



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CAJAMARCA
ESCUELA DE POSTGRADO



Doctorado en Ciencias
Mención: Gestión Ambiental y Recursos Naturales

TESIS

DINÁMICA DEL As, Cd y Pb EN EL AGUA SUPERFICIAL DE LA PARTE
ALTA DEL RÍO JEQUETEPEQUE PROVINCIA DE SAN MIGUEL -
CAJAMARCA

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
Mención: Gestión Ambiental y Recursos Naturales

Por:
Persi Vera Zelada

Asesora:
Dra. Consuelo Plasencia Alvarado

Cajamarca, Perú

Julio del 2017

COPYRIGHT © 2017 by
PERSI VERA ZELADA
Todos los derechos reservados



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CAJAMARCA
ESCUELA DE POSTGRADO



Doctorado en Ciencias
Mención: Gestión Ambiental y Recursos Naturales

TESIS APROBADA

DINÁMICA DEL As, Cd y Pb EN EL AGUA SUPERFICIAL DE
LA PARTE ALTA DEL RÍO JEQUETEPEQUE PROVINCIA DE
SAN MIGUEL – CAJAMARCA

Por: Persi Vera Zelada

Comité Científico:

Dr. Eduardo Torres Carranza
Presidente del Comité

Dr. Marcial Mendo
Primer Miembro Titular

Dr. Nilton Deza Arroyo
Segundo Miembro Titular

Dr. Guillermo Chávez Santa Cruz
Miembro Accesorio

Dra. Consuelo Plasencia Alvarado
Asesora

Julio del 2017



Universidad Nacional de Cajamarca

Escuela de Posgrado

CAJAMARCA - PERU

PROGRAMA DE DOCTORADO

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

MENCIÓN: GESTIÓN AMBIENTAL Y RECURSOS NATURALES

Siendo las once de la mañana del día jueves dieciséis de noviembre del año dos mil diecisiete, reunido en el auditorio de la Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional de Cajamarca, el Jurado Evaluador presidido por el Dr. Eduardo Torres Carranza; Dr. Marcial Mendo Velásquez, Dr. Nilton Deza Arroyo, como integrantes del jurado titular; y en calidad de Asesor, la Dra. Consuelo Plasencia Alvarado. Actuando de conformidad con el Reglamento Interno de la Escuela de Posgrado y el Reglamento del Programa de Doctorado de la Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional de Cajamarca, se dio inicio a la SUSTENTACIÓN de la tesis titulada: **DINÁMICA DEL As, Cd y Pb EN EL AGUA SUPERFICIA DE LA PARTE ALTA DEL RÍO JEQUETEPEQUE, PROVINCIA DE SAN MIGUEL-CAJAMARCA**; presentada por el Mg. **PERSI VERA ZELADA** con la finalidad de optar el Grado Académico de **DOCTOR EN CIENCIAS**, Mención **GESTIÓN AMBIENTAL Y RECURSOS NATURALES**.

Realizada la exposición de la Tesis y absueltas las preguntas formuladas por el Jurado Evaluador, y luego de la deliberación, se acordó *APROBADA* con la calificación de *CATORCE (14)* la mencionada Tesis; en tal virtud, el Mg. **PERSI VERA ZELADA** con la finalidad de optar el Grado Académico de **DOCTOR EN CIENCIAS**, Mención **GESTIÓN AMBIENTAL Y RECURSOS NATURALES**.

Siendo las *13* horas del mismo día, se dio por concluido el acto.


.....
Dr. Marcial Mendo Velásquez
Jurado Evaluador


.....
Dr. Nilton Deza Arroyo
Jurado Evaluador


.....
Dr. Eduardo Torres Carranza
Presidente -Jurado Evaluador

DEDICATORIA

A Victoria Giovanna Rojas por su inmarcesible comprensión, compañía y apoyo constante; a mis hijos Persi Azriel y Persi Vicent Jhamyll por ser la razón que me motiva a seguir día a día, a mi Padre Segundo Diómedes Vera Araujo por su ejemplo de fortaleza, nobleza y sabiduría para dirigir su familia; y mis hermanos: Rosa Cecilia, Ebeli, Nataly, Luis Alberto y Lincol Alessandro, por ser mis cómplices en muchos momentos de nuestras vidas.

A mis estudiantes, maestros y amigos, por sus inquietudes, ocurrencias y juventud que me ayudaron a superar los obstáculos; por la sabiduría de su experiencia y su motivación permanente respectivamente.

A mi asesora, la Dra. Consuelo Plasencia Alvarado, por su apoyo constante con su pedagogía y conocimiento, paciencia y tolerancia para conmigo.

A la memoria de mi abuelo Diómedes Vera Araujo y del Dr. Jiefar Díaz Navarro.

Epígrafe

No hay regalo más grande que podamos dejar a nuestros hijos,
ni mayor respeto a nuestros antepasados,
que mantener nuestras cuencas hidrográficas saludables,
con mayor diversidad y más productivas.

Mike Dombeck.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	xi
LISTA DE ABREVIACIONES	xii
RESUMEN	xiii
CAPÍTULO I.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO II	8
II. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1. Antecedentes Teóricos de la investigación:	8
Antecedentes Internacionales:	8
Antecedentes nacionales:	16
Antecedentes Regionales:	17
2.2. Bases Teóricas:.....	21
Marco jurídico nacional respecto a los recursos hídricos.....	21
Agua natural.	23
Adquisición de la composición química del agua.	25
Reacciones de oxidación-reducción.....	28
Disolución congruente e incongruente de los minerales.	30
Mecanismo de disolución.....	32
Posibilidad de las rocas al proceso de disolución.	33
Metales.	34
Metales pesados.....	34
Factores que deben considerarse en la clasificación de metales.....	35
Metales en agua.	36
Comportamiento y destino de algunos metales.	38
Arsénico.	39
Cadmio.....	48
Plomo.	54
Diagramas $E_h - pH$ o diagrama de Pourbaix.	59
PHREEQC.....	61
2.3. Definición de términos básicos:	63

