estudio de sedimentos en el Lago Titicaca, donde realizo la especiación de metales pesados (Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Cd, Pb y Zn) por el método de extracción secuencial BCR modificado.

Así también, estudios realizados por (Aruquipa, 2016)determinó la concentración de ET(As, Cu, Pb y Zn) en sedimentos de pozos de monitoreo de la Cuenca Katari Bajo empleando la técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (FRX-RT) y Cori (2020) realizo el estudio de optimización del método de digestión ácida en un sistema cerrado de microondas para determinar ET(Cu, Zn, Mn y Fe) en sedimentos de un piezómetro de monitoreo de la Cuenca Katari Bajo.

Los estudios para realizar la especiación y fases de asociación de ET en diferentes fracciones es posible a través de extracciones secuenciales en cuatro etapas (Passos et al., 2010).Este proceso ha sido modificado, propuesto y validado por el BCR (Oficina de Referencia de la Comunidad Europea), siendo ampliamente aceptado como método estándar por muchos laboratorios ya que proporciona datos fiables y comparables para el análisis (Pueyo et al., 2008).

Las extracciones secuenciales permiten determinar metales de origen litogénico y no litogénico en cuatro fracciones individuales: F1: Fracción intercambiable y extraíble con ácido; F2: Fracción reducible; F3: Fracción oxidable y F4: Fracción residual (Tessier et al., 1979). Este método ayuda a indicar la movilidad, la disponibilidad biológica y los riesgos potenciales relacionados con el contenido de metales en las aguas subterráneas y sistemas acuáticos (Passos et al., 2010).

El presente estudio proyecta determinar la concentración de ET (As, Pb, Zn, Cu, Mn y Fe) en especies químicas a partir del método de extracción secuencial BCR modificado usando sedimentos obtenidos a diferentes profundidades de 17 pozos de monitoreo (piezómetro) instalados durante la realización del Proyecto de Polución y Biorremediación Acuática UMSA/ASDI (2015), mismos que están distribuidos a lo largo de la Cuenca Katari Bajo.

El presente estudio es integral y abarca desde la extracción secuencial BCR, digestión ácida por reflujo y difracción de Rayos-X. La extracción secuencial de BCR fue determinada a partir de muestras pulverizadas determinándose por cada muestra 4 extracciones, obteniendo un total de 264 muestras provenientes de los 17 piezómetros. Para la digestión ácida por reflujo se realizó un análisis para cada muestra de los 17 piezómetros haciendo un total de 51 muestras analizadas, a través de este procedimiento se realizó un control de calidad para los resultados del BCR determinándose la concentración pseudo-total de los ET. Se realizó la difracción de Rayos X para identificar que minerales están presentes en los sedimentos, los cuales podrían afectar a la interpretación de los ET determinados a partir de procedimientos de extracción secuencial BCR y digestión ácida.

1.1.1. Antecedentes y trabajos anteriores

Existen estudios realizados en la Cuenca Katari del Altiplano Boliviano; sin embargo, estos generalmente apuntan al análisis de parámetros fisicoquímicos, análisis de cationes, aniones, ET en aguas de consumo y sedimentos de la Cuenca Katari y Lago menor del Titicaca, siendo más escasos los documentos referentes al estudio de sedimentos a diferentes profundidades de piezómetros, empleando un método que permite analizar la disponibilidad de estos ET a diferentes profundidades.

El Ministerio de Medio Ambiente y Agua (MMAyA) junto con la cooperación de la Agencia Catalana, la Empresa Pública Social de Agua y Saneamiento (EPSAS) y el Servicio Geológico Minero (SERGEOMIN) el año 2010, realizaron la caracterización de la Cuenca Katari a través de mapas temáticos e identificaron que en las Sub-cuencas Seco, Seque, Pallina Medio, Pallina Bajo y Katari Bajo a lo largo de los ríos Seco, Seque, Katari Bajo y en la Bahía de Cohana tienen los mayores problemas producto de la contaminación y mayor uso de las aguas.

Según (Ormachea et al., 2013) realizó un estudio sobre la geoquímica del arsénico y ET en aguas subterráneas y sedimentos en el sudeste (SE) del Lago Poopó, las fuentes y

procesos geogénicos involucrados en la liberación de As al agua subterránea, muestran niveles variables de As en pozos de agua potable poco profundos y una concentración promedio mayor al valor de las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS). También realizó estudios en sedimentos de dos perfiles por medio de extracciones secuenciales indicando que los óxidos e hidróxidos de hierro son las fases minerales secundarias y adsorbentes importantes para el As.

Según Cáceres et al.(2013) realizó estudios sobre sedimentos en el Lago Titicaca respecto al fraccionamiento de metales pesados (Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Cd, Pb y Zn) en sedimentos a una profundidad de 8 -150 m siguiendo el procedimiento de BCR modificado asociado a cuatro fracciones diferentes, indica que la presencia de Co, Ni y Cd proceden de fuentes naturales relacionadas con las formaciones geológica mineralizadas; además, las fuentes de Cu, Pb, Zn, Fe y Mn son por afluentes y residuos generados por actividades mineras. También indica que representan un riesgo moderado a alto relacionado con la movilización y removilización de Cu, Ni, Co, Mn, Cd, Pb y Zn desde el sedimento del fondo hasta la columna de agua, con enriquecimiento de Zn, Pb y Cd en los sedimentos.

Según Aruquipa (2016), realizó el análisis de ET en sedimentos de pozos de monitoreo de la Cuenca Katari Bajo utilizando el método de digestión ácida (1,5 mL de HNO₃/4,5 mL de HCl) pseudo-total y extracción secuencial BCR para determinar las concentraciones de As, Cu, Pb y Zn mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (FRX-RT). Indica que la mayoría de las muestras se encuentran entre contaminación moderada As (2-8 mg/kg), Pb (40-60 mg/kg), Cu (25-50 mg/kg) y Zn (90-200 mg/kg) y contaminación alta As (>8 mg/kg), Pb (>60 mg/kg), Cu (>50 mg/kg) y Zn (>200 mg/kg) con base a los criterios de contaminación; así también, las concentraciones varían según la ubicación y profundidad de los pozos de monitoreo por procesos de movilización de estos elementos presentes en los sedimentos del área de estudio.

Según Molina et al.(2017) en el Lago Titicaca se evidencia que presenta una eutrofización debido a que el sistema es naturalmente enriquecido por sulfatos, donde en condiciones anóxicas favorece la proliferación de bacterias sulfato reductoras (SRB), las cuales producen el sulfuro de hidrogeno (H_2S) que es un gas neurotóxico y poderoso agente reductor que exacerba la reducción del oxígeno en la columna de agua e incrementa el riesgo para la fauna acuática.

Estudios realizado por Quino et al.(2019)en una evaluación hidroquímica de Asy otros TE en aguas subterráneas y superficiales en la Cuenca Katari Bajo, indica una alta salinidad, con pH de neutro a ligeramente alcalino y un carácter moderadamente oxidante. La química del agua subterránea revela una variabilidad considerable, que va desde el tipo Na-SO₄, Cl hasta el tipo mixto Na-HCO₃ y el tipo Ca, Na-HCO₃, Cl. La distribución espacial y la variación de la concentración de As disuelto en las aguas subterráneas se rigen por la variabilidad de las características geológicas de la región.

Flores et al.(2020) realizó un estudio multidisciplinario utilizando geología, geofísica, geoquímica y mediciones del nivel del agua subterránea para evaluar el acuífero a gran escala dentro de la Cuenca Katari y Lago menor del Titicaca para un mejor conocimiento de los recursos disponibles en particular las aguas subterráneas a través de una visión hidrogeológica y dinámica a una profundidad de 0-200 m, donde permiten identificar modelos estratificados consistentes con sedimentos cuaternarios conectados hidráulicamente con un comportamiento único cuenca-acuífero regional delimitada, donde parte del acuífero presenta un comportamiento no confinado que varía de 50 a 150 m y la porción confinada que varía de 100 a 150 m. El flujo del agua subterránea dentro del acuífero de la Cuenca Katari y Lago Menor se compone de varios sistemas de flujo de agua subterránea, el principal sistema de flujo de agua subterránea comienza en las altas cordilleras del este(E) luego sigue el gradiente topográfico del Piamonte de noreste a sudoeste (NE - SO) y descarga en una serie de humedales.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El presente trabajo es parte del proyecto “Polución acuática y remediación en Sistema de lagos de altura Titicaca” (2014 - 2020), el apoyo financiero de esta investigación proviene por parte de la Agencia Sueca de Cooperación para el Desarrollo Internacional (ASDI, contribución 75000553) y el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) de la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA). De acuerdo a los lineamientos, objetivos y requerimientos de este proyecto y en conversaciones continuas con sus investigadores, en relación a la alteración de las propiedades físicas, químicas y biológicas de las aguas del río Katari, afluentes y efluentes, en el año 2015 se instaló una red de pozos de monitoreo (piezómetros) a lo largo del río Katari (zona baja de la cuenca), con énfasis en la planicie de inundación donde las aguas del río disminuyen la velocidad de flujo y muestran mayor probabilidad de infiltración hacia las aguas subterráneas (Blanco Coariti, 2015).

Al momento de la instalación de esta red de piezómetros fueron colectadas muestras de sedimentos a diferentes profundidades, a partir del tratamiento de estas muestras se obtuvo información de la movilidad y biodisponibilidad de los ET (As, Pb, Zn, Cu, Mn y Fe) empleando el método de especiación BCR modificado.

A pesar de que existen estudios por el Ministerio de Medio Ambiente y Agua (MMAyA) y la carrera de Ingeniería Ambiental de la UMSA sobre la contaminación por ET en sedimentos, estos se concentran en el Lago Titicaca, no así en la planicie de inundación de la Cuenca Katari Bajo. La falta de información sobre la especiación y contenidos de ET en sedimentos de la Cuenca Katari Bajo comprende una problemática para definir la movilidad y biodisponibilidad de ET e interacción entre sedimento y aguas subterráneas.

1.3. HIPOTESIS

1.3.1. Hipótesis científica

La movilización, biodisponibilidad y retención de ET (As, Pb, Zn, Cu, Mn y Fe) en los sedimentos a diferentes profundidades depende de sus formas químicas y procesos fisicoquímicos asociados en diferentes fases.

1.3.2. Hipótesis estadística

- Los parámetros como pH, Conductividad eléctrica (CE), Materia Orgánica (MO) varían con la profundidad.
- Factores como: pH, Conductividad eléctrica (CE), Materia Orgánica (MO), Textura influyen en las concentraciones de los ET (As, Pb, Zn, Cu, Mn y Fe).
- Las concentraciones de ET (As, Pb, Zn, Cu, Mn y Fe) varían según las especies disponibles.
- Las concentraciones de ET (As, Pb, Zn, Cu, Mn y Fe) aumenta con la profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte superficial (0-0,5) a la parte profunda (3-4) m.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo general

Aplicar el método de extracción secuencial BCR para cuantificar ET (As, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) contenidos en especies químicas que permitan interpretar la movilidad y biodisponibilidad de ET para cada una de las tres profundidades (superficial, media y profunda) de cada uno de los 17 piezómetros ubicados a lo largo de la Cuenca Katari Bajo.

1.4.2. Objetivos específicos

- ✓ Determinar las características fisicoquímicas de los sedimentos.
- ✓ Realizar la extracción secuencial de los sedimentos por el método de BCR(modificado) utilizando reactivos selectivos.
- ✓ Realizar un control de calidad por medio de una digestión ácida pseudo-total.
- ✓ Cuantificar la concentración de ET (As, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) de las diferentes extracciones por Espectrometría de Absorción Atómica Analyst 200 y Horno de Grafito (HG-850).
- ✓ Realizar una Difracción de Rayos-X en las muestras de sedimentos
- ✓ Interpretar los resultados empleando herramientas estadísticas.

1.5. JUSTIFICACIÓN

La falta de información sobre el contenido de ET en especies químicas de los sedimentos de la Cuenca Katari Bajo comprende una problemática para definir la movilidad y biodisponibilidad de ET así como la interacción entre sedimento y aguas subterráneas. La finalidad que se persigue, es aplicar la metodología de extracción secuencial y determinar con mayor precisión posible la distribución de los ET existentes en las muestras de sedimentos a diferentes profundidades, ya que la especiación o la distribución de ET en especies de carbonatos, óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, materia orgánica y minerales de Si/Al permite profundizar el comportamiento de la movilidad y biodisponibilidad de dichos ET en los sedimentos.

CAPITULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Ciclo geológico de los materiales de la corteza terrestre.

La acción de los ríos, el agua, el viento, las olas en las regiones costeras, los componentes químicos de la atmósfera (especialmente anhídrido carbónico) ejercen una acción erosiva muy importante sobre la tierra (Figura 1) en el sentido de que la misma se halla en un continuo proceso de transformación ya sea en la propia superficie de esta (ciclo geodinámica externo) o en su interior imperceptible generalmente para el hombre, considerando el conjunto de agentes erosivos (viento, lluvia, ríos y torrentes, glaciares y el mar) que producen una serie de partículas de distinto tamaño arrancadas de la roca madre que son transportadas por otros agentes (generalmente el agua de los ríos o torrentes o el viento o hielo, hasta su sedimentación o depósito)(Custodio & Llamas, 1983).

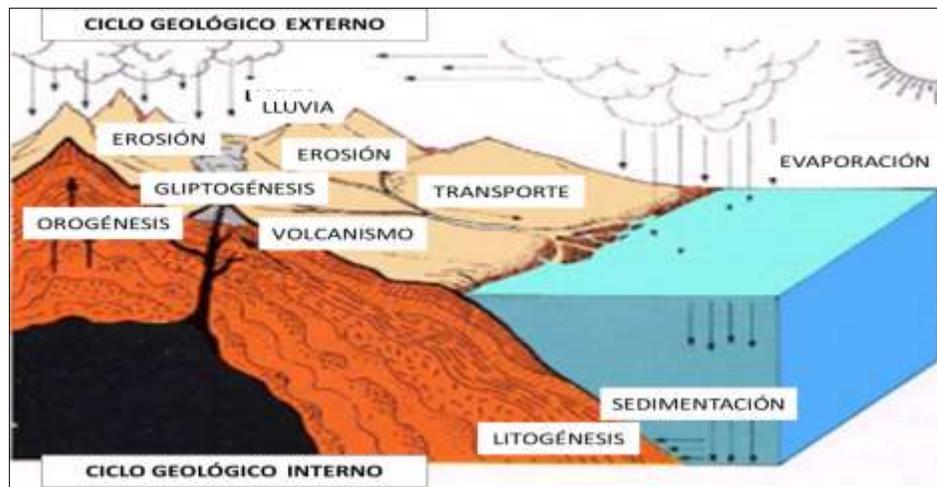


Figura 1. Ciclo geológico de los materiales de la corteza terrestre

Fuente:(Custodio & Llamas, 1983)

Estos sedimentos pueden llegar a profundidades de las fosas marinas u oceánicas, acumulándose lentamente en estos lugares, mediante sucesivos aportes de materiales, dichos sedimentos se van compactando y consolidando, creando un nuevo tipo de rocas que debido a los movimientos orogénicos (creadores de nuevas montañas) pueden salir a la superficie terrestre, reiniciándose otra vez el ciclo(Custodio & Llamas, 1983).

2.2. Minerales y rocas como elementos constitutivos de la corteza terrestre.

La corteza terrestre, en su parte visible y accesible al hombre está formada por una serie de formaciones rocosas o rocas que a su vez son el resultado de yuxtaposición de una serie de elementos de categoría inferior denominada minerales. La unión de todos ellos hace que su conjunto se transforme en una roca, que puede considerarse como un agregado o asociación de granos minerales y cada roca estará definida por la presencia de unos ciertos minerales en proporciones distintas dentro de cada tipo de roca (Custodio & Llamas, 1983).

2.3. Clasificación de las rocas.

Las rocas son clasificadas de acuerdo a su formación u origen y de acuerdo con los minerales que la forman en las divisiones sucesivas. La rocas se dividen en tres clases: volcánicas, sedimentarias y metamórficas según se hayan formado por cristalización de magmas en profundidad o en la superficie, por acumulación y consolidación de restos de rocas o por transformaciones de los dos tipos anteriores bajo acciones de los agentes físicos (temperatura, presión) o químicos (aportes de elementos químicos extraños a la misma) (Custodio & Llamas, 1983).

2.3.1. Rocas ígneas.

Se forman por la cristalización en profundidad de un magma, formada por soluciones complejas de materias disueltas y gases a elevada temperatura. En la tabla 1 se presenta una clasificación de las rocas ígneas estos magmas proceden de la fusión de otras rocas preexistentes al alcanzar niveles profundos de la litosfera, al elevarse la temperatura del interior de la misma debido a procesos tectónicos, volcánicos u otros (Custodio & Llamas, 1983).

Tabla 1. Clasificación de las rocas ígneas

Minerales ferromagnéticos dominantes	Cuarzo libre		Sin cuarzo libre			
	Feldespato potásico dominante	Plagioclasas dominante	Feldespatos potásicos dominantes	Plagioclasas dominantes		Feldespatos o feldespatoides
				Ácidos	Básicos	
Biotita Anfíboles Piroxenos Olivino	Granito	Gradorita	Sienita	Diorita	Grebo	Sienita nefelinica

Fuente: (Custodio & Llamas, 1983)

2.3.2. Rocas metamórficas

Las rocas metamórficas son el resultado de profundas transformaciones de tipo físico, químico o fisicoquímico que actúan sobre rocas ya preexistentes de cualquier tipo. Estas transformaciones pueden tener lugar desde simplemente la propia estructura de la roca preexistente, que se reajusta a las nuevas condiciones de presión, temperatura y posibles aportes químicos extraños, hasta cambios profundos en la misma, de forma que sea imposible el reconocimiento de su roca madre inicial. Todas estas transformaciones o modificaciones son debidas al llamado proceso de metamorfismo, que puede ser

originado por cambios de la presión (metamorfismo dinámico), en la temperatura (metamorfismo térmico) o procesos mixtos (metamorfismo termodinámico) (Custodio & Llamas, 1983).

Tabla 2. Reconocimientos de las rocas metamórficas

Con esquistosidad (Laminas)			Sin esquistosidad	
Pizarra	Esquisto	Gneis	Mármol	Cuarcita
Roca oscura	Roca brillante	Esquistosidad menos definida.	Roca masiva sin estructura definida	Roca masiva sin estructura definida
Sin brillo o brillo mate	A veces se pueden reconocer micas	Alteración de bandas claras y oscuras.	Color blanco	Color blanco
A veces pueden contener fósiles.			Produce reacción con ácido clorhídrico No raya el vidrio	No produce reacción con ácido clorhídrico Raya el vidrio

Fuente:(Instituto de Geociencia (CSIC-UCM), 2015)

2.3.3. Rocas sedimentarias.

Las rocas sedimentarias son producto de la acción de la atmósfera y la hidrósfera sobre las rocas. Esta acción comprende tres etapas complementarias: Meteorización, erosión y transporte y deposición (Siegel, 1992).

- ✓ La meteorización produce la descomposición química total o parcial de los minerales, la que a su vez trae aparejado el aumento de la permeabilidad y el debilitamiento de la ligazón entre los minerales.
- ✓ La erosión desagrega las partículas y fragmentos componentes de las rocas, que luego son transportados por corrientes de agua, aire, hielo y dispersados hacia una cuenca sedimentaria.

- ✓ El transporte de los materiales sedimentarios producidos por disgregación química y física de las rocas son transportados en la forma detrítico y de soluto. El detrítico consiste en fragmentos de tamaño muy diversos, desde bloques de varios metros cúbicos hasta partículas coloidales y el soluto está formado principalmente por sales de cationes alcalinos y alcalinotérreos.
- ✓ La deposición ocurre a medida que las fuerzas del transporte resultan incapaces de mantener las partículas en movimiento. La deposición implica no solo la acumulación sino también algunos procesos inmediatos o contaminantes que modifican en mayor o menor grado el material depositado estos procesos se designan por el término diagénesis.

La importancia de cada etapa de la sedimentación en la formación de un sedimento no es siempre la misma depende sobre todo de factores fisiográficos y climáticos. Por otra parte, la distancia y carácter de transporte y la naturaleza de la capasedimentaria (profundidad del agua entre otros) determinan el desgaste y la selección de los materiales durante el transporte y el grado de transformación diagenética posterior (Siegel, 1992).

2.4. Influencias en la movilidad y la dispersión de los elementos

Cuando un elemento es liberado de las rocas mediante la meteorización, su migración supergénica, es decir su movilidad y dispersión depende en gran parte de factores tales como la solubilidad, el pH y el potencial eléctrico (Eh) de un ambiente, la adsorción y reacciones competidoras (Siegel, 1992)(Figura 2).

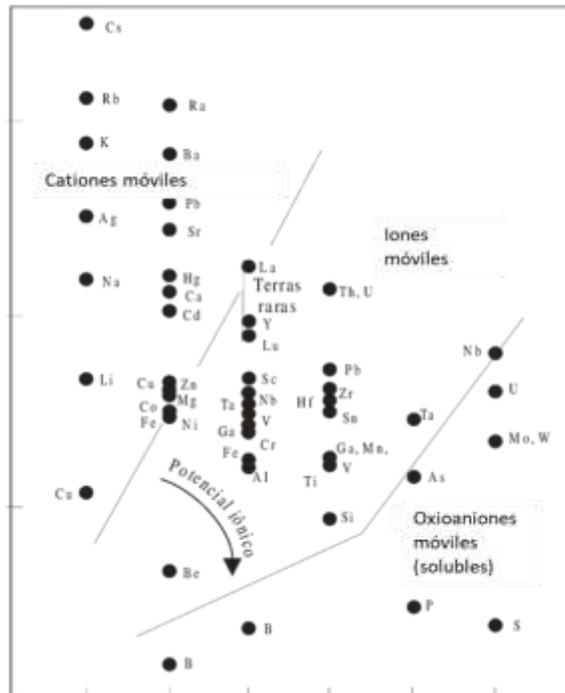


Figura 2. Relación Z/r de elementos trazas de carga iónica en contraste con radio iónico y la reactividad de los elementos de ambientes sedimentarios hidrogeológicos

Fuente: (Siegel, 1992)

Según Goldschmidt (1937) relaciono estos factores como el comportamiento de elementos químicos en ambientes superficiales, los cuales son muy importantes en estudios de exploración geoquímica. Propuso una primera evaluación de este comportamiento, el cual podía hacerse mediante un factor que designo potencial iónico definido por Z/r que es la carga iónica de un elemento dividido por su radio iónico (Figura 2) (Siegel, 1992).

2.5. Instalación de piezómetros

Los piezómetros se pueden definir como perforaciones de reducidos diámetros y profundidad variable, adaptadas durante el mayor periodo de tiempo posible y de forma

directa, al control de las características fundamentales de la calidad y nivel del agua del acuífero. Sin embargo, pueden definirse algunos aspectos de diseño específicos aplicados a este tipo de perforaciones(Escuder, 2009).

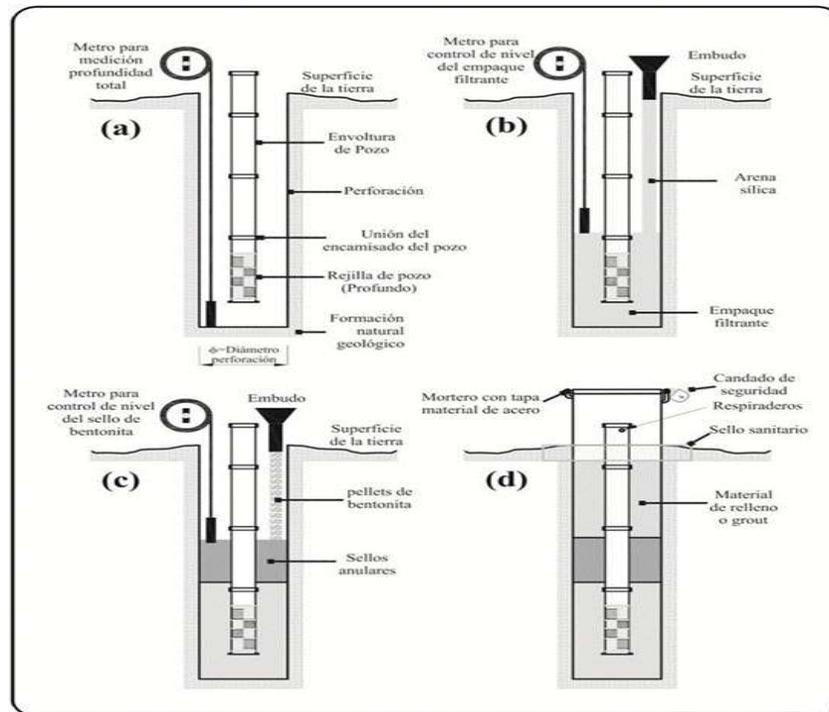


Figura 3. Perforación de pozos piezómetros

Fuente:(Escuder, 2009)

Su diseño debe ser realizado de acuerdo con el objetivo perseguido (Figura 3). Ello es especialmente recomendable en aquellos piezómetros construidos para monitorizar la calidad de las aguas, usados para controlar la eficiencia de una descontaminación o realizados para evaluar o auditar el grado de contaminación del agua subterránea en un determinado terreno(Escuder, 2009).

2.6. Elementos traza en sedimentos

Los ET son unos de los constituyentes inorgánicos mayores en los ecosistemas acuáticos. Su entrada en las aguas superficiales de los ríos y posterior deposición en los sedimentos representan un serio problema para estos ecosistemas. En las aguas de los ríos, provienen de procesos naturales como meteorización de rocas y erosión de los suelos; sin embargo, los aportes de las actividades antropogénicas contribuyen significativamente al incremento de las concentraciones, aunque a través de la precipitación y la deposición(Scherer, et al., 2011).

2.6.1. Zinc (Zn)

En las rocas comunes (30 - 120 mg/LZn), es el elemento presente en mayor magnitud de los minerales en forma de sulfuro (60%) también se presenta en una considerable proporción en las rocas formando silicatos de Fe-Mg. El desgaste de las rocas produce iones de Zn móviles, especialmente en ambientes ácidos oxidantes. Sin embargo, el Zn es fácilmente absorbido por arcilla, hierro acuoso, óxidos de aluminio y minoritariamente por los componentes orgánicos por consiguiente esta acumulado en los horizontes superficiales de la mayoría de los tipos de suelo. El balance en la mayoría de los ecosistemas muestra que el ingreso atmosférico excede la salida debido a ambas: lixiviación y la producción de biomasa. La vida media del Zn como un contaminante está estimado entre 70 - 500 años.

El Zn juega un rol metabólico esencial tanto en planta como es animales; la deficiencia del Zn es un fenómeno bien conocido. Los niveles tóxicos de Zn causan daños a las raíces y retardan el crecimiento de las plantas y producen disturbios en el metabolismo humano. El límite permisible para sedimentos es de 94 mg/L(T.D.P.S., 1993).

2.6.2. Cobre (Cu)

En las rocas comunes (10 - 50 mg/LCu) el Cu está presente como sulfuros y en una menor extensión en los silicatos de Fe-Mg. El Cu es también móvil en ambientes ácidos y oxidantes pero en menor proporción que el Zn. La interacción química del Cu con material mineral y orgánico del suelo es fuerte y el Cu se precipita fácilmente como sulfuro, carbonato e hidróxido. La solubilidad del Cu esta marcadamente incrementada por la quelación orgánica. El balance del Cu en la superficie del suelo muestra que la influencia atmosférica puede reemplazar por lo menos parcialmente la extracción del Cu por la producción de biomasa. La vida media de la polución del Cu está en el orden de 300-1500 años. El Cu como el Zn juegan roles metabólicos esenciales en plantas y animales (T.D.P.S., 1993).

2.6.3. Plomo (Pb)

En las rocas el plomo se presenta (5-30 mg/LPb) como sulfuro y en feldespatos debido a la capacidad del Pb para reemplazar K, Ba, Sr y Ca. Durante el desgaste primario los minerales del Pb se oxidan o hidrolizan lentamente y el Pb es fácilmente precipitado como carbonato o incorporado en las arcillas, óxidos de Fe-Mn y en materia orgánica. El Pb está considerado como un elemento muy inmóvil entre los metales pesados. La solubilidad del Pb como del Cu puede estar muy incrementada por los complejos orgánicos. El incremento constante de la concentración del Pb de la mayoría de los suelos superficiales es un problema grave. La vida media de la polución del Pb en el suelo puede ser muy larga, hasta 6000 años. No existe ninguna evidencia que el Pb sea esencial para la biota, pero los efectos han mostrado que solo son negativos. En las plantas las cantidades toxicas de Pb causan daños a las hojas y raíces y en los humanos especialmente los compuestos orgánicos. Se ha demostrado que son acumulativos causando anemia y dolencias neurológicas. El límite admisible para sedimentos, según la Agencia del Agua de Lyon, es de 50 mg/L(T.D.P.S., 1993).

2.6.4. Manganeso (Mn)

El Mn es uno de los ET más abundantes en la litosfera (0,04-0,15% Mn). El Mn^{2+} reemplaza los cationes divalentes en silicatos Fe-Mn comunes y óxidos. Durante el desgaste de los compuestos de Mn son oxidados y el Mn liberado es reprecipitado como numerosos minerales secundarios, principalmente óxidos acuosos. La movilidad del Mn esta principalmente gobernada por las condiciones Eh-pH del medio ambiente. La movilidad puede ser muy incrementada por los complejos orgánicos. El Mn es un constituyente esencial del suelo para la nutrición de las plantas, además, controla la conducta de varios otros micronutrientes. La deficiencia de Mn es común en el desarrollo de las cosechas sobre suelos neutros y calcáreos. En algunos suelos ácidos, el síntoma más común de la toxicidad del Mn es la clorosis de Fe. El límite indicado por la Agencia del Agua de Lyon para sedimentos es de 341 mg/L(T.D.P.S., 1993).

2.6.5. Arsénico (As)

En las rocas comunes el As está presente de (1-15 mg/L As) en forma de minerales de sulfuro y como arseniatos. Muchos minerales conteniendo As son fácilmente desgastados, pero la movilidad del As es limitada por la absorción fuerte especialmente por el Fe hidratado y óxidos de Aluminio. Por consiguiente, también los sedimentos arcillosos y los suelos de superficie están enriquecidos en As. Las formas móviles comunes de As con AsO_2^- , AsO_4^{-3} , $HAsO_4^{-2}$ y $H_2AsO_4^{-2}$. El anión arseniato (AsO_4^{-3}), se comporta en forma muy parecida a los fosfatos. Varios tipos de bacterias promueven la oxidación del As y participan también en la alquilación del As. El ingreso atmosférico del As a los suelos superficiales puede exceder sus salidas en muchos países industrializados, ya que es un inhibidor metabólico. Los arseniatos solubles y los trióxidos son más tóxicos, donde la toxicidad es disminuida por las plantas bien suministradas con fósforo. La letalidad del As para los humanos es bien conocida por siglos y el As es un carcinógeno y causa dolencias neurológicas. El límite propuesto por

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (WHO) es de 30 mg/L para suelos superficiales (T.D.P.S., 1993).

2.6.6. Hierro (Fe)

Es el cuarto elemento más abundante en la tierra con un 5%, muchos de los minerales de hierro son óxidos, en su mayoría son trivalentes. Por ser el Fe un elemento esencial que en ciertas condiciones de acidez es de baja disponibilidad, la deficiencia de Fe es bastante frecuente y los cultivos no lo extraen de manera eficiente. Rango dinámico utilizado para los análisis por espectrofotometría de absorción atómica. El límite permisible para el Fe es de 0,5-5 mg/L (Newton, 2010).

El Fe es esencial para la nutrición del hombre, no se considera que el agua potable sea una fuente importante de este elemento. En concentraciones de unos 0,3 mg/L, el Fe mancha la ropa del lavado y las instalaciones de tuberías dando un sabor desagradable a las bebidas. La precipitación del exceso de Fe produce un desagradable color pardo rojizo. A concentraciones mayores a 0,3 mg/L, pueden aumentar los costos de mantenimiento y las quejas acerca del sabor. Para riego, el límite máximo es de 5 mg/L. Como se emplean mucho los compuestos de Fe para el tratamiento del agua, se selecciona un valor guía para el Fe de 0,3 mg/L, como solución intermedia (T.D.P.S., 1993).

2.7. Proceso de especiación de elementos trazas por extracción secuencial

Los esquemas de extracción secuencial para la determinación de ET han ido cambiando a lo largo del tiempo, inicialmente el método de Tessier, luego el BCR (Bureau Community of Reference) y actualmente el más empleado el BCR modificado. El esquema de extracción secuencial es el método BCR donde la marcha experimental comprende la separación de ET en cuatro fracciones: enlazados a carbonatos, asociados

a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, asociados a materia orgánica y ligada a la fase residual (Silveti et al., 2013).

Existen trabajos de importancia en el campo de las extracciones químicas secuenciales la primera realizada por (Tessier, 1979) conocido como Método Tessier en el que se describe de manera detallada un protocolo de aplicación secuencial según cinco etapas de extracción (fase intercambiable, fracción carbonatada, fracción de óxidos y oxihidroxidos metálicos de Fe y Mn, ligados a materia orgánica y fracción residual) (Tessier, 1979). Un segundo método conocido como método BCR también comprende una aplicación secuencial de cuatro etapas (fracción intercambiable, fracción fácilmente reducible, la fracción oxidable y la fracción residual) (Silveti et al., 2013). Por último, el método de BCR modificado es una aplicación de las cuatro fracciones descritas en el método BCR con una modificación en la segunda fracción es decir en la concentración y pH del reactivo utilizado, todos estos métodos permiten obtener información sobre la movilidad y transporte de los ET en sedimentos.

2.8. Método BCR

Diferentes sistemas de especiación de las fases existentes de los metales en los sedimentos obedecen un método similar, en la utilización de los extractantes y su forma de aplicación. El método de BCR (Community Bureau of Reference) de la Comisión de las Comunidades Europeas en 1992 realizó estudios para una armonización de las técnicas de “Especiación de Metales Pesados en Suelos y Sedimentos”. Este método consta de cuatro fases de extracción: F1, iones intercambiables y carbonatos; F2, metal asociado a los óxidos de hierro y manganeso; F3, metal ligado a materia orgánica; F4, fase residual o litogénica.

2.8.1. F1 iones intercambiables y carbonatos.

Estos metales pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales, como también son considerados los metales unidos a carbonatos por un cambio a un pH ácido(Serife Tokslioglu, 1999).

2.8.2. F2 metal asociado a los óxidos de fierro y manganeso.

Los metales presentes en esta fase sólida pasaran a la fase acuosa en aquellas zonas donde el sedimento se encuentre en condiciones reductoras. Pueden estar presentes en los suelos o sedimentos óxidos con alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas (valores bajos de potencial redox) (Serife Tokslioglu, 1999).

2.8.3. F3 Metal ligado a materia orgánica.

Estos metales pueden representar a una fracción que se puede romper el enlace al pasar condiciones oxidantes. Un caso típico es la deposición de sedimentos anóxicos sobre superficies en contacto con la atmósfera(Serife Tokslioglu, 1999).

2.8.4. F4 Fase residual o litogénica.

Son metales que forman parte de los minerales, formando parte de estructuras cristalinas. Los enlaces de los metales en estructuras cristalinas pueden ser improbables(Serife Tokslioglu, 1999).

2.9. Digestión ácida o total

Estos métodos de digestión ácida total y pseudo-total se diferencian en el uso de reactivos y la temperatura a la cual se lleva a cabo la descomposición.

Dado la importancia de la elección de los ácidos, cabe indicar que en líneas generales el ácido nítrico (HNO_3) es uno de los más utilizados para digerir carbonatos, el ácido fluorhídrico (HF) para silicatos y el ácido perclórico (HClO_4) cuando existe materia orgánica, la mezcla de los tres tipos de ácidos es interesante especialmente para la descomposición de sedimentos altos en silicatos. El uso de la mezcla de ácidos HNO_3 - HF - HClO_4 consigue la descomposición total de los silicatos. El HNO_3 usado con HF o con el HClO_4 proporciona una buena extracción de metales pero no disuelve completamente los silicatos, destruye la materia orgánica y disuelve todo el precipitado de metales adsorbidos a la vez que extrae en cierta cantidad metales de la malla del silicato (Hernández, 2017). Para el análisis de digestión pseudo-total se emplearon dos ácidos fuertes descritos a continuación:

- El HNO_3 , es un ácido oxidante que disuelve la mayoría de los metales formando nitratos solubles. Es un ácido muy fuerte de manera concentrada. Este es el más común para la oxidación de matrices orgánicas y suele ser un ácido muy fuerte combinado con ácidos complejantes tales como el ácido clorhídrico, además si se somete a temperaturas mayores a 100°C su poder oxidante aumenta (Vázquez & Amílcar, 2015).
- El ácido clorhídrico (HCl) es capaz de ceder iones de hidrógeno y también el cloruro a su diluyente, es sumamente ácido, su pH es inferior a uno, la capacidad del cloro para captar hidrogeniones le otorga la definición de base (Valdes, 2018). Es un ácido no oxidante con débiles propiedades reductoras. Algunos metales como Au, Cd, Fe, Sn pueden disolverse, el HCl puede disolver metales formando iones metálicos oxidados, tejidos orgánicos o incluso sales y minerales. En disolución se acelera por la adición de otros ácidos, el más comúnmente usado es: agua regia (HNO_3 y HCl) (Vázquez & Amílcar, 2015).

2.10. Técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica en Horno de Grafito (EAAHG)

Es una técnica de mayor sensibilidad donde permite detectar concentraciones inferiores que las detectables con técnica de espectrometría de llama, siendo por tanto muy útil en el análisis de trazas. Otra ventaja es que se requiere muy poca cantidad de muestra en micro litros (μL).

El horno de grafito, está constituido de tres componentes, el atomizador, el suministro de poder y el programador. El atomizador se ubica en el compartimiento de muestreo del espectrofotómetro de absorción atómica, donde la muestra se deposita a través del puerto de inyección, se produce la atomización y la consiguiente generación de una señal analítica discreta para el analito (absorción de luz). El suministro de poder controla la potencia y el flujo de gas al atomizador bajo dirección del programador (Caceres , 2005).

La determinación de elementos traza por EAAHG se realiza a través de un programa de tiempo – temperatura gradual de la muestra dentro de un atomizador de grafito. Cuando la temperatura del atomizador alcanza la temperatura de atomización del analito, se realiza la medida de la absorción atómica. El programa de tiempo – temperatura consta básicamente de tres etapas (Caceres , 2005):

- ✓ Secado. Para la eliminación del disolvente, ácido y/o azeótropo.
- ✓ Pirólisis. Promueve la separación del analito de la matriz.
- ✓ Atomización. Produce la vaporización y medida del analito; además, se contemplan otras etapas como:
 - ✓ Enfriamiento. Posterior a la etapa de pirólisis, para acondicionar el atomizador.
 - ✓ Limpieza. Posterior a la etapa de atomización para evitar efectos de memoria.
 - ✓ Enfriamiento. Posterior a la etapa de limpieza para retornar a las condiciones iniciales de temperatura e iniciar un nuevo ciclo de calentamiento.

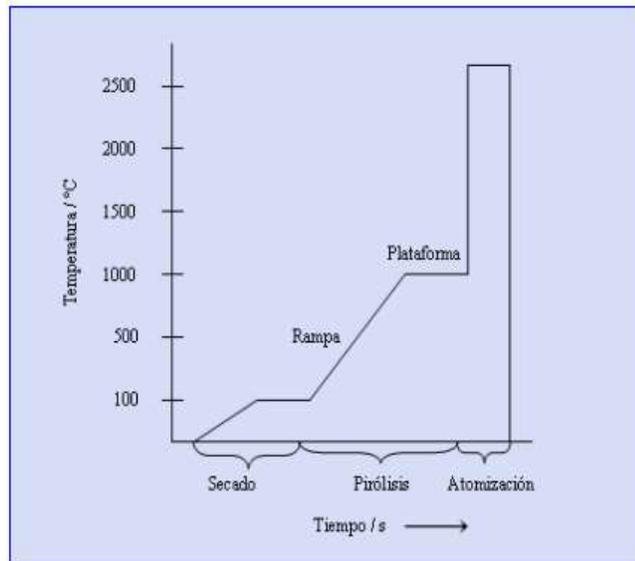


Figura 4. Programa de tiempo-temperatura en EAAHG

Fuente:(Caceres , 2005)

Adicionalmente, se deben contemplar las rampas de calentamiento (velocidad de calentamiento para pasar de una etapa a otra), los tiempos de plataforma para cada una de las etapas (tiempo que permanece la temperatura constante) y el flujo interno de gas inerte (usualmente, este flujo sólo se interrumpe en la etapa de atomización) (Caceres , 2005).

CAPITULO III

3. ÁREA DE ESTUDIO

3.1. Ubicación, delimitación y acceso al área de estudio

El área de estudio se encuentra ubicada al noroeste (NO) de la Cuenca Katari del departamento de La Paz, entre las regiones de la población de Tambillo y la Bahía de Cohana, el acceso a la zona es mediante el tramo carretero: El Alto- Laja –Desaguadero y El Alto- Pucarani.