CAPÍTULO III	65
III. MATERIALES Y MÉTODOS	65
a. Materiales	65
b. Metodología.	66
Ubicación de la zona de estudio.	66
Tipo y diseño de investigación:	71
c. Tratamiento estadístico.	72
Diseño estadístico.	72
CAPÍTULO IV	74
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	74
Contrastación de la Hipótesis:	135
CAPÍTULO V	137
V. CONCLUSIONES.	137
Conclusiones:.....	137
VI. LISTA DE REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139
ANEXO 01	153
Comparación de medias (prueba T) de la concentración de metales en época de estiaje vs metales en época de lluvia.....	153
ANEXO 2	155
Metales pesados en sedimentos en la cuenca Jequetepeque.	155
ANEXO 3	156
Acta de aprobación de originalidad de tesis.....	156
ANEXO 4	157
Hojas de ensayo del laboratorio.	157

LISTA DE ILUSTRACIONES

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Los puntos, códigos, fechas y coordenadas UTM de muestreo.	67
Tabla 2. Tipificación del diseño de la investigación según criterios.	71
Tabla 3. Diseño estadístico: Investigación por muestreo aleatorio sistemático	73
Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos evaluados en cada uno de los puntos de muestreo del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel.	75

Tabla 5. Concentración de As total y As disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.	82
Tabla 6. Concentración de Cd total y Cd disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.	93
Tabla 7. Concentración de Pb total y Pb disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.	103
Tabla 8. Correlación entre Cd y Pb en época de lluvia.....	109
Tabla 9. Correlación entre Cd y Pb en época de estiaje.....	109
Tabla 10. Valores de concentración de As total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los ECA D.S. N° 004 - 2017 - MINAM.	116
Tabla 11. Estadísticas de muestra única para As.....	119
Tabla 12. Prueba de muestra única para As.	119
Tabla 13. Concentración de Cd total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los ECA D.S. N° 004 – 2017 - MINAM.....	120
Tabla 14. Estadísticas de muestra única para Cd.....	123
Tabla 15. Prueba de muestra única para Cd.	123
Tabla 16. Concentración de Pb total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los ECA D.S. N° 004 – 2017 - MINAM.....	124
Tabla 17. Estadísticas de muestra única para Pb.	127
Tabla 18. Prueba de muestra única para Pb.	127
Tabla 19. Prueba de normalidad.....	153
Tabla 20. Estadísticas de muestras emparejadas.	153
Tabla 21. Correlaciones de muestras emparejadas.	154
Tabla 22. Prueba de muestras emparejadas.....	154
Tabla 23. Concentración total de metal en sedimentos - Río Yanahuanga.....	155

LISTA DE MAPAS

Mapa 1. Puntos de monitoreo y los ríos tributarios del río Jequetepeque.....	69
Mapa 2. Puntos de monitoreo y los ríos tributarios del río Jequetepeque.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Valores del pH en cada uno de los puntos de muestreo.	76
Figura 2. Potencial óxido reducción, en cada uno de los puntos de muestreo.	79
Figura 3. Concentración de As total, en cada uno de los puntos de muestreo.	83
Figura 4. Concentración de As disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.	87
Figura 5. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de Arsénico.	90
Figura 6. Concentración de Cd total, en cada uno de los puntos de muestreo.	94
Figura 7. Concentración de Cd disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.	97
Figura 8. Diagrama Eh-pH de especies acuosas Cadmio.....	100
Figura 9. Concentración de Pb total, en cada uno de los puntos de muestreo.....	104
Figura 10. Concentración de Pb disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.	107
Figura 11. Diagrama Eh-pH de especies acuosas Plomo.....	111
Figura 12. Concentración de As total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los ECA - D.S. N° 004 – 2017 - MINAM.....	117
Figura 13. Concentración de Cd total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los ECA D.S. N° 004 – 2017 - MINAM.....	121
Figura 14. Concentración de Pb total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los ECA D.S. N° 004 – 2017 - MINAM.....	125
Figura 15. Estudio sobre metales pesados en sedimentos en la cuenca del Jequetepeque.	155

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todos mis profesores, que poseyeron la sabiduría suficiente para encaminarme en esta aventura y apostolado, y de tratar seguir sus pasos, en especial a los profesores Víctor Peláez Díaz, Luis Reyes Salazar y los hermanos Guillermo y César Muñoz Sánchez.

Agradezco al Dr. Homero Bazán Zurita, Ing° Fernando Joaquín Rodríguez, Blgo Marco A. Sánchez Peña e Ing° Silvia L. Malca León; por su apoyo constante en la realización de esta investigación.

LISTA DE ABREVIACIONES

APHA.	Asociación americana de salud pública
ATSDR.	Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades.
CE.	Conductividad Eléctrica.
CIIC.	Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer.
DIGESA.	Dirección General de Salud Ambiental.
ECA.	Estándares de Calidad Ambiental.
EPA.	Agencia de Protección del Medio Ambiente.
FAO.	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
ICA.	Índice de Calidad de Agua.
ISO.	Organización Internacional de Normalización.
LMP.	Límites Máximos Permisibles.
MINAM.	Ministerio del Ambiente.
OMS.	Organización Mundial de Salud.
ONU-Agua.	Organización de las Naciones Unidas que abordan cuestiones relativas a todos los aspectos del agua dulce y del saneamiento.
ORP.	Potencial Óxido Reducción.
PNRH.	Plan Nacional de Recursos Hídricos.
PNUMA.	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
SEDAPAL.	Servicio de Agua Potable y Alcantarillado de Lima.
SEDUE.	Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología.

RESUMEN

Las aguas de la cuenca del río Jequetepeque son usadas en actividades agrícolas, ganaderas y para el consumo humano en todo su recorrido, razón por la cual este estudio tuvo como propósito evaluar la dinámica del *As*, *Cd* y *Pb* en el agua superficial de la parte alta de este río en la provincia de San Miguel – Cajamarca. Esta investigación es de tipo descriptivo, y de diseño analítico; las técnicas e instrumentos de recolección de datos fueron tomados de acuerdo al Protocolo Nacional para el Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales 2016, y según Estandar Methods for the Examination of water and wastewater 22ND – 2016. Se utilizó el análisis de tendencias y análisis de correlación para verificar la hipótesis formulada, obteniendo lo siguiente: en todos los casos, las concentraciones de *As*, *Cd* y *Pb* eran significativamente menores ($p < 0,05$) en época de estiaje que en época de lluvia; y de acuerdo al análisis de correlación de Pearson se evidencia una correlación ($r > 0,7$) positiva, altamente significativa, tanto en la época de lluvia como en la época de estiaje, entre la concentración de *Cd* y la concentración de *Pb* y que en todos los casos, las concentraciones de *As*, *Cd* y *Pb* son significativamente menores ($p < 0,05$) tanto en época de estiaje como en época de lluvia, a los valores de los Estándar de Calidad Ambiental para Aguas D.S. N° 004 – 2017 - MINAM, Categoría 3. Finalmente de acuerdo al análisis con los diagramas de Pourbaix, el agua en estudio presenta condiciones oxidantes y las especies químicas predominantes del *As* es $H_2AsO_4^-$ a valores de pH bajos (inferiores a 6,9) mientras que el *Cd* y *Pb* se encuentran como especie iónica (Cd^{+2}) y (Pb^{+2}) respectivamente.

Palabras clave: Aguas superficiales, dinámica de *As*, *Cd* y *Pb*.

ABSTRACT

The waters of the basin of the Jequetepeque River are used in agricultural and livestock activities and for human consumption throughout its entire route, reason why this study was intended to assess the dynamics of *As*, *Cd* and *Pb* in surface waters in the upper part of this river, in the province of San Miguel – Cajamarca, Peru. The research is of descriptive-type and analytical design; the techniques and instruments of data collection were taken according to the National Protocol for the Monitoring of the Quality of Surface Water Resources 2016, and the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22ND - 2016. The trend analysis and correlation analysis were used to verify the hypothesis, obtaining the following results: in all cases, *As*, *Cd* and *Pb* concentrations were significantly lower ($p < 0,05$) during the dry season than rainy season. According to Pearson's correlation analysis is evident a positive correlation ($r > 0,7$) highly significant, both in the rainy season and the dry season, between the *Cd* and *Pb* concentration, and that, in all cases, the concentrations of *As*, *Cd* and *Pb* are significantly lower ($p < 0,05$) both during the dry season and rainy season, to the values of the Environmental Quality Standards for Water D.S. N ° 004 - 2017 - MINAM, category 3. Finally, according to the analysis with Pourbaix diagrams, the waters studied present oxidizing conditions and the predominant chemical *As* species is $H_2AsO_4^-$ to low pH values (lower than 6,9); as *Cd* and *Pb* are found as ionic species (Cd^{+2}) and (Pb^{+2}), respectively.

Key words: Surface waters, dynamic of *As*, *Cd* and *Pb*.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Esta investigación es una contribución para mejorar el conocimiento sobre la naturaleza química, concentración y la dinámica del *As*, *Cd* y *Pb* en el agua superficial en la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel – Cajamarca.

El problema de investigación planteado fue ¿Cómo es la dinámica del *As*, *Cd* y *Pb* en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel – Cajamarca? El cual se abordó bajo la concepción de la *reactividad* y *especiación química* predominante en el agua en estudio.

La competencia por los recursos hídricos entre el hombre y el ambiente son implacables y cotidianos; la escasez del recurso hídrico “es una amenaza significativa y creciente para el ambiente, la salud humana, la seguridad energética y el abastecimiento mundial de alimentos” (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, [PNUMA], 2012, p. 102). Esto permite reflexionar en que el ambiente es un usuario legítimo del agua.

La presencia de contaminantes metálicos en el agua, se considera como un indicador de la salud ambiental del ecosistema, lo mismo que en el agua superficial de río, y pueden ser como producto de procesos naturales (erosión de las rocas y arrastre de minerales), o de las actividades antropogénicas, éste último son casos frecuentes en la actualidad y demandan una atención especial. La acción tóxica de los contaminantes metálicos en el agua, se ve reflejada por la capacidad de ingresar en las cadenas y redes

tróficas de los diferentes ecosistemas por su alta reactividad, y depende de factores múltiples como su concentración, pH, ORP, contenido de carbonatos, compuestos orgánicos y en base a éstos factores se generan procesos biofísicoquímicos que están relacionados con la biodisponibilidad de los contaminantes metálicos.

Los metales más comunes y ampliamente distribuidos como contaminantes ambientales incluyen *Pb, Cd, Hg* y el metaloide *As* (Reilly, 2002); también las sales hidrosolubles de contaminantes metálicos como el *Pb, Cd y Hg* “son muy tóxicas y acumulables por los organismos que los absorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por alguno de sus eslabones” (Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, A.C, [FCEA] 2007, párr. 1).

El agua superficial de la cuenca del río Jequetepeque, es usada en actividades agrícolas, ganaderas, industriales y de consumo humano en todo su recorrido (parte alta, media y baja), esta demanda se incrementa por el crecimiento demográfico (edificación masiva y horizontes de vida más costosos), el desarrollo de actividades dependientes del recurso hídrico como la agricultura y el desarrollo industrial de diferente naturaleza; además es pertinente mencionar que en lugares cercanos a la parte alta de la cuenca antes mencionada que corresponde a la provincia de San Miguel, existieron actividades industriales como la minería. Además, la proliferación de la minería en la cuenca del río Jequetepeque es evidente en las últimas décadas, y “las concesiones ya otorgadas a nuevas empresas mineras hacen pensar que seguirá aumentando durante los próximos años (el total de territorio actualmente concesionado representa el 36,8% de la extensión total de la cuenca” (Yacoub como se citó en Planas, 2010, p. 20).