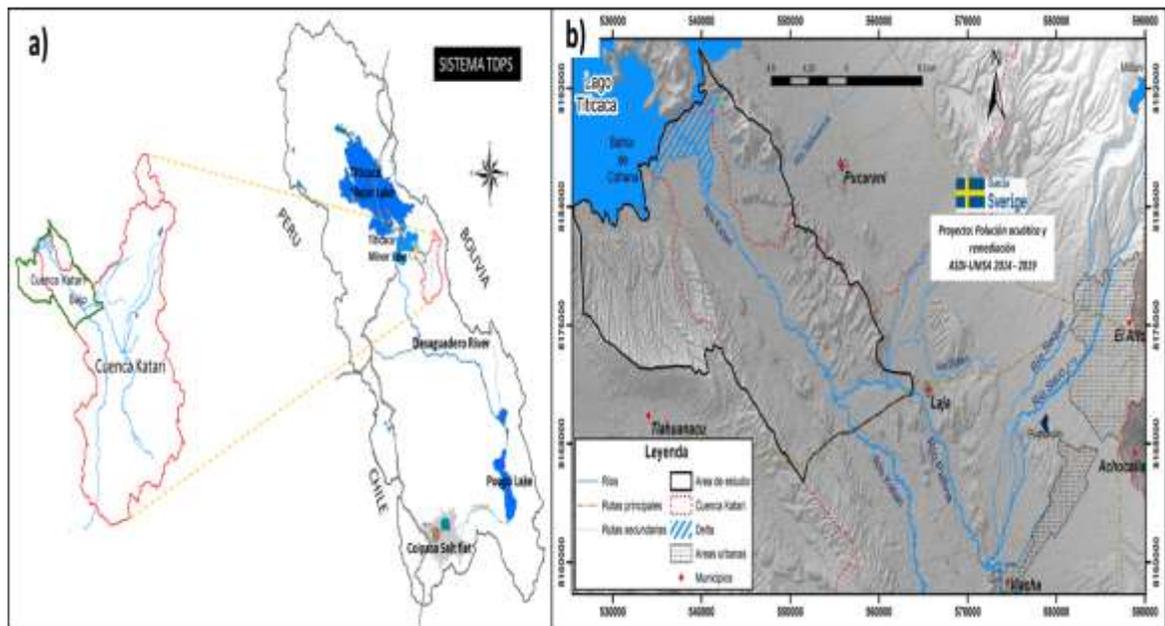


Figura 5. Mapa del sistema TDPS (a), Cuenca Katari; (b) Área de estudio

Fuente: Proyecto Polución y Bioremediación Acuática UMSA/ASDI

3.2. Geología y puntos de muestreo del área de estudio

El área de estudio está ubicada dentro de la provincia geológica conocida como Altiplano, en una zona topográficamente plana conformada principalmente por sedimentos de edad cuaternaria y a sus alrededores presenta afloramientos de rocas de edad Devónico, Pérmico y Terciario (Quino et al., 2019).

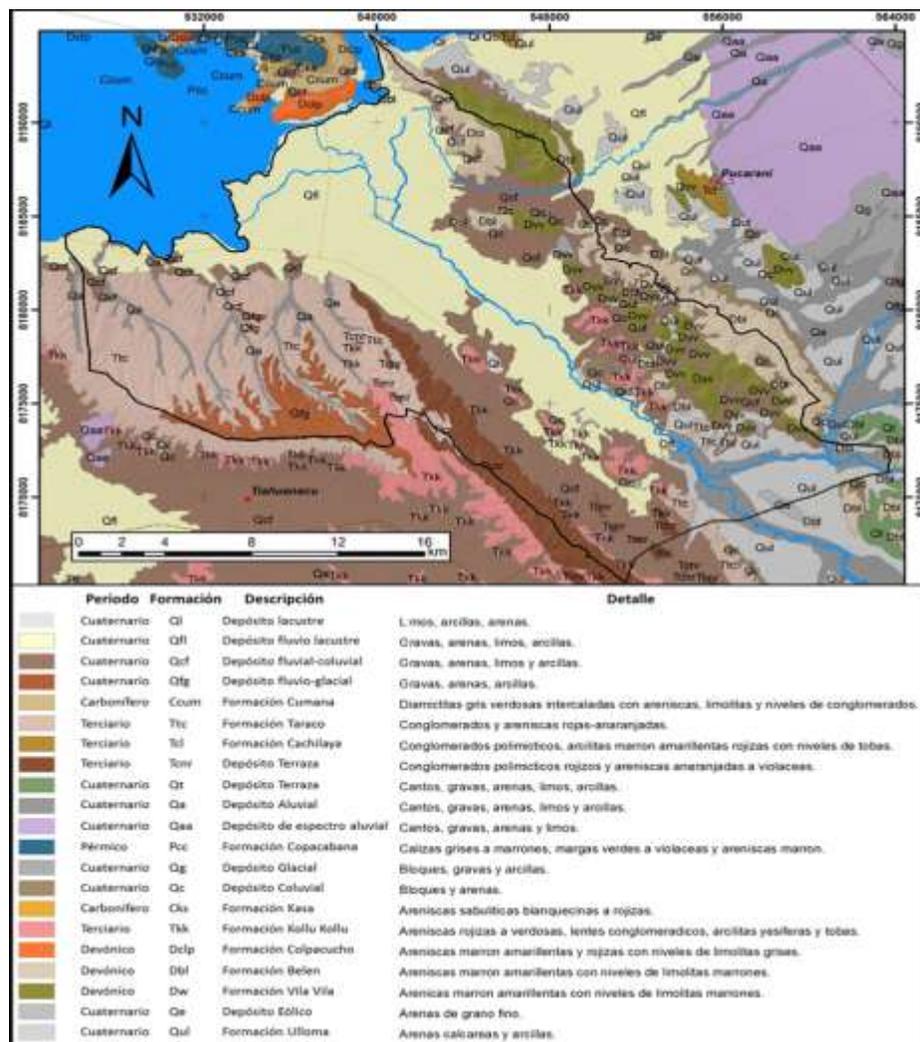


Figura 6. Mapa geológico de la Cuenca Katari Bajo

Fuente: Proyecto Polución y Bioremediación Acuática UMSA/ASDI

Han sido identificados depósitos de dunas y llanuras fluviolacustres de edad Cuaternario (Figura 6). Los cerros corresponden principalmente a afloramientos de areniscas y limonitas de edad Devónico (MMyA). Los sedimentos del paleolagos se superponen e intercalan con sedimentos fluviales que forman capas de confinamiento y consecuentemente producen condiciones artesianas (IIS , 2013).

Según el informe de la evaluación preliminar hidrogeológica realizada en el área de estudio por el proyecto “Proyecto Polución y Bioremediación Acuática” indica que los 17 pozos piezómetros perforados a lo largo de la llanura aluvial están conformadas en superficie principalmente por sedimentos limo arenoso de color marrón, arcillo limosos y arcillo arenosos de color gris y arcillas con materia orgánica. Por debajo una capa permeable de arena gruesa gris, arena fina y limo arenoso de color marrón, eventualmente arena fina con materia orgánica y arena limosa bien consolidada. La mayoría de los pozos están ubicados en la llanura aluvial (Figura 6) entre 3831 a 3839 m s.n.m. (metros sobre el nivel del mar) excepto el piezometro PK12 que se encuentra a una altura entre 3845 y 3849 m s.n.m.

En la figura 7 se observa que los pozos están ubicados según la cota del terreno (m s.n.m.) donde puede apreciarse el nivel aproximado del nivel freático. El piezometro PK12 está ubicado muy por encima del resto de los pozos que se encuentran en la llanura aluvial.

Los pozos de monitoreo (piezómetros) fueron ubicados en la zona que comprende las poblaciones de Pujri, Catavi y Mucuña siendo la región donde el río se desborda y su flujo es lento, con cinco pozos comunales monitoreados para la verificación de la interacción del agua superficial y subterránea, de tal forma se planifico la densificación de los pozos de monitoreo, con la instalación de piezómetros (Blanco Coariti, 2015).

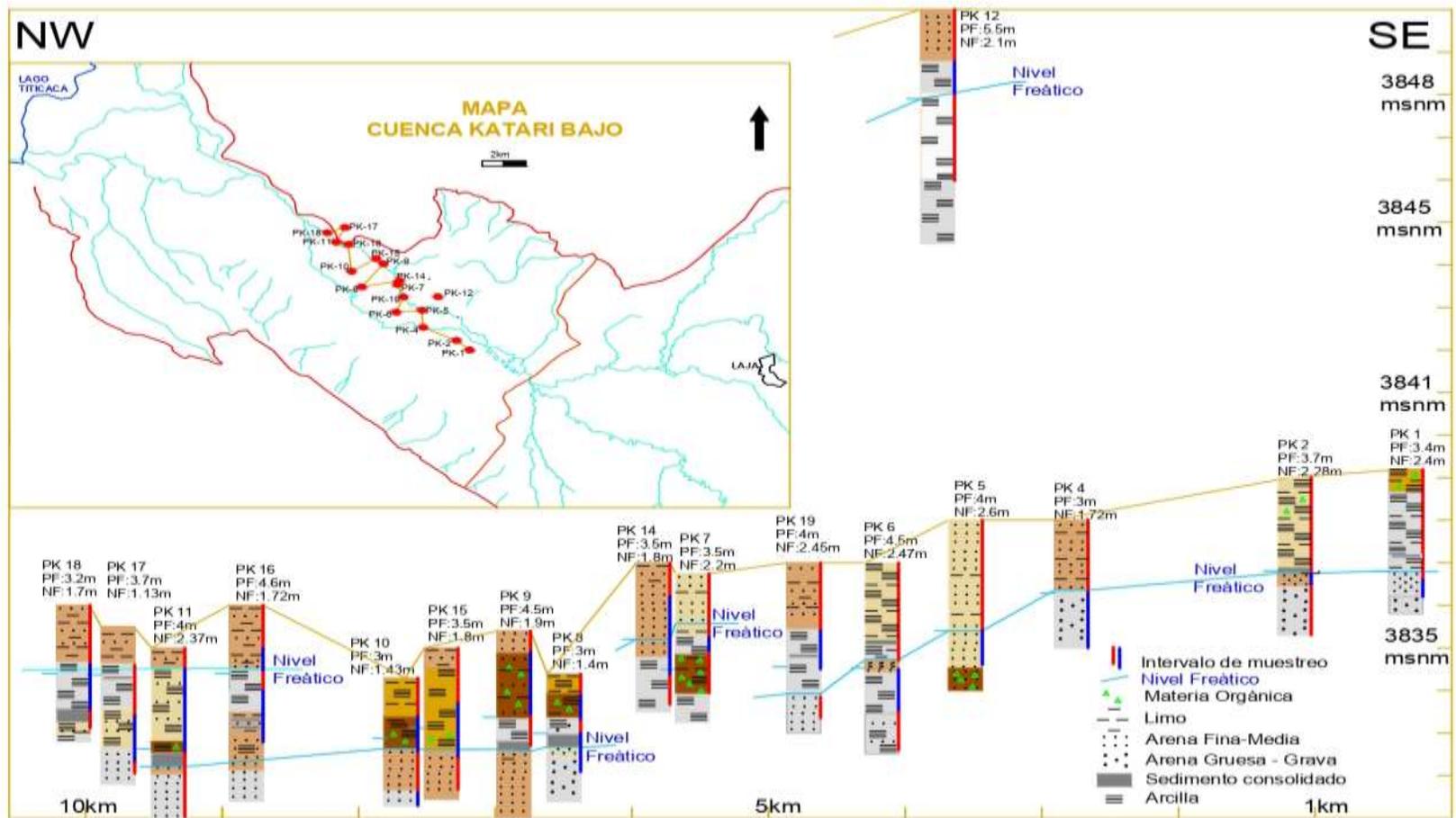


Figura 7. Correlación noroeste- sureste (NW-SE) de los 17 pozos piezométrico perforados el año 2015

Fuente: Elaboracion propia

De acuerdo a los lineamientos y requerimientos del proyecto “Proyecto Polución y Bioremediación Acuática” se instaló 17 piezómetros (Figura 7) detallada en la tabla 3 (Blanco Coariti, 2015).

Tabla 3. Características de la construcción de la red de piezómetros.

Código Piezómetro	Lugar	X	Y	Nivel freático durante la perforación (m)	Prof. Perforada (m)
PK1	Pujri	552152	8173240	2,40	3,40
PK2	Pujri	551563	8173801	2,28	3,70
PK4	Masaya	550061	8174558	1,72	3,00
PK5	Masaya	550009	8175573	2,60	4,00
PK6	Caleria	548852	8175454	2,47	4,50
PK7	Caleria	548907	8177087	1,85	3,50
PK8	Caleria	547314	8176940	1,40	3,00
PK9	Caleria	548284	8178288	1,90	4,00
PK10	Catavi	546849	8177856	1,43	3,00
PK11	Catavi	546159	8179570	2,37	4,00
PK12	Chacalleta	550729	8176371	2,10	5,50
PK14	Kaje	549004	8177321	1,80	3,50
PK15	Kaje	547964	8178607	1,88	3,80
PK16	Mucuña	546707	8179433	1,72	4,60
PK17	Mucuña	546568	8180436	1,13	3,70
PK18	Mucuña	545762	8180116	1,60	3,20
PK19	Chacalleta	549180	8176357	2,45	4,00

CAPITULO IV

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El método experimental empleado permitió determinar los parámetros fisicoquímicos y disponibilidad de ET en los sedimentos a diferentes profundidades usando el método de extracción secuencial BCR (modificado) y se cuantificó por la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica a la Llama (Analyst 200) y Horno de Grafito (HG-850). Para el control de calidad se utilizó un Material de Referencia Certificada C17-2 para suelos; además, blancos y replicas por cada 10 muestras y una extracción pseudo-total por reflujo.

4.1. Toma de muestras de sedimentos

Las muestras de sedimentos fueron recolectadas a diferentes profundidades (Figura 8) a medida que se realizaban las perforaciones de cada nivel de capa en bolsas ziplock, luego fueron codificados respecto a la profundidad y lugar de la cual fue tomada. Las muestras fueron llevadas al laboratorio y secadas a temperatura ambiente por cinco días.

Las muestras de sedimento fueron molidas y tamizadas en un tamiz de 2 mm para el análisis de parámetros fisicoquímicos y 63 μm para el análisis de ET.

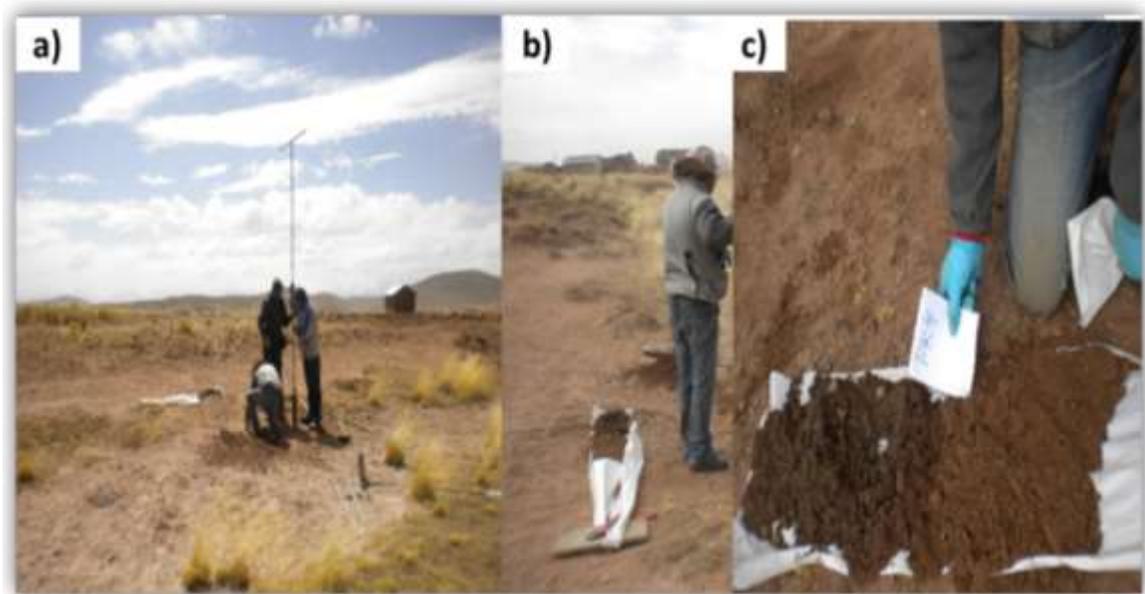


Figura 8. a) Perforación manual de un pozo empleando aparatos augers, b) Toma de muestra de sedimento y c) Codificación de las muestras de sedimentos a diferentes profundidades.

4.2. Análisis de parámetros fisicoquímicos

La determinación de los parámetros fisicoquímicos, de las muestras de sedimentos a diferentes profundidades, fueron analizadas siguiendo los procedimientos estandarizados de la Unidad de Análisis de Calidad Ambiental (UACA) perteneciente al Instituto de Tecnología de Energía Nuclear (IBTEN). Para la misma han sido determinados los parámetros físicos y químicos como el pH, CE, MO, textura y color siguiendo el siguiente procedimiento:

4.3. pH y conductividad eléctrica en agua desionizada

La medida de acidez o alcalinidad de los sedimentos (pH) fue determinada en extractos de sedimento-agua desionizada con una relación de 1:5, utilizando un pH-metro WTWMULTI-3420. La conductividad eléctrica (CE) de los sedimentos, fue determinada

en extracto de sedimento-agua desionizada con una relación de 1:5 utilizando un conductímetro WTWMULTI-3420. Para el análisis se procede de la siguiente manera:

- ✓ En una balanza (SANTORIUS \pm 0,01 mg) se pesó 20 g de muestra de sedimento en un frasco de polietileno de 250 mL.
- ✓ Se midió en una probeta 100 mL de agua desionizada y se transfirió a la muestra pesada.
- ✓ Se agitó el extracto de sedimento-agua desionizada en un agitador mecánico por 1 h.
- ✓ Se dejó en reposo el extracto-agua desionizada por 24 h para realizar la lectura de pH y CE.
- ✓ Se realizó la lectura de pH y CE en el extracto-agua desionizada.

4.4. Materia orgánica (MO)

El contenido de carbón orgánico (CO) fue determinado por el método de oxidación con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y la materia orgánica del sedimento (MO) fue calculada multiplicando el porcentaje de (CO) por el factor de 2.

- ✓ Se pesó 0,5 g aproximadamente de muestra de suelo en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- ✓ Se agregó con una micropipeta 5 mL de una solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 1N.
- ✓ Se añadió 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (trabajar bajo campana) y se dejó en reposo por 30 minutos.
- ✓ Se agregó 150 mL de agua destilada y se añadió con una micropipeta 3 mL de ácido ortofosfórico concentrado.
- ✓ Se añadió con una micropipeta 0,5 mL de indicador difenilamina.
- ✓ Finalmente se tituló con una solución de sulfato ferroso ($FeSO_4$ 0,5 N) hasta que vire de naranja-negro a verde pálido.

4.5. Determinación de textura por el método de Bouyucos

La determinación de las texturas de las muestras de sedimentos fue realizada por el método de Bouyucos.

- ✓ Se pesó en un vaso dispersante 50 g de muestra de sedimento.
- ✓ Se agregó 250 mL de solución de metafosfato de sodio 50 mg/L.
- ✓ Se agregó agua destilada hasta la mitad del vaso dispersante y se agitó durante 12 min en un agitador mecánico.
- ✓ Se transfirió la muestra a una probeta de 1000 mL y se afora con agua destilada.
- ✓ Se agitó vigorosamente agarrando de las dos manos la parte superior e inferior durante 1 min.
- ✓ Inmediatamente se introdujo el hidrómetro y con un cronómetro y se esperó 40 s desde que se introduce el hidrómetro para hacer la primera lectura de la densidad del extracto suelo-agua e inmediatamente se midió la temperatura del extracto suelo-agua. Se dejó en reposo por 2 h.
- ✓ Después de las 2 h se introdujo el hidrómetro y con un cronómetro se esperó 40 s desde que se introdujo el hidrómetro para hacer la segunda lectura de la densidad del extracto suelo-agua e inmediatamente se midió la segunda temperatura del extracto suelo-agua con un termómetro de mercurio.
- ✓ Se realizó la caracterización de la textura de los suelos identificando el contenido de arcilla, limo y arena cuyos descriptores se describen en la clase textural.

4.6. Determinación del color de los sedimentos

La determinación del color de los sedimentos, se realizó por la comparación con los diferentes patrones de color establecidos en la tabla Standard Soil Color Charts of Munsell, que es un sistema de notación de color basado en una serie de parámetros que permite obtener una gama de colores que varían en función del matiz, brillo y croma.

A través de la comparación de las muestras de sedimentos y la tabla se logró determinar el color característico de cada muestra de sedimento a diferentes profundidades y seguidamente se tomó una fotografía (Anexos).

4.7. Análisis de extracción secuencial por el método de BCR modificado

La extracciones secuenciales fueron realizadas empleando el método de BCR propuestos por(Ure et al., 1993) y(Tessier et al., 1979); por otro lado, por cada 10 muestras se realizó la extracción de un MRC-C17-2, un blanco y replicas.

4.7.1. Preparación de los reactivos como extractantes

✓ Solución de ácido acético (CH₃COOH)

Se preparó una solución de ácido acético (CH₃COOH) de concentración 0,11 M, se tomaron una alícuota de 1,256 mL con una micropipeta graduada Eppendorff y se diluyo a 200 mL con agua desionizada de calidad 18,2 μS/cm.

$$200 \text{ mL sol.} \times \frac{0,11 \text{ mol AcH}}{1000 \text{ mL sol}} \times \frac{60,05 \text{ g AcH}}{1 \text{ mol AcH}} \times \frac{1 \text{ mL AcH}}{1,052 \text{ g AcH}} = 1,256 \text{ mL AcH}$$

✓ Solución Clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) 0,5M

Se preparó 200 mL de una solución de 0,5 M de clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH-HCl) al 99% de pureza pesando 7,019 g del reactivo y diluyendo con 180 mL de agua desionizada de calidad 18,2 μS/cm, acidificando la primera solución con ácido nítrico hasta pH = 1,5 aforado a 200 mL con agua desionizada de calidad 18,2 μS/cm.

$$200 \text{ mL sol.} \times \frac{0,5 \text{ mol ClorH}}{1000 \text{ mL sol}} \times \frac{69,49 \text{ g ClorH}}{1 \text{ mol ClorH}} \times \frac{100 \text{ g ClorH}}{99 \text{ g ClorH}} \\ = 7,019 \text{ g NH}_2\text{OH} - \text{HCl}$$

Se acidifico con ácido nítrico bidestilado al 10% para precisar el pH final ya que la solución presenta hidrolisis ácida y con poca cantidad es suficiente.

✓ **Solución Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) 8,8 M**

Se preparó una solución de 100 mL de peróxido de hidrogeno al 30% con una concentración de 8,8 M se ha tomado 89,845 mL del reactivo, para la preparación solución y ajustado a pH 2 con ácido nítrico y aforado a 100 mL con agua desionizada de calidad 18,2 µS/cm.

$$100 \text{ mL sol.} \times \frac{8,8 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{1000 \text{ mL sol}} \times \frac{34 \text{ g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \times \frac{100 \text{ g H}_2\text{O}_2}{30 \text{ g H}_2\text{O}_2} \times \frac{1 \text{ mL H}_2\text{O}_2}{1,11 \text{ g H}_2\text{O}_2} \\ = 89,845 \text{ mL H}_2\text{O}$$

✓ **Acetato de amonio (NH₄OAc) 1M**

Se preparó una solución de 500 mL de acetato de amonio (CH₃COONH₄) al 98% de pureza pesando 39,3265 g, se diluye con 450 mL de agua desionizada de calidad 18,2 µS/cm, la solución fue ajustado a un pH= 2 y aforado con agua desionizada.

$$500 \text{ mL sol.} \times \frac{1 \text{ mol AcNH}_4}{1000 \text{ mL sol}} \times \frac{77.08 \text{ g AcNH}_4}{1 \text{ mol AcNH}_4} \times \frac{100 \text{ g AcNH}_4}{98 \text{ g AcNH}_4} \\ = 39,3265 \text{ g CH}_3\text{COONH}_4$$

4.7.2. Procedimiento de extracción secuencial BCR modificado.

Para el procedimiento de la extracción secuencial se ha seguido el protocolo del método de BCR de cuatro pasos, mostrados a continuación:

- ✓ **Fración carbonatada** (ácidos solubles)
- ✓ **Fración de óxidos e hidróxidos metálicos** (de Fe y Mn) agentes reductores.

- ✓ **Fracción ligadas a materia orgánica** (agente oxidante)
- ✓ **Fracción residual** (ácidos fuertes)

4.7.2.1. Fracción carbonatada (F-1)

En esta fracción se ha determinado metales asociados a minerales carbonatados presentes en los sedimentos ya que son susceptibles al cambio de pH, se empleó el ácido acético (CH_3COOH) 0,11 M para liberar los metales ligados a los minerales carbonatados, donde se ha seguido el siguiente procedimiento:

- ✓ En una balanza (SANTORIUS \pm 0,01 mg) se pesó 0,1 g de MRC- C-17-2 y 0,5 g de muestra de sedimento en un tubo Falcón de 50 mL.
- ✓ Se añadió 20 mL de CH_3COOH 0,11 M a la muestra de sedimento y se agitó la muestra para homogenizar la mezcla de sedimento-reactivo en un Vortex.
- ✓ Se agitó por 16 h en un agitador mecánico a una temperatura ambiente.
- ✓ Se separó el extracto del residuo de sedimento mediante centrifugación (PRESVAC) de cuatro tubos de 50 mL a 3000 rpm por 1 h.
- ✓ Se decantó la fase sobrenadante, con una micropipeta se sacó 15 a 18 mL de la fase sobrenadante en un recipiente de polietileno de 80 mL.
- ✓ El residuo se lavó con 10 mL de agua desionizada y se agitó en un agitador mecánico por 15 min.
- ✓ Se separó el extracto del residuo de sedimento mediante centrifugación (PRESVAC) de cuatro tubos de 50 mL a 3000 rpm por 20 min.
- ✓ El sobrenadante se decantó y se retiró cuidadosamente para evitar la pérdida de sedimento.

4.7.2.2. Fracción óxidos e hidróxidos metálicos de Fe y Mn (F-2)

Para la fracción 2 se ha añadido 20 mL de la solución a cada muestra de la fracción 1 para esta fracción se ha empleado la combinación de reactivos Clorhidrato de

Hidroxilamina de 0,5 M ajustado a un pH de 1,5 con ácido nítrico (HNO_3) al 10% para reducir el hierro y manganeso a su forma ferrosa y manganosa junto a agentes capaces de mantener en solución las cantidades liberadas de metales, donde se ha seguido el siguiente procedimiento:

- ✓ Se añadió 20 mL de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,5 M a la fracción-1, se agitó la muestra para homogenizar la mezcla de sedimento-reactivo en un Vortex.
- ✓ Se agitó por 16 h en un agitador mecánico a una temperatura ambiente.
- ✓ Se separó el extracto del residuo de sedimento mediante centrifugación (PRESVAC) de cuatro tubos de 50 mL a 3000 rpm por 1 h.
- ✓ Se decantó la fase sobrenadante, con una micropipeta se sacó 15 a 18 mL de la fase sobrenadante en un recipiente de polietileno de 80 mL.
- ✓ El residuo se lavó con 10 mL de agua desionizada y se agitó en un agitador mecánico por 15 min.
- ✓ Se separó el extracto del residuo de sedimento mediante centrifugación (PRESVAC) de cuatro tubos de 50 mL a 3000 rpm por 20 min.
- ✓ El sobrenadante se decantó y se retiró cuidadosamente para evitar la pérdida de sedimento.

4.7.2.3. Fracción ligada a materia orgánica agente oxidante (F-3)

Para la fracción 3 la materia orgánica se ha degradado en condiciones anóxicas dando lugar a la liberación de metales traza asociados a ellas, para la extracción se procedió de la siguiente manera:

- ✓ Se añadió 5 mL de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) de concentración 8,8 M ajustada a pH 2 al residuo de la fracción 2 y fue tapado con sus tapas y digeridas a temperatura ambiente por 1 h agitadas manualmente en ocasiones.

- ✓ Se digirió las muestras durante 1 h a 85°C en un baño de agua hasta reducir el volumen a 2 mL.
- ✓ Se añadió 5 mL de solución de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) a cada muestra, se tapó con sus tapas y se digirió por 1 h a 85°C.
- ✓ Se destapó y se redujo el volumen hasta 1 mL.
- ✓ Finalmente se dejó enfriar la fase sólida

La adición de acetato de amonio (NH_4OAc) 1 M ajustada a un pH 2 se añadió para prevenir la adsorción de metales extraídos en los sedimentos oxidados, en la cual se ha seguido el siguiente procedimiento:

- ✓ Se agregó 25 mL de NH_4OAc 1M a pH 2 a las muestras de sedimentos extraídas por oxidación.
- ✓ Se agitó por 16 h en un agitador mecánico a una temperatura ambiente.
- ✓ Se separó el extracto del residuo de sedimento mediante centrifugación (PRESVAC) de cuatro tubos de 50 mL a 3000 rpm por 1 h.
- ✓ Se decantó la fase sobrenadante, con una micropipeta se sacó 20 a 22 mL de la fase sobrenadante en un recipiente de polietileno de 80 mL.
- ✓ El residuo se lavó con 10 mL de agua desionizada y se agitó en un agitador mecánico por 15 min.
- ✓ Se separó el extracto del residuo de sedimento mediante centrifugación (PRESVAC) de cuatro tubos de 50 mL a 3000 rpm por 20 min.
- ✓ El sobrenadante se decantó y se retiró cuidadosamente para evitar la pérdida de sedimento.

4.7.2.4. Fracción residual (F-4)

La fase residual es la fase que no se solubilizo fácilmente, donde los ET están incluidos en su estructura cristalina principalmente constituidos por minerales primarios y

secundarios, las cuales para digerir se requiere de reactivos agresivos como el agua regia (HNO_3/HCl). Para la extracción de esta fase residual se procedió de la siguiente manera:

- ✓ Se agregó 20 mL de agua regia (15 mL HNO_3 y 5 mL HCl) a las muestras de sedimento de la fracción 3.
- ✓ Se digirió la fase residual por 16 h bajo un extractor de campana a temperatura ambiente.
- ✓ Se llevo a baño de arena durante 2 h para acelerar la reacción y disolver todos los metales que no se habiandisuelto.
- ✓ Se enfrió las muestras digeridas por 1 h aproximadamente.
- ✓ Se separó el extracto del residuo de sílice no digerida mediante centrifugación (PRESVAC) de cuatro tubos de 50 mL a 3000 rpm por 30 min.
- ✓ Se extrajo 15 mL del sobrenadante a un matraz aforado de 50 mL y se diluyo con 35 mL de agua desionizada.
- ✓ Finalmente se introdujo la muestra en recipiente de polipropileno de 80 mL.

4.8. Digestión pseudo-total de sedimentos de piezómetros

El control de calidad se realizó a través de un análisis de digestión ácida en un equipo de DIGESTOR VELP DK-20 digestión por reflujo mediante el siguiente procedimiento:

- ✓ En una balanza (SANTORIUS $\pm 0,01$ mg) se pesó 0,1 g de MRC C-17-2 y 0,5 g de muestra de sedimento.
- ✓ Se añadió 3 mL de HNO_3 y 3 mL de HCl bidestilado a los tubos de vidrio bajo un extractor de campana para evitar intoxicación.
- ✓ Se programó cuatro rampas de temperatura y tiempo de digestión en el equipo de DIGESTOR VELP DK-20, mostrado a continuación:

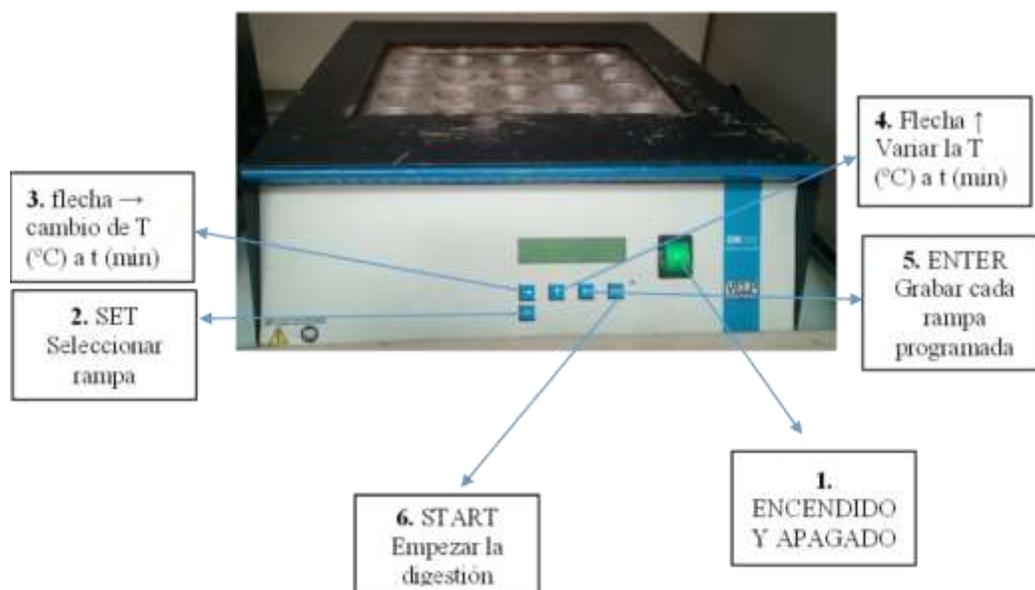


Figura 9. Programación de las rampas de temperatura y tiempo en el equipo DIGESTOR VELP DK-20

Tabla 4. Rampas de digestión a reflujo

Rampa programada	
T (°C)	t (min)
25	5
40	5
80	30
95	120

- ✓ Se tapó las muestras con embudos pequeños de filtración e introducir en los huecos bolas de vidrio para evitar pérdidas, las cuales este método fue efectivo ya que no hubo pérdidas de las muestras por evaporación.
- ✓ Durante los 40 minutos de digestión a temperatura de 86°C hubo presencia de vapores de dióxido de nitrógeno (NO₂).
- ✓ Se enfrió las muestras digeridas por 1 h aproximadamente.
- ✓ Se lavó las paredes del tubo con agua desionizada agitar y filtrar en papel filtro Wathman grado 44 directamente a un matraz aforado de 50 mL.

- ✓ Se agitó vigorosamente para homogenizar la solución y añadir a los frascos de polipropileno.

4.9. Análisis de elementos traza

La determinación cuantitativa de As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe en muestras de sedimentos a diferentes profundidades extraídas a través del método de BCR fue analizada empleando la técnica de espectrometría de Absorción Atómica en Horno de Grafito (HG-850) y Absorción Atómica a la Llama (Analysis 100).

4.9.1. Análisis de elementos traza por la técnica Absorción Atómica a la Llama (Analysis 100)

Los metales analizados por la técnica de espectrometría Absorción Atómica a la Llama (Analysis 100 PERKIN ELMER) fueron: Fe, Mn, Zn y Cu donde algunas muestras para el análisis de Cu se encuentran por debajo del Límite de Detección (LD), las cuales fueron analizadas empleando la técnica en Horno de Grafito (HG-850).

El principio de operación consistió en aspirar 2 mL de muestra aproximadamente la cual se transforma en un aerosol fino en la cámara de mezcla con el combustible (acetileno) y gas oxidante (aire) y es transportada al quemador, donde ocurre el proceso de atomización (evaporización) de la muestra en llama y que a su vez es irradiado con la lámpara de cátodo hueco (LCH) específico para cada elemento, y como respuesta el equipo emite una señal que es registrada en el software donde por interpolación con una curva de calibración elaborada con estándares se obtiene la concentración de la muestra.

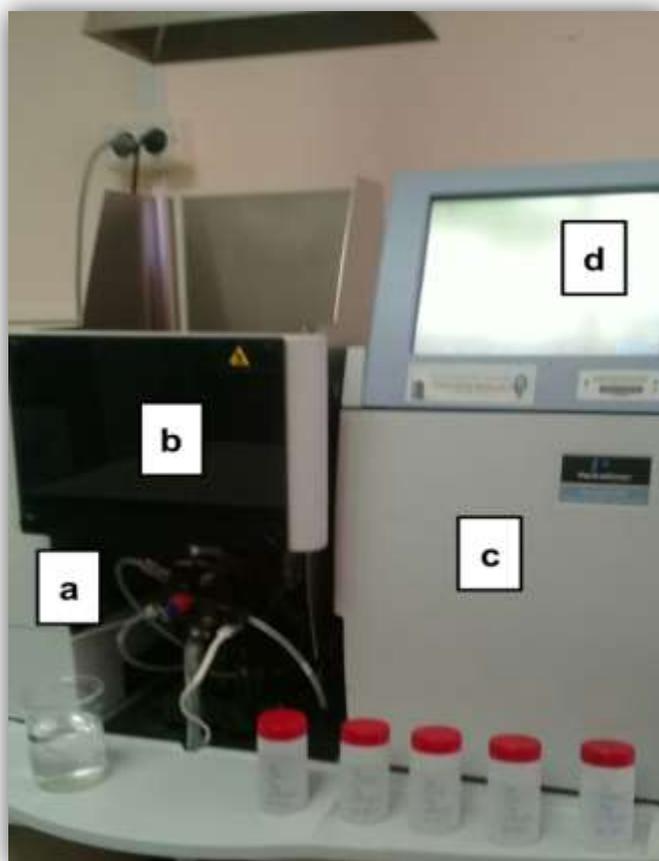


Figura 10. a) Aspiración de la muestra, b) Atomización proceso realizado en el quemador, c) Irradiación con la lámpara de Cátodo Hueco (LCH) y d) Señal registrada en el software en mg/L.

4.9.2. Análisis de elementos traza por la técnica de Absorción Atómica en Horno de Grafito (HG-850)

Los metales analizados por la técnica Absorción Atómica en Horno de Grafito (HG-850) fueron: *As*, *Pb* y *Cu*, inicialmente se realizó una limpieza del tubo de grafito y contactos seguidamente se realizó la calibración del equipo.

4.9.2.1. Calibración del equipo

- ✓ **Alineamiento de la lámpara**, se realizó moviendo las perillas de alineamiento horizontal y vertical hasta que en la ventana de energía (barra verde) se observe la mayor energía. Se debe establecer en el centro la escala haciendo clic. En (Set midscale) ajustando la energía a la mitad de la escala.
- ✓ **Alineamiento del horno de grafito**, se realizó sacando todo el sistema del horno de grafito hacia afuera dejando pasar toda luz de radiación, luego ingresar a herramientas (Tool) y grafico continuo (continuousgraphics) y clic en autocero. Se ha introducido el Horno de Grafito dentro del compartimiento y la absorbancia leída será menor a 0,002. Una vez terminada el alineamiento se hizo clic en autocero y se ha colocado las ventanas al horno la absorbancia leída era 0,073 dentro de 0,06-0,09.
- ✓ **Alineación del tips**, se ha realizado en cuatro posiciones entrando a (Furnace Control) y hacer clic en alingtip.
 - 1.- Se hizo clic en **Unlocked**, se ha alineado el tip en el centro del horno de grafito moviendo la perilla horizontal y vertical.
 - 2.- Se hizo clic **entube**, se ha alineado el tip dentro del tubo de grafito, la cual el libro indica que debe estar a una distancia de 2 mm del tubo de grafito en nuestro caso se fue alineado observando con un espejo.
 - 3.- Se hizo clic en **in rinse**, se ha alineado en el enjuague del inyector debe estar una distancia donde la parte amarilla del inyector debe de estar fuera del enjuague del inyector.
 - 4.- Se hizo clic en **in simple cup**, se ha alineado en la cubeta de la muestra donde la parte amarilla del inyector debe estar fuera de la cubeta.

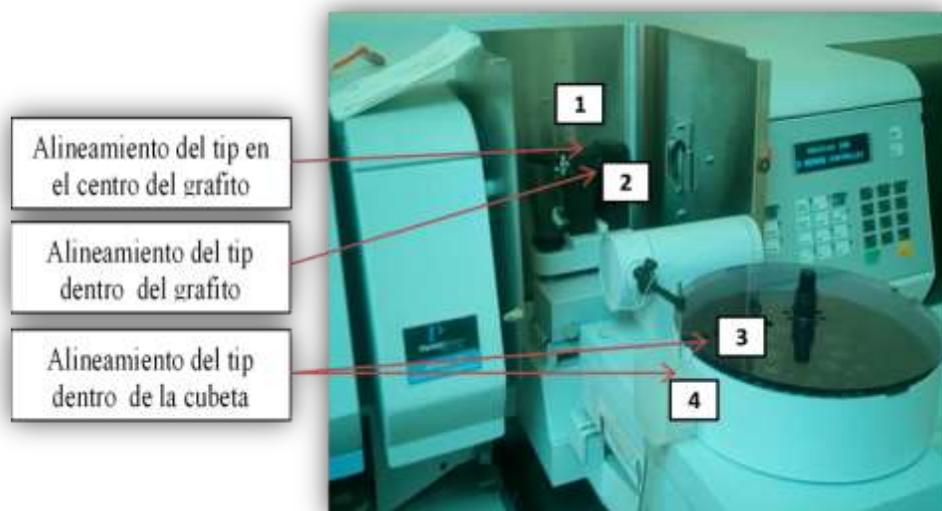


Figura 11. Descripción del horno de grafito y alineamiento del sistema

4.9.2.2. Preparación de estándares de Cu, As y Pb y Material de referencia (MRC)

Para la verificación de la calibración del equipo se preparó un estándar y un Material de Referencia Certificada de Cu de 2 $\mu\text{g/L}$. También se preparó estándares de As y Pb de 50 $\mu\text{g/L}$ y 20 $\mu\text{g/L}$ Cu; por otro lado, para el análisis de las muestras se verificaron con Material de Referencia Certificada específico para cada elemento.