Todo lo mencionado es la síntesis de las relaciones históricas entre la sociedad y el recurso hídrico de la cuenca del río Jequetepeque, que no solo es la suma de acciones antrópicas, sino sinérgicas que se potencian por la complejidad de las acciones humanas dentro de la sociedad, y al no tener el control de dichas acciones, los impactos sobre el recurso hídrico de la cuenca del río Jequetepeque, generará el desequilibrio de dichos ecosistemas formados en dicha cuenca con la consecuente pérdida de los servicios ecosistémicos que hoy aún recibimos.

Razón por la cual se presentaron tres objetivos específicos:

Determinar la concentración del *As*, *Cd* y *Pb* en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel – Cajamarca.

Establecer la variación de la concentración del *As*, *Cd* y *Pb* en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel – Cajamarca en época de lluvia y en estiaje.

Comparar la concentración del *As*, *Cd* y *Pb* en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel – Cajamarca con los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para agua categoría 3.

Esta investigación es de tipo descriptivo, y de diseño analítico; se realizaron muestreos en 10 puntos de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel – Cajamarca, recolección de datos mediante las técnicas e instrumentos, fueron tomados de acuerdo al Protocolo Nacional para el Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales 2016 - ANA (R.J N° 010-2016-ANA), a fin de lograr el muestreo

más objetivo en los meses de noviembre y diciembre del año 2016, y en los meses de enero y febrero del año 2017.

La hipótesis es: La dinámica y la concentración *As, Cd y Pb* presentan fluctuación significativa en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque, en los diferentes puntos de muestreo así como en época de lluvia y época de estiaje en la provincia de San Miguel – Cajamarca.

Se determinaron las concentraciones totales (lo que se recomienda en los ECA – D.S N° 004 - 2017 - MINAM), las concentraciones de metales disueltos, que conjuntamente con los parámetros pH y ORP, permiten determinar la especie química predominante; de manera que la presente investigación se fundamenta en lo propuesto por Manahan, (2007), quien menciona: las propiedades de los metales disueltos en agua obedecen a la naturaleza de la especie disuelta del metal (importancia ambiental por su reactividad), es por ello que la especiación de los metales juega un papel crucial en la química ambiental de las aguas naturales y residuales; también por lo propuesto por Galindo, Fernández, Parada, y Gimeno (2005) quien plantea: “la movilidad, reactividad (dinámica) y biodisponibilidad de contaminantes dentro del ciclo hidrológico, depende fuertemente de la especiación química acuosa que controla su solubilidad y comportamiento de adsorción” (p. 11); lo que se condice con lo descrito por Martínez y Gasquez (2005), al mencionar: la movilidad y toxicidad del *As* “depende de su forma y estado de oxidación, razón por la cual no sólo es necesario la determinación total del mismo sino también su especiación, de modo tal que pueda conocerse la concentración de cada una de las especies presentes” (p. 1). Además de lo propuesto por Castañé, Topalián, Cordero y Salibián, (2003), al mencionar que los parámetros como el pH y el

potencial óxido reducción (ORP), son factores determinantes en la especiación química predominante de un determinado elemento metálico; así como también en la movilidad de los metales; y Rosas (2001) al plantear que el pH afecta a la especiación química y a la movilidad de muchos contaminantes metálicos.

Posteriormente, se utilizó el diagrama óxido reducción - pH (Eh - pH) o diagrama de Pourbaix, donde se tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos, y define la zona de dominio, prevalencia y equilibrio termodinámico para el electrólito en agua, el metal y los compuestos relacionados; cuya importancia para ésta investigación radica en que nos permitió identificar la especie química predominante en la que se encuentra el *As*, *Cd* y *Pb* ($H_2AsO_4^-$, Cd^{+2} y Cd^{+2} respectivamente y de gran importancia ambiental por su reactividad); así como también reconocer las condiciones oxidantes del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, de acuerdo a los valores de pH y los valores del potencial óxido reducción Recuperados.

Finalmente se utilizó el programa hidrogeoquímico PHREEQC, desarrollado por el Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS - United States Geological Survey), para predecir los cambios que ocurrirían en el futuro con la dinámica del *As*, *Cd* y *Pb* mediante la generación de dos escenarios, uno a un pH de 5 y otro a pH 9, lo que puede ocurrir en el tiempo producto de cambios ambientalmente significativos en la zona de estudio.

La presente investigación se divide en los siguientes capítulos:

En el primer capítulo, denominado Introducción, se presentan aspectos esenciales enfatizando en la problemática, a través del planteamiento del problema y formulación del problema, justificación de la investigación para luego arribar al planteamiento de los objetivos e hipótesis.

En el segundo capítulo, denominado Marco Teórico, se presenta una antología de antecedentes internacionales, nacionales y locales, se hace referencia a las bases teóricas de las variables que cimientan a la presente investigación; como el marco jurídico nacional referente a los recursos hídricos, naturaleza, comportamiento y adquisición de la composición química de aguas naturales. Después se presenta una síntesis acerca de metales, factores de clasificación de metales en aguas naturales y sedimentos, comportamiento y destino de los metales enfatizando en *As, Cd y Pb*. Luego, se realiza una descripción de los diagramas óxido reducción - pH (Eh - pH) o diagrama de Pourbaix, finalizando este capítulo con la definición del PHREEQC y términos básicos.

El tercer capítulo, denominado Materiales y Métodos, se inicia con la descripción de los materiales y la metodología, ubicación geográfica donde se realizó la investigación, luego se describe el tipo y diseño de investigación; y finalmente se plantea el diseño estadístico y tratamiento estadístico.

En el cuarto capítulo, denominado Resultados y Discusión, se presentan los resultados, mediante tablas y figuras realizando el respectivo análisis e interpretación de los datos Recuperados, además del correspondiente tratamiento estadístico de los resultados y la discusión, para finalizar este capítulo con la contratación de la hipótesis.

En el quinto capítulo, se describen las Conclusiones, y en el sexto capítulo, se detallan las diversas referencias bibliográficas consultadas, que brindan el respectivo sustento teórico a la presente investigación. Finalmente, se presentan los anexos donde se ajuntan las evidencias del desarrollo de esta investigación.