- ✓ A partir de una solución madre de As, Pb y Cu de 1000 mg/L se preparó una solución patrón de 1 mg/L de As, Pb y Cu,
- ✓ A partir de la solución patrón preparado de 1 mg/L se preparó estándares de As y Pb de 50 $\mu\text{g/L}$ y Cu de 20 $\mu\text{g/L}$, para su conservación de los estándares se ha añadido 100 μL de ácido nítrico (HNO_3) bidestilado.

Se preparó una solución de Material de Referencia Certificada (Trace elements in natural water NIST1-1640^a) de Cu de 10 µg/L a partir de una concentración de 85,75µg/L (Anexos).

4.9.2.3. Análisis de As, Pb y Cu

La determinación de As, Pb y Cu por espectrometría de Absorción Atómica en Horno de Grafito (HG-850) se realiza a través de un programa de tiempo – temperatura gradual de la muestra dentro de un atomizador delhorno de grafito. Cuando la temperatura del atomizador alcanza la temperatura de atomización de los analitos, se realiza la medida de la absorción atómica. El programa de tiempo – temperatura consta básicamente de tres etapas:

- ✓ **Secado**, para la eliminación del disolvente, ácido o azeótropo.
- ✓ **Pirolisis**, promueve la separación del analito de la matriz.
- ✓ **Atomización**, produce la vaporización y medida del analito.

Además, se consideran otras etapas como:

- ✓ **Enfriamiento**, posterior a la etapa de pirólisis, para acondicionar el atomizador.
- ✓ **Limpieza**, posterior a la etapa de atomización para evitar efectos de memoria.
- ✓ **Enfriamiento**, posterior a la etapa de limpieza para retornar a las condiciones iniciales de temperatura e iniciar un nuevo ciclo de calentamiento.

Adicionalmente, se deben contemplar las rampas de calentamiento en la cual es velocidad de calentamiento para pasar de una etapa a otra, los tiempos de plataforma para cada una de las etapas que es el tiempo que permanece la temperatura constante y el flujo interno de gas inerte, usualmente este flujo sólo se interrumpe en la etapa de atomización.

El análisis de las muestras debe ser determinadas empleando modificadores específicos para cada analito, para el análisis de As y Pb se ha empleado $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, donde su aplicación ayuda en la solución de los siguientes problemas:

- ✓ Disminución en la volatilidad del analito, previniendo su pérdida durante la etapa de pirólisis y retardando la evaporación del analito en la etapa de atomización, antes de alcanzar la etapa de temperatura de atomización.
- ✓ Evaporación de la matriz durante la etapa de pirólisis, de forma tan completa como sea posible, de tal manera que se puedan disminuir tanto las interferencias espectrales como químicas durante la etapa de atomización.

4.10. Difracción de Rayos X

El análisis de Difracción de Rayos X de minerales mayoritarios, se realizóa través de una muestra representativa de sedimento, moliendo la muestra hasta obtener partículas finas (Figura 12a). El polvo resultante se coloca en portamuestras de acero inoxidable y se compacta uniformemente, obteniéndose una superficie lisa y regular (Figura 12b) para ser expuesta a los Rayos X. De esta manera se identificaron todos los componentes minerales presentes (Figura 12c).



Figura 12. Análisis de difracción de Rayos X a) pulverización de la muestras de sedimento, b) Muestras introducidas en portamuestra de acero inoxidable y c) muestra expuesta a los Rayos

CAPITULO V

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Resultados: parámetros fisicoquímicos

Los análisis de parámetros fisicoquímicos han sido determinados para 51 muestras correspondientes a diferentes profundidades de 17 pozos piezómetros ubicados en la Cuenca Katari Bajo, las cuales fueron recolectadas a través del proyecto “Proyecto Polución y Bioremediación Acuática” UMSA/ASDI el 2015.

Las muestras de sedimentos analizadas, han sido agrupadas según la profundidad, en superficiales (S), de profundidad media (M) y profundas (P), las mismas se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Distribución de las muestras de sedimentos según su profundidad

	N° muestras	Tope (m)	Base (m)
Superficial (S)	17	0	0,5
		0,9	2,6
Media (M)	17	0,5	1,1
		2,6	3,5
Profunda (P)	17	1,1	1,4
		3,5	4,4

Los parámetros evaluados son: pH, conductividad eléctrica (CE), contenidos de Materia Orgánica (%MO) y textura de sedimentos. La figura 13 muestra la distribución de los puntos de muestreo a diferentes profundidades en función al pH, %MO y CE, donde los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1 (Anexos).

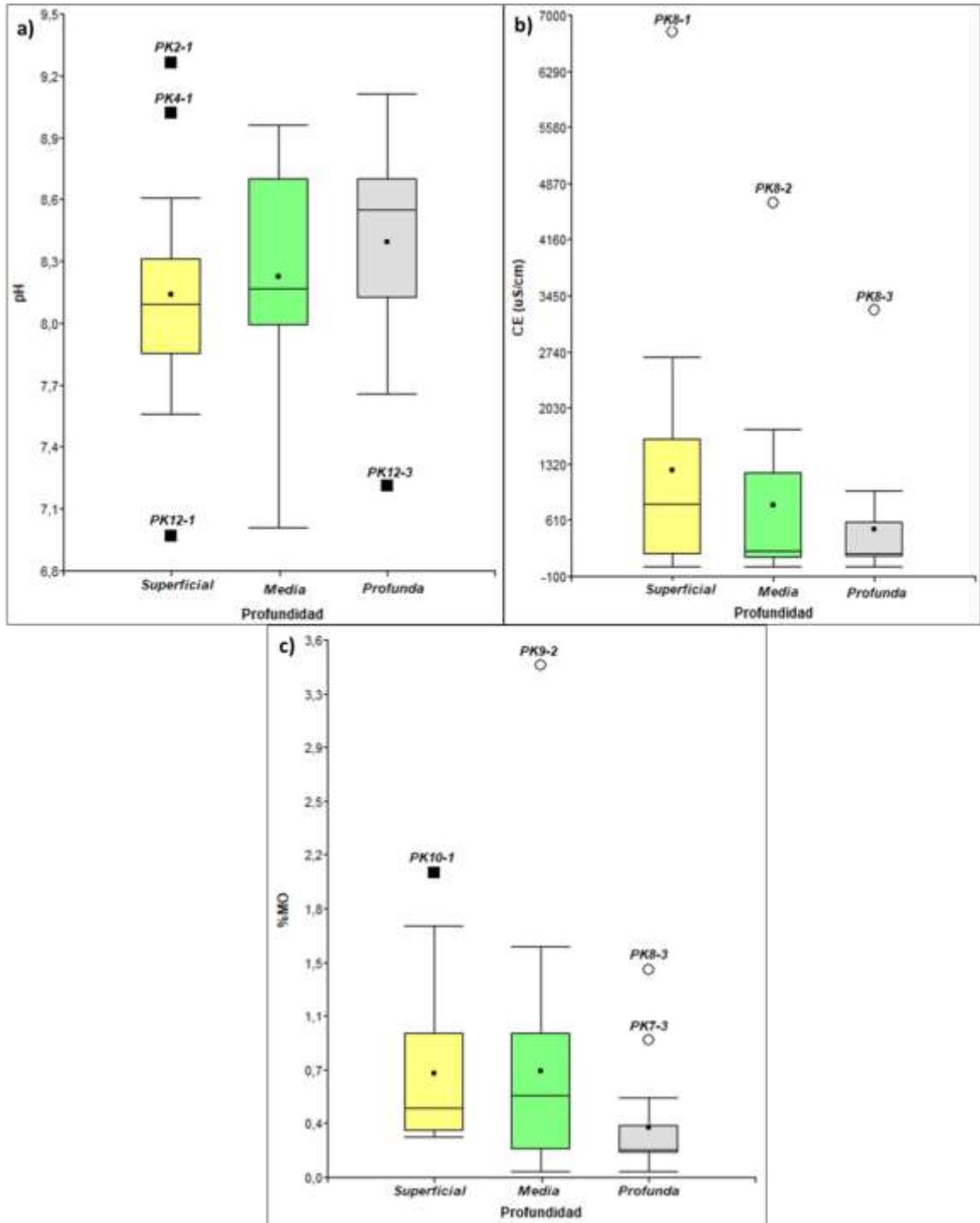


Figura 13. Distribución de los puntos de muestreo en función de: a) Variación de pH, b) Conductividad Eléctrica (CE, $\mu\text{S}/\text{cm}$) y c) Contenido de materia orgánica (%)

La figura 13a muestra la variabilidad en los valores de pH a diferentes profundidades, el 95% de las muestras de sedimentos tienen un pH entre 7,0 y 9,0 con clasificación de ligeramente alcalino a muy alcalino, excepto para las muestras PK2-1, PK4-1 con $\text{pH} > 9$ con clasificación muy alcalino y PK12-1 con $\text{pH} < 7$ con clasificación ligeramente ácido, esto debido a que se encuentra en la parte alta del río Katari sin probabilidad de contacto por inundación en época de lluvia. Según el análisis de variancia (anova) no existen diferencias significativas de pH de la parte superficial a la parte profunda con un nivel de significancia ($\text{sig} > 0,05$) (Tabla 6). Por el rango de pH de las muestras se espera que los ET se encuentren precipitados sobre materiales arcillosos correspondientes a depósitos de origen fluvial y lacustre, ya que el área de estudio tiene una topografía plana (mayor tiempo de residencia), donde en estaciones de lluvia se inunda y en estaciones secas se evapora generando una precipitación de las sales.

Tabla 6. Análisis de ANOVA de pH de sedimentos a diferentes profundidades

ANOVA

pH	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	0,55	2	0,27	0,93	0,40
Dentro de grupos	14	48	0,29		
Total	15	50			

La figura 13b muestra la variabilidad de la conductividad eléctrica (CE) a diferentes profundidades, el 95% de las muestras tienen CE entre 27 a 2680 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la parte superficial. El 95% de las muestras tienen CE entre 16 a 1760 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la parte media y finalmente el 95% de las muestras tienen CE entre 29 a 980 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la parte profunda con clasificación de moderadamente salino a salinos, excepto las muestras PK8-1, PK8-2 y PK8-3 con CE que superan los 3260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con clasificación de suelos muy salinos (Villarroel A., 1988). A través de un análisis anova se observa que no existe diferencias significativas en CE de la parte superficial a la parte profunda con un $\text{sig} > 0,05$ (Tabla 7). Considerando los valores máximos de CE observados en la figura 14b, estos van

disminuyendo de la parte superficial a la profunda. El aumento de la CE y por ende de la salinidad en la parte superficial está asociado principalmente a la precipitación de sales por evaporación debido a que la zona de estudio se encuentra en un clima semiárido y además se encuentra en una planicie, de baja permeabilidad de la capa superficial y baja velocidad de infiltración por la presencia de minerales arcillosos a arcillo limosos de grano fino en regiones con sedimentos de origen lacustre.

Tabla 7. Análisis de ANOVA de sedimentos a diferentes profundidades

ANOVA

CE	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	4789859	2	2394930	1,55	0,22
Dentro de grupos	73985283	48	1541360		
Total	78775143	50			

La figura 13 muestra la variabilidad en contenidos de materia orgánica (%) a diferentes profundidades, el 95% de las muestras tienen %MO entre 0,27% a 1,05% en la parte superficial, 0,04% a 1,56% en la parte media y 0,04% a 0,56% en la parte profunda, indicando una clasificación de muy baja a baja en contenido de MO (Villarreal A., 1988), excepto las muestras PK10-1, PK9-2, PK7-3 y PK8-3 con calificación de baja a moderada debido a que presentan %MO de 1,0% a 1,05%, presentan contenidos moderados de %MO, debido principalmente a la presencia de sedimentos franco arcillo arenosos con MO. A través de un análisis anova (Tabla 8) se observa que no existe diferencia significativa entre las profundidades superficial, media y profunda.

Tabla 8. Análisis de ANOVA %MO en sedimentos a diferentes profundidades

ANOVA

MO	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	2	2	0,79	2,18	0,12
Dentro de grupos	17	48	0,36		
Total	19	50			

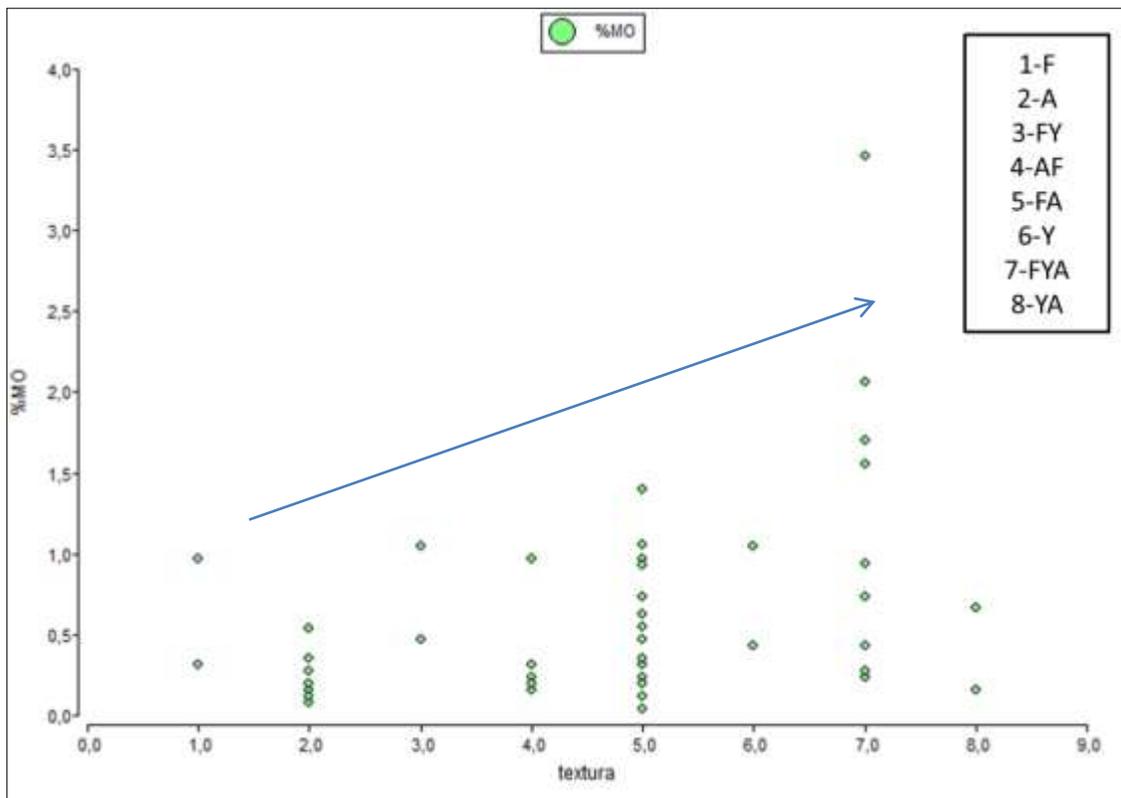


Figura 14. Contenido de materia orgánica (%) vs Textura.

Los bajos contenidos de MO en la mayoría de las muestras están asociados en general con sedimentos de textura gruesa como arena, arena franco y franco arenoso la cual permite la escasa capacidad de adsorción de complejos orgánicos (Figura 14), mientras que se observa incremento de MO para sedimentos con texturas más finas.

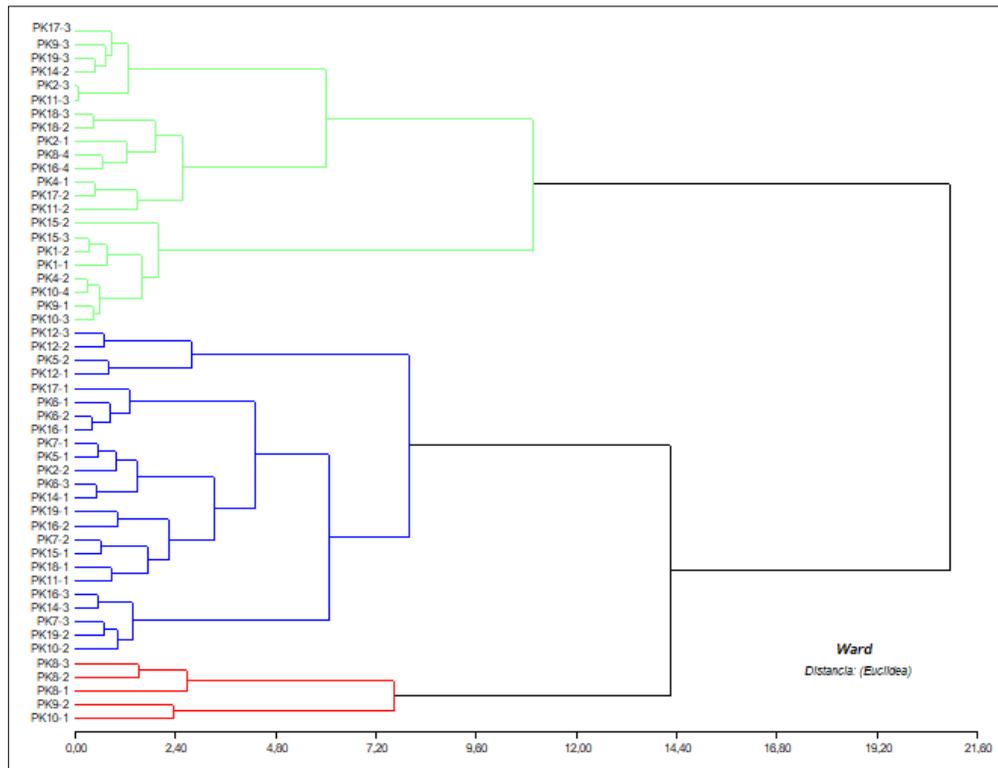


Figura 15. Dendrograma que muestra la agrupación de las muestras de 17 piezómetros, cada color representa un grupo

El análisis estadístico a partir de Clusters (HCA) que permite agrupar las variables de pH, CE, MO y textura en función a la similitud de sus valores divide las muestras en tres grupos. El primer grupo (color rojo) comprende a las muestras superficiales y de profundidad media y los mismos se encuentran muy próximos entre si y están situadas en la parte alta de la Cuenca Katari Bajo. El segundo grupo (color azul) agrupa principalmente a las muestras superficiales. El tercer grupo (color verde) agrupa principalmente a las muestras más profundas. La afinidad de cada grupo está relacionada principalmente con la ubicación de las muestras en profundidad tal como se vio anteriormente en el análisis de pH, CE y MO. Cada grupo representa similitud en cuanto a las condiciones presentes a diferentes profundidades de los piezómetros instalados a lo

largo de la llanura aluvial. El esquema de clasificación utilizado fue la distancia euclidiana para medidas de similitud de Ward (varianzas mínimas).

Por lo tanto, la afinidad de cada grupo en función a los parámetros de MO, CE y pH están relacionados con la profundidad y la ubicación de los puntos de muestreo próximos entre sí.

5.2. Resultados y discusión: elementos traza en sedimentos a diferentes profundidades

Las muestras de sedimentos de 17 piezómetros instalados a lo largo de la llanura aluvial de la Cuenca Katari Bajo, fueron analizadas con el fin de evaluar la disponibilidad y movilidad de los siguientes ET: As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe. La concentración de ET en las muestras de sedimentos ha sido determinada empleando dos métodos: por digestión ácida y aplicando el método de BCR (modificado). Para el control de calidad de los métodos empleados ha sido utilizado un material de referencia certificada disponible (MRC) C17-2 para suelos que ha sido analizado empleando dichos métodos para determinar la efectividad de los mismos al momento de analizar las muestras del área de estudio. El control de calidad de las muestras del área de estudio incluye además análisis de blancos y replicas.

Antes de realizar estos análisis se efectuó una purificación de los ácidos por destilación debido a que estos tienen un porcentaje bajo de pureza (HNO_3 65% y HCl 37%), este procedimiento incrementa su pureza y elimina el contenido de ET en ellos. El control de calidad de las muestras analizadas requiere de blancos es decir, el análisis de una muestra 100% matriz por cada 10 muestras de estudio analizadas (matriz + analito). El control de calidad también incluye un análisis de réplicas, es decir, dos mediciones por cada 10 muestras analizadas para comprobar la precisión entre ambas, misma que para ser aceptable debe estar por debajo del 10% de error.

El límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LQ) tanto para los equipos de llama y horno de grafito fueron determinados para ambos métodos. Los LD de ambos equipos se aplican a los métodos de digestión ácida y BCR. Estos valores experimentales han sido utilizados en el presente estudio (Tabla 9).

Para determinar las concentraciones de ET se empleó espectrometría de Absorción Atómica con la técnica de Llama y Horno de Grafito (HG-850). El equipo de Absorción Atómica con la técnica de Llama mide la concentración de los ET en mg/L y se emplea principalmente para medir ET mayoritarios como Fe y Mn. Los LD de este equipo se presentan en la Tabla 9. Cuando los límites de detección de los ET están por debajo de estos valores se utiliza la técnica de Horno de Grafito que determina las concentraciones en $\mu\text{g/L}$ (Tabla 10) y como el As y Pb que tiene bajas concentraciones, estos se midieron directamente en este equipo. Cuando las mediciones están por debajo de LD estos valores se dividen entre dos ($\text{LD}/2$) para los cálculos posteriores, de acuerdo a la metodología sugerida por Farnham et al. (2002).

Tabla 9. Límite de Detección (LD) y Límite de Cuantificación (LQ) del equipo de Absorción Atómica en Llama

Espectrometría de Absorción Atómica, técnica de llama		
Analito	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
Cu	0,03	0,10
Zn	0,005	0,02
Mn	0,02	0,07
Fe	0,03	0,10

Tabla 10. Límite de Detección (LD) y Límite de Cuantificación (LQ) del equipo de Absorción Atómica con Horno de Grafito

Espectrometría de Absorción Atómica, técnica en Horno de Grafito (HG-850)		
Analito	LD (µg/L)	LQ (µg/L)
As	1,5	5
Pb	1,5	5
Cu	0,02	0,2

Las concentraciones pseudo totales de ET determinadas para una muestra de MRC C17-2 por digestión ácida presentan buena correlación con las concentraciones teóricas del mismo MRC C17-2, con un porcentaje de error entre 2,6% a 12,1% (ver Tabla 11). El porcentaje de error entre ambos resultados tiene que estar en el orden del 10% para ser aceptable, siendo el As una excepción debido a que durante la digestión ácida por reflujo pudo haber pérdidas del analito ya que este elemento es volátil a temperaturas de 95 a 100°C.

Tabla 11. Concentración pseudo-total de elementos traza en un MRC C17-2

Material de Referencia Certificada (MRC) C17-2			
Analito	Experimental (µg/g)	Conc, Teor, (µg/g)	% DPR
As	14,6	16,63	12,1
Pb	105,7	100,6	5,0
Cu	78,9	76,9	2,6
Zn	1625,0	1725	5,8
Mn	1327,4	1405	5,5
Fe	33016,8	-----	-----

DPR = DiferenciaPorcentualRelativa

Las concentraciones de ET determinados por extracción secuencial del MRC C17-2 empleando el método BCR no presentan buena correlación con las concentraciones

teóricas del mismo MRC C17-2 con un porcentaje de error entre 13,49% a 103,36% (ver Tabla 12) excepto para el Cu que tiene un porcentaje de error del 0,60%, se debe de considerar que el MRC C17-2 no es específico para ser aplicado como MRC en la aplicación de extracción secuencial. El porcentaje de error entre ambos resultados tienen que estar en el orden del 10% para ser aceptable, siendo el As, Pb, Zn, Mn y Fe los más desfasados.

La diferencia de error se debe principalmente al volumen de agua regia utilizado con una relación de (15 mL HCL/ 5 mL HNO₃) cuando el volumen utilizado para la extracción pseudo-total fue de (3 mL HCl/ 3 mL HNO₃), indicando que a un aumento del volumen de agua regia, la concentración de ET también aumenta, tal como indica el trabajo de Cori (2020).

Tabla 12. Concentración de elementos traza extraídas por el método de BCR de un MRC C17-2

Material de Referencia Certificada (MRC) C17-2							
Analito	BCR				ΣCT (µg/g)	Conc, Teor, (µg/g)	% DPR
	F-1	F-2	F-3	F-4			
As	1,28	9,26	1,79	21,49	33,82	16,63	103,36
Pb	8,17	67,82	7,04	4,01	87,03	100,6	13,49
Cu	20,95	18,82	19,32	18,27	77,37	76,9	0,60
Zn	1275,58	452,44	107,84	154,61	1990,47	1725	15,39
Mn	858,59	484,84	74,11	262,40	1679,94	1405	19,57
Fe	99,39	6516,38	2971,36	31141,10	40728,2	-----	-----

DPR = DiferenciaPorcentualRelativa

Según el control de calidad efectuado al material de referencia la digestión ácida es la mejor en comparación al método de BCR por utilizar un solo reactivo capaz de disolver los ET, cabe señalar que el material de referencia usado es para suelos y no para sedimentos.

5.2.1. Resultados y discusión de la concentración pseudo-total de elementos traza

La figura 16 muestra la variabilidad de la concentración pseudo-total de ET a diferentes profundidades; las concentraciones de As en los sedimentos varían entre 7–25 mg/kg en la parte superficial, entre 5–23 mg/kg en la parte media y entre 7–30 mg/kg en la parte profunda. Para los estratos de sedimentos de Pb presentan concentraciones con un rango de 16–97 mg/kg superficial, de 16–116 mg/kg media y de 18–169 mg/kg profunda. También se observa valores atípicos que superan el rango del diagrama de caja en muestras PK6-2 con concentración de 63 mg/kg y 85 mg/kg de As y PK12-2 con concentración de 175 mg/kg de Pb esto se debe a que el As y Pb son adsorbidos en mayor cantidad sobre los estratos de arcilla constituidos en estos piezómetros.

Por otro lado, muestra la variabilidad en las concentraciones de Cu y Zn, con rangos de concentraciones de 9–42 mg/kg de Cu; 47–123 mg/kg de Zn en la parte superficial, de 13–48 mg/kg de Cu; 75–180 mg/kg de Zn en parte media y de 14–40 mg/kg de Cu; 78–184 mg/kg de Zn en la parte profunda. Mayor concentración de Zn es observado en las muestras PK2-1, PK10-1, PK17-1, donde son fácilmente adsorbidos por material arcilloso, mientras que en las muestras PK7-3 y PK15-3 son altas debido a que se encuentran por debajo de nivel freático (NF) con mayor contacto con las aguas subterráneas y cercanas al río con posibilidad también de contacto con estas aguas (Quinoet al., 2021). La variabilidad en las concentraciones de Mn y Fe son de 240–598 mg/kg de Mn; 1,6–3,1% de Fe en la parte superficial; de 180–664 mg/kg de Mn, de 1,4–2,8% de Fe parte media y de 183–1775 mg/kg de Mn, de 1,7–3,1% de Fe parte profunda. La muestra PK12-1 presenta baja concentración de Mn, mientras que las muestras PK2-2 y PK10-4 tienen concentraciones mayores de Mn debido a que se encuentra por debajo del NF en contacto con las aguas subterráneas.

La tendencia de aumento en las concentraciones de ET con la profundidad es verificada a través de un análisis de varianza (ANOVA) (Tabla 13), indicando que no existe diferencia significativa en las concentraciones a diferentes profundidades ya que muestra $\text{sig} > 0,05$, excepto para Zn donde muestra $\text{sig} < 0,05$ indicando diferencias significativas en la primera profundidad con respecto a la segunda y tercera profundidad.

Tabla 13. Análisis de ANOVA para ET pseudo totales en sedimentos a diferentes profundidades

ANOVA						
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
As	Entre grupos	189	2	94	1,22	0,31
Pb	Entre grupos	5211	2	2606	1,70	0,19
Cu	Entre grupos	276	2	138	1,61	0,21
Zn	Entre grupos	18217	2	9109	3,44	0,04
Mn	Entre grupos	5215818	2	2607909	1,76	0,18
Fe	Entre grupos	18334153	2	9167077	0,48	0,62

Las concentraciones pseudo-totales de la mayoría de las muestras en As, Pb, Mn y Fe superan los valores recomendados por las normas internacionales de Canadian Environmental Quality Guidelines (CEQG) y National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) en la parte superficial, media y profunda, con probabilidad de movilizarse e interactuar con las aguas subterráneas debido a la acumulación en los sedimentos. Las concentraciones pseudo-totales de la mayoría de las muestras en Cu y Zn se encuentran dentro de la norma CEQG y superior a la norma NOAA. Por lo tanto, la interacción sedimento-agua y los procesos oxidación/reducción, cambios de pH, efectos de erosión, la acumulación de As, Pb, Mn, Fe en los sedimentos afectan considerablemente la calidad de las aguas subterráneas haciendo no aptos para el consumo humano estudio comprobado por Quino et. al. 2019.

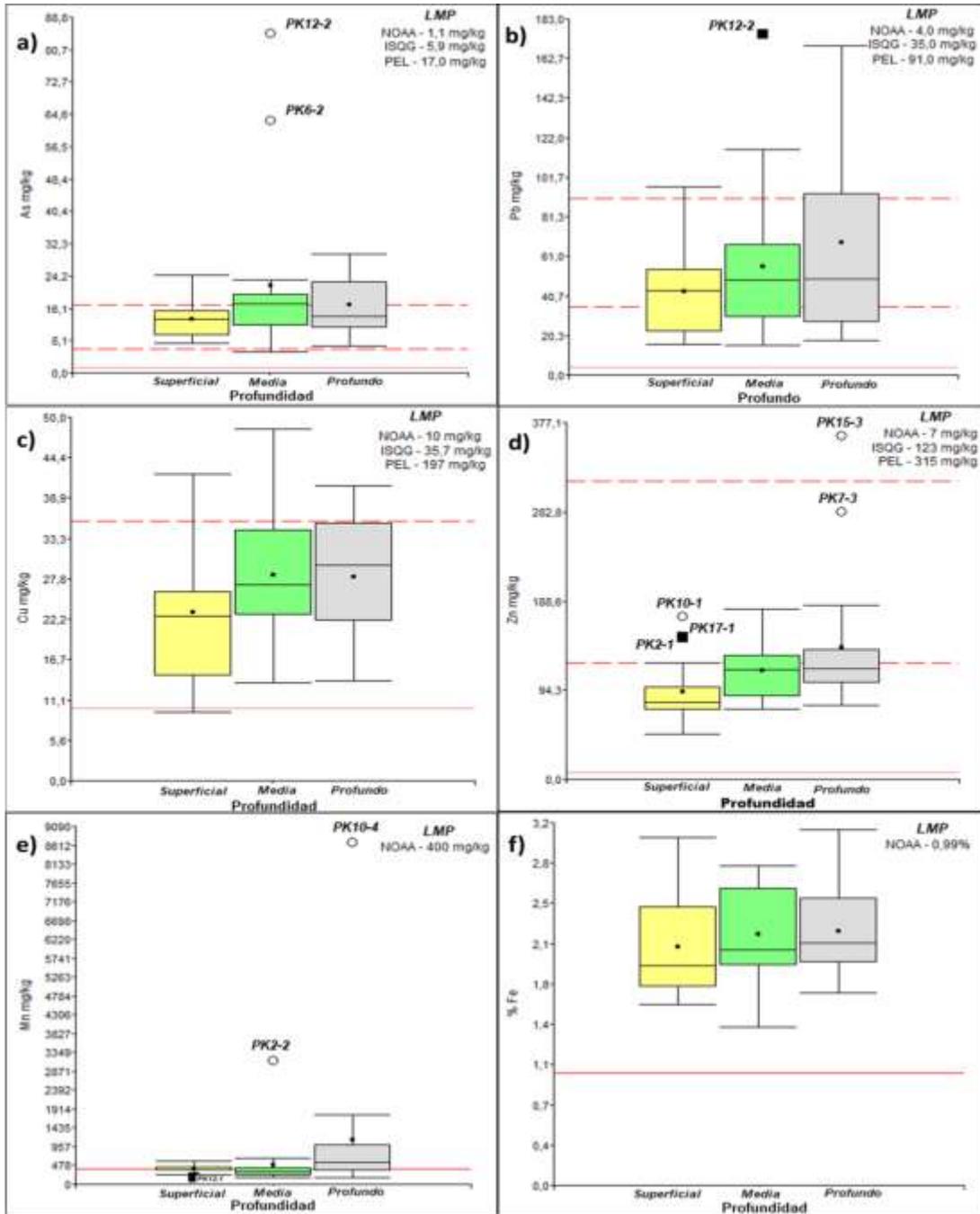


Figura 16. Diagramas de cajas (box-plot) de concentraciones pseudo-total de ET a diferentes profundidades.

5.2.2. Resultados y discusión de la extracción secuencial por el método de BCR modificado.

Las concentraciones de los elementos traza (As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe) determinados en especies ligados a carbonatos, óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, materia orgánica y en minerales primarios y secundarios, han sido sometidos a un análisis estadístico para verificar la confiabilidad de estos datos.

5.2.2.1. Resultado y discusión de contenidos de arsénico (As)

La hipótesis plantea la variación de la concentración de As con la profundidad de muestreos y las especies disponibles son mostradas a continuación:

H_a	Las concentraciones de As varían según las especies disponibles.
H_0	Las concentraciones de As no varían según las especies disponibles.
H_a	Las concentraciones de As aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.
H_0	Las concentraciones de As no aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.

Según el análisis estadístico descriptivo la Tabla 3 (Anexos) muestra la concentración media de As en función de las especies para cada profundidad de muestreo, donde se observa que los coeficientes de variación (CV) son muy altos la cual indica que la distribución de los piezómetros instalados a lo largo de la llanura aluvial no es homogénea y por tanto las concentraciones de As varían en función a diferentes profundidades y especies.

A través de un diagrama de cajas (box-plot) se observa la variabilidad de las concentraciones de As a diferentes profundidades y especies tal como se muestra a continuación:

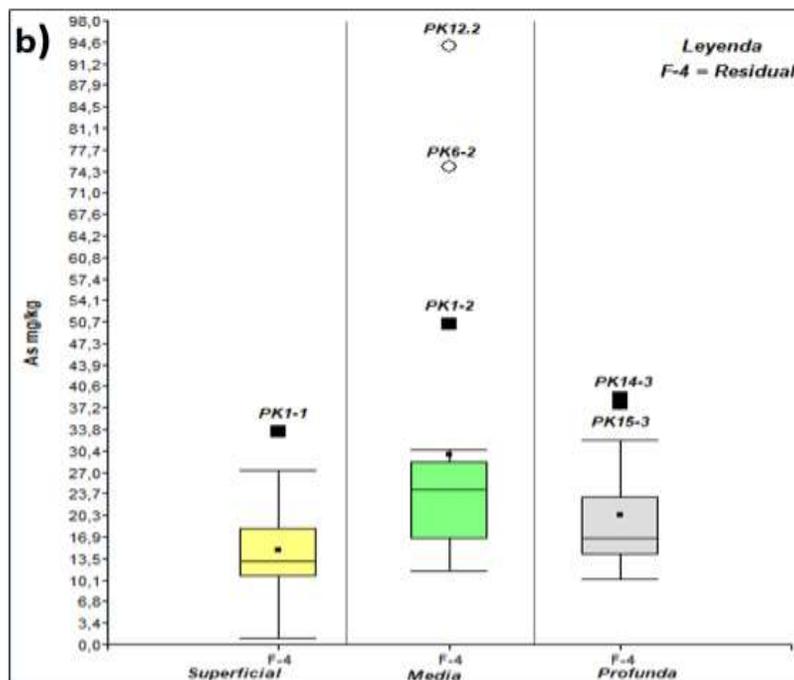
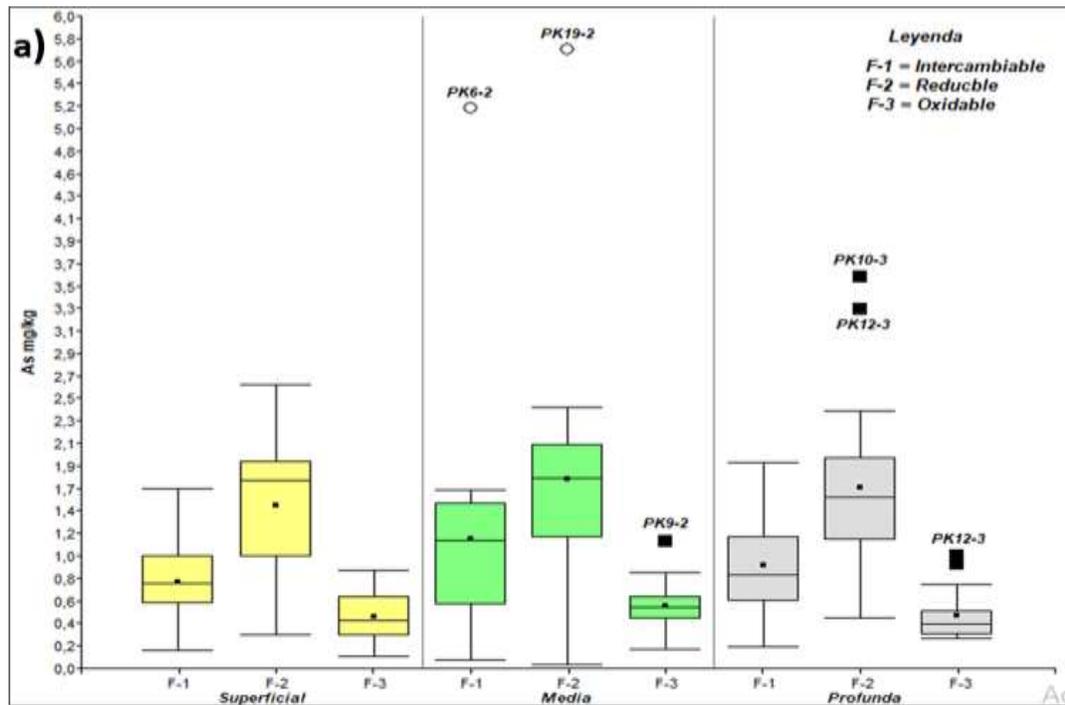


Figura 17. Diagrama de cajas (box-plot) de As en especies a) F-1,F-2 y F-3 b) F-4

La figura 17 muestra la variabilidad de las concentraciones de As a diferentes profundidades: superficial, media y profunda en función a las especies (carbonatos, óxidos de Fe y Mn, MO y minerales primarios y secundarios) con las que se encuentran ligados. Según el diagrama de cajas las concentraciones de As más altas están en la fracción 4 (residual) seguidas de la fracción 2 (reducible), fracción 1 (intercambiable) y fracción 3 (oxidables). Se destaca la profundidad media donde se ha encontrado la mayor concentración de As para todas las especies. Las altas concentraciones de As en la fracción 4, están asociados con minerales primarios y secundarios de silicio y aluminio determinados por Difracción de Rayos X (DRX) con la probabilidad de que no se disuelvan en condiciones naturales (Guan et al., 2018). En la fracción 2, están asociados a óxidos de Fe y Mn por la adsorción de As (Silveti et al., 2013), principalmente en estratos que presentan fases arcillosas a franco arcillo-arenosos. En la fracción 1, están asociados a carbonatos que pueden ser movilizados por intercambio iónico y coprecipitación (Gleyzes et al., 2002), esto indicaría que debido a los $\text{pH} > 8,3$ de los estratos de sedimentos hay una precipitación de carbonatos o calcita adsorbidos; lo cual también fue confirmado en el estudio de la geoquímica de aguas en los mismos piezómetros, estudio realizado por (Quino et al., 2021). En la fracción 3, se encuentran asociados a materia orgánica y sulfuros que son considerados no biodisponibles o móviles debido a los bajos contenidos de MO en los estratos de sedimentos estudiados.

La figura 18 y tabla 14 muestra el contenido porcentual de As para una especie intercambiable, reducible, oxidable y residual presentes en los estratos de sedimentos a diferentes profundidades. La mayoría de las muestras presentan bajos porcentaje de As en la fase intercambiable con un rango de 1 – 17%, en la fase reducible con un rango de 0,1 – 50%, en la fase oxidable con un rango de 0,3 – 7,3% y en la fase residual con un rango de 28,9 – 98%, concluyendo que el As se encuentra en mayor proporción en la última fase ligados a minerales primarios y secundarios, excepto la muestra PK6-1 con mayor porcentaje en la fase reducible, donde el As se encuentra adsorbido en minerales de óxidos de Fe y Mn.

Tabla 14. Contenido porcentual de %As en especies a diferentes profundidades

Intercambiable	Min	1,0%	Reducible	Min	0,1%	Oxidables	Min	0,3%	Residual	Min	28,9%
	Max	17,2%		Max	50,08%		Max	7,3%		Max	98,1%

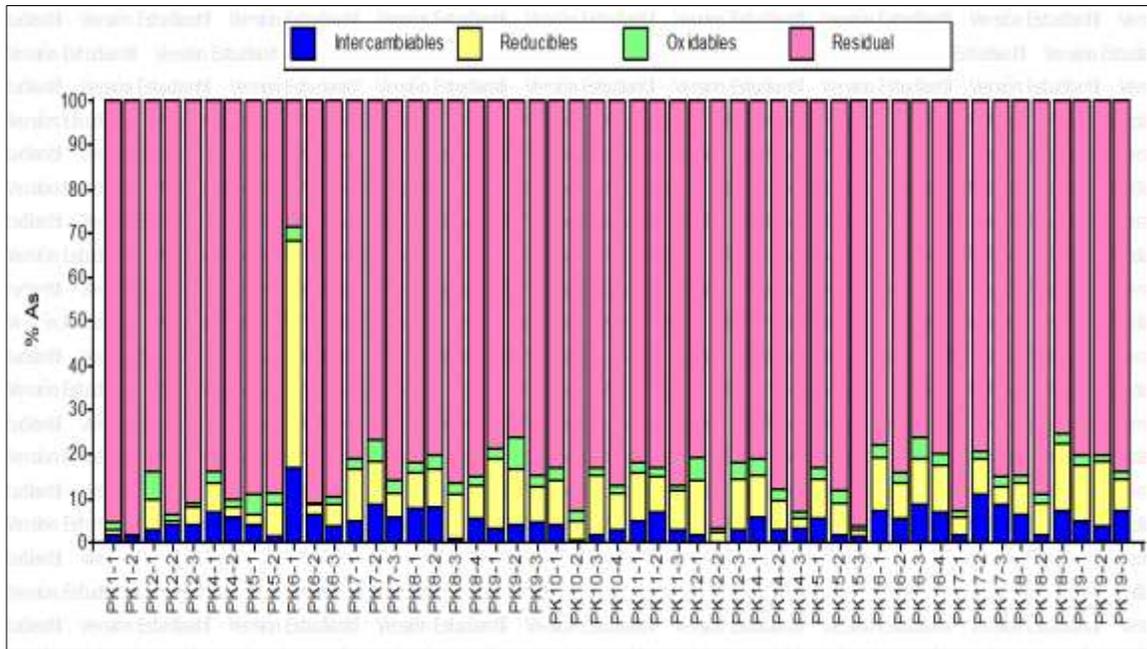


Figura 18. Contenido porcentual de As en especie intercambiable, reducible, oxidable y residual.

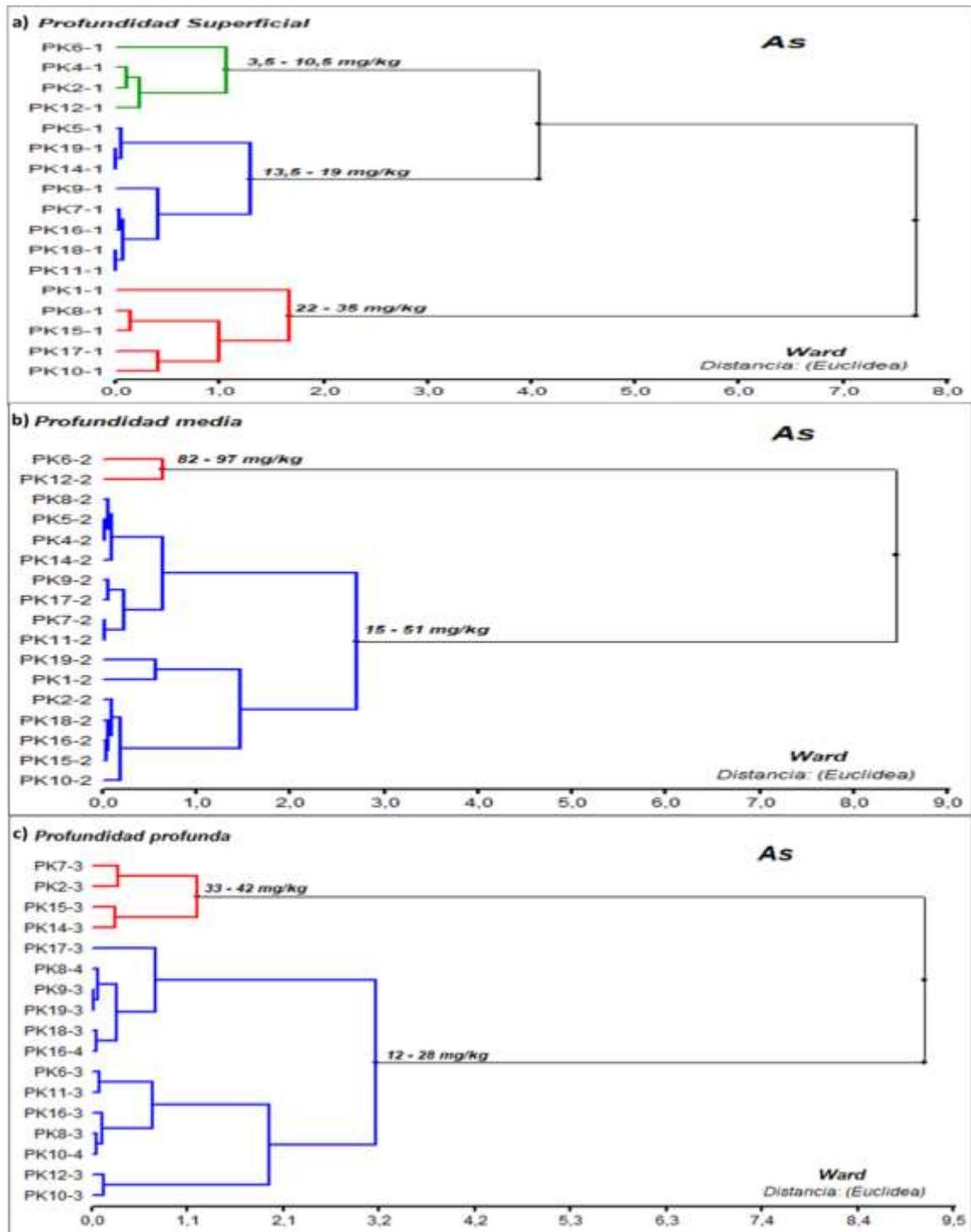


Figura 19. Dendrograma que agrupa las concentraciones de As de 17 piezómetros a profundidad: a) Superficial, b) Media y c) Profunda

El análisis estadístico a partir de Clusters (HCA) (Figura 19) permite agrupar las muestras de sedimentos de los 17 piezómetros en función de la profundidad y las concentraciones de As (mg/kg) los cuales son divididos en dos y tres grupos según el criterio de trazar la línea de referencia a una distancia del 50% de acuerdo al software Infostat. El primer grupo (color verde) presentan concentraciones de As entre 3,5 – 10,5 mg/kg es decir presentan bajas concentraciones de As, están ubicados en la parte superficial y la mayoría se encuentran en la parte alta de la Cuenca Katari Bajo (dirección Noreste, Figura 8) muy próximos entre sí. El segundo grupo (color azul) agrupa principalmente a las muestras de concentraciones de As entre 13,5 – 19 mg/kg (superficial), 15 – 51 mg/kg (media), 12 – 28 mg/kg (profunda), ubicados en la parte media y baja de la Cuenca Katari Bajo. El tercer grupo (color rojo) agrupa a las muestras que presentan las mayores concentraciones de As entre 22 – 35 mg/kg (superficial), 82 – 97 mg/kg (media) y 33 – 42 mg/kg (profunda), ubicados en la parte alta y baja de la Cuenca Katari Bajo.

La afinidad de cada grupo está relacionada principalmente a factores como: la ubicación de las muestras en profundidad, característica litológica (arena, arena gruesa, limo y arcillas), ambiente sedimentario (principalmente por depósitos de ríos y llanura aluvial), variaciones del nivel freático (NF) estacionario, inundación del río Katari en época de lluvia (Quino I. , y otros, 2021). Estos factores afectan principalmente a la parte superficial de los sedimentos por cambios de potencial (Eh-pH) causando procesos de oxidación-reducción (cambios de condiciones en época de lluvia y seca), esto significa que pueden ser más o menos móviles; por otro lado, la distribución de los piezómetros se encuentran en una zona baja, llana de baja pendiente que permite mayor tiempo de contacto entre las aguas subterráneas y superficiales y por ende de los sedimentos con alta probabilidad de disolución del As principalmente en muestras que se encuentran por debajo del nivel freático (NF), haciendo que la distribución de los mismos sea heterogénea.

Por lo tanto, se demuestra una variabilidad de las concentraciones de As en especies disponibles, en la cual se acepta la hipótesis alterna H_a con mayor movilidad y biodisponibilidad en la F-1 (Intercambiable) debido a procesos de intercambio iónico por la susceptibilidad a los cambios de pH de la calcita y con concentraciones altas en la parte media, seguida de la parte profunda y superficial, con la cual se acepta la hipótesis nula H_0 referida a los cambios de profundidad debido principalmente a la característica litológica por una llanura aluvial y depósitos de ríos.

5.2.2.2. Resultados y discusión del contenido de Plomo (Pb)

La hipótesis plantea la variación de la concentración de Pb con la profundidad de muestreo y las especies disponibles son mostradas a continuación:

H_a	Las concentraciones de Pb varían según las especies disponibles.
H_0	Las concentraciones de Pb no varían según las especies disponibles.
H_a	Las concentraciones de Pb aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.
H_0	Las concentraciones de Pb no aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.

Según el análisis estadístico descriptivo la Tabla 3 (Anexos) muestra la concentración media de Pb en función de las especies para cada profundidad de muestreo, donde se observa que los CV son muy altos la cual indica que la distribución de los piezómetros instalados a lo largo de la llanura aluvial no es homogénea; por tanto, las concentraciones de Pb varían en función a diferentes profundidades y especies.

A través de un diagrama de cajas (box-plot) se observa la variabilidad de las concentraciones de Pb a diferentes profundidades y especies, tal como se muestra a continuación:

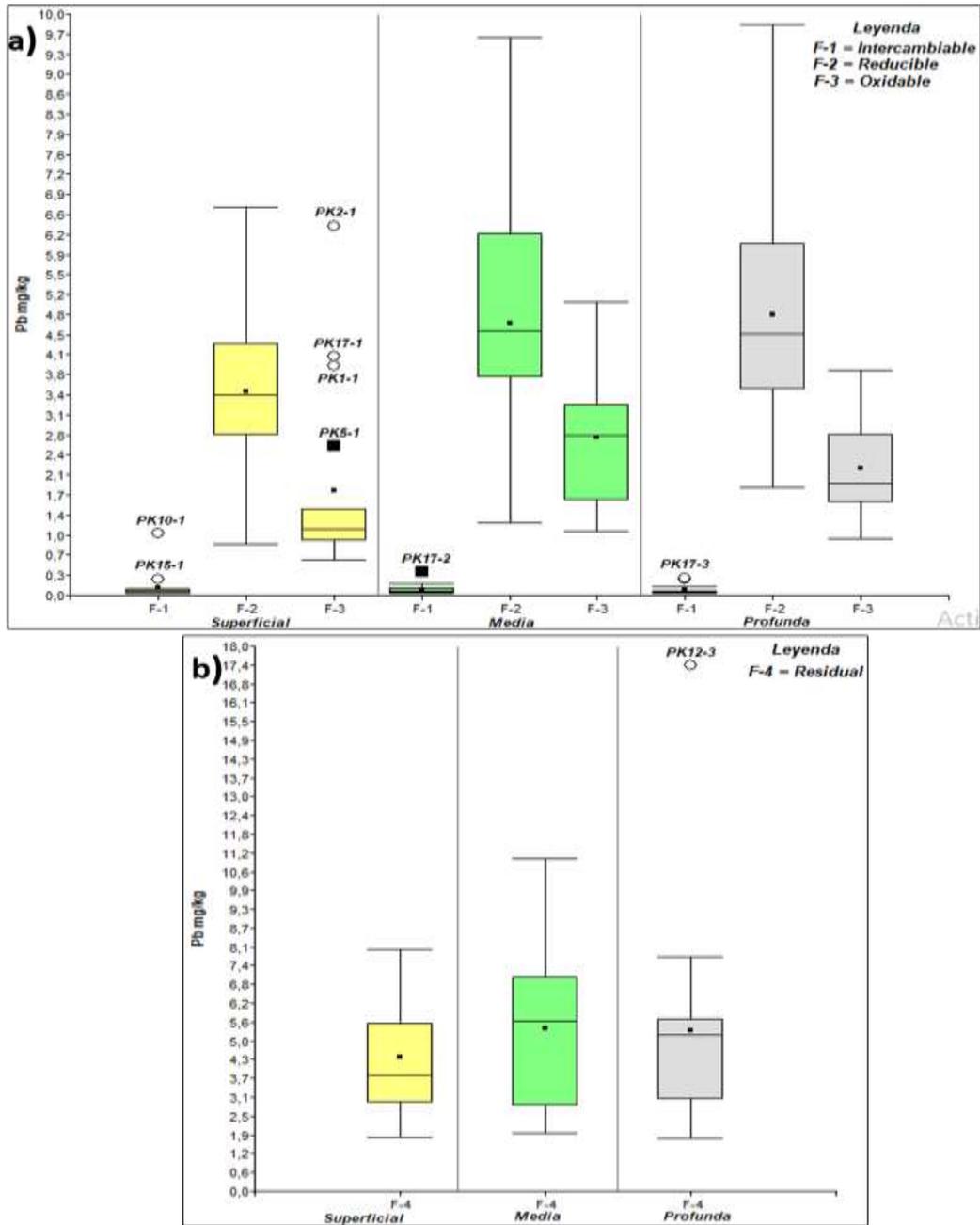


Figura 20. Diagrama de cajas (box-plot) de Pb en especies a) F-1,F-2 y F-3 b) F-4

La figura 20 muestra la variabilidad de las concentraciones de Pb a nivel superficial, media y profunda en función a las especies(carbonatos, óxidos de Fe y Mn, MO y minerales primarios y secundarios) con las que se encuentran ligados. Según la figura las

concentraciones de Pb más altas están en la fracción 4 (Residual) seguidas de la fracción 2 (Reducible), fracción 3 (Oxidables) y fracción 1 (Intercambiable). Evaluando la profundidad, se destaca la profundidad media y profunda donde se ha encontrado la mayor concentración de Pb para todas las especies. Las altas concentraciones de Pb en la fracción 4 esta asociado a la red cristalina de los minerales primarios y secundarios de silicio y aluminio, las cuales fueron identificados por DRX con mayor probabilidad que no se disuelvan en condiciones naturales (Guan et al., 2018) generando menor movilidad y menor biodisponibilidad. En la fracción 2 asociados a óxidos de Fe y Mn, el Pb es adsorbida por los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn(Gleyzes et al., 2002) haciendo que sea menos móvil en esta fase. La fracción 3 asociada a materia orgánica y sulfuros son considerados no biodisponibles(Gleyzes et al., 2002). En la fracción 1 asociados a carbonatos pueden ser movilizados por intercambio iónico y coprecipitación(Gleyzes et al., 2002), esto indicaría que debido a los $pH > 8,3$ en los estratos de sedimentos el Pb es fácilmente precipitado con carbonatos, siendo esta fase la más móvil debido a la susceptibilidad a los cambios de pH.

La figura 21y tabla 15 muestran el contenido porcentual de Pb para especiesintercambiables, reducibles, oxidables y residualespresentes en los estratos de sedimentos a diferentes profundidades. Existe mayores porcentajes de Pb en la fase residual con un rango de 19–74% y fase reducible con un rango de 9–55%, seguida de la fase oxidable con un rango de 8–47% y finalmente con bajos porcentajes de Pb en la fase intercambiable con un rango de 0,10–10%. Por lo tanto, el Pb presenta mayor movilidad y biodisponibilidad en la fase intercambiable y menor movilidad en las fases reducible, oxidable y residual con variabilidad en las tres fases.

Tabla 15. Contenido porcentual de Pb en especies a diferentes profundidades

Intercambiable	Min	0,10%	Reducible	Min	8,90%	Oxidables	Min	7,70%	Residual	Min	19,10%
	Max	9,70%		Max	55%		Max	46,70%		Max	74,40%

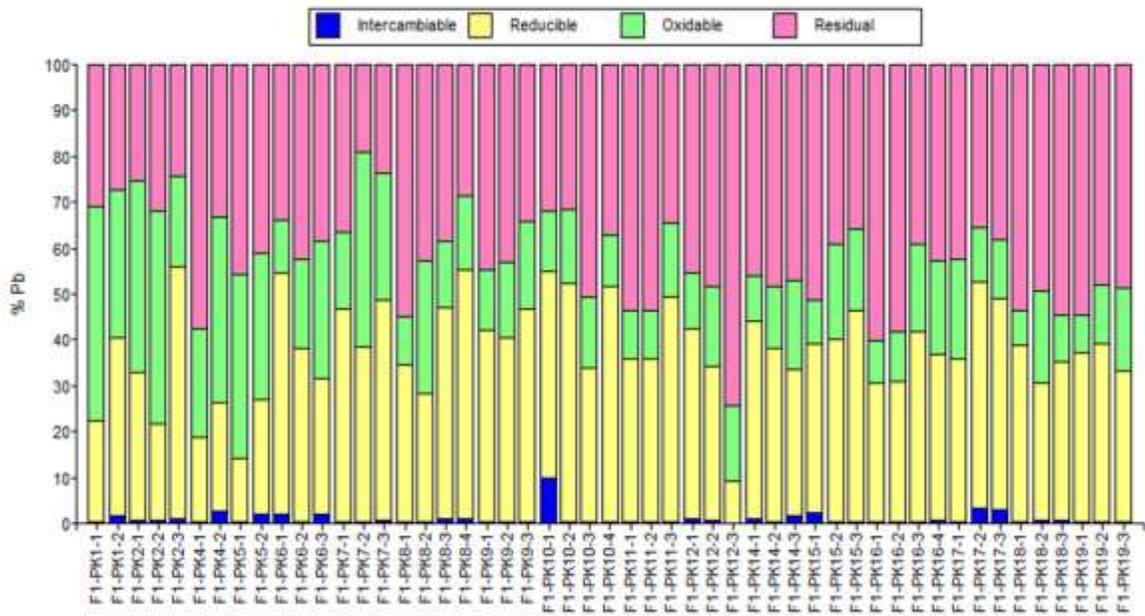


Figura 21. Contenido porcentual de Pb en especies intercambiables, reducibles, oxidables y residual.

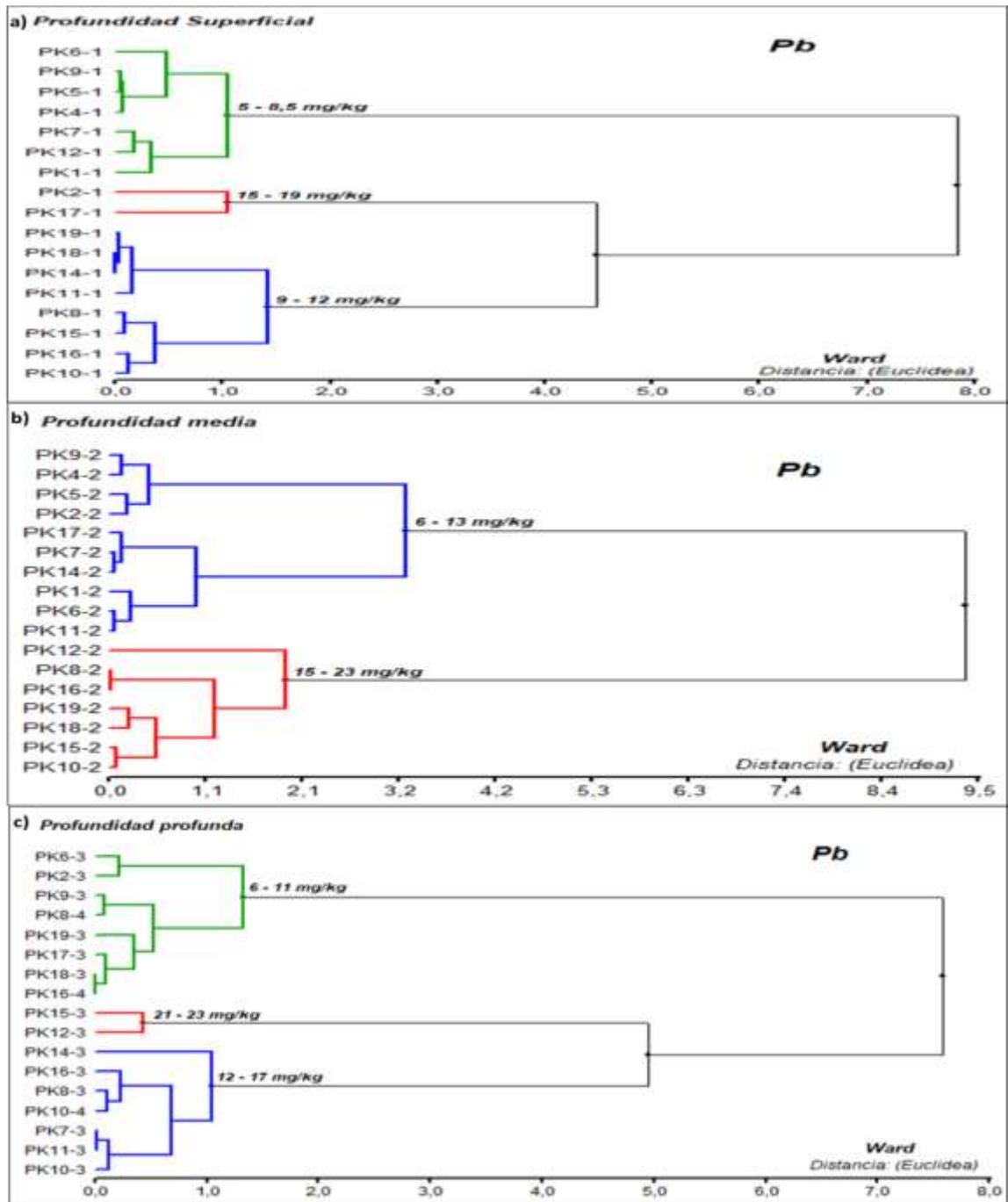


Figura 22. Dendrograma que agrupa las concentraciones de Pb de 17 piezómetros a profundidad: a) Superficial, b) Media y c) Profunda

El análisis estadístico a partir de Clusters (HCA) (Figura 22) permite agrupar las muestras de sedimentos de los 17 piezómetros en función de la profundidad y las concentraciones de Pb (mg/kg), los cuales son dos y tres grupos según el criterio de trazar la línea de referencia a una distancia del 50% de acuerdo al software Infostat. El primer grupo (color verde) presentan concentraciones de Pb entre 5 – 9 mg/kg (superficial) y 6 – 11 mg/kg (profunda), los cuales presentan bajas concentraciones de Pb y la mayoría están ubicados en la parte media de la Cuenca Katari Bajo muy próximos entre sí, excepto para la muestra PK12 y PK-1. El segundo grupo (color azul) agrupa principalmente a las muestras de concentraciones de 9 – 12 mg/kg (superficial), 6 – 13 mg/kg (media), 12 – 17 mg/kg (profunda), las cuales se encuentran en la parte alta y baja de la Cuenca Katari Bajo. El tercer grupo (color rojo) agrupa a las muestras que presentan las concentraciones más altas de Pb entre 15 – 19 mg/kg (superficial), 15 – 23 mg/kg (media) y 21 – 23 mg/kg (profunda) y se encuentran ubicadas en la parte media y baja de Cuenca Katari Bajo.

La afinidad de cada grupo y la variación en concentración de Pb está relacionada principalmente a factores como: la ubicación de las muestras en profundidad, característica litológica (arcillas, arena fina, arena gruesa y limo), ambientes sedimentarios (principalmente de depósitos de río y llanura aluvial), variaciones del nivel freático (NF) estacionario, inundación del río Katari en épocas de lluvia. Estos factores producen cambios del potencial (Eh-pH) causando procesos de oxidación-reducción, en la cual se demuestra la variabilidad de las concentraciones de Pb según las especies disponibles; por todo lo reportado se acepta la H_a , con mayor movilidad y biodisponibilidad en la fracción Intercambiable (F-1) debido a la susceptibilidad al cambio de pH del carbonato seguida de la fracción Reducible (F-2) debido a procesos redox y la menos móvil y biodisponible en la fracción Residual (F-4) con probabilidad que no se disuelva en la naturaleza en condiciones naturales. También se demuestra mayor concentración de Pb en la parte media seguida de la tercera y primera

profundidad aceptando la H_0 por lo tanto la distribución de las concentraciones de Pb es heterogénea en toda el área de estudio.

5.2.2.3. Resultados de Cobre (Cu)

La hipótesis plantea la variación de la concentración de Cu con la profundidad de muestreos y las especies disponibles son mostradas a continuación:

H_a	Las concentraciones de Cu varían según las especies disponibles.
H_0	Las concentraciones de Cu no varían según las especies disponibles.
H_a	Las concentraciones de Cu aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.
H_0	Las concentraciones de Cu no aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.

Según el análisis estadístico descriptivo la Tabla 3 (Anexos) muestra la concentración media de Cu en función de las especies para cada profundidad de muestreo, donde se observa que los CV de variación son muy altos la cual indica que la distribución de los piezómetros instalados a lo largo de la llanura aluvial no es homogénea, por tanto las concentraciones de Cu varían en función a diferentes profundidades y especies.

A través de un diagrama de cajas (box-plot) se observa la variabilidad de las concentraciones de Cu a diferentes profundidades y especies, tal como se muestra a continuación:

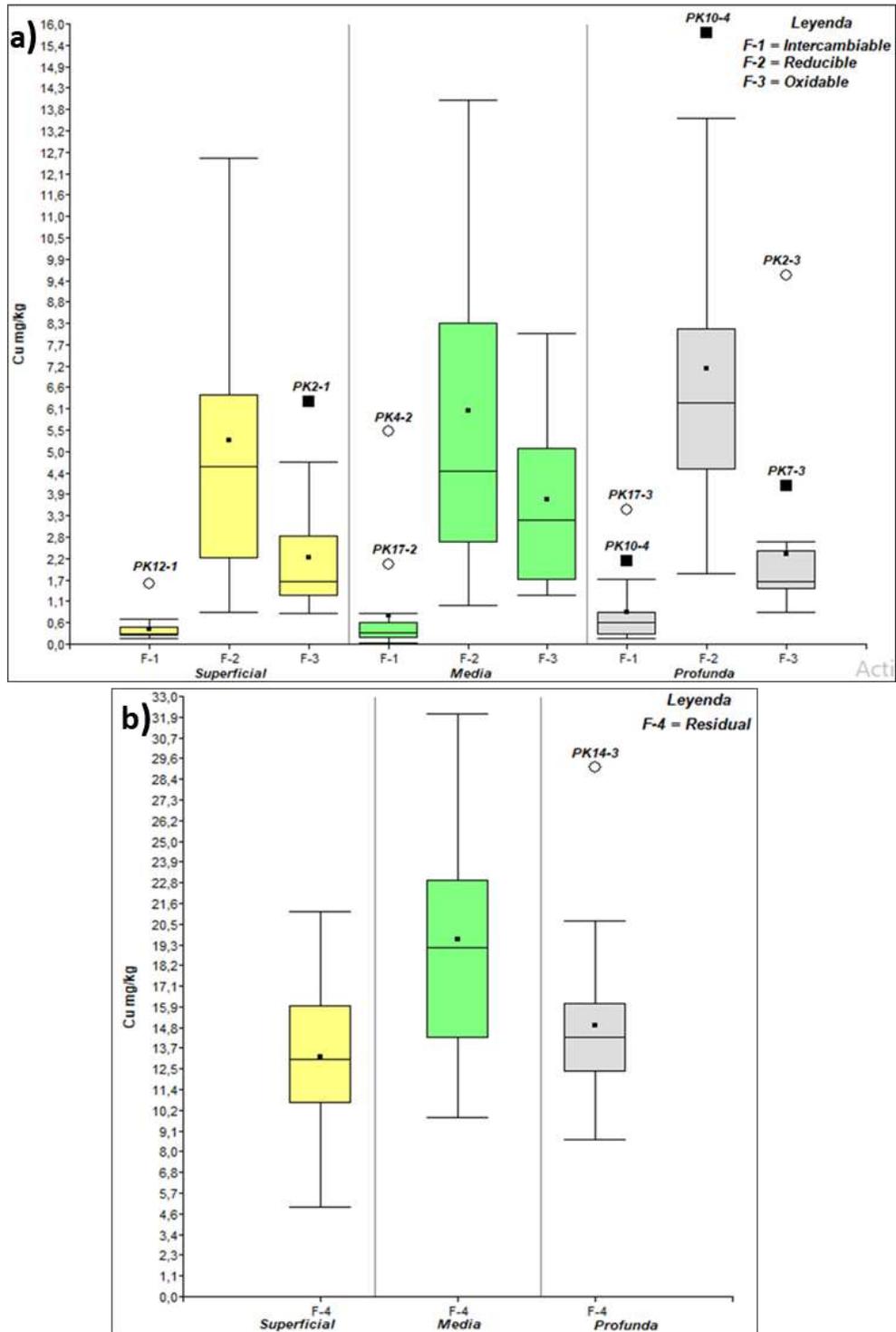


Figura 23. Diagrama de cajas (box-plot) de Cu en especies a) F-1,F-2 y F-3 b) F-4

La figura 23 muestra la variabilidad de las concentraciones de Cu a nivel superficial, media y profunda en función a las especies (carbonatos, óxidos de Fe y Mn, MO y minerales primarios y secundarios) con las que se encuentran ligados. Según el diagrama de cajas las concentraciones de Cu más altas están en la fracción 4 (Residual) seguidas de la fracción 2 (Reducible), fracción 3 (Oxidables) y fracción 1 (Intercambiable). Se destaca la profundidad media donde se ha encontrado la mayor concentración de Cu para todas las especies. Las altas concentraciones de Cu en la fracción 4 se encuentran en la red cristalina de los minerales primarios y secundarios con probabilidad de que no se disuelvan en condiciones naturales (Guan et al., 2018) indicando mayor disponibilidad y menor movilidad. La fracción 2 también presentan concentraciones altas de Cu asociados a óxidos de Fe y Mn, debido a que el Cu es adsorbido por los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn (Gleyzes et al., 2002), ya que a $\text{pH} > 7$ y mayor tiempo de contacto con el agua, la biodisponibilidad del Cu es mayor en los sedimentos como es el caso de PK10-4. En la fracción 3 asociados a materia orgánica, el Cu se encuentra formando complejos órgano-metálicos con la MO según Cáceres y otros (2013), así también precipita como sulfuros sobre el material arcilloso y es considerado un micronutriente importante para los cultivos. En fracción 1, el Cu se encuentra asociados a carbonatos, donde pueden ser movilizados por intercambio iónico o pueden precipitar o coprecipitar con carbonatos (Gleyzes et al., 2002), esto debido a que estos minerales de carbonatos son susceptibles a los cambios de pH (López et al., 2002), en la cual indica que a $\text{pH} > 8,3$ el Cu ha precipitado sobre el mineral de calcita como CuCO_3 sobre los sedimentos.

La figura 24 y tabla 16 muestra el contenido porcentual de Cu en especies Intercambiable, Reducible, Oxidable y Residual en los estratos de sedimentos a diferentes profundidades. En la mayoría de las muestras el Cu se encuentra asociados a minerales primarios y secundarios con un rango de 37–82%, seguida de la fase reducible con un rango de 4–66% con mayor disponibilidad en muestras de PK6-1 y PK10-4, en la fase oxidable la disponibilidad de Cu tiene un rango de 4–40% y finalmente la fase

intercambiable muestra porcentajes bajos de Cu con un rango de 0,1–19%. esto significa que el Cu presenta baja movilidad y biodisponibilidad en la fase residual, reducible y oxidable y mayor movilidad y biodisponibilidad en la fase intercambiable, debido a la susceptibilidad de los cambios de pH.

Tabla 16. Contenido porcentual de Cu en especies a diferentes profundidades

Intercambiable	Min	0,1%	Reducible	Min	3,6%	Oxidables	Min	4,4%	Residual	Min	37,1%
	Max	18,6%		Max	66,5%		Max	40,6%		Max	84,2%

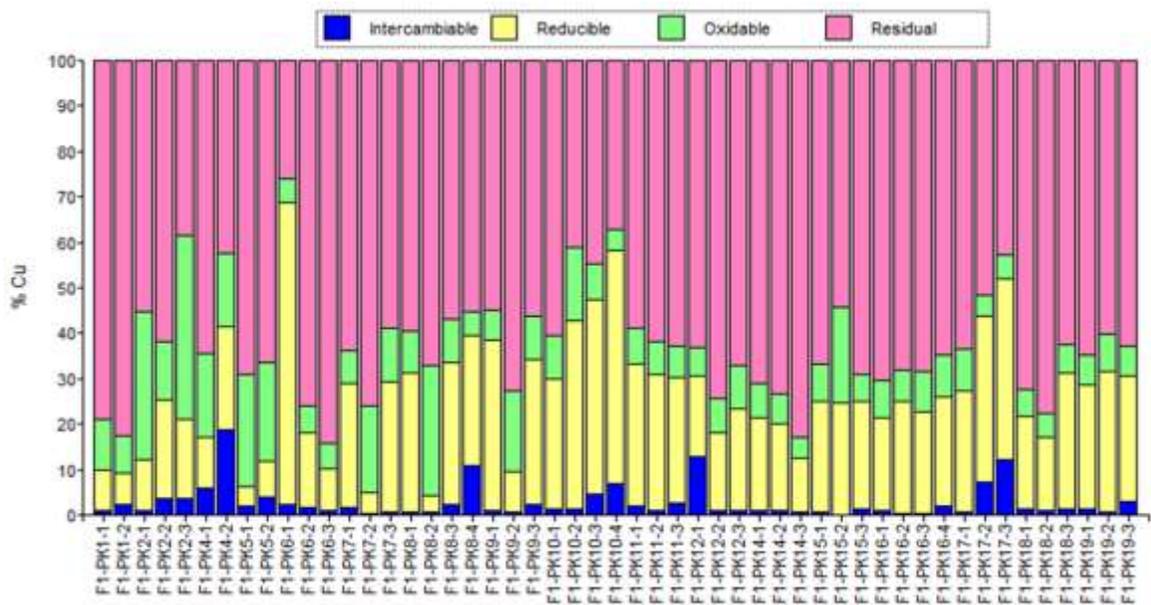


Figura 24. Contenido porcentual de Cu en especies intercambiables, reducibles, oxidables y residuales.

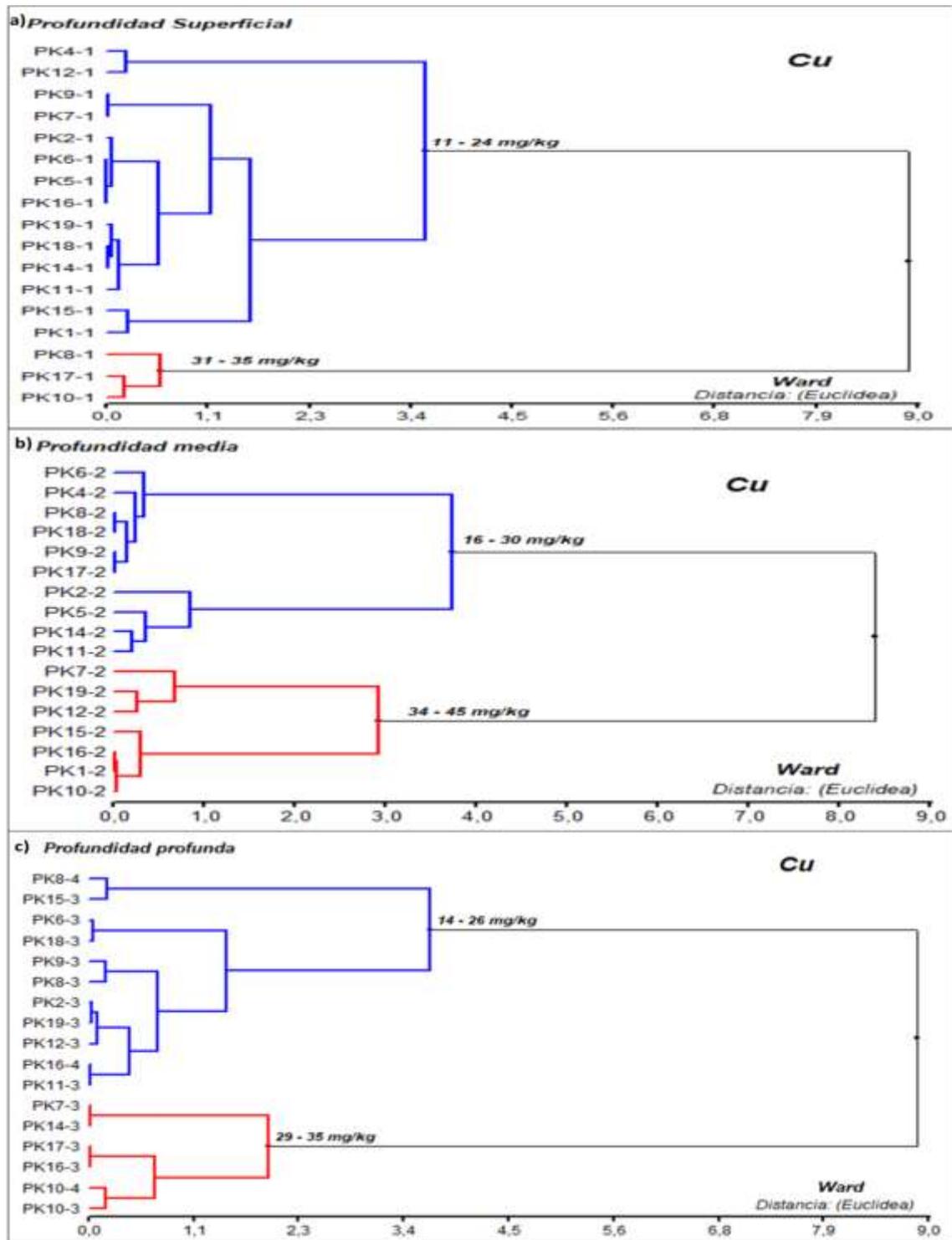


Figura 25. Dendrograma que agrupa la concentración de Cu de 17 piezómetros a profundidad: a) superficial, b) media y c) profunda

El análisis estadístico a partir de Clusters (HCA) (Figura 25) permite agrupar los estratos de sedimentos de los 17 piezómetros en función a las concentraciones de Cu (mg/kg), donde los divide en dos grupos según el criterio de trazar la línea de referencia a una distancia del 50% de acuerdo al software Infostat. El primer grupo (color azul) presentan concentraciones de Cu entre 11 – 24 mg/kg (superficial) y 16 – 30 mg/kg (media) y 14 – 26 mg/kg (profunda), las cuales presentan bajas concentraciones de Cu y la mayoría se encuentran muy próximos entre sí. El segundo grupo (color rojo) agrupa a las muestras que presentan concentraciones mayores de Cu entre 31 – 35 mg/kg (superficial), 34 – 45 mg/kg (media) y 29 – 35 mg/kg (profunda), en la cual se encuentra en la parte media y baja de la Cuenca Katari Bajo.

La afinidad de cada grupo y la variabilidad de las concentraciones de Cu está relacionada principalmente a factores como: la ubicación de las muestras en profundidad, característica litológica (arcillas, arena fina, arena gruesa y limo), ambiente sedimentario (principalmente por depósitos de ríos y llanura aluvial), variaciones del nivel freático (NF) estacionario, inundación del río Katari en época de lluvia (Quinoet al., 2021). Estos factores producen cambios de potencial (Eh-pH) causando procesos de oxidación-reducción, esto significa que en un medio ácido o básico el Cu puede ser movilizado o adsorbido sobre los sedimentos. Por otro lado, la distribución de los piezómetros se encuentra en una zona llana con baja pendiente y mayor contacto entre las aguas subterráneas y sedimento, con probabilidad de disolución del Cu principalmente en muestras que se encuentran por debajo del NF, y con bajas concentraciones de Cu en la parte superficial adsorbidas por las plantas considerado un micronutriente. Por lo tanto, existe una variabilidad en concentraciones de Cu en especies disponibles, las cuales se acepta la H_a , indicando mayor movilidad y biodisponibilidad en la fracción Intercambiable (F-1) y menor movilidad y biodisponibilidad en la fracción Residual (F-4) seguida de la fracción Reducible (F-2) y altas concentraciones en la parte media seguida en la parte profunda y parte superficial donde se acepta la H_0 .

5.2.2.4. Resultados de Zinc (Zn)

La hipótesis plantea la variación de la concentración de Zn con la profundidad de muestreos y las especies disponibles son mostradas a continuación:

H_a	Las concentraciones de Zn varían según las especies disponibles.
H_0	Las concentraciones de Zn no varían según las especies disponibles.
H_a	Las concentraciones de Zn aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.
H_0	Las concentraciones de Zn no aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.

Según el análisis estadístico descriptivo la Tabla 3 (Anexos) muestra la concentración media de Zn en función de las especies para cada profundidad de muestreo, donde se observa que los CV de variación son muy altos la cual indica que la distribución de los piezómetros instalados a lo largo de la llanura aluvial no es homogénea; por tanto, las concentraciones de Zn varían en función adiferentes profundidades y especies.