CAPÍTULO II

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes Teóricos de la investigación:

Antecedentes Internacionales:

Carpio (2016), en su tesis titulada “Cuantificación de Cadmio (Cd) y Plomo (Pb) en agua, sedimento y plantas en el río Chimbo del cantón Marcelino Maridueña, Prov. Guayas” (p, 1), Cuyo objetivo fue “Cuantificar las concentraciones de cadmio y plomo en 5 estaciones del Río Chimbo, en agua, sedimento y plantas durante las épocas seca y lluviosa del 2015, a fin de encontrar plantas bioindicadoras de contaminación” (Carpio, 2016, p. 4) Cuantificación de *Cd* y *Pb* en agua, sedimento y plantas en el río Chimbo del Cantón Marcelino Maridueña, prov. Guayas. Las concentraciones en sedimentos encontradas fueron: *Cd* de 0,04mg/L - 0,80mg/L y *Pb* de 0,51mg/L - 0,83mg/L, se encuentra entre los límites permitidos, según la Organización Mundial de la Salud y la norma ecuatoriana, aunque las concentraciones de metales no fueron altas en el sedimento, se encontraban biodisponibles. Por otra parte, se mostró de la siguiente manera la acumulación en las raíces: *Gynerium sagittatum* (0,93±0,24mg/L de *Cd* y 1,27±0,80mg/L de *Pb*) > *Eleutheranthera ruderalis* (0,42±0,00mg/L de *Cd*; 1,01±0,00mg/L de *Pb*) > *Eichornia azurea* (0,35±0,16 mg/L de *Cd*; 0,75±0,26mg/L de *Pb*) > *Pistia stratiotes* (0,71±0,50 mg/L de *Pb*). Finalmente, concluye que no se encontraron altos valores de *Cd* y *Pb* en el Río Chimbo, pero se plantea el uso

de las especies *G. sagittatum* y *E. ruderalis* como bioindicadoras para un monitoreo de la contaminación por los metales.

Macías (2015), en su tesis “Determinación de metales pesados (Pb, Cd, Cr) en agua y sedimentos de la zona estuarina del río Tuxpan, Veracruz” (p. 1). Cuyo objetivo fue “Determinó las concentraciones de metales pesados (*frase imprecisa y de uso colectivo*), en “agua y sedimentos de la zona estuarina del río Tuxpan, relacionándolos con las variables fisicoquímicas” (Macías, 2015, p. 14). Las concentraciones máximas en el sedimento fueron las siguientes: *Cd*: 14,00mg/kg, *Cr*: 15,20mg/kg y *Pb*: 40,70mg/kg; y en el agua las concentraciones máximas se reportaron con los valores siguientes: *Cd*: 0,46mg/L, *Cr*: 0,29mg/L y *Pb*: 0,89mg/L. En cuanto a las concentraciones mínimas en el sedimento fueron las siguientes: *Cd*: 0,03mg/kg, *Cr*: 0,08mg/kg y *Pb*: 0,28mg/kg; en el agua las concentraciones mínimas fueron de: *Cd*: 0,01mg/L, *Cr*: 0,01mg/L y *Pb*: 0,01mg/L. Estadísticamente se apreciaron significativas diferencias en las temporadas climáticas, los valores que se encontraron sobrepasaron los límites máximos permitidos, porque generalmente se pueden argumentar en la zona estuarina del río Tuxpan está en riesgo por contaminación por causa de los metales pesados en bajos niveles de concentración tóxica.

Laino et al (2015). Concentración de metales pesados “(*As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn*) en agua superficial y en sedimentos durante la época de lluvias y en época seca, en la cuenca alta del río Grijalva en microcuencas cuyos ríos abastecen de agua a comunidades de la región

fronteriza México-Guatemala” (p. 61). Las máximas concentraciones en agua de *As* 1,48µg/L; *Cd* <0,4µg/L; *Hg* 3,26µg/L y *Pb* 12µg/L. Se obtuvo como resultado que la descarga de las aguas residuales es el resultados de la ciudad, ya que parcialmente explica el aumento de la concentración en aguas y en sedimentos, la detección de concentraciones detectadas fueron en niveles mínimos ya que estos no sobrepasaron los LMP de la norma mexicana, pero en casos excepcionales sobrepasaron los LMP que se encuentran establecidos en los valores de referencia de los Estados Unidos y en la norma canadiense.

Tirado (2013), en la tesis, “Caracterización fisicoquímica y microbiológica de la calidad de agua que accede a la planta de tratamiento Casigana EP EMAPA-A y estrategias para evitar su contaminación” (p. 1). Los valores Recuperados fueron pH: de 8,2 a 8,5; conductividad eléctrica: de 234µs/cm a 298µs/cm; STD: de 122 mg/L a 14mg/L; temperatura: de 17,5°C a 19,9°C; turbiedad: 9,38 NTU a 295,6NTU; DQO: de 0 mg/L a 126mg/L; DBO: de 0 a 12,25mg/L; CN^- : de 0,002 mg/L a 0,005mg/L; NO_2^- de 0,04 mg/L a 0,5mg/L; F: de 0,29mg/L a 0,83mg/L; P: de 0,2 mg/L a 0,6mg/L; PO_4^{-3} : de 0,64mg/L a 1,77mg/L; coliformes fecales: de 40 a 6500NMP/100mL. En cuanto a las conclusiones de la investigación se determinó que inicialmente durante la época lluviosa, la mayoría de los factores sí cumplen con los valores permitidos, con excepción de 3 factores que sobre pasan dichos límites como son amonio, detergentes y coliformes fecales. En la época seca del mes de julio y agosto en donde las lluvias son escasas los valores incrementaron considerablemente, aun así, no sobre pasaron los límites.