A través de un diagrama de cajas box-plot, (figura 27) se observa la variabilidad de las concentraciones de Zn a diferentes profundidades y especiostal como se muestra a continuación:

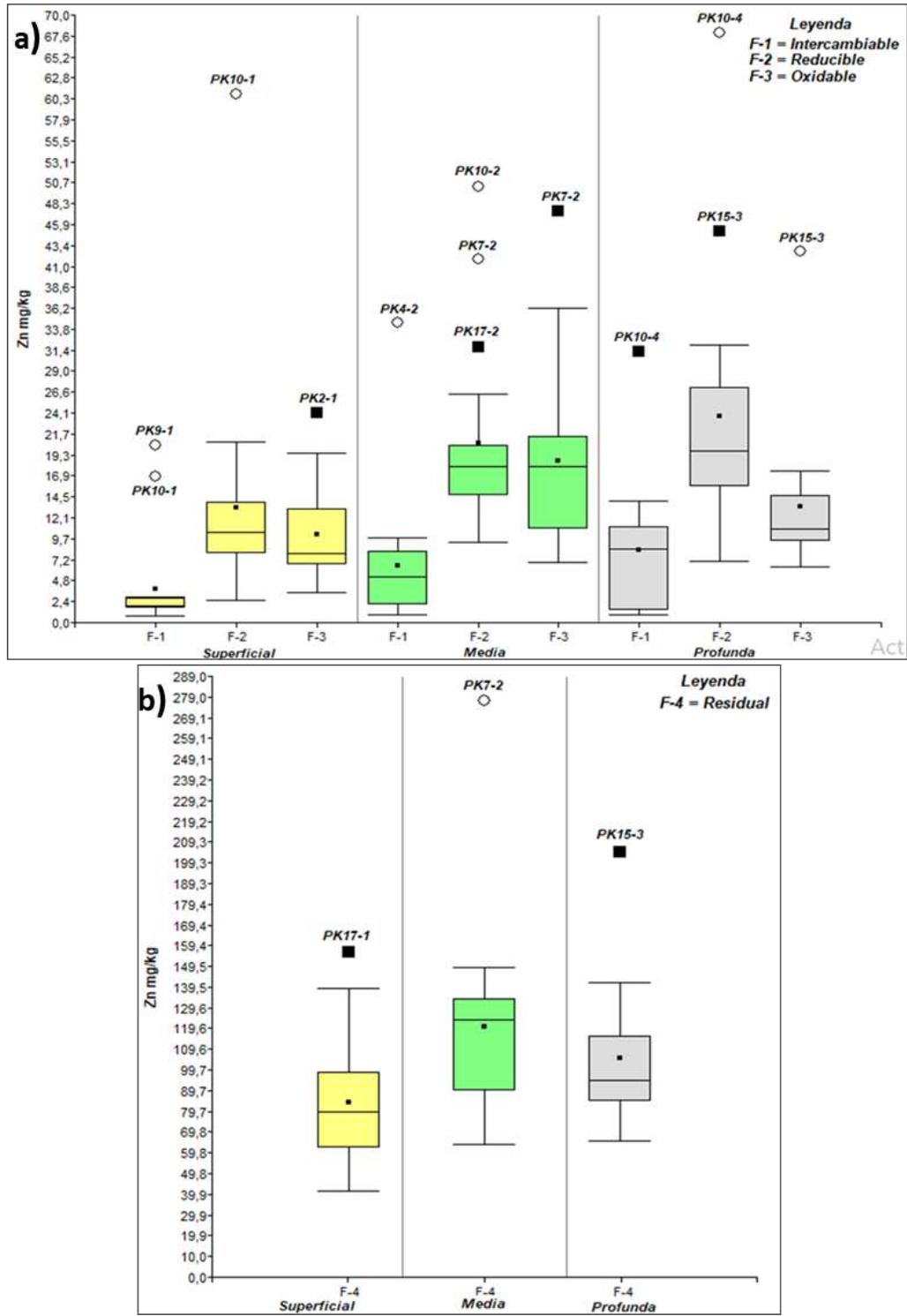


Figura 26. Diagrama de cajas (box-plot) de Zn en especies a) F-1,F-2 y F-3 b) F-4

La figura 26 muestra la variabilidad de las concentraciones de Zn a nivel superficial, media y profunda en función a las especies (carbonatos, óxidos de Fe y Mn, MO y minerales primarios y secundarios). Según el diagrama de cajas las concentraciones de Zn más altas están en la fracción 4 (Residual) seguidas de la fracción 2 (Reducible), fracción 3 (oxidables) y fracción 1 (Intercambiable). Se destaca la profundidad media donde se ha encontrado la mayor concentración de Zn para todas las especies. Las altas concentraciones de Zn en la fracción 4 están asociados con minerales primarios y secundarios de silicio y aluminio con mayor disponibilidad en esta fase y menor movilidad en condiciones naturales (Guan et al., 2018) sobre todo en muestras de PK7-2, PK15-3 y PK17-1. En la fracción 2 asociados a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, el Zn es adsorbido fuertemente sobre esta fase que también son comparables a los estudios realizados por (Cáceres et al., 2013), ya que es considerado como sumidero de estos ET sobre todo en estratos de las muestras PK10-1, PK10-2, PK7-2, PK17-2, PK15-3 y PK10-4; estudios en aguas subterráneas realizado por (Quino et al., 2021) ha reportado fase minerales de oxi-hidroxidos de Fe y Mn a través de modelación geoquímica PHREEQC y cálculos de índice de saturación en los mismos piezómetros analizados en este estudio. La fracción 3 asociados a materia orgánica, donde se encuentra formando complejos organometálicos con mayor concentración de Zn en PK2-1, PK7-2 y PK15-3, también comparables con los resultados de (Cáceres et al., 2013). La fracción 1 asociados a carbonatos, se encuentran coprecipitado con fases minerales de carbonatos (dolomita y calcita) reportado por (Quino et al., 2021) en las muestras de aguas de los respectivos piezómetros, indicando que esta es la fase mineral más disponible.

La figura 27 y la tabla 17 muestran el contenido porcentual de Zn en especies intercambiable, reducible, oxidable y residual en los estratos de sedimentos a diferentes profundidades, donde se observa el mayor porcentaje de Zn 49 – 88% en la fase residual (ligados a minerales primarios y secundarios) en todas las muestras de sedimentos, seguida de la fase reducible con un porcentaje de 4 – 35% sobre todo en muestras PK8, PK9 y PK10, en la fase oxidable e intercambiable (ligados a carbonatos) se observa

bajos porcentajes de Zn 5 –26% y 0,3 – 24% respectivamente, con porcentajes mayores en muestras de PK4-2, PK9-1 y PK10-4, indicando variabilidad en las concentraciones de Zn en los estratos de sedimentos a diferentes profundidades.

Tabla 17. Contenido porcentual de Zn en especies a diferentes profundidades

Intercambiable	Min	0,3%	Reducible	Min	3,8%	Oxidables	Min	5,1%	Residual	Min	49,4%
	Max	23,9%		Max	35,0%		Max	25,5%		Max	87,9%

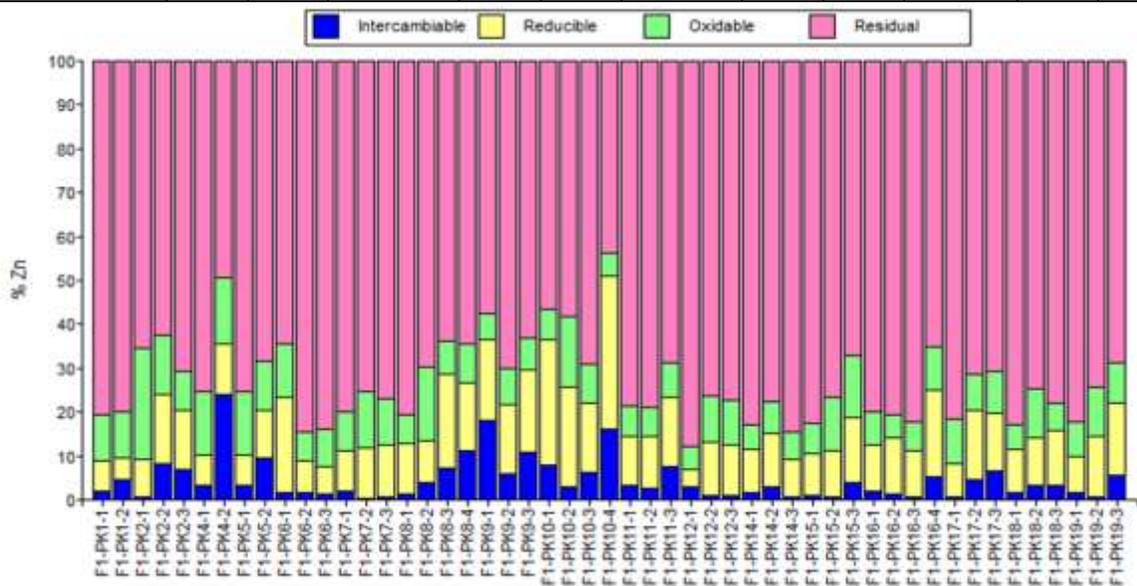


Figura 27. Contenido porcentual de Zn en especies intercambiables, reducibles, oxidables y residuales

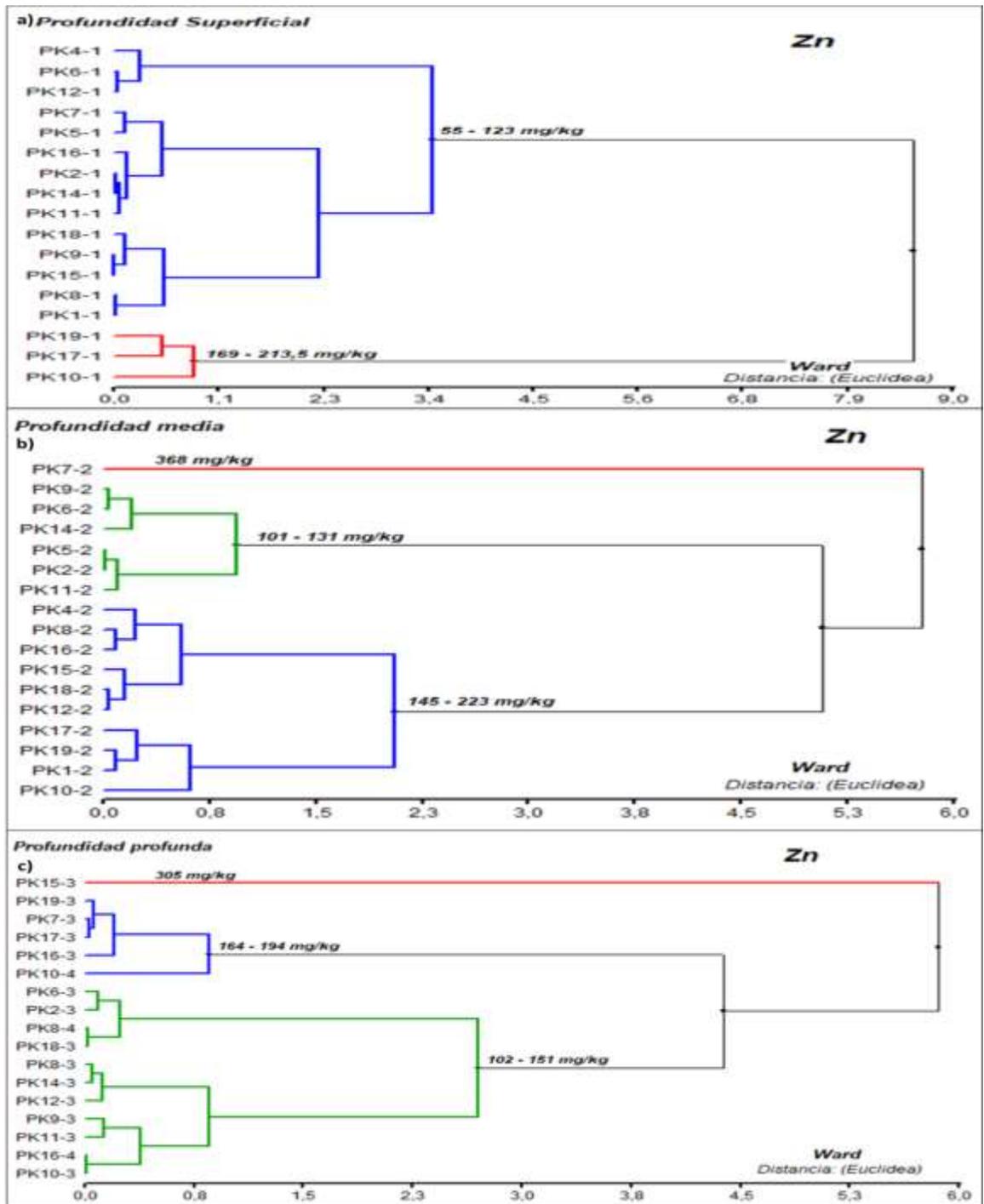


Figura 28. Dendrograma que agrupa las concentraciones de Zn de 17 piezómetros a profundidad: a) superficial, b) media y c) profunda

El análisis estadístico a partir de Clusters (HCA) (Figura 28) permite agrupar los estratos de sedimentos de los 17 piezómetros en función de la profundidad y las concentraciones de Zn (mg/kg), los cuales son divididos en dos (superficial) y tres (intermedia y profunda) grupos según el criterio de trazar la línea de referencia a una distancia del 50% de acuerdo al software Infostat. El primer grupo (color verde) presentan concentraciones de Zn entre 101 – 131 mg/kg (media) y 102 – 151 mg/kg (profunda), donde la mayoría están ubicados muy próximos entre sí. El segundo grupo (color azul) agrupa principalmente a las muestras de concentraciones de 55 – 123 mg/kg (superficial), 145 – 223 mg/kg (media), 102 – 155 mg/kg (profunda), las cuales se encuentran en la parte noreste y sudeste de la Cuenca Katari Bajo y con bajas concentraciones en la parte superficial. El tercer grupo (color rojo) agrupa a las muestras que presentan las concentraciones más altas de Zn entre 169 – 213,5 mg/kg (superficial), 368 mg/kg (media) y 305 mg/kg (profunda), en la cual se encuentra en la parte norte y sudeste de Cuenca Katari Bajo.

La afinidad de cada grupo y la variabilidad de las concentraciones de Zn está relacionada principalmente a factores como: la ubicación de las muestras en profundidad, característica litológica (arcillas, arena fina, arena gruesa y limo), ambiente sedimentario (principalmente por depósitos de ríos y llanura aluvial), variaciones del nivel freático (NF) estacionarias, inundación del río Katari en épocas de lluvia (Quino et al., 2021). Además por cambios de potencial (Eh-pH) causan procesos de oxidación-reducción, indicando que en un medio ácido o básico el Zn puede ser movilizado o adsorbido sobre los sedimentos; por otro lado, la distribución de los piezómetros se encuentra en una zona llana con baja pendiente y mayor contacto entre las aguas subterráneas y sedimento, con probabilidad de disolución del Zn principalmente en muestras que se encuentran por debajo del NF, haciendo que la distribución de los mismos sea heterogéneo. Por tanto, se demuestra las variaciones de las concentraciones de Zn en especies de carbonatos, óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, materia orgánica y minerales primarios y secundarios, por lo que se acepta la H_a , con mayor movilidad y

biodisponibilidad en la fracción Intercambiable (F-1) seguida de la fase Reducible (F-2) y menor movilidad y biodisponibilidad en la fracción Residual (F-4) con acumulación del 49% al 88% de Zn y baja probabilidad de disolución en condiciones naturales. Así también se ha encontrado mayor concentración de Zn en parte media y profunda con bajas concentraciones de Zn en la parte superficial, donde se acepta la H_0 .

5. 2.2.5. Resultados de Manganeso (Mn)

La hipótesis plantea la variación de la concentración de Mn con la profundidad de muestreos y las especies disponibles son mostradas a continuación:

H_a	Las concentraciones de Mn varían según las especies disponibles.
H_0	Las concentraciones de Mn no varían según las especies disponibles.
H_a	Las concentraciones de Mn aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.
H_0	Las concentraciones de Mn no aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.

Según el análisis estadístico descriptivo la Tabla 3 (ANEXOS) muestra la concentración media de Mn en función de las especies para cada profundidad de muestreo, donde se observa que los CV de variación son muy altos la cual indica que la distribución de los piezómetros instalados a lo largo de la llanura aluvial no es homogénea, por tanto las concentraciones de Mn varían en función a diferentes profundidades y especies.

A través de un diagrama de cajas (box-plot) se observa la variabilidad de las concentraciones de Mn a diferentes profundidades y especies tal como se muestra a continuación:

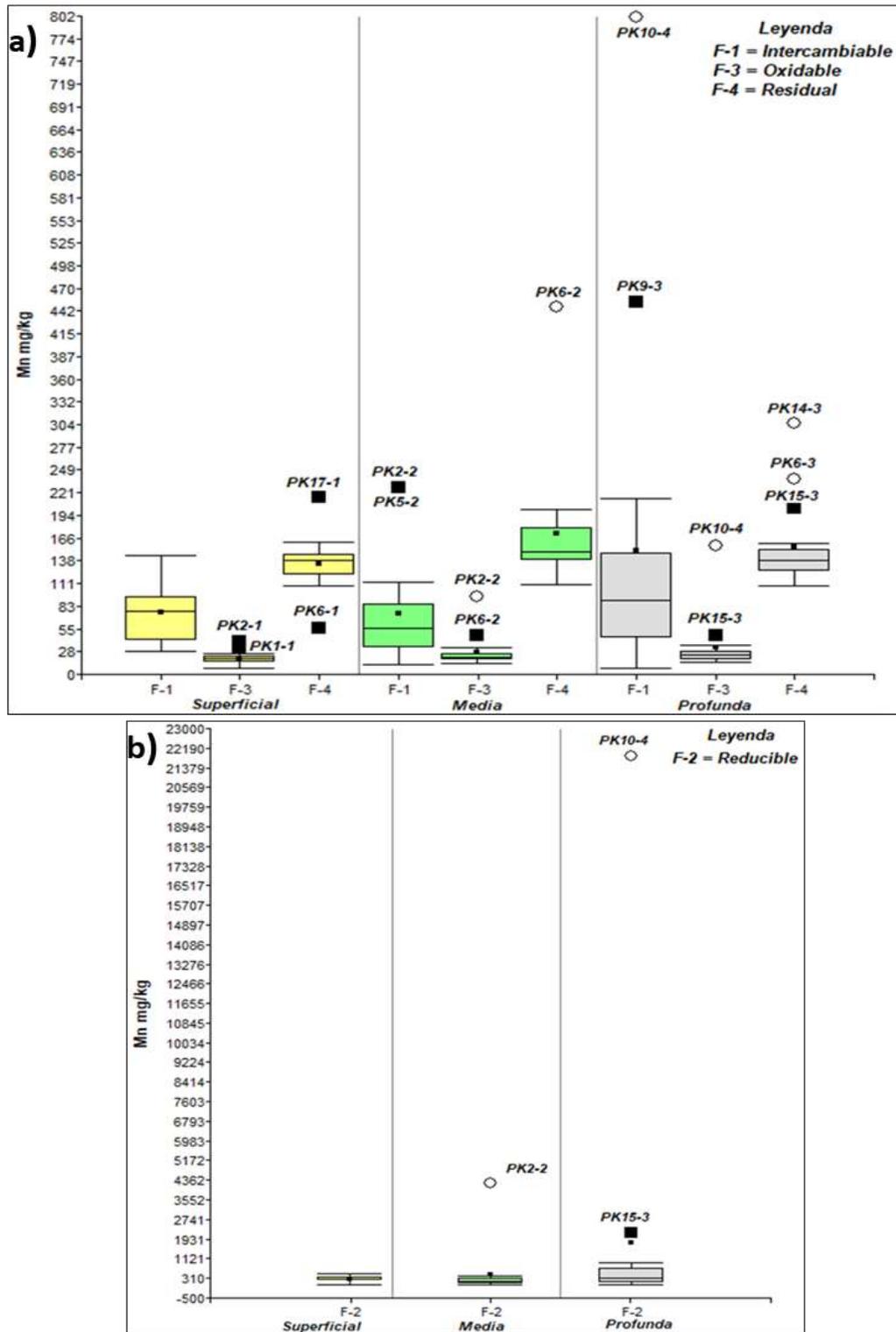


Figura 29. Diagrama de cajas (box-plot) de Mn en especies a) F-1,F-3 y F-4 b) F-2

La figura 29 muestra la variabilidad de las concentraciones de Mn a nivel superficial, media y profunda en función a las especies (carbonatos, óxidos de Fe y Mn, MO y minerales primarios y secundarios). Según el diagrama de cajas las concentraciones de Mn más altas están en la fracción 2 (Reducible) seguidas de la fracción 4 (Residual), fracción 1 (Intercambiable) y fracción 3 (Oxidable). Se destaca las muestras profundas donde se ha encontrado la mayor concentración de Mn para todas las especies. Las altas concentraciones de Mn en la fracción 2 asociados a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, se debe a que el Mn se encuentra en condiciones reductoras menos móvil con $\text{pH} > 7$ y con probabilidad de bajo potencial eléctrico (Eh) reductor las cuales precipita como hidróxidos de Mn y son adsorbidos sobre los estratos de sedimentos (Siegel, 1992). En la fracción 4 se encuentran asociados con minerales primarios y secundarios con probabilidad de que encuentren menos disponibles en esta fase (Guan et al., 2018) con mayor concentración en PK6-2, PK6-3, PK15-3 y PK14-3. La fracción 1 asociados a carbonatos, podría atribuirse a la precipitación de carbonato de Mn ya que en esta fase sería la menos disponible (Cáceres et al., 2013) sobre todo en muestras PK2-2, PK5-2, PK9-3 y PK10-4 y mayor movilidad debido a la susceptibilidad al cambio de pH. La fracción 3 asociados a materia orgánica, debido a los bajos contenidos de MO son fácilmente incorporados y ligados a los complejos orgánicos (Cáceres et al., 2013) con mayor disponibilidad en muestras de PK2-1, PK2-2, PK1-1, PK6-2, PK15-3 y PK10-4.

La figura 30 y tabla 18 muestra el contenido porcentual de Mn en especies intercambiable, reducible, oxidable y residual en los estratos de sedimentos a diferentes profundidades, con mayores porcentajes de Mn 17–95% en la fase reducible. Esto indicaría que el Mn se encuentra más disponible y con baja movilidad en esta fase con comportamiento distinto a los ET (As, Pb, Cu y Zn) mostrados anteriormente. Por otro lado, se observa porcentajes de 0,7–64% de Mn en la fase residual la menos disponible en esta fase, seguido de la fase intercambiables donde se observa porcentajes de 3–48% de Mn siendo la más móvil y finalmente la mayoría de las muestras presentan bajos porcentajes de Mn en la fase oxidable 0,7–9%.

Tabla 18. Contenido porcentual de %Mn en especies a diferentes profundidades

Intercambiable	Min	2,9%	Reducible	min	16,8%	Oxidables	min	0,7%	residual	min	0,7%
	Max	48,2%		max	95,2%		max	9,2%		max	64,1%

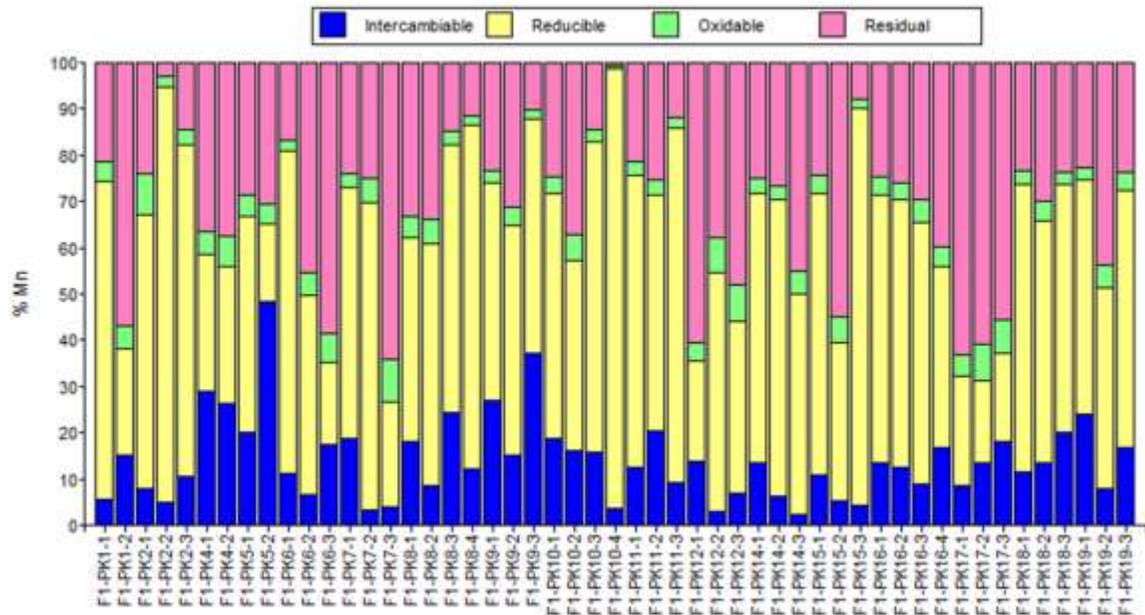


Figura 30. Contenido porcentual de Mn en especies interambiables, reducibles, oxidables y residual.

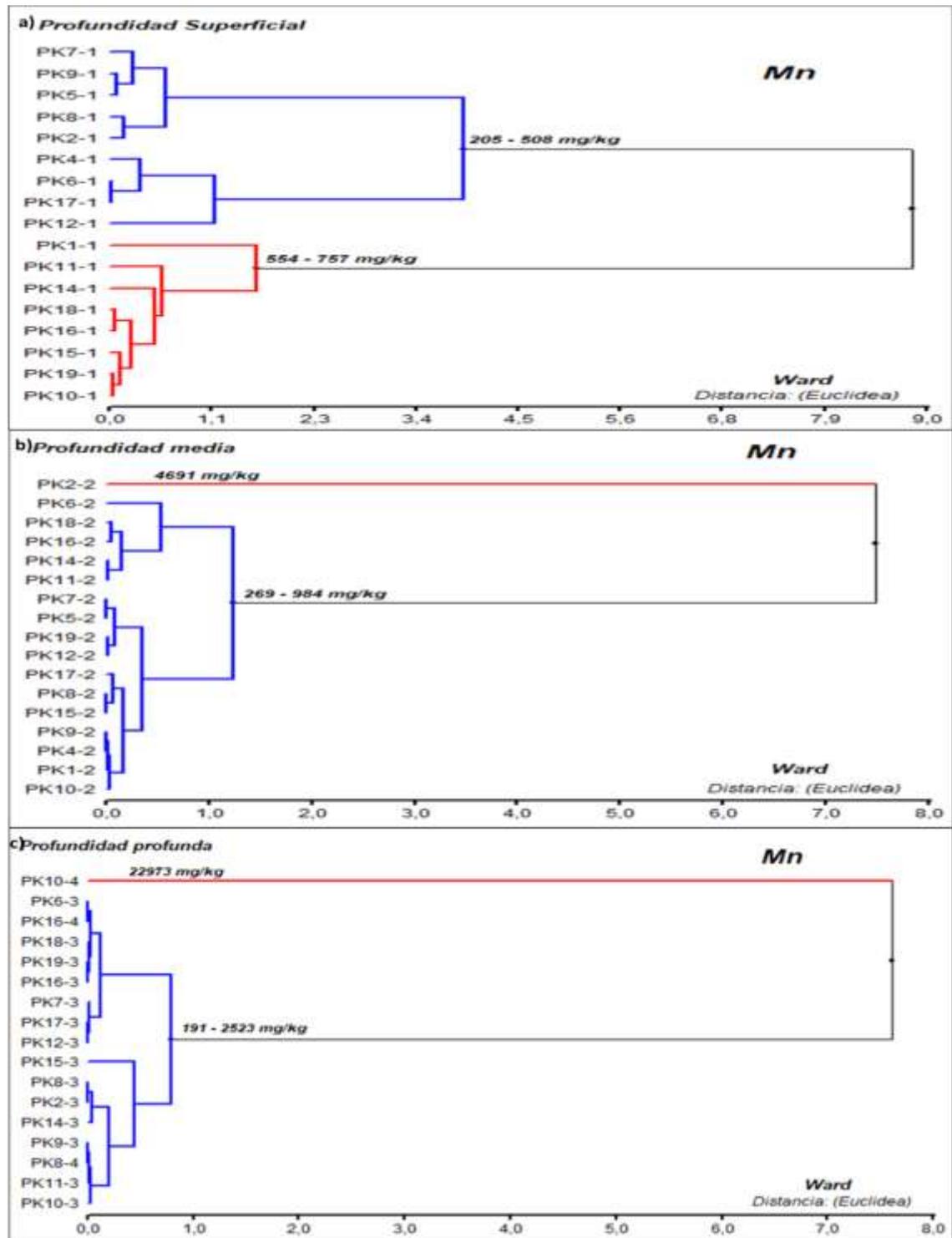


Figura 31. Dendrograma que agrupa las concentraciones de Mn de 17 piezómetros a profundidad: a) superficial, b) media y c) profunda

El análisis estadístico a partir de Clusters (HCA) (Figura 32) permite agrupar las muestras de sedimentos de los 17 piezómetros en función de la profundidad y las concentraciones de Mn (mg/kg), son divididos en dos grupos según el criterio de trazar la línea de referencia a una distancia del 50% de acuerdo al software Infostat. El primer grupo (color azul) presentan concentraciones de Mn entre 205 - 508 mg/kg (superficial) y 269 – 984 mg/kg (media) y 191 – 2523 mg/kg (profunda) la mayoría están ubicados muy próximos entre sí. El segundo grupo (color rojo) agrupa a las muestras que presentan concentraciones de Mn entre 554 – 757 mg/kg (superficial); por otro lado, con concentraciones más altas en PK2-2 de 4691 mg/kg en la parte media y PK10-4 con 22973 mg/kg en la parte profunda, la mayoría están ubicados en la parte alta y baja de Cuenca Katari Bajo.

La afinidad de cada grupo y la variabilidad de las concentraciones de Mn está relacionada principalmente a factores como: la ubicación de las muestras en profundidad, característica litológica (arcillas, arena fina, arena gruesa y limo), ambientes sedimentarios (principalmente depósitos de ríos y llanura aluvial), variaciones del nivel freático (NF) estacionario, inundación del río Katari en época de lluvia. Además, la adsorción de Mn en los sedimentos esta condicionado por los cambios de pH y procesos redox (oxidación/reducción); por otro lado, la distribución de los piezómetros se encuentra en una zona llana con baja pendiente y mayor tiempo de contacto entre las aguas subterráneas y sedimento, principalmente en muestras que se encuentran por debajo del NF, haciendo que la distribución de los mismos sea heterogéneo. Por tanto se demuestra la variabilidad en las concentraciones de Mn en especies, donde se acepta la H_a con mayor movilidad y biodisponibilidad en la fracción oxidable (F-3) debido a que se encuentra ligado a los complejos orgánicos y considerado un micronutriente para las plantas seguida de la fracción intercambiable (F-1) por la susceptibilidad de los carbonatos a los cambios de pH; por otro lado, con menor movilidad y biodisponibilidad en la fracción reducible (F-2) principalmente a las condiciones ambientales mencionados anteriormente. Así también las concentraciones de Mn aumentan con la profundidad,

donde se acepta la H_a con mayor concentración en la parte profunda debido a que se encuentra en medio básico ($pH > 7$) y en un ambiente anóxico.

5. 2.2.6. Resultados de Hierro (Fe)

La hipótesis plantea la variación de la concentración de Fe con la profundidad de muestreo y las especies disponibles son mostradas a continuación:

H_a	Las concentraciones de Fe varían según las especies disponibles.
H_0	Las concentraciones de Fe no varían según las especies disponibles.
H_a	Las concentraciones de Fe aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.
H_0	Las concentraciones de Fe no aumentan a mayor profundidad debido a que los sedimentos son arrastrados y depositados de la parte alta a la parte baja.

Según el análisis estadístico descriptivo la Tabla 3 (ANEXOS) muestra la concentración media de Fe en función de las especies para cada profundidad de muestreo, donde se observa que los CV de variación son muy altos la cual indica que la distribución de los piezómetros instalados a lo largo de la llanura aluvial no es homogénea; por tanto, las concentraciones de Fe varían en función a diferentes profundidades y especies.

A través de un diagrama de cajas (box-plot) se observa la variabilidad de las concentraciones de Fe a diferentes profundidades y especies tal como se muestra a continuación:

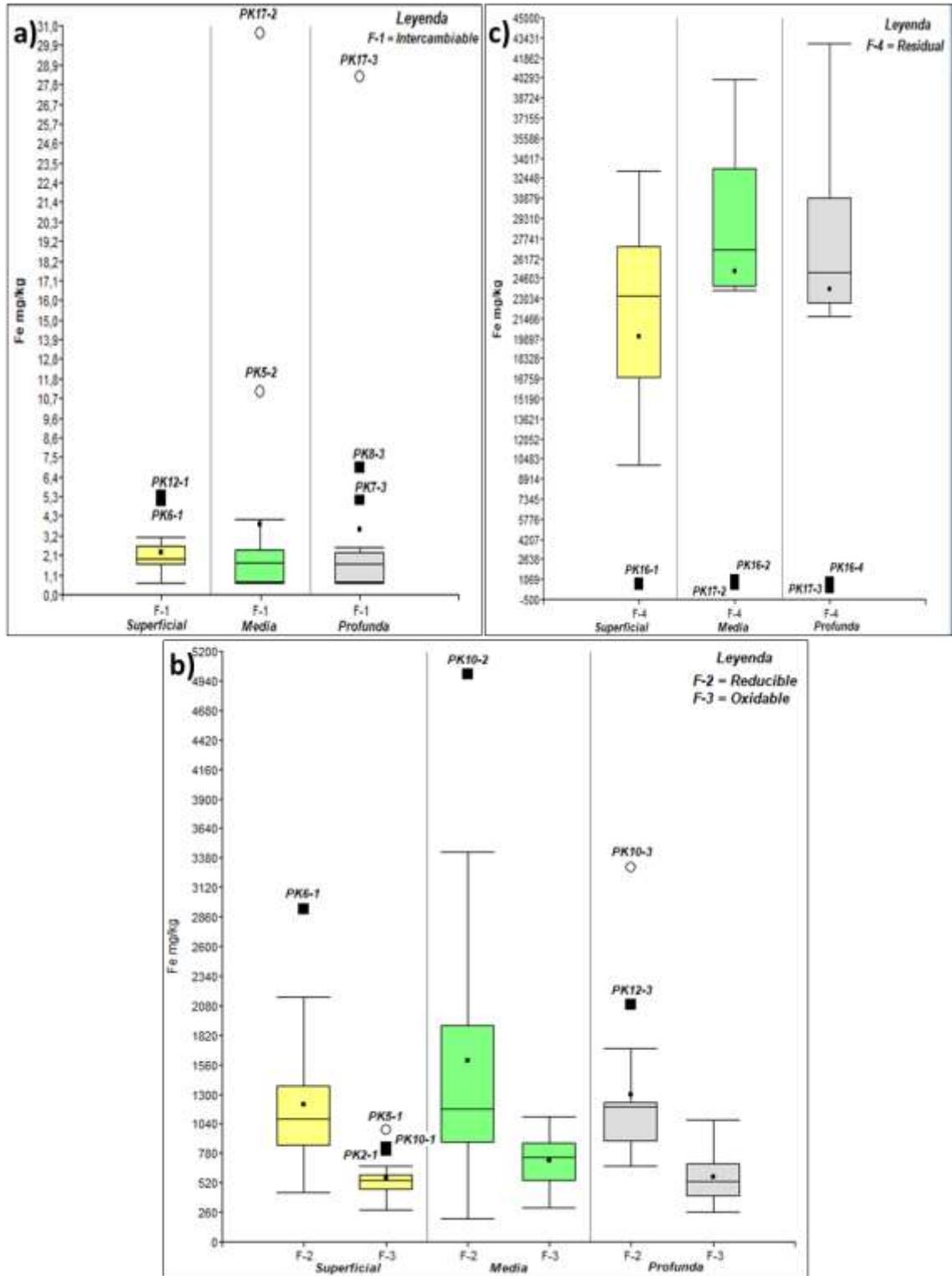


Figura 32. Diagrama de cajas (box-plot) de Fe en especies a) F-1; b) F-2 y F-3; c) F-4

La figura 32 muestra la variabilidad de las concentraciones de Fe a nivel superficial, media y profunda en función a las especies(carbonatos, óxidos de Fe y Mn, MO y minerales primarios y secundarios). Según el diagrama de cajas las concentraciones de Fe más altas están en la fracción 4 (Residual) seguidas de la fracción 2 (Reducible), fracción 3 (Oxidables) y fracción 1 (Intercambiable). Por otro lado, en función a las profundidades se observa mayores concentraciones de Fe en las partes media y profunda para todas las especies. Las altas concentraciones de Fe en la fracción 4 están asociados con minerales primarios y secundarios de silicio y aluminio identificados por DRX, con probabilidad baja de solubilizarse en condiciones naturales(Guan et al., 2018), con menor concentración en muestras PK16-2, PK16-4, PK17-2 y PK17-3. La fracción 2 asociados a óxidos de Fe y Mn, esto se atribuye a la adsorción y coprecipitación de Fe con los coloides de Fe y Mn oxihidróxidos(Muhammad et al., 2015). Así también estudios realizados por (Quino et al., 2021) ha reportado fases minerales de Fe y Mn a través de modelación geoquímica PHREEQC y cálculos de índice de saturación en los mismos piezómetros analizados en este estudio, con probabilidad de que en esta fase el Fe se encuentre en condiciones reductoras y menor movilidad (Siegel, 1992). La fracción 3 asociados a MO, donde son adsorbidos para formar complejos con los compuestos orgánicos(Cáceres et al., 2013) con bajas concentraciones de Fe en esta fase principalmente por los bajos MO. La fracción 1 asociados a carbonatos, presentan bajas concentraciones de Fe en esta fase debido a la baja disponibilidad y mayor movilidad según reportes por(Cáceres et al., 2013), así también de la misma forma resultados de (Quino et al., 2021)han reportado fases minerales de carbonatos (dolomita y calcita) precipitados en las muestras de aguas de los respectivos piezómetros.

La figura 33y tabla 19 muestran el contenido porcentual de Fe en especies intercambiable, reducible, oxidable y residual en los estratos de sedimentos a diferentes profundidades. Según la tabla porcentual la fase Residual muestra un rango de 25–98% de Fe, indicando mayor disponibilidad de Fe en minerales primarios y secundarios, seguido de la fase Reducible con un rango de 0,5–55% de Fe, donde se observa porcentajes que superan el 40% en piezómetros de PK16, PK17 y PK18, la fase oxidable con un rango de 0,8–26% de Fe, donde se observa porcentajes que superan el 20% en piezómetros PK16, PK17 y PK18 y finalmente la fase Intercambiable con un rango de 0,0–2% de Fe donde se observa porcentajes muy bajas indicando mayor movilidad.

Tabla 19. Contenido porcentual de Fe en especies a diferentes profundidades

Intercambiable	Min	0,0 %	Reducible	Min	0,5 %	Oxidables	Min	0,8 %	Residual	Min	25,2 %
	Max	2,1 %		Max	54,9 %		Max	26,1 %		Max	98,5 %

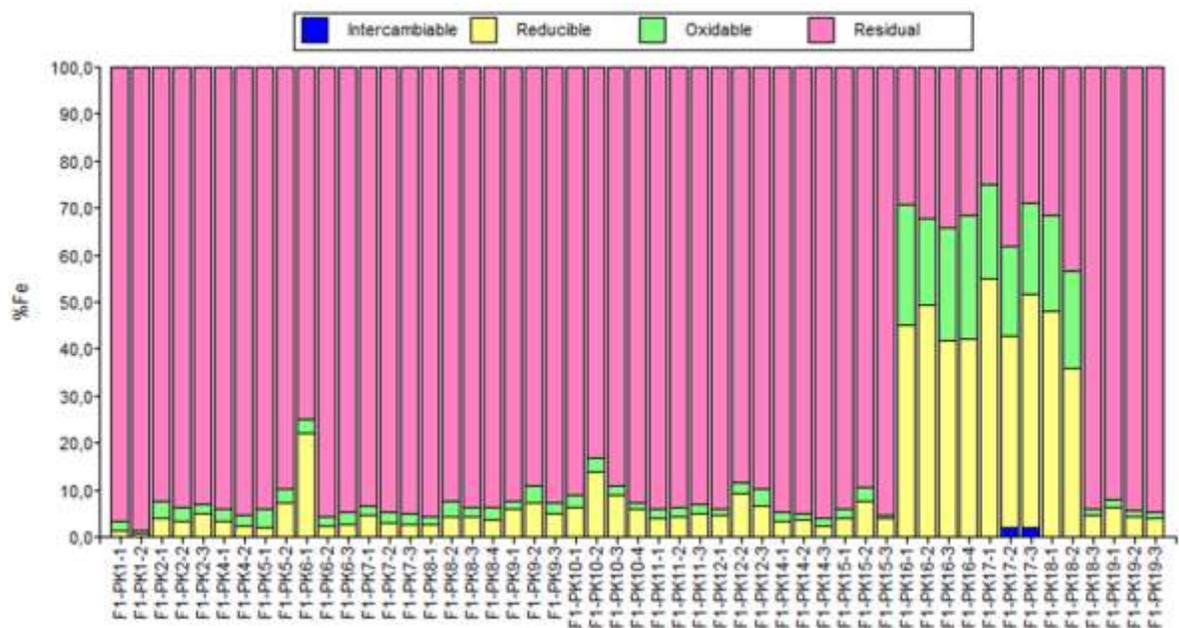


Figura 33. Contenido porcentual de Fe en especies intercambiables, reducibles, oxidables y residuales

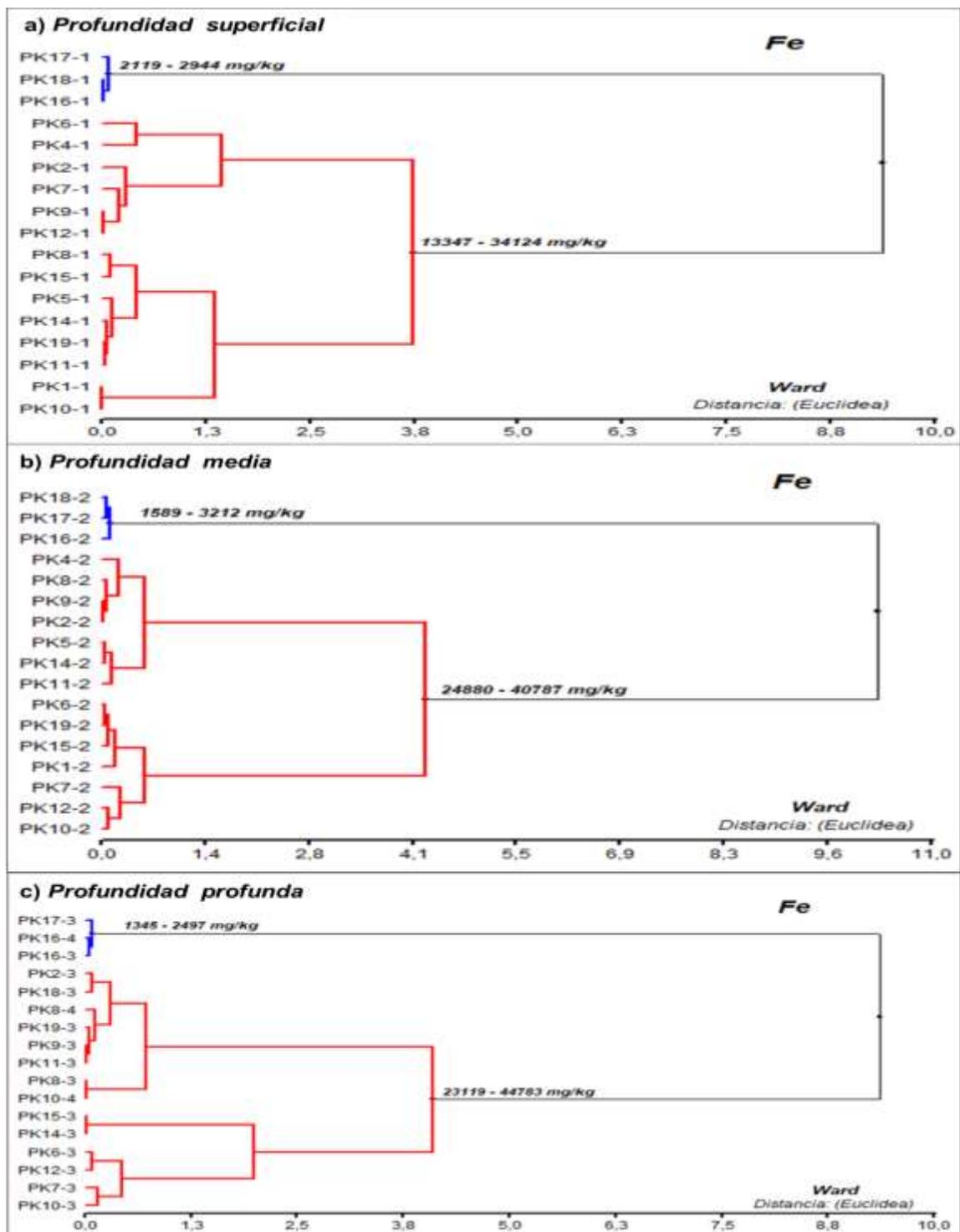


Figura 34. Dendrograma que agrupa la concentración de Fe de 17 piezómetros a profundidad: a) superficial, b) media y c) profunda

El análisis estadístico a partir de Clusters (HCA) (Figura 34) permite agrupar las muestras de sedimentos de los 17 piezómetros en función de la profundidad y las concentraciones de Fe (mg/kg), estos se dividen en dos grupos según el criterio de trazar la línea de referencia a una distancia del 50% de acuerdo al software de Infostat. El primer grupo (color azul) presentan concentraciones de Fe entre 2119 – 2944 mg/kg (superficial), 1589 – 3212 mg/kg (media) y 1345 – 2497 mg/kg (profunda), ubicados en la parte baja de la Cuenca Katari Bajo muy próximos entre sí. El segundo grupo (color rojo) agrupa a las muestras que presentan las concentraciones más altas de Fe entre 13347 – 34124 mg/kg (superficial), 24880 – 34124 mg/kg (media) y 23119 – 44783 mg/kg (profunda), ubicados en la parte alta y baja de Cuenca Katari Bajo.

La afinidad de cada grupo y la variabilidad de las concentraciones de Fe está relacionada principalmente a factores como: la ubicación de las muestras en profundidad, característica litológica (arcillas, arena fina, arena gruesa y limo), ambiente sedimentario (principalmente depósitos de río y llanura aluvial), variaciones del nivel freático (NF) estacionarios, inundación del río Katari en épocas de lluvia (Quino et al., 2021). Además, la movilidad del Fe está condicionada por procesos redox (oxidación/reducción) y cambios de pH, ya que la distribución de los piezómetros se encuentra en una zona llana con baja pendiente y mayor contacto entre las aguas subterráneas y sedimento principalmente en muestras que se encuentran por debajo del NF, haciendo que la distribución de los mismos sea heterogénea. Por tanto, se demuestra la variabilidad de las concentraciones de Fe en especies disponibles, en la cual se acepta la H_a con mayor movilidad y biodisponibilidad de Fe en la fracción Intercambiable (F-2) seguida de la fracción oxidable (F-3) con menor movilidad y biodisponibilidad de Fe en la fracción Residual. Por otro lado, las concentraciones de Fe no aumentan con la profundidad, donde se acepta la H_0 con concentraciones más altas en la parte media y profunda.

5.2.3. Análisis de Correlación de Pearson de ET

A través de un análisis estadístico de correlación de Pearson se puede explorar posibles asociaciones entre concentraciones de ET pseudo-total y concentraciones de ET en especies Intercambiables, Reducibles, Oxidables y Residual con parámetros fisicoquímicos ya que estos factores influyen en las concentraciones de ET a diferentes profundidades (superficial, media y profunda).

Tabla 20. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET y parámetros fisicoquímicos de estratos de sedimentos de la parte superficial

Parte superficial

	pH	CE	MO	Arcilla	Arena	Limo	As	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
pH	1											
CE	0,25	1										
MO	-0,13	0,37	1									
Arcilla	0,47	0,42	0,15	1								
Arena	-0,587*	-0,39	-0,29	-0,833**	1							
Limo	0,28	0,01	0,28	-0,14	-0,43	1						
As	-0,08	0,08	0,37	0,42	-0,532*	0,27	1					
Pb	0,20	0,34	0,25	0,752**	-0,653**	-0,06	0,45	1				
Cu	-0,04	0,44	0,692**	0,646**	-0,592*	0,01	0,702**	0,650**	1			
Zn	-0,05	0,06	0,595*	0,46	-0,43	0,02	0,694**	0,590*	0,830**	1		
Mn	0,00	-0,26	0,27	-0,09	-0,17	0,45	0,538*	0,06	0,25	0,33	1	
Fe	-0,11	-0,15	0,37	-0,07	-0,11	0,31	0,29	-0,26	0,11	0,10	0,26	1

*. La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas); **. La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

Tabla 21. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET y parámetros fisicoquímicos de estratos de sedimentos de la parte media

Parte media

	pH	CE	MO	Arcilla	Arena	Limo	As	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
pH	1											
CE	0,16	1										
MO	-0,30	0,16	1									
Arcilla	0,02	-0,06	0,505*	1								
Arena	-0,15	-0,09	-0,239	-0,683**	1							
Limo	0,18	0,19	-0,244	-0,203	-,577*	1						
As	-0,28	-0,14	-0,336	-0,008	-0,206	0,29	1					
Pb	0,27	0,04	-0,123	0,507*	-0,607**	0,25	0,39	1				
Cu	0,06	-0,23	0,062	0,733**	-0,507*	-0,14	0,35	0,701**	1			
Zn	0,21	-0,08	0,002	0,558*	-0,374	-0,12	-0,08	0,331	0,643**	1		
Mn	-0,09	-0,15	-0,180	-0,256	0,234	-0,03	0,04	-0,390	-0,488*	-0,296	1	
Fe	-0,36	-0,06	0,053	0,093	0,087	-0,22	0,41	0,064	0,256	0,098	-0,027	1

*. La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas); **. La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

Tabla 22. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET y parámetros fisicoquímicos de estratos de sedimentos de la parte profunda

Parte profunda

	pH	CE	MO	Arcilla	Arena	Limo	As	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
pH	1											
CE	-0,034	1										
MO	-0,064	0,688**	1									
Arcilla	-0,505*	-0,057	0,32	1								
Arena	0,260	0,013	-0,31	0,899**	1							
Limo	0,223	0,059	0,18	0,371	-0,741**	1						
As	-0,277	-0,293	0,07	0,403	-0,367	0,16	1					
Pb	-0,559*	-0,050	0,08	0,522*	-0,334	-0,09	0,504*	1				
Cu	-0,164	0,035	0,34	0,336	-0,214	-0,06	0,191	0,105	1			
Zn	-0,253	-0,041	0,11	0,011	0,079	-0,18	0,356	0,639**	-0,04	1		
Mn	-0,262	0,015	-0,14	-0,250	0,352	-0,36	-0,097	0,112	0,19	0,288	1	
Fe	-0,517*	-0,049	0,13	0,233	-0,184	0,03	0,719**	0,391	0,03	0,228	0,10	1

*. La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas); **. La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

Los ET correlacionables a lo largo de Cuenca Katari Bajo con una probabilidad del 0,05 y 0,01 son: parte superficial As-Cu-Zn-Mn; Pb-Cu-Zn; Cu-Zn (Tabla 20), parte media Pb-Cu; Cu-Zn-Mn (Tabla 21) y en la parte profunda As-Pb-Fe; Pb-Zn (Tabla 22) con una correlación positiva entre las concentraciones donde, existe una relación directa entre estos ET, debido a un comportamiento similar de adsorción fuerte sobre los sedimentos, generalmente sobre material arcilloso y materia orgánica, este comportamiento también podría atribuirse a los cambios de pH (principalmente en la parte superficial y profunda) y Eh, causando procesos de oxidación/reducción y a la misma vez generando cambios en la movilidad de estos ET debido a los procesos de inundación en época de lluvias y al nivel de napa freática (NF). Se ha encontrado correlaciones de Cu-Zn en los dos estratos superiores con correlaciones altas positivas, dado que el Cu y Zn son micronutrientes importantes para las plantas sobre todo en la parte superficial a un incremento de estos también habría un incremento de As o Pb generando contaminación natural.

Por otro lado, los parámetros fisicoquímicos como pH, CE, MO, %Arcilla, %Arena y %Limo: en la parte superficial muestran una correlación lineal entre MO-Cu-Zn; %Arcilla-Pb-Cu y una correlación negativa entre pH-%Arena; %Arcilla-%Arena; %Arena-As-Pb-Cu (Tabla 20); la parte media muestra una correlación lineal entre MO-%Arcilla; %Arcilla-Pb-Cu-Zn y correlación negativa entre %Arcilla-%Arena; %Arena-%Limo-Pb-Cu (Tabla 21); parte profunda muestra una correlación entre MO-CE; %Arcilla-Pb y una correlación negativa entre pH-%Arcilla; pH-Pb-Fe; %Arcilla-%Arena; %Arena-%Limo (Tabla 22), indicando mayor adsorción de ET sobre MO (formación de complejos orgánicos) y material arcilloso y menor adsorción de ET sobre material de arena debido a la granulometría. La correlación negativa entre pH y Pb-Fe indica que a $< \text{pH}$ la concentración de ET disminuye con probabilidad de disolución de ET en medio ácido.

Tabla 23. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET en especies y parámetros fisicoquímicos en sedimentos de la parte superficial

Profundidad superficial																														
	pH	CE	MO	Arcilla	Arena	Limo	As-F1	As-F2	As-F3	As-F4	Pb-F1	Pb-F2	Pb-F3	Pb-F4	Cu-F1	Cu-F2	Cu-F3	Cu-F4	Zn-F1	Zn-F2	Zn-F3	Zn-F4	Mn-F1	Mn-F2	Mn-F3	Mn-F4	Fe-F1	Fe-F2	Fe-F3	Fe-F4
pH	1																													
CE	0,25	1																												
MO	-0,13	0,37	1																											
Arcilla	0,47	0,42	0,15	1																										
Arena	-0,587*	-0,39	-0,29	-0,833**	1																									
Limo	0,28	0,01	0,28	-0,14	-0,43	1																								
As-F1	-0,09	0,48	0,681**	-0,08	-0,23	0,538*	1																							
As-F2	-0,27	0,02	0,514*	-0,13	0,1	0,03	0,490*	1																						
As-F3	-0,1	-0,25	0,29	0,13	-0,3	0,33	0,11	-0,2	1																					
As-F4	-0,05	0,06	0,29	0,44	-0,533*	0,24	0,24	-0,1	0,43	1																				
Pb-F1	-0,21	-0,14	0,680**	0,2	-0,22	0,07	0,2	0,46	0,39	0,23	1																			
Pb-F2	-0,07	0,21	0,36	0,589*	-0,41	-0,22	0,15	0,46	-0,08	0,25	0,34	1																		
Pb-F3	0,531*	0,06	-0,19	0,775**	-0,644**	-0,11	-0,42	-0,563*	0,39	0,37	-0,04	0,24	1																	
Pb-F4	0,01	0,47	0,27	0,29	-0,35	0,15	0,46	0,26	-0,17	0,32	-0,09	0,626**	0,02	1																
Cu-F1	-0,44	-0,13	-0,14	-0,3	0,38	-0,19	-0,44	-0,19	-0,09	-0,36	0,05	-0,2	-0,23	-0,25	1															
Cu-F2	-0,06	0,4	0,44	0,32	-0,14	-0,27	0,3	0,675**	-0,41	-0,02	0,39	0,48	-0,28	0,16	-0,16	1														
Cu-F3	0,491*	0,2	0,18	0,634**	-0,602*	0,04	-0,11	-0,4	0,620**	0,25	0,21	0,15	0,825**	0,02	-0,27	-0,21	1													
Cu-F4	-0,13	0,27	0,604*	0,495*	-0,563*	0,2	0,484*	0,19	0,39	0,874**	0,44	0,555*	0,25	0,565*	-0,4	0,22	0,3	1												
Zn-F1	-0,3	-0,24	0,27	-0,16	0,37	-0,39	-0,07	0,45	0,09	0,06	0,531*	0	-0,19	-0,28	-0,05	0,26	-0,06	0,11	1											
Zn-F2	-0,19	-0,03	0,693**	0,19	-0,13	-0,07	0,24	0,594*	0,2	0,25	0,912**	0,36	-0,11	-0,05	-0,11	0,561*	0,11	0,47	0,721**	1										
Zn-F3	0,602*	0,06	0,11	0,815**	-0,731**	-0,02	-0,26	-0,2	0,34	0,37	0,25	0,42	0,862**	0,12	-0,35	0,02	0,808**	0,39	-0,01	0,24	1									
Zn-F4	-0,04	0,13	0,46	0,44	-0,48	0,14	0,29	0,34	0,1	0,718**	0,3	0,652**	0,15	0,629**	-0,31	0,32	0,08	0,830**	0,08	0,41	0,43	1								
Mn-F1	-0,03	-0,18	0,35	-0,517*	0,31	0,29	0,35	0,509*	0,09	-0,05	0,17	-0,23	-0,47	-0,05	-0,27	0,02	-0,18	0,02	0,550*	0,37	-0,17	0,15	1							
Mn-F2	0,02	-0,28	0,16	-0,08	-0,14	0,38	0,35	0,11	0,24	0,37	0,09	-0,06	-0,01	-0,05	-0,549*	-0,06	-0,04	0,29	0,02	0,13	-0,02	0,14	0,17	1						
Mn-F3	0,45	-0,01	0,11	0,48	-0,617**	0,32	0,08	-0,32	0,581*	0,41	0,1	0,11	0,726**	0,09	-0,48	-0,39	0,731**	0,37	-0,13	0,02	0,625**	0,12	-0,13	0,533*	1					
Mn-F4	-0,18	0,13	0,21	0,33	-0,38	0,14	0,2	-0,05	0,22	0,814**	0,1	0,47	0,27	0,691**	-0,2	-0,07	0,16	0,840**	-0,07	0,12	0,29	0,785**	-0,07	0,11	0,24	1				
Fe-F1	-0,3	0,04	-0,19	-0,3	0,536*	-0,46	-0,33	0,08	-0,43	-0,695**	-0,08	-0,22	-0,44	-0,38	0,720**	0,26	-0,43	-0,653**	0,07	-0,08	-0,44	-0,46	-0,14	-0,609	-0,738	-0,617**	1			
Fe-F2	-0,05	-0,08	0,18	0,12	0,05	-0,29	-0,06	0,602*	-0,38	-0,28	0,43	0,33	-0,3	-0,12	0,05	0,807**	-0,28	-0,11	0,27	0,525*	0,06	0,17	0,06	-0,11	-0,47	-0,3	0,46	1		
Fe-F3	0,28	0,04	0,32	0,4	-0,543*	0,32	0,15	-0,26	0,782**	0,45	0,38	0	0,567*	-0,02	-0,38	-0,19	0,848**	0,48	0,02	0,28	0,614**	0,17	0,04	0,25	0,691**	0,29	-0,594	-0,25	1	
Fe-F4	-0,11	-0,15	0,35	-0,08	-0,1	0,32	0,16	0,09	0,640**	0,27	0,29	-0,23	-0,01	-0,36	0,05	-0,1	0,15	0,14	0,24	0,2	-0,02	-0,01	0,28	0,25	0,21	-0,11	-0,14	-0,21	0,28	1

*. La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas); **. La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

F-1 = Intercambiable; F-2 = Reducible; F-3 = Oxidable; F-4 = Residual

Tabla 24. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET en especies y parámetros fisicoquímicos en sedimentos de la parte media

Profundidad media																														
	pH	CE	MO	Arcilla	Arena	Limo	As-F1	As-F2	As-F3	As-F4	Pb-F1	Pb-F2	Pb-F3	Pb-F4	Cu-F1	Cu-F2	Cu-F3	Cu-F4	Zn-F1	Zn-F2	Zn-F3	Zn-F4	Mn-F1	Mn-F2	Mn-F3	Mn-F4	Fe-F1	Fe-F2	Fe-F3	Fe-F4
pH	1																													
CE	0,155	1																												
MO	-0,301	0,155	1																											
Arcilla	0,016	-0,063	0,505*	1																										
Arena	-0,149	-0,093	-0,239	-0,683**	1																									
Limo	0,183	0,195	-0,244	-0,203	-0,577*	1																								
As-F1	0,142	0,36	-0,098	-0,127	-0,215	0,429	1																							
As-F2	0,119	-0,075	0,199	0,609**	-0,573*	0,087	0,078	1																						
As-F3	-0,465	-0,107	0,790**	0,567*	-0,438	-0,047	-0,184	0,26	1																					
As-F4	-0,288	-0,152	-0,356	-0,041	-0,163	0,264	0,266	0,053	-0,122	1																				
Pb-F1	0,089	-0,004	-0,43	-0,246	0,217	-0,016	-0,126	-0,242	-0,515*	-0,009	1																			
Pb-F2	0,395	0,024	-0,08	0,516*	-0,558*	0,171	-0,189	0,369	0,072	0,24	0,111	1																		
Pb-F3	-0,225	0,073	-0,139	0,187	-0,115	-0,055	-0,128	-0,091	0,168	0,2	-0,072	0,199	1																	
Pb-F4	0,242	0,016	-0,076	0,395	-0,570*	0,322	-0,165	0,581**	0,119	0,387	-0,098	0,647**	0,047	1																
Cu-F1	-0,078	-0,05	-0,326	-0,357	0,475	-0,238	0,021	-0,357	-0,364	-0,124	0,582**	-0,298	0,023	-0,338	1															
Cu-F2	0,495*	-0,127	-0,198	0,405	-0,377	0,053	-0,109	0,438	-0,214	0,033	0,248	0,721**	-0,203	0,478	0,106	1														
Cu-F3	-0,338	0,249	0,487*	0,465	-0,196	-0,257	-0,185	0,085	0,582**	-0,256	-0,249	0,168	0,658**	-0,098	-0,04	-0,107	1													
Cu-F4	-0,104	-0,26	0,093	0,549*	-0,409	-0,065	0,012	0,444	0,246	0,495*	-0,098	0,353	0,409	0,421	-0,357	-0,011	0,162	1												
Zn-F1	-0,214	-0,019	-0,172	-0,418	0,620**	-0,364	-0,094	-0,453	-0,268	-0,222	0,433	-0,439	0,041	-0,451	0,945**	-0,064	0,053	-0,444	1											
Zn-F2	0,301	-0,047	0,101	0,620**	-0,403	-0,152	-0,201	0,14	0,197	-0,251	0,111	0,621**	0,269	0,034	-0,042	0,526*	0,357	0,117	-0,109	1										
Zn-F3	0,063	0,077	0,017	0,442	-0,194	-0,234	-0,153	0,004	0,166	-0,151	0,006	0,386	0,783**	-0,125	0,026	0,1	0,687**	0,316	0,025	0,743**	1									
Zn-F4	0,223	-0,104	0,004	0,549*	-0,447	-0,015	0,086	0,209	0,165	0,012	0,033	0,412	0,539**	0,032	-0,257	0,055	0,368	0,677**	-0,382	0,591*	0,743**	1								
Mn-F1	-0,322	-0,121	-0,157	-0,465	0,36	0,037	-0,079	-0,328	-0,208	-0,185	-0,071	-0,657**	-0,296	-0,449	0,144	-0,27	-0,296	-0,616**	0,285	-0,332	-0,377	-0,585*	1							
Mn-F2	-0,074	-0,154	-0,149	-0,214	0,237	-0,078	0,053	-0,263	-0,156	0,012	-0,243	-0,400	-0,006	-0,303	-0,08	-0,178	-0,232	-0,354	0,001	-0,117	-0,137	-0,282	0,592*	1						
Mn-F3	-0,128	-0,135	-0,304	-0,259	0,11	0,142	0,286	-0,248	-0,224	0,271	-0,17	-0,351	0,049	-0,248	-0,006	-0,147	-0,313	-0,266	0,013	-0,136	-0,142	-0,236	0,558*	0,929**	1					
Mn-F4	0,064	0,037	-0,328	-0,282	-0,193	0,573*	0,803**	0,08	-0,277	0,606**	-0,053	0,032	-0,175	0,059	-0,081	0,033	-0,404	0,12	-0,2	-0,298	-0,309	-0,029	-0,058	-0,032	0,262	1				
Fe-F1	0,126	0,216	-0,125	-0,091	0,011	0,086	-0,001	-0,124	-0,282	-0,298	0,812**	0,052	-0,296	-0,208	0,263	0,156	-0,195	-0,265	0,141	0,221	-0,054	0,057	0,035	-0,171	-0,158	-0,104	1			
Fe-F2	-0,158	-0,072	0,197	0,466	-0,431	0,057	-0,422	0,177	0,423	0,182	-0,176	0,689**	0,136	0,428	-0,282	0,504*	0,353	0,032	-0,259	0,501*	0,245	-0,004	-0,133	-0,167	-0,163	-0,164	-0,149	1		
Fe-F3	-0,548*	0,09	0,501*	0,337	-0,325	0,059	-0,119	0,00	0,707**	0,057	-0,452	0,179	0,345	-0,017	-0,225	-0,043	0,697**	-0,066	-0,099	0,249	0,303	-0,032	0,05	0,027	0,037	-0,096	-0,321	0,706**	1	
Fe-F4	-0,342	-0,059	0,026	0,044	0,138	-0,234	0,093	0,056	0,106	0,405	-0,364	0,076	0,301	-0,173	-0,158	-0,087	0,352	0,242	-0,125	-0,083	0,223	0,107	-0,148	-0,017	0,018	0,187	-0,48	0,217	0,386	1

*. La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas); **. La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

F-1 = Intercambiable; F-2 = Reducible; F-3 = Oxidable; F-4 = Residual

Tabla 25. Matriz de correlación de Pearson entre la concentración de ET en especies y parámetros fisicoquímicos en sedimentos de la parte profunda

Profundidad profunda																														
	pH	CE	MO	Arcilla	Arena	Limo	As-F1	As-F2	As-F3	As-F4	Pb-F1	Pb-F2	Pb-F3	Pb-F4	Cu-F1	Cu-F2	Cu-F3	Cu-F4	Zn-F1	Zn-F2	Zn-F3	Zn-F4	Mn-F1	Mn-F2	Mn-F3	Mn-F4	Fe-F1	Fe-F2	Fe-F3	Fe-F4
pH	1																													
CE	-0.034	1																												
MO	-0.064	0,688**	1																											
Arcilla	-0,505*	-0.057	0.316	1																										
Arena	0.26	0.013	-0.312	-0,899**	1																									
Limo	0.223	0.059	0.177	0.371	-0,741**	1																								
As-F1	0.376	-0.456	-0.079	0.34	-0.446	0.422	1																							
As-F2	-0.382	0.037	0.086	0.328	-0.175	-0.132	-0.121	1																						
As-F3	-0.456	-0.114	0.323	0,886**	-0,738**	0.207	0.29	0.454	1																					
As-F4	-0.25	-0.273	0.057	0.335	-0.311	0.147	0.124	-0.133	0.287	1																				
Pb-F1	0.062	0.288	0.12	0.11	-0.197	0.249	0.116	-0,516*	-0.085	0.135	1																			
Pb-F2	0.086	0.181	0.293	-0.172	0.193	-0.146	-0.17	-0.304	0.005	0.379	-0.023	1																		
Pb-F3	-0.444	-0.271	0.2	0,708**	-0,582*	0.149	0.144	0.107	0,772**	0,660**	-0.044	0.336	1																	
Pb-F4	-0,664**	-0.102	-0.108	0,592*	-0.389	-0.084	-0.222	0.481	0,648**	0.245	-0.102	-0.073	0,643**	1																
Cu-F1	0.098	0.225	-0.192	-0.456	0,563*	-0,493*	-0.203	-0.209	-0.468	-0.389	0.394	0.042	-0,508*	-0.224	1															
Cu-F2	-0.161	0.246	0.203	-0.198	0.383	-0,508*	-0.152	0.289	-0.087	-0.304	-0.022	0.227	-0.224	-0.049	0,618**	1														
Cu-F3	0.243	-0.103	0.13	0.077	-0.045	-0.023	0.396	0.12	0.051	0.336	-0.129	-0.114	-0.056	-0.21	-0.106	-0.055	1													
Cu-F4	-0.195	-0.142	0.239	0,610**	-0,634**	0.409	0.444	0.036	0,581*	0.336	0.39	-0.076	0,500*	0.236	-0.419	-0.109	-0.118	1												
Zn-F1	-0.008	0.205	-0.061	-0,617**	0,710**	-0,559*	-0,541*	-0.205	-0,525*	-0.237	-0.169	0.426	-0.368	-0.194	0,570*	0,582*	-0.157	-0,544*	1											
Zn-F2	-0.183	0.171	0.089	-0.332	0.426	-0.393	-0.438	-0.143	-0.198	-0.027	-0.24	0,640**	0.04	0.05	0.293	0,548*	-0.197	-0.331	0,858**	1										
Zn-F3	-0.16	-0.114	0.046	0.013	0.027	-0.077	-0.166	-0.312	0.092	0.458	-0.05	0,606**	0,583**	0.238	-0.107	-0.139	-0.162	-0.185	0.075	0.384	1									
Zn-F4	-0.245	-0.152	0.115	0.296	-0.238	0.05	0.114	-0.275	0.413	0,522*	0.114	0,596*	0,749**	0.347	-0.249	-0.157	-0.189	0.25	-0.18	0.226	0,854**	1								
Mn-F1	-0.171	0.139	0.032	-0.414	0,516*	-0.458	-0.457	-0.01	-0.318	-0.239	-0.282	0.276	-0.341	-0.154	0.345	0,589*	-0.125	-0.329	0,886**	0,754**	-0.168	-0.306	1							
Mn-F2	-0.261	0.012	-0.142	-0.244	0.347	-0.36	-0.287	-0.049	-0.215	-0.072	-0.193	0.372	-0.147	-0.011	0.372	0,580*	-0.128	-0.225	0,823**	0,828**	-0.044	-0.114	0,859**	1						
Mn-F3	-0.303	-0.008	-0.136	-0.226	0.336	-0.364	-0.32	-0.1	-0.188	0.069	-0.15	0.451	-0.059	0.012	0.32	0,511*	-0.125	-0.17	0,800**	0,824**	0.028	-0.024	0,831**	0,984**	1					
Mn-F4	-0.264	-0.182	-0.143	0.131	-0.241	0.309	-0.031	-0.36	0.058	0,571*	0,502*	0.137	0.301	0.056	-0.2	-0.332	-0.272	0,560*	-0.198	-0.12	0.116	0.31	-0.133	0.002	0.138	1				
Fe-F1	0.126	0.343	0.113	-0.081	0.14	-0.173	0.024	-0.316	-0.193	-0.327	0,690**	-0.054	-0.255	-0.15	0,713**	0.34	-0.107	-0.099	0.05	-0.06	0.06	0.056	-0.166	-0.143	-0.188	-0.148	1			
Fe-F2	-0,588*	-0.032	-0.047	0.021	0.201	-0.457	-0.441	0,701**	0.215	0.245	-0.387	0.086	0.217	0,501*	0.02	0.399	0.025	-0.119	0.156	0.221	0.14	0.071	0.219	0.187	0.219	-0.019	-0.278	1		
Fe-F3	-0,549*	-0.138	0.235	0,797**	-0,686**	0.231	0.099	0.47	0,707**	0.313	-0.075	-0.356	0,535*	0.434	-0.418	-0.21	0.11	0.442	-0,512**	-0.406	-0.152	-0.037	-0.269	-0.229	-0.198	0.19	-0.292	0.235	1	
Fe-F4	-0,492*	-0.046	0.127	0.224	-0.187	0.053	-0.234	0.038	0.078	0,729**	-0.039	0.243	0.425	0.247	-0.371	-0.136	-0.029	0.208	-0.023	0.073	0.28	0.237	0.074	0.094	0.194	0.468	-0.438	0.394	0.324	1

*. La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas); **. La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

F-1 = Intercambiable; F-2 = Reducible; F-3 = Oxidable; F-4 = Residual

Los ET en función a las especies que se correlacionan positivamente con niveles de significancia de 0,05 y 0,01, donde expresan $r > 0,8$ los ET asociados a las especies tiene probabilidad de existencia en diferentes especies o ligados a diferentes especies como por ejemplo: en la parte superficial (Tabla 28) el AsF4 y FeF4o AsF4 y MnF4 (ligados a minerales primarios y secundarios), esto nos indicaría que a un incremento en la concentración de As-Fe o As-Mn que se encuentran contenidos en minerales primarios y secundarios (cuarzo, feldspatos, plagioclasas y micas); también se observa correlación positiva entre especies PbF1 y ZnF2, indicando que a mayor concentración de PbF1 (ligado a carbonatos) se encuentra también ZnF2 (ligado a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn), la cual indica que se encuentra coprecipitado carbonatos sobre los oxidos de Fe y Mn; en la parte media (Tabla 29) se observa una buena correlación positiva entre CuF1 y ZnF1 (ligados a carbonatos), indicado que a un cambio de pH el Cu y Zn pueden precipitar sobre el mineral de calcitao puede ser movilizado a través de intercambio iónico. Finalmente, en la parte profunda (Tabla 30) se observa una correlación positiva entre MnF2 y MnF3 (ligados a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn y MO) indicando a un incremento de MnF2 también habrá un incremento de MnF3 adsorbidos sobre los sedimentos.

En la parte profunda (tabla 30) se observa que las correlaciones con pH, CE, MO son muy bajas indicando que estas interacciones son mínimas o ninguna; por otro lado, se observa correlaciones con mayor frecuencia entre especies de la fracción menos disponible es decir F4 con los ET

5.2.4. Resultados de Análisis de Componentes Principales (ACP) de elementos traza.

Por medio de un Análisis de Componentes Principales (ACP) fue realizado el análisis de la sumatoria de las cuatro fracciones (Intercambiable, Reducible, Oxidable y Residual) en concentraciones de ET de As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe.

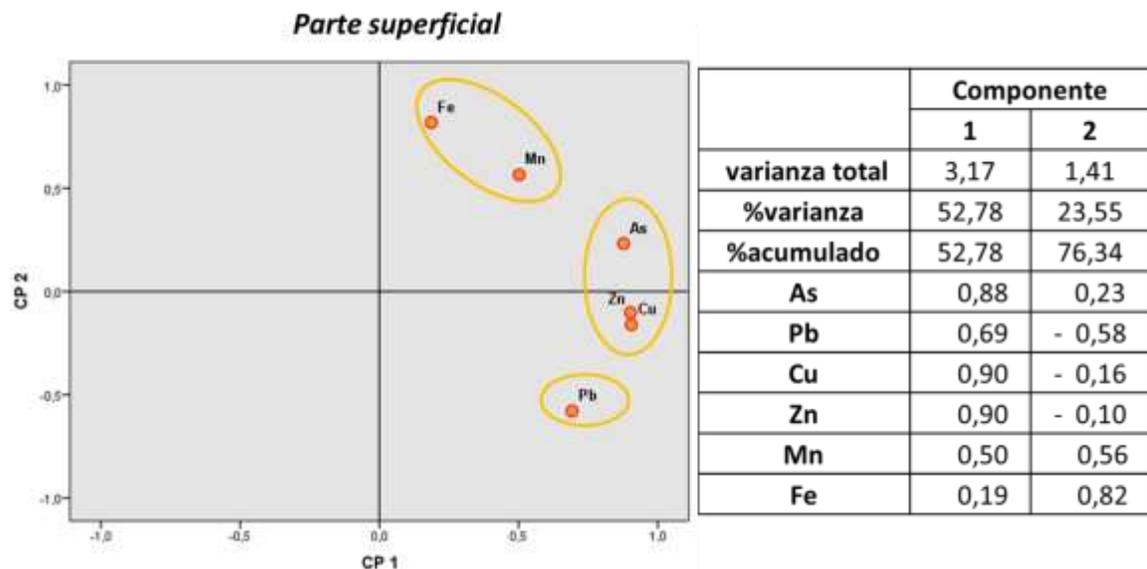


Figura 35. Análisis de Componentes Principales ACP1/ACP2 de ET en la parte superficial

El primer factor (CP1) describe el 52,78% de la varianza común, mientras que el segundo factor (CP2) describe el 23,55% de la varianza común, con un total de 76,34% de la información se explica con dos componentes principales. El CP1 (figura 35) muestra la asociación de As-Cu-Zn comprobada a través de un análisis de correlación ($r = 0,9$), tienden a asociarse principalmente por la mineralización de origen hidrotermal en la Cordillera Real, donde muestra una variedad de sulfuros asociados a estos como minerales secundarios de sulfatos, que por erosión, transporte y cambios de Eh-pH causarían mayor o menor movilidad y biodisponibilidad de estos ET. El Pb no tiene

asociación con ningún ET indicando que el comportamiento del Pb es distinto a los ET en la parte superficial.

El segundo componente CP2 muestra asociación con elFe-Mn indicando que ambos son adsorbidos a través de intercambio catiónico por la superficie de las arcillas y adsorbidos como óxidos e hidróxidos de Fe y Mn y a un cambio de Eh-pH según la condición reductora-oxidante del ambiente son más o menos móviles.

A través de la matriz de componentes principales y la matriz de puntuación de componentes fue obtenida la ecuación que determina la asociación entre ET en los estratos de sedimentos de la parte superficial de piezómetros instalados a lo largo de la Cuenca Katari Bajo mostrados en la (Anexos).

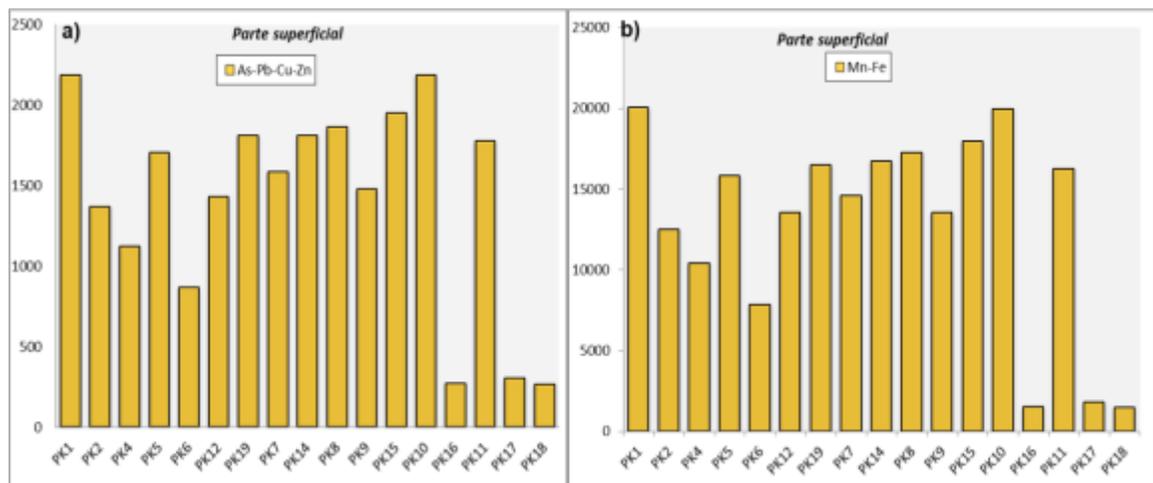


Figura 36. Factor de análisis de asociación de ET en la parte superficial de los sedimentos de los piezómetros de la Cuenca Katari Bajo a) As-Pb-Cu-Zn y b) Mn-Fe.

La figura 36 muestra las asociaciones de As-Pb-Cu-Zn y Mn-Fe para estratos superficiales de sedimentos, donde PK1, PK10 y PK15 muestran picos más elevados indicando mayor adsorción de estos. Los ET incrementan en forma directamente

proporcional a la cantidad de arcilla presente en cada piezómetro y con una variabilidad moderada en el resto de los perfiles superficiales; además, a valores de pH > 8 junto con las condiciones óxicas del lugar de estudio según Quino y otros (2021) existe un aumento de estos ET adsorbidos sobre minerales de arcillas y los óxidos amorfos de Mn y Fe, ya que son muy eficaces como adsorbentes debido a su grandes áreas superficiales(R. Siegel, 1992). Por otro lado, los picos más bajos de ET están en los piezómetros PK16, PK17 y PK18 donde los depósitos de arcilla limosa son bajos (2% a 7%) y tienen mayor porcentaje de arena fina, excepto para la muestra PK17 donde la cantidad de arcilla es del 42%, valor por demás elevado en comparación a PK1 y PK10; sin embargo, los valores bajos de ET están relacionadas con su ubicación por debajo del NF, consecuentemente este se encuentra entre estratos de arcillas con menor contacto con las aguas subterráneas y menor velocidad de flujo de agua por la baja pendiente del terreno, otra de las consecuencias se atribuye a que son piezómetros someros con contacto de aguas por inundación por desborde del río Katari en la parte alta provocando una disolución de los ET con el incremento del flujo de agua.