Aguado (2012), en su tesis titulada “Especiación de metales pesados en sedimentos superficiales del sector central del golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Universidad de Oriente Núcleo de Sucre, Venezuela” (p. 1). Especiación de los metales pesados (*Fe, Cu, Co, Cr, Ni, Cd, Zn, Al, Mn y Pb*), en sedimentos superficiales del sector Central del Golfo de Cariaco. Las concentraciones promedios de metales totales fueron: *Fe* (13040,94mg/Kg), *Cu* (14,08mg/Kg), *Co* (2,04mg/Kg), *Cr* (24,11mg/Kg), *Ni* (21,74mg/Kg), *Cd* (3,44mg/Kg), *Zn* (72,87mg/Kg), *Al* (5504,68mg/Kg), *Mn* (32,90 mg/Kg) y *Pb* (10,18mg/Kg). Concluyendo en que la especiación de los metales mostró que las mayores proporciones se encuentran asociadas a las fracciones potencialmente biodisponibles (materia orgánica y sulfuros metálicos), seguida de la fracción residual y la asociada a óxidos de Fe y Mn.

Planas (2010). Es su investigación sobre el “Estudio sobre metales pesados en sedimentos en la cuenca del Jequetepeque, Perú” (p. 1). Determinó “la concentración total de metal en sedimento (mg/kg), en muestras de sedimento de tamaño de grano <63µm de la subcuenca Llapa” (Planas, 2010, p. 30) y el río Yanahuanga provincia de San Miguel - Cajamarca, cuyas concentraciones fueron: *As* (6,5mg/Kg a 234,3mg/Kg); *Cd* (0,2mg/Kg a 1,4mg/Kg) y *Pb* (13,6mg/Kg a 46,1mg/Kg). Concluyendo que, al comparar las concentraciones de los diversos puntos de muestreo, que se puede observar en la concentración de *As, Cu, Cd, Hg, Pb y Zn* agrandan el aguas debajo de la confluencia de los ríos provenientes de la mina.

Mancilla, Ortega, Ramírez, Uscanga, y Reyes, (2012), evaluó en el estado de Puebla y Veracruz, México “los niveles de concentración de metales pesados en agua utilizada para riego, los cuales representaron un problema importante para la agricultura y la salud humana, así como para la biodiversidad, con relación a la calidad del agua” (p, 39). Se determinó el promedio de las concentraciones para *Pb* 0,008mg/L; *Cd* 0,01mg/L y *Hg* 0,005mg/L, dichos valores en aguas destinadas a irrigación agraria no representan riesgos ni “para el uso urbano, no así para el criterio de consumo humano, pues 50% de las muestras tomadas presentaron concentraciones por encima de los límites permisibles para *Cd*, 20% para *Hg* y 2% para *Pb*” (Mancilla et al., 2012, p. 39).

Marrugo (2011), en la investigación “Evaluación de la Contaminación por metales pesados en la Ciénaga de la Soledad y Bahía de Cispatá, Cuenca del Bajo Sinú, Departamento de Córdoba” (p. 1), realizó estudios en el río Sinú, fuente de recursos hídricos más significativo para el Departamento de Córdoba, para conocer aspectos relacionados con la distribución espacial y biodisponibilidad de metales pesados en la zona de estudio. Presentó sus resultados en un dendograma de agrupación de metales, que evalúa un enlace simple y distancia de coeficiente de correlación en donde los tres grupos de asociación se presenta diferencias a un nivel del 75%. Uno de los grupos se puede asociar *Al, Hg, Fe, Ni, Cu, Cr, Zn, Pb* y *MO*; el otros grupos se relaciona con los niveles de *Co* y *Mn*; y por último el tercer grupo se relaciona al pH y *Cd*.

“Este análisis está de acuerdo a lo mostrado en el análisis de correlación y de CPs (análisis de componentes principales, técnica para identificación de patrones de comportamiento que explican la varianza de un conjunto de parámetros correlacionados entre sí), e indicando que los metales asociados tienen una misma procedencia y se encuentran altamente correlacionados” (Marrugo, 2011, p. 78).

Reyes, Alarcón, Núñez, & Cruz, (2010), en su trabajo de investigación “Dinámica del As en el Valle de Tabalaopa-Aldama-El Cuervo, en Chihuahua, México” (p. 21). Cuyo objetivo fue “Propone un modelo conceptual del funcionamiento del hidrosistema determinado a partir de los niveles de As en el sistema sólido superficial y la fase líquida subterránea de los acuíferos de Tabalaopa-Aldama-Laguna de Hormigas” (Reyes et al., 2010, p. 21). Se pudo encontrar que el nivel de concentración está sobre los 0,025mg/L de los nueve pozos y los otros nueve entre 0,021 y 0,025mg/L, dicho análisis se hizo de los pozos de agua del sur del Valle y de la Zonas central. Finalmente, se concluye revelando el enorme riesgo toxicológico por ingesta de agua con altas concentraciones de As de los pozos de la región, sí que no se tiene en cuenta las medidas necesarias.

Ornela (2008), en su trabajo titulado “Dinámica biogeoquímica de nutrientes y metales pesados en ambientes intermareales de la laguna costera Mar Chiquita: potenciales efectos ecotoxicológicos sobre especies potenciales efectos ecotoxicológicos sobre especies claves del ecosistema” (p. 1). Determinó la Dinámica biogeoquímica de nutrientes y metales pesados

(*Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Mn, Fe y Ni*) “en ambientes intermareales de la laguna costera Mar Chiquita: potenciales efectos ecotoxicológicos sobre especies claves del ecosistema” (p. 229). Además los niveles que se presentan en cada muestra disuelta en agua de columna (AC) fueron: *Cd* nd (no detectable)-4,3µg/L; *Cu* nd-1000,23µg/L; *Pb* nd-850µg/L; *Zn* nd-1224,38µg/L; *Fe* nd-227,15µg/L; *Cr* nd-35,25µg/L y *Ni* nd-79,84µg/L; mientras que en agua intersticial (AI) fueron: *Cd* nd-1,14µg/L; *Cu* nd-690,28µg/L; *Pb* nd-430µg/L, *Zn* nd-1395µg/L, *Fe* nd-236,07µg/L, *Cr* nd-38,01µg/L y *Ni* nd-95,65µg/L. En tanto, los rangos de los metales en sedimento superficial fueron: *Cd* 0,86-3,01µg/g; *Cu* nd-21,98µg/g; *Pb* nd-30,49µg/g; *Zn* 5,10-47,0µg/g; *Fe* nd-47900µg/g; *Cr* 0,34-8,45µg/g; *Mn* 58,76-1116,06µg/g y *Ni* 5,34-34,89µg/g. Se obtuvo como resultado que “las actividades antrópicas desarrolladas en la cuenca de drenaje, especialmente las actividades agrícola-ganaderas, tienen una gran influencia sobre la condición ambiental de esta laguna” (Ornela, 2008, p. 11).