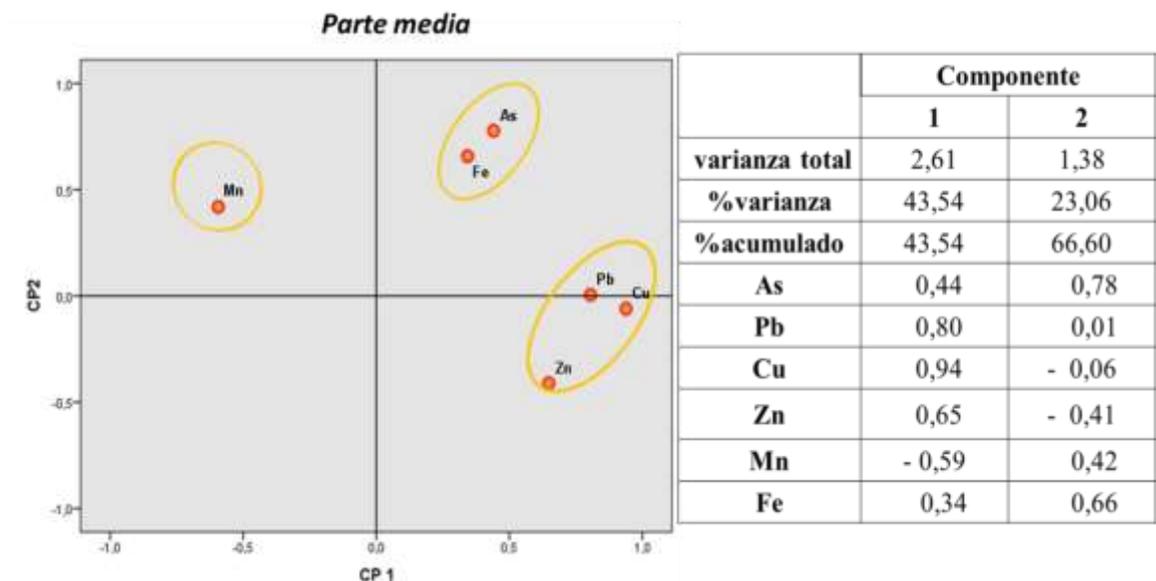


Figura 37. Piezómetros instalados en la Cuenca Katari Bajo ACP1/ACP2 ejes a los puntos de muestreo de la parte media

El primer factor (CP1) describe el 43,54% de la varianza común, mientras que el segundo factor (CP2) describe el 23,06% de la varianza común, con un total de 66,60% de la información se explica con dos componentes principales. El CP1 (figura 37) muestra la asociación de Pb-Cu-Zn comprobada a través de un análisis de correlación ($r > 0,7$) y los mismos tienden a asociarse por adsorción fuerte sobre sedimentos principalmente de tipo arcilloso haciendo que sean menos móviles bajo condiciones de $\text{pH} > 7$ y debido a que el Cu-Zn son elementos de transición con características químicas similares, así también el Cu-Zn son considerados micronutrientes para las plantas y a una acumulación de estos ET, también habría una acumulación de Pb. El Mn no tiene asociación con ningún ET donde muestra un CP1 negativo indicando que a un cambio de Eh-pH el Mn puede ser oxidado bajo condiciones reductoras del lugar. El CP2 muestra asociación con el As-Fe indicando que el As se adsorbe sobre los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn y transportados desde la parte alta de la cuenca en partículas de óxido de Fe donde ya estaba retenido.

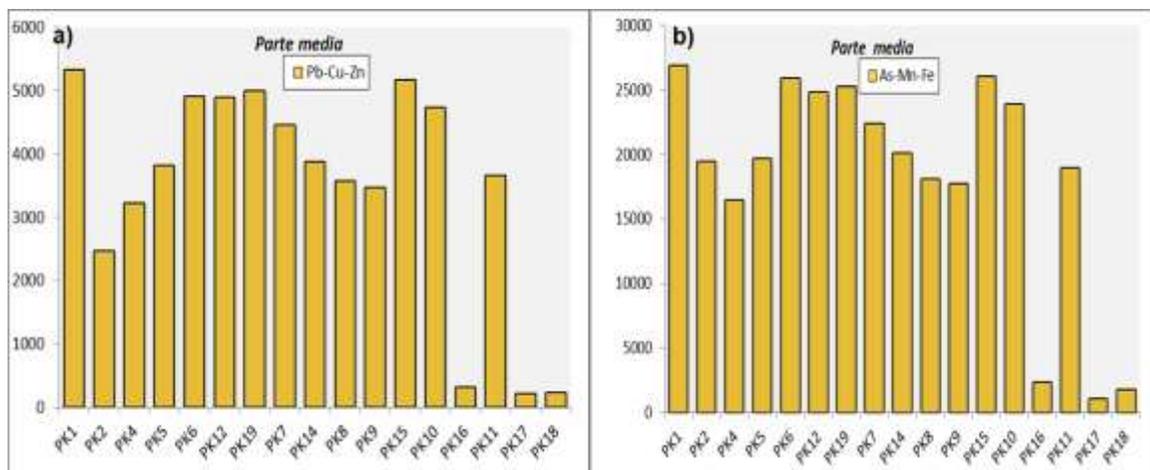


Figura 38. Factor de análisis de asociación de ET en estratos de sedimentos de profundidad media en piezómetros de la Cuenca Katari Bajo a) Pb-Cu-Zn b) As-Mn-Fe.

La figura 38 muestra las asociaciones de Pb-Cu-Zn As-Mn-Fe para estratos de sedimentos de profundidad media, donde PK1, PK6, PK12, PK19, PK10 y PK15 muestran los picos más elevados indicando mayor adsorción de estos ET sobre arcillas y arcillas limosas. Así también muestra un ascenso a partir de PK2 a un descenso hasta PK9 en contenidos de ET, esto debido a que a lo largo de la cuenca la distribución de la característica litológica es heterogénea de arena fina, limo, arcilla a arcilla limosa; además, las muestras PK2, PK4, PK5, PK6 y PK7 están por debajo del NF con mayor tiempo de contacto con las aguas subterráneas. Por otro lado, la asociación de As-Mn-Fe es debido a que el As se adsorbe sobre minerales de óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, que según estudios realizados por (Quino et al., 2021) han reportado fases minerales de Fe y Mn a través de modelación geoquímica PHREEQC y cálculos de índice de saturación en los mismos piezómetros analizados en este estudio. Asimismo, los picos más bajos están en las muestras de PK16, PK17 y PK18 donde los bajos contenidos de ET adsorbidos sobre los depósitos de arcilla a arcilla limosa, están asociados con su ubicación por debajo del NF consecuentemente, el NF se encuentra entre los estratos de arcillas la cual indicaría menor velocidad de flujo de agua y menor contacto con el agua subterránea, donde en época de lluvia un desborde del río se produce una escorrentía del agua hacia la superficie, donde según estudios por (Quino et al., 2021) indican que la dirección del agua en la parte baja (llanura) fluye del agua de río Katari hacia las aguas subterráneas.

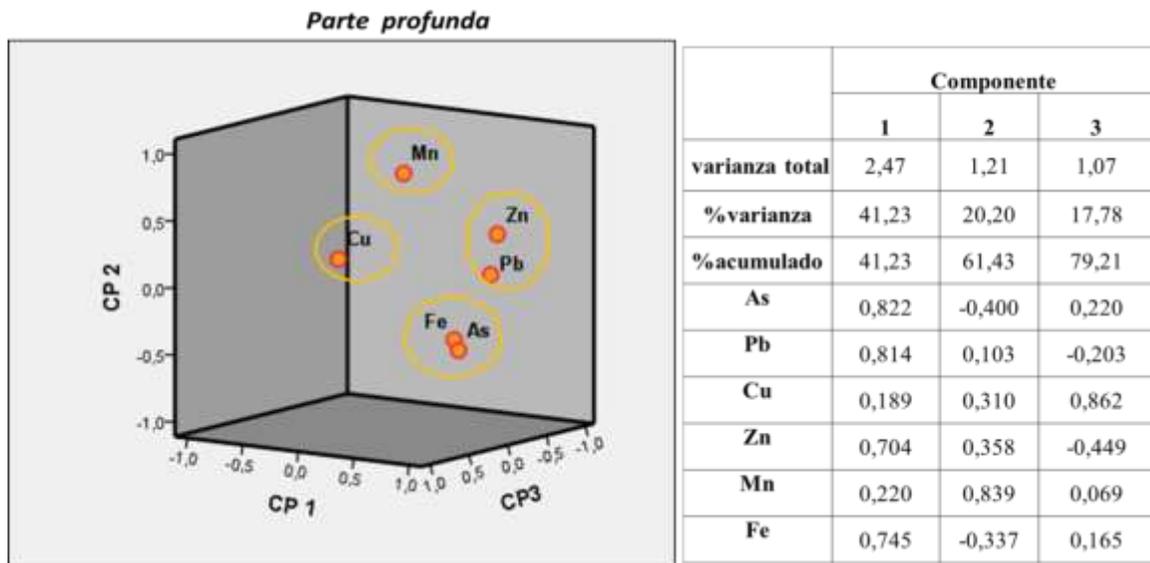


Figura 39. Piezómetros instalados en la cuenca Katari Bajo ACP1/ACP2 ejes a los puntos de muestreo de la parte profunda

El primer factor (CP1) describe el 41,23% de la varianza común, el segundo factor (CP2) describe el 20,20% de la varianza total y mientras que el tercer factor (CP3) describe el 17,78% de la varianza común, con un total de 79,21% de la información se explica con dos componentes principales. El CP1 (Figura 39) muestra la asociación de Pb-Zn comprobada a través de un análisis de correlación ($r > 0,7$) y los mismos tienden a asociarse por adsorción fuerte sobre los sedimentos principalmente de tipo arcilloso ya que el Zn es un micronutriente para las plantas y a una acumulación de Zn también habría una acumulación de Pb; por otro lado, a valores altos de pH y un cambio del Eh causarían menor movilidad y biodisponibilidad de estos ET. También existe una asociación entre As-Fe con ($r > 0,7$), donde indica que el As se adsorbe sobre los óxidos e hidróxidos de Fe existentes en los sedimentos y son transportados en partículas de óxido de Fe donde ya estaba retenidos. El CP2 el Mn no tiene asociación con ningún ET indicando que a un cambio de Eh-pH el Mn puede ser oxidado bajo condiciones reductoras del lugar. Finalmente, el Cu no muestra asociación con ningún ET.

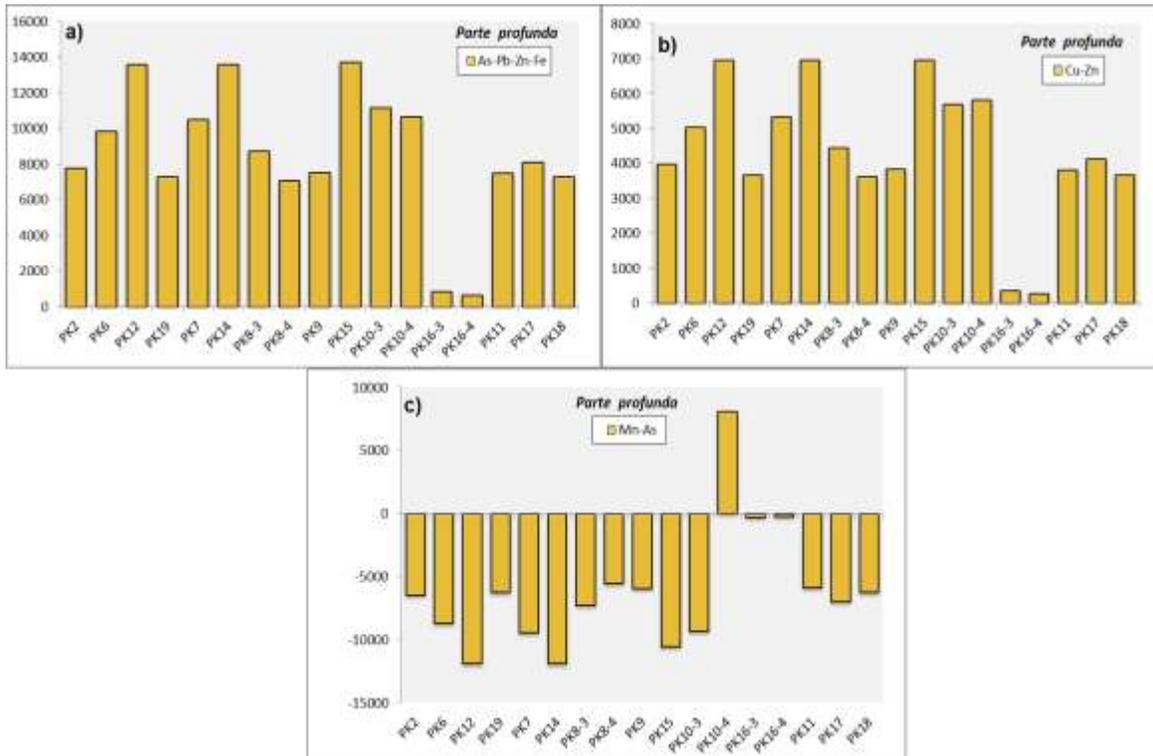


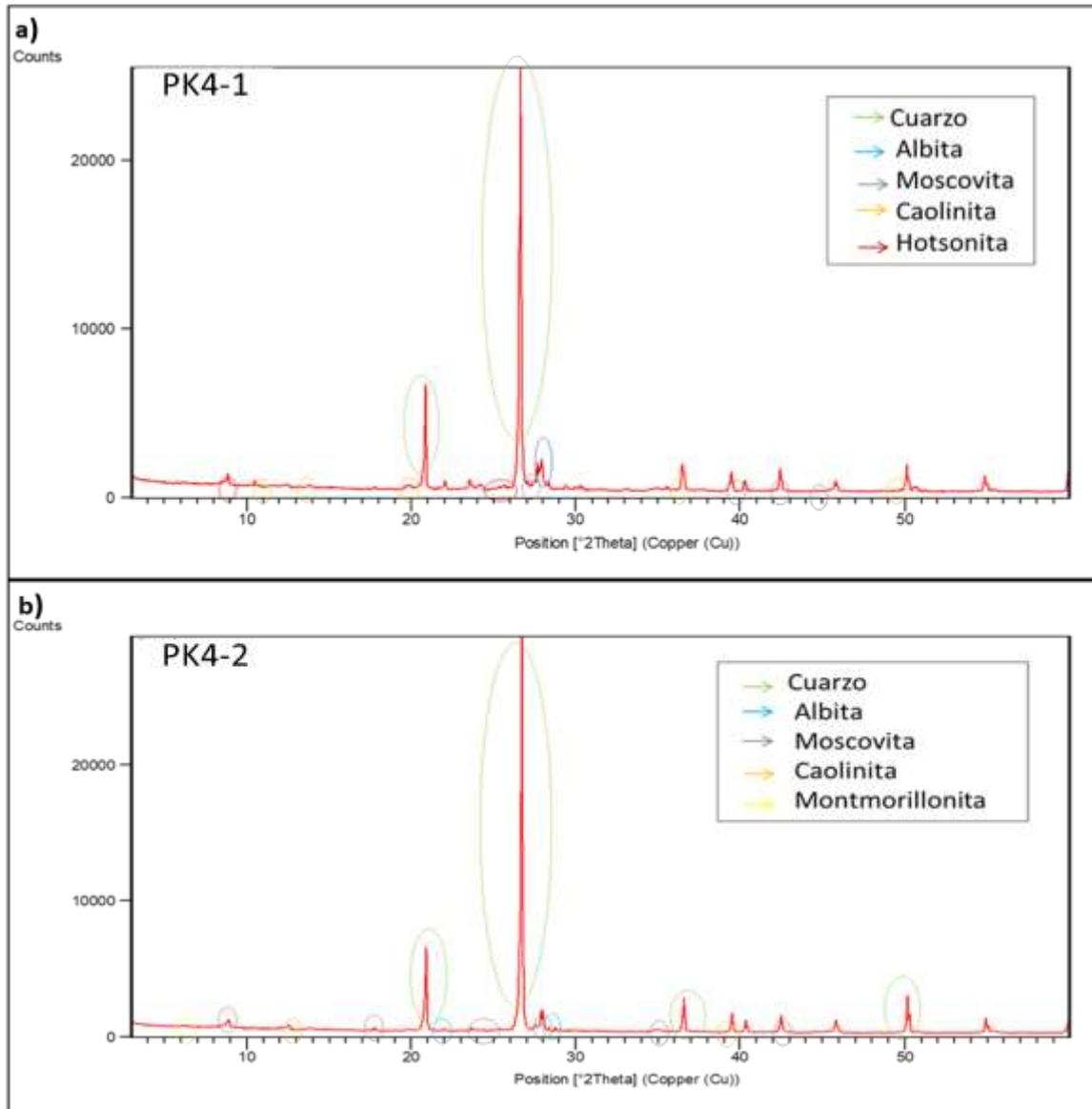
Figura 40. Factor de análisis de asociación de ET en estratos de sedimentos de la parte profunda en piezómetros de la Cuenca Katari Bajo; a) As-Pb-Zn-Fe, b) Cu-Zn y c) Mn-As.

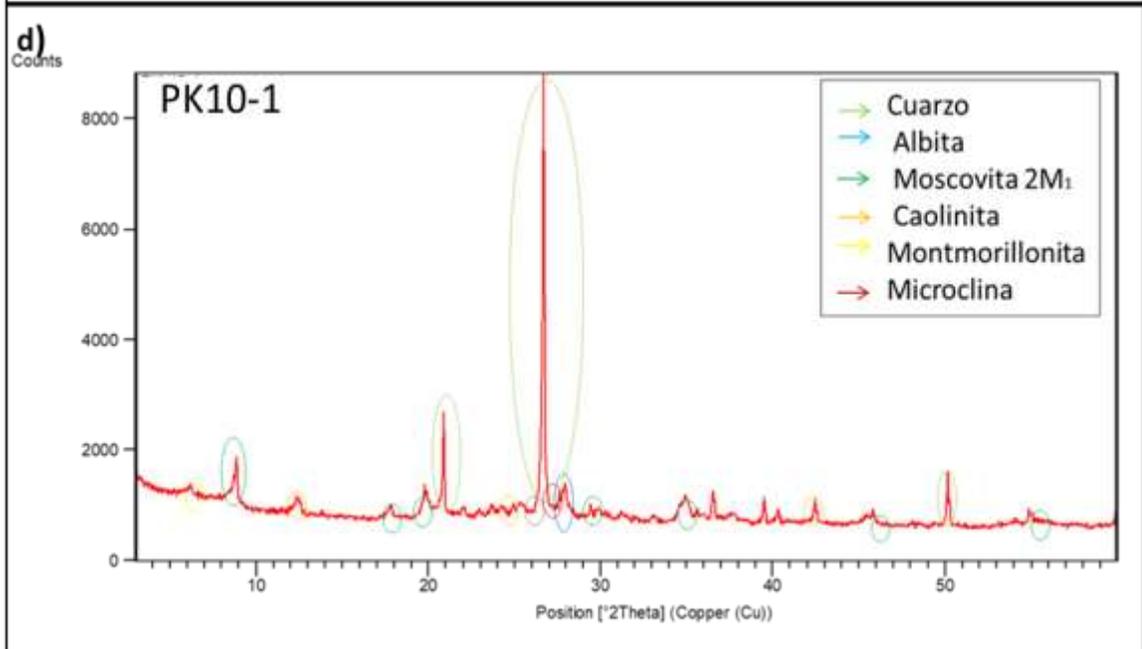
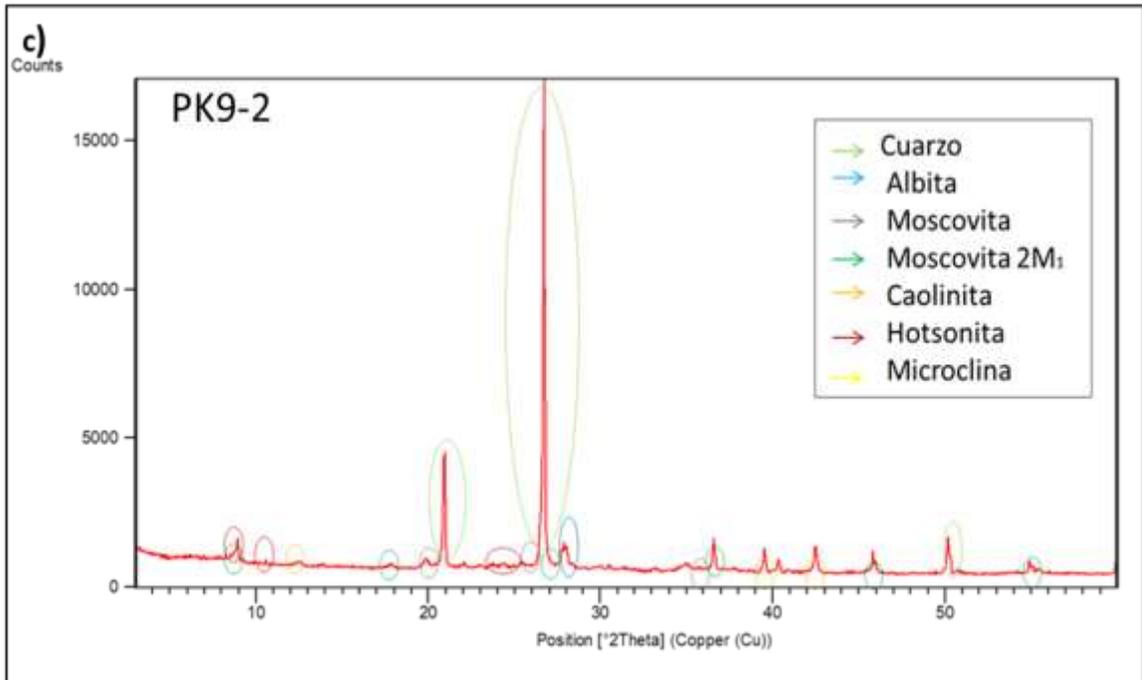
La figura 40 muestra la asociación de As-Pb-Zn-Fe para estratos de sedimentos de la parte profunda, donde PK12, PK14 y PK15 muestran los picos más elevados indicando mayor adsorción de estos ET sobre arcillas así también, existe variabilidad en contenidos de estos ET, esto debido a que a lo largo de la cuenca la distribución de las características litológicas son heterogéneas y varían de arena fina, limo, arcilla a arcilla limosa además, las muestras están por debajo del nivel freático (NF) con mayor tiempo de contacto con las aguas subterráneas y agua de río Katari excepto PK12 y PK2 que según (Quino et al., 2021) la dirección del flujo del agua subterránea es de sur-norte y en algunos sectores el agua subterránea fluye hacia el río en las poblaciones de Chacalleta (PK12) y Pujri (PK2), a diferencia de la zona baja (llanura) donde el río fluye hacia el agua subterránea. Por otro lado, el As se adsorbe sobre minerales de óxidos e hidróxidos

de Fe, (Quino et al., 2021) han reportado fases minerales de Fe a través de modelación geoquímica PHREEQC y cálculos de índice de saturación en los mismos piezómetros analizados en este estudio. Los picos más bajos observados en las muestras PK16-3 y PK16-4 están relacionados con su ubicación por debajo del NF consecuentemente el NF está entre los estratos de arcilla, la cual indicaría menor velocidad de flujo de agua y menor contacto con el agua subterránea y mayor disolución con aguas del río Katari. Así también se debe a que se ha encontrado bajas concentraciones de estos ET en especies de minerales primarios y secundarios de silicio y aluminio y se han encontrado mayor concentración de estos ET en fases de óxidos de Fe y Mn con probabilidad de haber sido movilizados debido a los cambios de pH-Eh. Finalmente, existe una asociación del Mn-As y Cu-Zn a lo largo de la Cuenca Katari Bajo; sin embargo, la asociación Mn-As muestra un descenso negativo en los estratos de sedimentos para la parte profundada (Figura 40 c) excepto para la muestra PK10-4 donde hay un ascenso positivo del pico, esto atribuido a que la concentración de Mn encontrado en esta muestra es muy alta y bajas concentraciones de As, la cual indica que se encuentra en condiciones anóxicas y $\text{pH} > 7$ donde el Mn precipita sobre los sedimentos como óxidos e hidróxidos de Mn. La asociación de Cu-Zn se debe a que son considerados micronutrientes para las plantas y que tienen características similares ya que son elementos de transición.

5.2.4. Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)

Empleando la técnica de Difracción de Rayos X, seis muestras de sedimentos fueron estudiadas mineralógicamente de acuerdo a su textura.





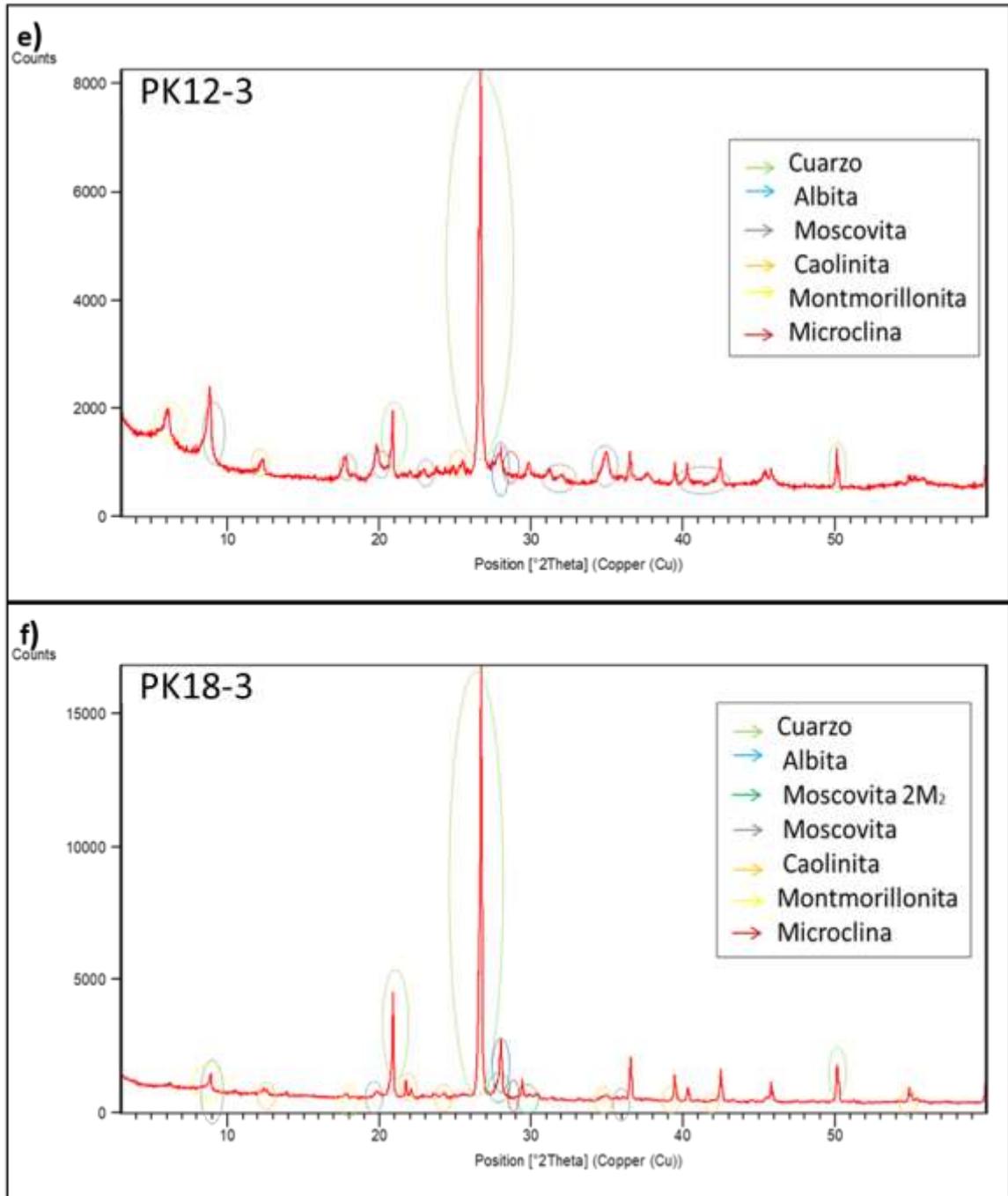


Figura 41. Difracción de Rayos X para muestras de sedimentos de pozos piezómetros

El análisis cualitativo de los minerales presentes en los sedimentos de los piezómetros instalados a lo largo de la llanura aluvial, indican como mineral predominante (Figura 41) al cuarzo es decir el mineral más resistente a procesos de meteorización y erosión, seguidamente esta la Moscovita, Moscovita $2M_2$ que son minerales perteneciente al grupo de las micas que son poco alterados las cuales puede llevar una variedad de metales en su estructura; la Albita y la Microclina son minerales pertenecientes al grupo de feldespatos las cuales pueden ser alterados a minerales de arcillas a través de una meteorización rápida en condiciones climáticas altas y precipitaciones pluviales altas (Fassbender, 1975), dicha alteración es más lenta en el área de estudio ya que es un lugar de bajas temperaturas y seco la mayor parte del tiempo. Los minerales de arcilla como la Caolinita mineral primario y la Montmorillonita mineral secundario son meteorizados a través de un proceso lento debido a las condiciones ambientales del área de estudio.

Por otro lado, se ha encontrado en las muestras PK4-1 y PK9-2 trazas de un posible mineral conocido como la hotsonita de estructura $Al_5(PO_4)(SO_4)(OH)_{10}8H_2O$ mineral secundario formado del mineral de Silemanita que es un mineral metamórfico, raro y más frecuente asociado a fertilizantes de fósforos o de restos de organismos.

No ha sido evidenciada la presencia de minerales secundarios como calcita, yeso, dolomita, óxidos e hidróxidos y minerales de sulfuros. Esto debido a que puede tratarse de minerales minoritarios, lo que requiere de un análisis de fracción de arcillas ya que el análisis realizado fue a través de un análisis de minerales mayoritarios, donde los picos intensos del cuarzo interfieren en la identificación de minerales minoritarios.

Por otro lado, a través del modelo geoquímico PHREEQC (índice de saturación mineral) presentado por (Quino et al., 2021) identificaron minerales de óxidos de Fe, hidróxidos de Fe como la goethita y hematita y minerales de Al como gibsitita, micas y caolinita con una precipitación de las fases de Fe(III) y Al (III) en sedimentos. También

minerales de carbonato como la calcita y dolomita las cuales indican una disolución y precipitación de estos minerales en las aguas subterráneas y es por ello que las mayorías de las muestras presentan pH entre moderadamente alcalinos a muy alcalinos. Sin embargo, la extracción secuencial de sedimentos junto con el modelado geoquímico indica que los óxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al), así como sus hidróxidos, son los minerales adsorbentes de As más importantes en la región central y sur de la Cuenca Katari Bajo. La hidroquímica de los cuerpos de agua está fuertemente influenciada por la interacción con los constituyentes del sedimento. Así también indica que el flujo de agua subterránea tiene dirección sureste - noroeste (SE - NO) es decir en dirección de la pendiente del terreno y la dirección del flujo del río Katari, mostrando en los sectores una interacción entre agua subterránea y agua superficial lo que lleva modificar principalmente las condiciones de las aguas subterráneas, donde precipitan los ET por procesos fisicoquímicos en los sedimentos.

CAPITULO VI

6.1. CONCLUSIONES

Los pozos piezómetros perforados a lo largo de la llanura aluvial de la Cuenca Katari Bajo están conformados por sedimentos arcillo limosos, limo arenosos, arcilla con materia orgánica, arena de grano muy fino-fino-medio, arena de grano medio-grueso con grava e intercalan delgadas capas de sedimento consolidado de arcilla-limo-arena, de colores marron, marron oscuro, gris y blanco. El pH de los sedimentos es ligeramente alcalino a muy alcalino. La CE clasifica a los sedimentos como moderadamente salinos a muy salinos, los sedimentos con CE altos están asociados principalmente a la precipitación de sales por evaporación del agua ya que el clima es estacionalmente semiárido en el área de estudio. La baja permeabilidad de la capa superficial y la baja velocidad de infiltración están relacionadas a la presencia de minerales arcillosos o sedimentos arcillo-limosos. La clasificación en función al %MO es de muy bajo a moderada en contenido de MO principalmente por la baja adsorción de complejos orgánicos. A través de un análisis ANOVA con $\text{sig} > 0,05$ se demuestra que no existe diferencia significativa en los valores de pH, CE y MO con respecto a la profundidad.

A través de un control de calidad del método de digestión ácida a reflujo para determinar la concentración pseudo-total de ET empleando un material de referencia **C17-2** (Certificate of Analysis Metals in Soil) los resultados más óptimos son para Pb, Cu, Zn y Mn con un porcentaje de error $< 10\%$ siendo el As una excepción debido a la pérdida por evaporación a temperatura por encima de los $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un sistema abierto. Para el método de extracción secuencial BCR (modificado) empleando un material de referencia **C17-2** (Certificate of Analysis Metals in Soil) el resultado más óptimo es para el Cu con un porcentaje de error $< 10\%$ siendo una excepción el Pb, Zn, Mn y As debido a que un aumento de volumen de agua regia la concentración de ET también aumentan como

indica el trabajo de Cori (2020), además el material de referencia empleado para este análisis no es específico para el método de BCR (modificado).

La técnica empleada para el análisis de los ET en extractos de sedimentos fue determinada empleando la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica Analyst 200 y Horno de Grafito (HG-850) realizando replicas con errores < 10% como control de calidad.

El análisis cualitativo de los minerales presentes en los sedimentos a partir de un estudio de DRX indica como mineral predominante al cuarzo seguidamente de la Moscovita, Moscovita 2M2, feldespatos y arcillas como la Motmorillonita y Caolinita. De estos los más importantes son las micas y la Motmorillonitaya que pueden llevar una variedad de metales en su estructura, además junto con las arcillas estas son eficaces como adsorbentes ya que tienen áreas superficiales grandes.

Los diagramas de cajas (boxplot) y el análisis de ANOVA muestran las concentraciones de As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe a diferentes profundidades, donde indica que no existen diferencias significativas con la profundidad ($\text{sig} > 0,05$), excepto para el Zn donde si existe diferencias significativas con la profundidad ($\text{sig} < 0,05$). La variabilidad en las concentraciones se atribuye a que en la mayoría de los pozos y por lo tanto en las muestras hay una variabilidad de litologías que cambian con la profundidad y lateralmente de arcilla limosas, limo arcillosas, arcillas con materia orgánica a sedimentos más gruesos de arena con grava. Las concentraciones de As, Mn y Fe exceden los valores por las normas internacionales de Canadian EnvironmentalQualityGuidelines (CEQG) y NationalOceanic and AtmosphericAdministration (NOAA) y para Pb, Cu y Zn se encuentran dentro de la norma CEQG y superior a la norma NOAA.

Las concentraciones de As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe asociados a especies intercambiables o carbonatadas son bajas, en la cual varían en el orden de Mn>Zn>Cu>Fe>Pb>As debido principalmente a que son adsorbidos en minerales de calcita en un rango de pH de 7 –9 ya la susceptibilidad al cambio de pH por variación del nivel de agua en época de lluvia y seca, la cual presenta mayor movilidad y biodisponibilidad de los ET en esta fracción. Los ET (As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe) asociados a especies reducibles ligados a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn varían en concentración en el orden de Mn>Pb>Cu>Zn>Fe>As debido principalmente a que se adsorben sobre los minerales de óxido de Fe y Mn ya que estos minerales son excelentes captadores de ET como Mn, Pb, Cu, Zn y As, además por la presencia de oxihidroxidos ya que constituyen un mecanismo importante de sumideros de ET. Por otro lado, debido a las condiciones oxidantes del área de estudio y rango de pH de 7 a 9 podrían generar un aumento significativo de Mn en óxidos de Fe y Mn o como hidroxidos de Mn sobre la superficie de los sedimentos, ya que se han encontrado altas concentraciones de Mn sobre todo a mayor profundidad lo que lo hace menos móvil. Así también un pequeño aumento de pH podría generar un aumento significativo de la concentración de As hacia las aguas subterráneas generando una alteración en su concentración. Los ET (As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe) asociados a especies oxidables ligados a la MO varían en el orden de Pb>Cu>Zn>Fe>Mn>As con bajas concentraciones en esta fase, debido principalmente a los bajos contenidos de MO en la mayoría de las muestras de sedimentos. Los ET (As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe) asociados a especies residuales ligados a minerales primarios y secundarios varían en el orden de Fe>As>Zn>Cu>Pb>Mn, las concentraciones son altas en esta fase con mayor probabilidad de que no se disuelvan en condiciones naturales, generando menor movilidad y mayor disponibilidad en los sedimentos, las fuentes de aportes de sedimentos de la Cuenca Katari Bajo es la Cordillera Real que cuenta con depósitos de minerales primarios principalmente sulfuros, por ejemplo Mina Milluni, desde donde se reporta la existencia de arsenopirita, pirita, galena que por erosión y transporte de los ríos llega a la parte baja de la cuenca Katari, así también por DRX (cuazo>moscovita>feldespato>micas>arcilla) y a través del modelo geoquímico

PHREQC de Quino y otros (2021) reporta la presencia de hidróxidos, óxidos de Fe/Mn, carbonatos y sulfatos.

En todos los casos (As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe) se destaca la profundidad media donde se ha encontrado la mayor concentración de ET para todas las especies (F-1, F-2, F-3 y F-4) excepto para el Mn donde se destaca la parte profunda con mayor concentración. En todos los casos la parte superficial, media y profunda de los sedimentos son vulnerables a ser afectado por procesos redox (oxidación/reducción) y cambios de pH.

El análisis de correlación de Pearson demuestra la relación directa entre los ET con un $r > 0,7$ y los componentes principales (ACP), para la parte superficial muestra dos componentes principales, el (CP1)/As-Cu-Zn y Pb y (CP2)/Mn-Fe; para la parte media muestra dos componentes (CP1)/Pb-Cu-Zn y (CP2)/As-Fe y Mn y para la parte profunda muestra tres componentes principales (CP1)/Pb-Zn y As-Fe, (CP2)/Cu y (CP3)/Mn. Tienden a asociarse por adsorción fuerte sobre los sedimentos principalmente de tipo arcilloso y MO; por otro lado, a un cambio de Eh-pH causarían mayor o menor movilidad y biodisponibilidad de estos ET debido a procesos de inundación en épocas de lluvias y al nivel de la napa freática.

Finalmente, el factor de análisis de asociación de ET a lo largo de la Cuenca Katari Bajo esta dado por As-Pb-Cu-Zn y Mn-Fe (superficial), Pb-Cu-Zn y As-Mn-Fe (media), As-Pb-Zn-Fe, Cu y Mn (profunda), muestra mayor asociaciones en muestras PK1, PK10 y PK15 debido a que se tienen características litológicas de arcillas a arcillas limosas y muestran menor asociación en muestras PK16, PK17 y PK18 que están relacionados con su ubicación, consecuentemente el NF está entre los estratos de arcilla, la cual indicaría menor velocidad de flujo de agua y menor contacto con el agua subterránea y mayor disolución con aguas del río Katari. Por otro lado, a un incremento de Cu-Zn también habría un incremento de As o Pb generando contaminación natural.

6.2. RECOMENDACIONES

Para futuros estudios en el área de la Cuenca Katari Bajo, se recomienda realizar una modelación inversa de los sedimentos y las aguas subterráneas aplicando el software PHREEQC. También realizar estudios de Difracción de Rayos X para minerales minoritarios como arcillas sobre todo realizar un estudio del mineral de hotsonita. Así también realizar DRX de minerales minoritarios por cada extracción realizada para verificar las especies asociados con los ET.

Por otro lado, para futuros estudios, determinar las concentraciones de los ET en sedimentos empleando el método de BCR (modificado) y utilizando como extractante aguas subterráneas y aguas del río Katari para ver factores como pH, Eh, T, tiempo de residencia y contaminantes que provocan alteraciones en los minerales presentes en los sedimentos.

Realizar un estudio a través de la química isotópica con carbono (C), oxígeno (O) y azufre (S) para verificar procesos a nivel de depósitos que está ocurriendo e identificar los fluidos que interactúan en los depósitos de sedimentos de la Cuenca Katari Bajo.

6.3. BIBLIOGRAFIA

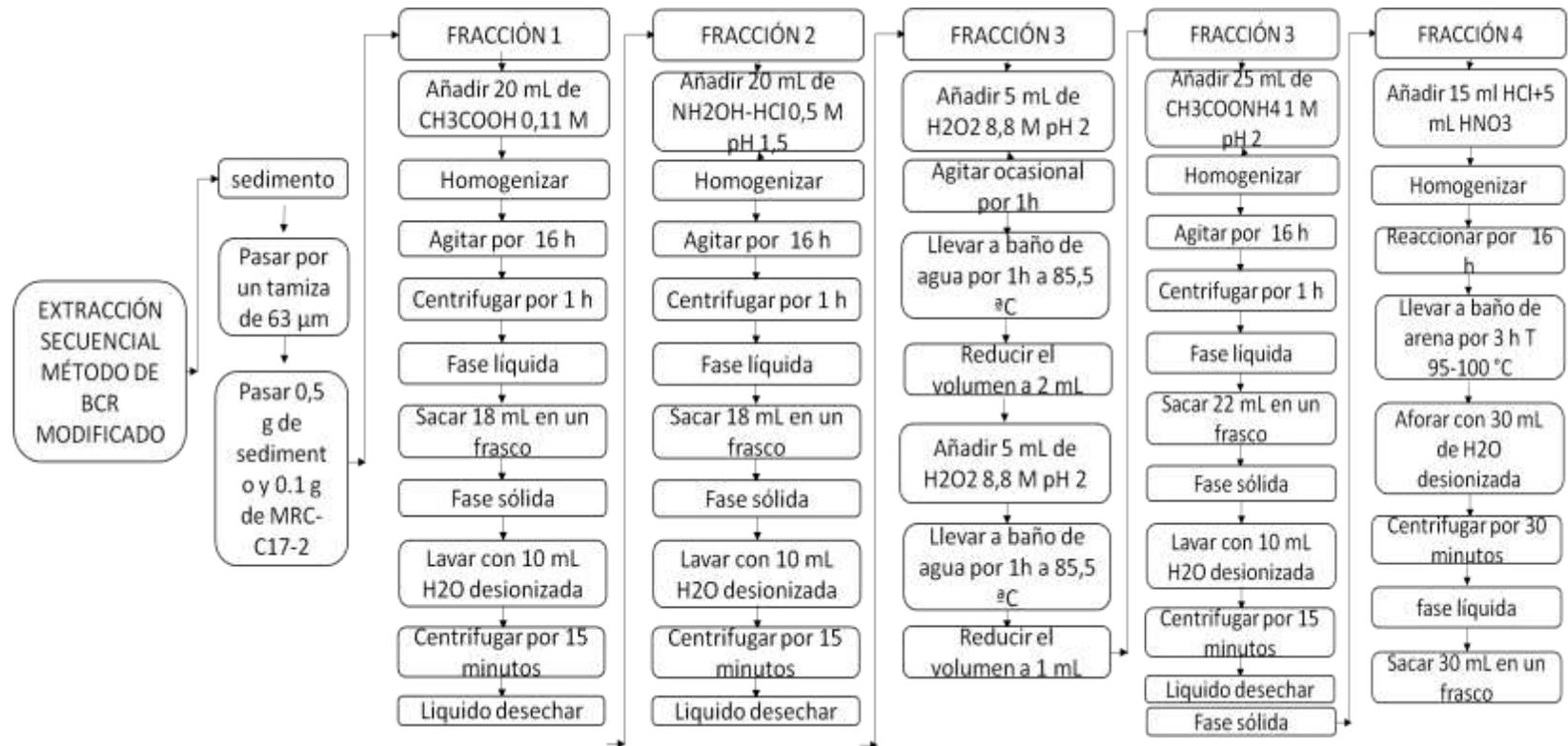
- Aruquipa B. R. E. (2016). Extracción y análisis de metales nivel traza por fluorescencia de rayos X por reflexión total en sedimentos de la Cuenca Katari Bajo, La Paz-Bolivia [Thesis, UMSA/FCPN Carrera Ciencias Químicas]. <http://repositorio.umsa.bo/xmlui/handle/123456789/18179>
- Blanco C. E. (2015). Informe de consultoria " Evaluación Hidrogeológica de la zona baja de la Cuenca Katari. La Paz: Proyecto Polucion y Biorremediacion Acuática.
- CaceresCh. L. F. (2005). Sistemas de preconcentración para plomo en aguas salinas y su determinación empleando modificadores químicos convencionales y permanentes por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. *TESIS DE GRADO*, 4-10.
- Cáceres Ch. L. F., Ramos Ramos, O. E., Valdez Castro, S. N., Choque Aspiazu, R. R., Choque Mamani, R. G., Fernández Alcazar, S. G., Sracek, O., & Bhattacharya, P. (2013). Fractionation of heavy metals and assessment of contamination of the sediments of Lake Titicaca. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(12), 9979-9994. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3306-0>
- Cori, D. M. (2020). Optimizacion del método de digestión ácida en horno de microondas para la determinación de elementos traza en sedimentos de la Cuenca Katari Bajo. [Thesis, UMSA/FCPN Carrera Ciencias Químicas]
- Custodio, E., & Llamas, M. R. (1983). Hidrología subterránea. Segunda edición corregida. Tomo I. Ediciones Omega, SA Barcelona.
- Escuder, R. (2009). Hidrogeología: Conceptos básicos de hidrología subterránea. Fundación Centro Internacional de Hidrología Subterránea.
- Fassbender, H. W. (1975). Química de suelos: Con énfasis en suelos de América Latina IICA. Costa Rica. CR.
- Flores Avilés, G. P., Descloitres, M., Duwig, C., Rossier, Y., Spadini, L., Legchenko, A., Soruco, Á., Argollo, J., Pérez, M., & Medinaceli, W. (2020). Insight into the Katari-Lago Menor Basin aquifer, Lake Titicaca-Bolivia, inferred from geophysical (TDEM), hydrogeological and geochemical data. *Journal of South American Earth Sciences*, 99, 102479. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102479>
- Gleyzes, C., Tellier, S., & Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(6), 451-467. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
- Guan, J., Wang, J., Pan, H., Yang, C., Qu, J., Lu, N., & Yuan, X. (2018). Heavy metals in Yinma River sediment in a major Phaeozems zone, Northeast China: Distribution, chemical fraction, contamination assessment and source

- apportionment. *Scientific Reports*, 8(1), 12231. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30197-z>
- Hernández, LLaFuente. (2017). Optimización de un procedimiento de digestión en muestras ambientales con horno microondas y su aplicación a la separación radioquímica del Po-210 [PhD Thesis]. Universitat Politècnica de València.
- IBEROARSEN. (2009). Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As en aguas y suelos. En A. F. Litter, *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As en aguas y suelos.* (pág. 162). Argentina: CYTED.
- IIS . (2013). Valoración de metales pesados en la cuenca del Rio Katari y su impacto en la calidad de vida del area de influencia.
- Instituto de Geociencia (CSIC-UCM). (s.f.). Clasificación de Rocas.
- López P., J., Collado, J. M. M., & Collado, J. M. M. (2002). Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas. *Estudios Geológicos*, 58(5-6), 133-144. <https://doi.org/10.3989/egeol.02585-6118>
- Ministerio de Medio Ambiente y Agua. (2018). Atlas uso de la tierra cuenca Katari y lago menor del Titicaca. La Paz: Unidad de Gestión de la Cuenca Katari (UGCK).
- MMyA. (2010). Plan Director de la Cuenca Katari. La Paz, Bolivia.
- Molina, C. I., Lazzaro, X., Guédron, S., & Achá, D. (2017). Contaminación de la Bahía de Cohana, Lago Titicaca (Bolivia): Desafíos y oportunidades para promover su recuperación. *Ecología en Bolivia*, 52(2), 65-76.
- Muhammad, S., Javed, I., & Munir H., S. (2015). Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments—A case study from Mangla Lake, Pakistan. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 4, 27-36. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2015.02.002>
- Newton, D. (2010). *Chemical elements* (segunda edición ed.). Michigan, Estados Unidos: Cengage Learning, Inc.
- Ormachea Muñoz, M., Wern, H., Johnsson, F., Bhattacharya, P., Sracek, O., Thunvik, R., Quintanilla, J., & Bundschuh, J. (2013). Geogenic arsenic and other trace elements in the shallow hydrogeologic system of Southern Poopó Basin, Bolivian Altiplano. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 924-940. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.078>
- Passos, E., Alves, J. C., dos Santos, I. S., Jose do Patrocínio, H. A., Garcia, C. A. B., & Costa, A. C. S. (2010). Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal*, 96(1), 50-57.
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J., & Rauret, G. (2008). Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental pollution*, 152(2), 330-341.

- Quino, I., Ormachea, M., Ramos, O. E. R., Bhattacharya, P., Choque, R. Q., Quintanilla, J., & Sracek, O. (2019). Hydrochemical assessment with respect to arsenic and other trace elements in the Lower Katari Basin, Bolivian Altiplano. *Groundwater for Sustainable Development*, 8, 281-293. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.11.013>
- Quino, I., Ramos Ramos, O. E., Ormachea Muñoz, M., Chambi Tapia, M. I., Quintanilla Aguirre, J., Ahmad, A., Maity, J. P., Islam, Md. T., & Bhattacharya, P. (2021). Geochemical mechanisms of natural arsenic mobility in the hydrogeologic system of Lower Katari Basin, Bolivian Altiplano. *Journal of Hydrology*, 594, 125778. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125778>
- Ramos Ramos, O. E., Rötting, T. S., Orsag, V., Chambi, L., Sracek, O., Quintanilla, J., Bundschuh, J., & Bhattacharya, P. (2014). Total and available trace elements concentrations in soils and evaluation of uptake by crops in the mining area of the Bolivian Altiplano. <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-145630>
- Serife Tokslioglu, S. K. (1999). Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrophotometry a four stage sequential extraction procedure. *ELSEVIER*, 33 - 39.
- Siegel, F. (1992). *Geoquímica Aplicada*. Washington D.C.: Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos.
- Silveti, A., Murillo, M., Gonzales, E., & Mendoza, V. (2013). Calidad política de la tecnología; Método BCR de extracción química secuencial para el diagnóstico de la contaminación por metales pesados. *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias*, 51-66.
- T.D.P.S. (1993). Estudio de Hidroquímica y contaminación . Plan director global binacional de protección - prevención de inundaciones y aprovechamiento de los recursos del lago Titicaca, río Desaguadero, Lago Poopo y Lago Salar de Coipasa , B1-B6.
- Tessier, A., Campbell, P. G., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Ure, A. M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., & Griepink, B. (1993). Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1-4), 135-151. <https://doi.org/10.1080/03067319308027619>
- Vázquez, E., & Amílcar, O. (2015). Implementación de equipo de microondas para análisis químicos en concentrados de minerales.
- Villaruel A., J. (1988). Manual práctico para la interpretación de análisis de suelos en laboratorio. <http://atlas.umss.edu.bo:8080/jspui/handle/123456789/142>

7. ANEXOS

7.1. Diagrama del procedimiento de extracción secuencial BCR modificado



7.2. Descripción de colores y textura de los perfiles de los sedimentos a diferentes profundidades

Perfiles de sediment				Color
Piezómetro PK-1				
Muestra	Prof. (m)	Color	Textura	
	0,00			Mate marrón rojizo
PK1-1	1,0	2.5 YR 5/4	Franco F	Marrón rojizo brillante
PK1-2	2,60	5 YR 5/6	Arena A	
Piezómetro PK-2				
Muestra	Prof. (m)	Color	Textura	
	0,00			Mate marrón rojizo
PK2-1	1,0	5 YR 5/3	Franco-arcilloso FY	Mate marrón rojizo
PK2-2	2,20	5 YR 5/4	Arenoso-franco AF	Marrónrojizo brillante
PK2-3	3,0	5 YR 5/6	Arena A	
Piezómetro PK-4				
Muestra	Prof. (m)	Color	Textura	
	0,00			Mate marrón rojizo
PK4-1	1,0	5 YR 5/3	Franco-arenoso FA	Marrón rojizo brillante
PK4-2	2,0	5 YR 5/6	Arena A	
Piezómetro PK-5				

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura
	0,00		
PK5-1	1,0	5YR 4/4	Franco-arenoso FA
	1,70		
PK5-2	2,60	5 YR 4/3	Franco-arenoso FA
	3,40		

Mate marrón rojizo

Mate marrón rojizo

Piezómetro PK-6

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura
	0,00		
PK6-1	1,0	7.5 YR 6/3	Franco-arenoso FA
	2,30		
	2,50		
PK6-2	3,0	10 YR 6/4	Franco-arenoso FA
	3,50		
PK6-3	4,40	7.5 YR 5/4	Franco-arenoso FA

Marrón opaco

Naranja amarillo mate

Marrón opaco

Piezómetro PK-7

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura
	0,00		
PK7-1	1,0	7.5 YR 4/6	Franco-arenoso FA
	1,50		
PK7-2	1,85	5 YR 5/3	Arcilla A
	2,80		
PK7-3	2,80	7.5 YR 5/2	Franco-arcilloso-arenoso FYA

Marrón

Mate marrón rojizo

Marrón grisáceo

Piezómetro PK-8

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura	
PK8-1	0,00	5 YR 4/4	Franco-arcilloso-arenoso FYA	Marrón rojizo opaco
PK8-2	0,50	7.5 YR 5/2	Franco-arcilloso-arenoso FYA	Marrón grisáceo
PK8-3	1,10	5 YR 5/4	Franco-arenoso FA	Mate marrón rojizo
	1,40			
	1,70			
PK8-4	2,60	5 YR 5/6	Arenoso-franco AF	Marrónrojizo brillante

Piezómetro PK-9

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura	
PK9-1	0,00	5 YR 5/6	Arena A	Marrón rojizo brillante
	0,50			
PK9-2		5 YR 4/2	Franco-arcilloso-arenoso FYA	Gris grisáceo
	2,0			Mate marrón rojizo
PK9-3	2,70	5 YR 5/4	Arena A	

Piezómetro PK-10

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura	
PK10-1	0,00	5 YR 5/4	Franco-arcilloso-arenoso FYA	Mate marrón rojizo
	0,90			
PK10-2		10 YR 6/2	Franco-arcilloso-arenoso FYA	Marrón amarillo grisáceo
	1,75			
PK10-3		5 YR 5/4	Arena A	Mate marrón rojizo
	2,70			
PK10-4	3,0	7.5 YR 5/4	Arena A	Marrón oscuro

Piezómetro PK-11

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura
	0,00		
PK11-1	0,50	5 YR 5/4	Franco-arenoso FA
PK11-2	2,50	5 YR 5/4	Franco-arenoso FA
PK11-3	3,0	7.5 YR 5/4	Arena A
	4,0		

Mate marrón rojizo

Mate marrón rojizo

Marrónopaco

Piezómetro PK-12

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura
	0,00		
PK12-1	1,20	7.5 YR 5/6	Arenoso-franco AF
PK12-2	2,0	10 YR 6/4	Franco-arcilloso-arenoso FYA
PK12-3	3,0	10 YR 7/1	Arcillo-arenoso YA
	4,0		

Marrón brillante

Naranja amarillo mate

Gris claro

Piezómetro PK-14

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura
	0,00		
PK14-1	0,80	7.5 YR 4/6	Franco-arenoso FA
PK14-2	2,65	5 YR 5/4	Arena A
PK14-3	3,33	10 YR 6/4	Franco-arcilloso-arenoso FYA

Marrón

Marrón rojizo opaco

Naranja amarillo opaco

Piezómetro PK-15

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura	
	0,00			
PK15-1		5YR 4/4	Franco-arenoso FA	Marrón rojizo opaco
PK15-2	1,30	7.5 YR 6/2	Franco F	
PK15-3	2,60	7.5 YR 5/4	Arena A	
	3,33			Marrón opaco

Piezómetro PK-16

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura	
	0,00			
PK16-1		5 YR 5/4	Franco-arenoso FA	Marrón rojizo opaco
PK16-2	1,50	5 YR 5/4	Franco-arcilloso FY	Marrón rojizo opaco
PK16-3	2,50	7.5 YR 5/3	Franco-arcilloso-arenoso FYA	Marrón opaco
PK16-4	4,30	7.5 YR 6/3	Arenoso-franco AF	Marrón opaco

Piezómetro PK-17

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura	
	0,00			
	0,90			Marrón opaco
PK17-1	1,50	7.5 YR 6/3	Arcilla Y	Mate marrón rojizo
PK17-2	2,50	5 YR 5/4	Franco-arenoso FA	Mate marrón rojizo
PK17-3	3,45	5 YR 5/4	Arena A	

Piezómetro PK-18

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura	
	0,00			Marrón rojizo opaco
PK18-1	1,0	5 YR 4/4	Arenoso-franco AF	
	1,40			Naranja mate
PK18-2	2,0	5 YR 6/4	Franco-arenoso FA	
	2,50			Marrón rojizo opaco
PK18-3	3,10	5 YR 5/4	Franco-arenoso FA	

Piezómetro PK-19

Muestra	Prof. (m)	Color	Textura	
	0,00			Marrón rojizo opaco
PK19-1	1,0	5 YR 4/4	Franco-arenoso FA	
	1,60			Marrón amarillo grisáceo
PK19-2	2,0	10 YR 6/2	Arcillo-arenoso YA	
	2,50			
PK19-3	3,15	7.5 YR 5/4	Arena A	Marrónopaco
	3,75			

7.3. Parámetros fisicoquímicos de sedimentos a diferentes profundidades de los piezómetros

Tabla 1. Parametros fisicoquimicos de sedimentos

N°	Código	Lugar	Profundidad (m)		Parámetros fisicoquímicos		
			Base	Topo	pH	EC (µS/cm)	%MO
PIEZOMETRO PK-1							
1	PK1-1	Laja-Pujri	0	2,6	8,299	180	0,312
2	PK1-2	Laja-Pujri	2,6	3	8,169	58	0,078
PIEZOMETRO PK-2							
3	PK2-1	Laja-Pujri	0	2,2	9,262	1239	0,468
4	PK2-2	Laja-Pujri	2,25	2,5	7,989	125	0,233
5	PK2-3	Laja-Pujri	2,5	3,7	8,970	105	0,156
PIEZOMETRO PK-4							
7	PK4-1	Laja-Masaya	0	1,7	9,015	1847	0,312
8	PK4-2	Laja-Masaya	1,7	3	7,952	336	0,078
PIEZOMETRO PK-5							
9	PK5-1	Laja-Masaya	0	2,6	8,093	812	0,623
10	PK5-2	Laja-Masaya	2,6	3,4	7,013	631	0,546
PIEZOMETRO PK-6							
11	PK6-1	Laja-Calera	0	2,3	8,463	1752	0,311
12	PK6-2	Laja-Calera	2,5	3,5	8,144	1745	0,234
13	PK6-3	Laja-Calera	3,5	4,4	7,663	140	0,194
PIEZOMETRO PK-7							
14	PK7-1	Laja-Calera	0	1,5	8,066	130	0,544
15	PK7-2	Laja-Calera	1,5	1,85	8,214	188	1,050
16	PK7-3	Laja-Calera	1,85	2,8	8,549	182	0,934
PIEZOMETRO PK-8							
17	PK8-1	Pucarani-Calera	0	0,5	8,204	6790	1,700
18	PK8-2	Pucarani-Calera	0,5	1,1	8,120	4620	1,559
19	PK8-3	Pucarani-Calera	1,1	1,4	8,199	3260	1,397
20	PK8-4	Pucarani-Calera	1,7	2,6	8,929	789	0,156
PIEZOMETRO PK-9							
21	PK9-1	Pucarani-Calera	0	0,5	7,781	50	0,273
22	PK9-2	Pucarani-Calera	0,5	2	7,390	217	3,460
23	PK9-3	Pucarani-Calera	2,7		8,617	101	0,542

PIEZOMETRO PK-10							
24	PK10-1	Pucarani-Catavi	0	0,9	7,701	569	2,064
25	PK10-2	Pucarani-Catavi	0,9	1,75	8,700	1207	0,734
26	PK10-3	Pucarani-Catavi	1,75	2,7	7,756	586	0,349
27	PK10-4	Pucarani-Catavi	2,7	3	7,838	530	0,155
PIEZOMETRO PK-11							
28	PK11-1	Pucarani-Catavi	0	0,5	8,105	1642	0,735
29	PK11-2	Pucarani-Catavi	0,5	2,5	8,934	1751	0,931
30	PK11-3	Pucarani-Catavi	2,5	4	8,975	185	0,117
PIEZOMETRO PK-12							
31	PK12-1	Pucarani-Chacalleta	0	1,2	6,974	27	0,310
32	PK12-2	Pucarani-Chacalleta	1,2	2	7,439	16	0,232
33	PK12-3	Pucarani-Chacalleta	2	4	7,206	29	0,155
PIEZOMETRO PK-14							
36	PK14-1	Pucarani-Kaje	0	0,8	7,561	267	0,465
37	PK14-2	Pucarani-Kaje	0,8	2,65	8,768	110	0,195
38	PK14-3	Pucarani-Kaje	2,65	3,33	8,281	140	0,271
PIEZOMETRO PK-15							
39	PK15-1	Pucarani-Kaje	0	1,3	8,058	390	1,052
40	PK15-2	Pucarani-Kaje	1,3	2,6	8,168	120	0,973
41	PK15-3	Pucarani-Kaje	2,6	3,33	8,120	160	0,272
PIEZOMETRO PK-16							
42	PK16-1	Pucarani-Mucuña	0	1	8,043	1350	0,352
43	PK16-2	Pucarani-Mucuña	1,5	2	8,613	200	1,043
44	PK16-3	Pucarani-Mucuña	2	2,5	8,545	230	0,427
45	PK16-4	Pucarani-Mucuña	3,1	4,3	9,114	120	0,193
PIEZOMETRO PK-17							
46	PK17-1	Pucarani-Mucuña	0,9	2,1	8,314	2680	0,426
47	PK17-2	Pucarani-Mucuña	2,1	3,2	8,961	1760	0,039
48	PK17-3	Pucarani-Mucuña	3,2	3,45	8,695	980	0,195
PIEZOMETRO PK-1							
49	PK18-1	Pucarani-Mucuña	0	1,4	7,850	1220	0,971
50	PK18-2	Pucarani-Mucuña	1,4	2,5	8,696	150	0,117
51	PK18-3	Pucarani-Mucuña	2,7	3,1	8,629	630	0,039
PIEZOMETRO PK-19							
52	PK19-1	Pucarani-Chacalleta	0	1,6	8,610	110	0,971
53	PK19-2	Pucarani-Chacalleta	1,6	2,5	8,601	220	0,663
54	PK19-3	Pucarani-Chacalleta	3,15	3,75	8,530	210	0,117

7.4. Analisis estadístico descriptivo de los ET

Tabla 2. Análisis estadístico descriptivo de As, Pb, Cu, Zn, Mn y Fe

As mg/kg							
Profundidad	Especies	n	Media	D.E.	Min	Max	CV
Superficial	Intercambiable	17	0,79	0,37	0,17	1,66	47,04
	Reducible	17	1,50	0,68	0,31	2,61	45,70
	Oxidable	17	0,47	0,22	0,11	0,91	45,70
	Residual	17	14,84	7,73	1,00	33,39	52,07
Media	Intercambiable	17	1,19	1,15	0,07	5,15	97,03
	Reducible	17	1,74	1,22	0,03	5,69	69,91
	Oxidable	17	0,58	0,24	0,17	1,16	41,44
	Residual	17	29,83	22,72	11,67	94,03	76,18
Profunda	Intercambiable	17	0,95	0,45	0,20	1,90	47,31
	Reducible	17	1,67	0,85	0,46	3,60	51,00
	Oxidable	17	0,49	0,23	0,28	1,04	48,18
	Residual	17	20,34	8,91	10,20	38,69	43,81

D.E. = Desviación Estándar; Min = mínimo; Max.= Máximo; CV = Coeficiente de Variación

Pb mg/kg							
Profundidad	Especies	n	media	D.E.	Min	Max	CV
Superficial	Intercambiable	17	0,12	0,25	0,03	1,06	200,75
	Reducible	17	3,51	1,42	0,31	0,88	40,75
	Oxidable	17	1,8	1,57	0,11	0,61	87,04
	Residual	17	4,44	1,76	1,00	1,76	39,72
Media	Intercambiable	17	0,09	0,1	0,03	0,40	102,45
	Reducible	17	4,69	2,21	1,26	9,59	47,24
	Oxidable	17	2,71	1,15	1,10	5,04	42,42
	Residual	17	5,38	2,64	1,91	10,99	49,00
Profunda	Intercambiable	17	0,08	0,08	0,03	0,30	98,60
	Reducible	17	4,83	1,95	1,85	9,82	40,45
	Oxidable	17	2,18	0,9	0,97	3,87	41,49
	Residual	17	5,3	3,57	1,75	17,36	67,35

D.E. = Desviación Estándar; Min = mínimo; Max.= Máximo; CV = Coeficiente de Variación

Cu mg/kg							
Profundidad	Especies	n	media	D.E.	Min	Max	CV
Superficial	Intercambiable	17	0,37	0,34	0,15	1,57	91,16
	Reducible	17	5,27	3,33	0,82	12,55	63,19
	Oxidable	17	2,23	1,45	0,79	6,24	65,18
	Residual	17	13,19	4,63	4,90	21,16	35,15
Media	Intercambiable	17	0,73	1,31	0,04	5,49	179,21
	Reducible	17	6,01	4,08	1,00	14,03	67,18
	Oxidable	17	3,74	2,3	1,26	8,00	61,44
	Residual	17	19,64	6,6	9,84	32,04	33,60
Profunda	Intercambiable	17	0,82	0,9	0,14	3,47	109,86
	Reducible	17	7,11	3,72	1,83	15,76	52,39
	Oxidable	17	2,33	2,02	0,81	9,51	86,46
	Residual	17	14,87	4,92	8,63	29,07	33,09

D.E. = Desviación Estándar; Min = mínimo; Max.= Máximo; CV = Coeficiente de Variación

Zn mg/kg							
Profundidad	Especies	n	media	D.E.	Min	Max	CV
Superficial	Intercambiable	17	3,83	5,65	0,72	20,41	147,35
	Reducible	17	13,23	13,04	2,51	60,91	98,57
	Oxidable	17	10,17	5,39	3,49	24,16	53,02
	Residual	17	84	31,77	41,19	156,22	37,82
Media	Intercambiable	17	6,59	7,82	0,96	34,52	118,57
	Reducible	17	20,71	11,21	9,19	50,28	54,11
	Oxidable	17	18,62	10,63	6,89	47,39	57,11
	Residual	17	120,34	48,94	63,62	277,33	40,67
Profunda	Intercambiable	17	8,33	7,43	0,87	31,20	89,27
	Reducible	17	23,73	14,38	7,01	68,00	60,58
	Oxidable	17	13,32	8,13	6,49	42,71	61,02
	Residual	17	105,09	32,99	65,47	204,64	31,39

D.E. = Desviación Estándar; Min = mínimo; Max.= Máximo; CV = Coeficiente de Variación

Mn mg/kg							
Profundidad	Especies	n	media	D.E.	Min	Max	CV
Superficial	Intercambiable	17	75,66	34,02	28,52	144,42	44,97
	Reducible	17	270,93	125,19	44,41	521,44	46,21
	Oxidable	17	19,55	8,12	7,50	40,51	41,52
	Residual	17	134,61	31,87	56,79	215,31	23,68
Media	Intercambiable	17	73,57	64,88	12,38	227,94	88,20
	Reducible	17	450,87	979,49	47,48	4224,65	217,24
	Oxidable	17	27,1	18,96	14,03	94,04	69,98
	Residual	17	170,63	75,97	108,85	447,84	44,52
Profunda	Intercambiable	17	150,1	198,00	7,31	801,20	131,91
	Reducible	17	1759,08	5206,75	43,85	21864,00	295,99
	Oxidable	17	32,5	32,80	14,54	155,85	100,94
	Residual	17	154,72	50,22	108,35	305,39	32,46

D.E. = Desviación Estándar; Min = mínimo; Max.= Máximo; CV = Coeficiente de Variación

Fe mg/kg							
Profundidad	Especies	n	media	D.E.	Min	Max	CV
Superficial	Intercambiable	17	2,3	1,27	0,60	5,42	55,25
	Reducible	17	1203,96	626,18	436,47	2931,35	52,01
	Oxidable	17	561,5	180,28	280,82	990,05	32,11
	Residual	17	20042,24	10709,64	659,76	32994,22	53,44
Media	Intercambiable	17	3,84	7,33	0,60	30,61	191,06
	Reducible	17	1592,75	1222,05	205,37	4997,61	76,73
	Oxidable	17	711,07	239,53	302,70	1097,37	33,69
	Residual	17	25145,52	12558,63	605,25	40183,01	49,94
Profunda	Intercambiable	17	3,53	6,59	0,59	28,22	186,69
	Reducible	17	1292,09	632,91	668,51	3295,23	48,98
	Oxidable	17	568,79	219,36	257,93	1075,39	38,57
	Residual	17	23756,59	12712,83	390,41	43006,99	53,51

D.E. = Desviación Estándar; Min = mínimo; Max.= Máximo; CV = Coeficiente de Variación

7.5. Medida de posición de las concentraciones de ET según el diagrama de cajas

Tabla 3. Medidas de posición de las concentraciones de As, Pb, Cu, Zn y Fe según el diagramas de caja (box-plot) Percentil (P) al 25%, 75% y 95%.

As mg/kg					
Profundidad	Especies	Mediana	P(25)	P(75)	P(95)
Superficial	Intercambiable	0,78	0,60	1,04	1,66
	Reducible	1,72	1,02	1,91	2,61
	Oxidable	0,44	0,30	0,66	0,91
	Residual	13,10	10,61	18,18	33,39
Media	Intercambiable	1,18	0,58	1,52	5,15
	Reducible	1,75	1,20	2,06	5,69
	Oxidable	0,56	0,45	0,66	1,16
	Residual	24,30	16,59	28,60	94,03
Profunda	Intercambiable	0,86	0,62	1,21	1,90
	Reducible	1,57	1,18	1,94	3,60
	Oxidable	0,41	0,31	0,53	1,04
	Residual	16,63	14,01	23,20	38,69

Pb mg/kg					
Profundidad	Especies	Mediana	P(25)	P(75)	P(95)
Superficial	Intercambiable	0,03	0,03	0,09	1,06
	Reducible	3,46	2,75	4,33	6,68
	Oxidable	1,14	0,94	1,48	6,36
	Residual	3,84	2,95	5,53	7,99
Media	Intercambiable	0,07	0,03	0,13	0,40
	Reducible	4,55	3,75	6,21	9,59
	Oxidable	2,76	1,63	3,29	5,04
	Residual	5,62	2,82	7,08	10,99
Profunda	Intercambiable	0,05	0,03	0,08	0,30
	Reducible	4,49	3,54	6,06	9,82
	Oxidable	1,93	1,59	2,78	3,87
	Residual	5,15	3,02	5,68	17,36

Cu mg/kg					
Profundidad	Especies	Mediana	P(25)	P(75)	P(95)
Superficial	Intercambiable	0,25	0,19	0,43	5,49
	Reducible	4,57	2,19	6,42	14,03
	Oxidable	1,63	1,22	2,80	8,00
	Residual	13,07	10,60	16,01	32,04
Media	Intercambiable	0,29	0,16	0,57	3,47
	Reducible	4,46	2,60	8,29	15,76
	Oxidable	3,20	1,65	5,06	9,51
	Residual	19,20	14,18	22,92	29,07
Profunda	Intercambiable	0,56	0,22	0,81	1,57
	Reducible	6,22	4,49	8,14	12,55
	Oxidable	1,60	1,41	2,41	6,24
	Residual	14,24	12,32	16,09	21,16

Zn mg/kg					
Profundidad	Especies	Mediana	P(25)	P(75)	P(95)
Superficial	Intercambiable	1,90	1,63	2,83	20,41
	Reducible	10,44	7,96	13,81	60,91
	Oxidable	7,92	6,73	13,12	24,16
	Residual	79,50	62,01	98,45	156,22
Media	Intercambiable	5,30	2,08	8,23	34,52
	Reducible	18,02	14,63	20,37	50,28
	Oxidable	17,92	10,78	21,43	47,39
	Residual	123,56	89,86	134,00	277,33
Profunda	Intercambiable	8,50	1,40	11,00	31,20
	Reducible	19,77	15,62	27,08	68,00
	Oxidable	10,84	9,34	14,64	42,71
	Residual	94,42	84,51	115,79	204,64

Mn mg/kg					
Profundidad	Especies	Mediana	P(25)	P(75)	P(95)
Superficial	Intercambiable	76,33	41,73	94,53	144,42
	Reducible	277,06	221,65	354,51	521,44
	Oxidable	19,05	15,32	22,14	40,51
	Residual	138,51	121,31	145,81	215,31
Media	Intercambiable	56,23	33,01	86,15	227,94
	Reducible	182,91	109,25	327,22	4224,65
	Oxidable	20,99	17,56	25,39	94,09
	Residual	149,74	138,19	178,89	447,84
Profunda	Intercambiable	90,38	44,78	148,02	801,20
	Reducible	323,28	148,52	745,90	21864,00
	Oxidable	24,08	17,47	27,99	155,85
	Residual	138,16	125,25	152,30	305,39

Fe mg/kg					
Profundidad	Especies	Mediana	P(25)	P(75)	P(95)
Superficial	Intercambiable	1,95	1,59	2,63	5,42
	Reducible	1078,30	838,97	1371,34	2931,35
	Oxidable	542,69	452,57	586,44	990,05
	Residual	23248,72	16742,6	27060,00	32994,22
Media	Intercambiable	1,72	0,60	2,43	30,61
	Reducible	1168,26	865,75	1900,56	4997,61
	Oxidable	748,51	530,08	867,72	1097,37
	Residual	26817,82	23951,7	33219,86	40183,01
Profunda	Intercambiable	1,69	0,60	2,29	28,22
	Reducible	1190,58	875,00	1224,83	3295,23
	Oxidable	528,37	398,75	687,06	1075,39
	Residual	25102,42	22628,9	30855,72	43006,99

7.6. Ecuaciones de asociación entre ET

Tabla 4. Matriz de puntuación de componentes que determina la asociación de ET en la parte superficial

	Componente	
	1	2
As	0,277	0,164
Pb	0,218	-0,409
Cu	0,286	-0,115
Zn	0,285	-0,073
Mn	0,159	0,399
Fe	0,059	0,579

$$\mathbf{As - Pb - Cu - Zn}$$

$$= (0,277 \times \mathbf{As}) + (0,218 \times \mathbf{Pb}) + (0,286 \times \mathbf{Cu}) + (0,285 \times \mathbf{Zn}) \\ + (0,159 \times \mathbf{Mn}) + (0,059 \times \mathbf{Fe})$$

$$\mathbf{Mn - Fe} = (0,164 \times \mathbf{As}) + (-0,409 \times \mathbf{Pb}) + (-0,115 \times \mathbf{Cu}) + (-0,073 \times \mathbf{Zn}) \\ + (0,399 \times \mathbf{Mn}) + (0,579 \times \mathbf{Fe})$$

Tabla 5. Matriz de puntuación de componentes que determina la asociación de ET en la parte media

	Componente	
	1	2
As	0,169	0,562
Pb	0,308	0,004
Cu	0,359	-0,044
Zn	0,248	-0,297
Mn	-0,227	0,303
Fe	0,131	0,475

Pb – Cu – Zn

$$= (0,169 \times As) + (0,308 \times Pb) + (0,359 \times Cu) + (0,248 \times Zn) + (-0,227 \times Mn) + (0,131 \times Fe)$$

As – Mn – Fe

$$= (0,562 \times As) + (0,004 \times Pb) + (-0,044 \times Cu) + (-0,297 \times Zn) + (0,303 \times Mn) + (0,475 \times Fe)$$

Tabla 6. Matriz de puntuación de componentes que determina la asociación de ET en la parte profunda

	Componente		
	1	2	3
As	0,332	-0,330	0,206
Pb	0,329	0,085	-0,190
Cu	0,076	0,256	0,808
Zn	0,285	0,295	-0,421
Mn	0,089	0,692	0,064
Fe	0,301	-0,278	0,155

$$\mathbf{As - Pb - Zn - Fe}$$

$$= (0,332 \times As) + (0,329 \times Pb) + (0,076 \times Cu) + (0,285 \times Zn) \\ + (-0,089 \times Mn) + (0,301 \times Fe)$$

$$\mathbf{Mn - As} = (-0,330 \times As) + (0,085 \times Pb) + (0,256 \times Cu) + (-0,295 \times Zn) \\ + (0,692 \times Mn) + (-0,278 \times Fe)$$

$$\mathbf{Cu - Zn} = (0,206 \times As) + (-0,190 \times Pb) + (0,808 \times Cu) + (-0,421 \times Zn) \\ + (0,064 \times Mn) + (0,155 \times Fe)$$

7.7. Valores recomendados por normas internacionales

Tabla 7. Limites permisibles de ET establecidos por normas internacionales

no.	Codigo	Prof	Lugar	As mg/kg	Pb mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Mn mg/kg	Fe %
1	PK1-1	S	Laja-Pujri	15,58	19,31	22,67	97,16	597,56	2,46
2	PK2-1	S	Laja-Pujri	24,51	30,77	37,03	149,80	447,44	3,07
3	PK4-1	S	Laja-Masaya	7,40	15,78	9,51	53,95	239,91	1,69
4	PK5-1	S	Laja-Masaya	9,03	18,47	14,30	62,51	347,38	1,75
5	PK6-1	S	Laja-Caleria	17,70	36,19	33,23	122,66	386,13	2,93
6	PK7-1	S	Laja-Caleria	8,52	28,53	14,38	60,00	367,44	1,70
7	PK8-1	S	Pucarani-Caleria	15,04	47,93	25,50	96,23	328,44	2,23
8	PK9-1	S	Pucarani-Caleria	9,22	43,59	14,36	88,56	362,96	1,60
9	PK10-1	S	Pucarani-Catavi	18,87	96,60	32,50	172,02	472,52	2,48
10	PK11-1	S	Pucarani-Catavi	12,02	75,62	21,57	73,56	533,36	1,90
11	PK12-1	S	Pucarani-Chacalleta	8,02	70,44	9,40	47,40	171,08	1,62
12	PK14-1	S	Pucarani-Kaje	13,75	57,82	20,60	74,10	434,79	1,94
13	PK15-1	S	Pucarani-Kaje	14,95	54,16	25,21	80,84	440,12	1,98
14	PK16-1	S	Pucarani-Mucuña	12,12	43,92	21,71	77,60	462,26	1,83
15	PK17-1	S	Pucarani-Mucuña	18,52	49,56	42,14	150,66	262,85	2,83
16	PK18-1	S	Pucarani-Mucuña	11,11	22,16	24,71	78,42	450,20	1,86
17	PK19-1	S	Pucarani-Chacalleta	13,46	21,63	25,95	88,29	447,91	1,94
CEQC	ISQG			5,9	35,0	35,7	123,0		
	PEL			17,0	91,0	197,0	315,0		
	NOAA			1,1	4,0	10,0	7,0	400,0	0,99%

no.	Codigo	Prof	Lugar	As mg/kg	Pb mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Mn mg/kg	Fe %
1	PK1-2	M	Laja-Pujri	5,31	15,50	14,28	74,70	185,12	1,40
2	PK2-2	M	Laja-Pujri	18,58	17,28	13,50	82,57	3128,56	1,94
3	PK4-2	M	Laja-Masaya	11,66	22,11	25,14	120,47	279,73	1,77
4	PK5-2	M	Laja-Masaya	10,29	23,48	16,23	78,33	333,89	2,05
5	PK6-2	M	Laja-Caleria	62,99	29,58	22,36	96,19	664,06	2,82
6	PK7-2	M	Laja-Caleria	19,67	56,97	32,48	130,67	180,38	2,77
7	PK8-2	M	Pucarani-Caleria	13,80	48,72	27,72	117,26	223,89	1,93
8	PK9-2	M	Pucarani-Caleria	10,46	57,99	27,02	109,16	316,72	2,08
9	PK10-2	M	Pucarani-Catavi	17,44	115,91	31,40	179,98	311,73	2,67
10	PK11-2	M	Pucarani-Catavi	14,27	89,67	23,38	79,18	400,74	1,94
11	PK12-2	M	Pucarani-Chacalleta	84,82	175,02	25,09	114,72	197,77	2,21
12	PK14-2	M	Pucarani-Kaje	16,05	67,04	22,73	87,45	413,75	1,91
13	PK15-2	M	Pucarani-Kaje	17,20	80,84	40,25	137,88	244,49	2,69
14	PK16-2	M	Pucarani-Mucuña	20,01	53,28	39,88	115,69	519,73	2,53
15	PK17-2	M	Pucarani-Mucuña	7,45	31,33	34,46	156,99	200,00	1,99
16	PK18-2	M	Pucarani-Mucuña	18,58	31,39	36,09	117,95	460,28	2,35
17	PK19-2	M	Pucarani-Chacalleta	23,14	30,77	48,36	153,50	306,27	2,62
CEQC	ISQG			5,9	35,0	35,7	123,0		
	PEL			17,0	91,0	197,0	315,0		
	NOAA			1,1	4,0	10,0	7,0	400,0	0,99%

no.	Codigo	Prof	Lugar	As mg/kg	Pb mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Mn mg/kg	Fe %
1	PK2-3	P	Laja-Pujri	25,47	17,91	14,15	79,78	699,57	1,99
2	PK6-3	P	Laja-Calera	12,46	27,13	18,62	78,63	332,45	2,35
3	PK7-3	P	Laja-Calera	6,82	48,32	35,24	282,82	383,94	2,43
4	PK8-3	P	Pucarani-Calera	14,01	59,72	26,45	125,80	679,54	2,14
5	PK8-4	P	Pucarani-Calera	11,48	49,40	13,75	81,37	929,77	1,70
6	PK9-3	P	Pucarani-Calera	13,70	70,78	22,03	109,70	995,21	1,90
7	PK10-3	P	Pucarani-Catavi	25,81	115,37	29,65	116,58	1014,29	2,54
8	PK10-4	P	Pucarani-Catavi	18,91	158,31	33,72	183,71	8665,93	2,05
9	PK11-3	P	Pucarani-Catavi	18,77	121,31	22,98	101,22	1130,46	2,05
10	PK12-3	P	Pucarani-Chacalleta	19,98	169,39	36,10	125,25	276,82	2,60
11	PK14-3	P	Pucarani-Kaje	29,58	84,30	38,91	114,79	553,39	3,14
12	PK15-3	P	Pucarani-Kaje	27,91	93,31	16,28	362,88	1774,93	3,01
13	PK16-3	P	Pucarani-Mucuña	10,34	39,84	36,49	137,66	360,91	2,59
14	PK16-4	P	Pucarani-Mucuña	10,83	32,18	30,36	110,09	299,69	1,97
15	PK17-3	P	Pucarani-Mucuña	7,34	22,16	35,39	130,55	183,22	1,74
16	PK18-3	P	Pucarani-Mucuña	11,36	20,96	26,14	77,81	407,35	1,81
17	PK19-3	P	Pucarani-Chacalleta	22,69	22,99	40,51	141,95	319,87	2,16
CEQC	ISQG			5,9	35,0	35,7	123,0		
	PEL			17,0	91,0	197,0	315,0		
	NOAA			1,1	4,0	10,0	7,0	400,0	0,99%

CEQC Guia de Calidad Ambiental Canadiense (Canadian Environmental Quality Guideline)

ISQG Guia Provisional de Calidad del Sedimento (Interim Sediment Quality Guideline)

PEL Nivel de Efecto Probable (Probable Effect Level)

NOAA Administracion Oceanografica y Atmosferica de los Estados Unidos de America (National Oceanic and Atmospheric Administration), nivel de fondo (background levels) de la tabla de referencias (Screening Quick Reference Table for Inorganics in freshwater Sediments)