Valdes, Román, Davila, Ortlieb, y Guíñez (2006), en su trabajo de investigación “Variabilidad estacional de cadmio en un sistema de surgencia costera del norte de Chile (Bahía Mejillones del Sur, 23° S)” (p. 517), cuyo objetivo fue “describir los patrones estacionales de variabilidad de Cd en esta bahía” (Valdes et al., 2006, p. 520). El contenido de *Cd* total y *Cd* disuelto entre la superficie y los 100m de profundidad, en dos estaciones localizadas en la bahía Mejillones del Sur. El rango de *Cd* total en las aguas de esta bahía fue de 0,41nM a 10,7nM y *Cd* disuelto de 0,08nM a 1,61nM. Se concluye que

se observó una significativa influencia del oxígeno disuelto en la disponibilidad de los que sugieren que el metal no sería buen marcador en condiciones micrómicas de la columna del agua, exceptos de esta bahía, la distribución vertical fue presentada por los perfiles de un micronutriente. Los perfiles dieron a conocer diferencias leves que son atribuidas a la mezcla de masas de líquido vital dentro de la bahía. La razón del líquido vital de Mejillones son casi iguales a las reportadas por estudios diferentes en la costa de Chile, mientras que estacionalmente su variabilidad se encuentra relacionada con el balance entre el uso de fosfato en la remineralización y en las aguas superficiales y subpericiales de la bahía.

Martínez, Senior y Márquez (2006) Se estudió “Especiación de metales pesados en la fracción disuelta de las aguas superficiales de la cuenca baja y la pluma del Río Manzanares, Estado Sucre, Venezuela” (p. 239). La especiación de *Fe, Mn, Ni, Cr, Cu, Cd, Pb* y *Zn* en la fracción disuelta en las aguas superficiales de la cuenca baja y pluma del Río Manzanares. Las concentraciones totales de los metales en la fracción disuelta variaron de no detectado a 0,01 μ mol/L para el *Cd*, de no detectado a 5,13 μ mol/L para el *Zn*, de no detectado a 0,10 μ mol/L para el *Cu*, de no detectado a 0,02 μ mol/L para el *Cr* de no detectado a 2,56 μ mol/L para el *Fe*, de no detectado a 1,03 μ mol/L para el *Mn*, de no detectado a 0,10 μ mol/L para el *Ni* y de no detectado a 0,02 μ mol/L para el *Pb*. Los metales pesados en la fracción disuelta presentaron una composición en “la que las mayores proporciones se encuentran asociadas a los ácidos húmicos (extraídos con la resina DEAE) y en forma libre e hidratada (extraídos con la resina Chelex-100), las cuales son

las especies más disponibles para los organismos vivos” (Martínez et al., 2006, p. 239).

Antecedentes nacionales:

Juárez (2012), estudió sobre la “Contaminación del río Rímac por metales pesados y su efecto en la agricultura en el Cono Este de Lima Metropolitana” (p. 1). Las concentraciones fueron las siguientes: *As*: de 0,2mg/L a 9,15mg/L; *Cd*: promedio de 0,05mg/L; *Cr*: promedio 1,0mg/L; *Pb*: de 0,08mg/L a 0,43mg/L. Entre sus principales resultados reporta: la concentración “de *Cd* y *Cr* en los ocho años evaluados en la cuenca han sido aceptables para el regadío de hortalizas en la cuenca baja” (Juárez, 2012, p. 71). Sin embargo, tres de ocho años para *As* y siete de ocho años para *Pb* han sido afectados por las zonas de producción de hortalizas en la cuenca baja. Por otra parte, en el 2000 y 2002 fueron los años de contaminación mayor por el *Pb* y *As*. Ninguna muestra de *Cr* total en suelos supera el LMP para suelos. La muestra para *Cd*, *Cr* y *Pb* biodisponible superan el LMP definido como valor de contaminación.

Huaranga, Méndez, Quilcat, y Huaranga (2012), estudió la “Contaminación por metales pesados en la Cuenca del Río Moche, 1980 – 2010, La Libertad – Perú” (p. 235), cuyo objetivo “determinar los niveles de concentración de los metales pesados (...) y cultivos de la cuenca alta, media y baja del río Moche, como la parte de la cuenca que soporta la mayor contaminación por metales pesados desde 1980 al 2010” (Huaranga, et al., 2012, p. 236). La concentración en donde se presentan los metales suele ser en

el suelo, cultivos de la cuenca alta, media, agua y la baja del río Moche. Los metales pesados más representativos en el agua se presentaron en la Cuenca Alta durante el año de 1980: *Fe* (557,5ppm); *Pb* (100,4ppm), *Cd* (4,5ppm); *Cu* (6,9ppm); *Zn* (262,9ppm) y *As* (9,0ppm); mientras que en los suelos las mayores concentraciones se encontraron en la margen derecha de la Cuenca Baja para el año 1980: *Fe* (83,4mg/Kg); *Pb* (0,8mg/Kg); *Cd* (0,01mg/Kg); *Cu* (1,24mg/Kg); *Zn* (0,38mg/Kg) y *As* (0,02mg/Kg); en relación con la acumulación de metales en los cultivos, el *Fe* (0,65mg/Kg) fue el de mayor predominio, siendo la yuca (*Manihot esculentus*) el cultivo más contaminado.

Antecedentes Regionales:

García (2015), estudió la “calidad y usos del agua de la subcuenca del río San Lucas (Cajamarca), en función del Índice de Brown” (p. 65), se encontró que los ríos: Tres Ríos, Ronquillo, Urubamba y San Lucas, tributarios de la subcuenca del San Lucas, son afectadas por cambios climáticos y acciones antropogénicas. Realizó análisis fisicoquímicos y bacteriológicos para determinar el Índice de Calidad de Agua (ICA), y demostró que existe diferencia sustancial entre los Estándares de Calidad Ambiental (ECA), considerados para los diferentes usos a los que son destinados las aguas superficiales en el D.S. N° 002-2008-MINAM y el ICA, ya que el Índice es más exigente en la ponderación de los parámetros evaluados, especialmente respecto a coliformes termotolerantes (0,16) y al oxígeno disuelto (0,17) en aguas superficiales.

Los ríos: Tres Ríos, Ronquillo y la estación barrio Urubamba II del río Urubamba, califican en la categoría regular (ICA: 50 - 56); mientras que, la estación barrio Urubamba I y las dos estaciones del río San Lucas califican en la categoría mala (ICA: 45 – 49). La importancia de evaluar el río San Lucas, es que atraviesa la ciudad de Cajamarca de Oeste a Este y desemboca en el río Mashcón. Los cauces de los ríos San Lucas y Urubamba se encuentran con gran cantidad de residuos sólidos, que podrían generar desbordes, con gran afectación ambiental y humana (García, 2015).

Chávez (2014), evaluó los probables efectos de las aguas residuales generadas en la ciudad de Cajamarca, en el sistema agua – suelo – planta, en los caseríos de La Victoria, Yanamarca y La Colpa-Cajamarca. En los análisis Químicos, los resultados fueron:

- *Fe*: Se obtuvieron valores mínimos de 0,221mg/L en el punto de monitoreo BCYR-1, un máximo de 2,6mg/L BCH-1, superando este último los valores de LMP 75, que es de 1mg/L, solamente en un punto muestreado no teniendo efectos negativos para agua de riego y bebida de animales (Chávez, 2014).
- *Cu*: El resultado mínimo de este indicador se dio en el punto BCH-1, con 0,735mg/L, con 0,625mg/L en el punto PO-2 y también con 0,587mg/L en el punto PO-2, superando, los LMP de 0,2, siendo el valor mínimo 0,013mg/L el punto BCH-1, un valor máximo de 0,735mg/L, afectando a las aguas de riego y bebida de animales (Chávez, 2014).

- *Cr*: la presencia de este metal en las aguas residuales no supera los LMP que es de 0,1mg/L, para aguas de riego, teniendo valores mínimos de 0,002mg/L en el punto PO-2 y un máximo de 0,091mg/L en el mismo punto de monitoreo. No produciendo efectos negativos para aguas de riego y bebida de animales (Chávez, 2014).
- *Zn*: Este elemento tuvo un comportamiento casi homogéneo, encontrándose valores mínimos de 0,055mg/L en el punto de monitoreo PO-2 y un valor máximo de 1,039 mg/L en el punto de monitoreo BCH-1, no superando los LMP de 2mg/L no afectando a las aguas de riego y bebida de animales (Chávez, 2014).

Horna (2011), determinó el “Efecto de la precipitación pluvial sobre los sólidos suspendidos, Aluminio, Hierro y Magnesio totales de las aguas superficiales de dos cuencas con actividad minera a tajo abierto en Cajamarca” (p, 1), encontrando que la concentración de ST en suspensión durante los años 2008 y 2009, osciló entre 71mg/L (valor máximo) y 5mg/L (valor mínimo). La concentración de *Al* total durante los años 2008 y 2009 osciló entre 6,03mg/L (valor máximo) y 0,33mg/L (valor mínimo). Sobre la concentración de *Fe* total durante el período 2008 y 2009 osciló entre 3,69mg/L (valor máximo) y 0,02mg/L (valor mínimo). Finalmente la concentración de *Mn* total durante los dos años de estudio osciló entre 0,014mg/L (valor máximo) y 0,01mg/L (valor mínimo). Respecto al efecto de la precipitación pluvial sobre los sólidos totales en suspensión, en la microcuenca del río Grande es Positiva Media (valor: 0,5); al aplicar a los resultados la prueba de Pearson, indicando

que en este punto de monitoreo las concentraciones de sólidos en suspensión totales están en relación directa con las variaciones de las lluvias en la zona.

El efecto de los STS sobre las concentraciones de *Al*, *Fe* y *Mn*, es una correlación Positiva Considerable, ya que al aplicar la prueba de Pearson se obtuvo un valor de 0,7 respectivamente; indicando que las concentraciones de *Al* total en el punto de monitoreo guardan estrecha relación con las variaciones de los STS. El efecto de los STS sobre las concentraciones de *Mn* total es una correlación Positiva Considerable (Horna, 2011).

Plasencia (2010), evaluó la “Relación entre la Calidad del Agua y la Dinámica Poblacional del Fitoplancton de los ríos Grande y Porcón – Cajamarca durante el período 2008 – 2009” (p, 35). En cinco estaciones, dos en el río Grande, dos en el río Porcón y una en el río Mashcón. Sobre el análisis de algunos metales pesados, encontró que en primer muestreo realizado en octubre del 2008, en todas las estaciones se encontraron valores altos de *As* desde 1,15mg/L en el río Mashcón hasta 43,9mg/L, en la primera estación del río Grande, según el D.S. N° 002-2008-MINAM: ECA para agua. Categoría 1:A1: la concentración para *As* 0,01mg/L. Otros metales encontrados con valores sobre los ECAs fue cadmio que según ECAs es 0,003mg/L y en el estudio se encontró como promedio 0,009mg/L y con respecto a *Pb*, según ECAs es 0,01mg/L y se encontró hasta 0,06mg/L; sin embargo en el tercer y cuarto muestreo realizado el año 2009, no se encontraron valores que sobrepasen los ECAs 2008. Así mismo, el incremento por el uso del agua, con

diferentes fines y el crecimiento de la población a nivel mundial ha servido para los niveles altos de contaminación de los sistemas acuáticos.

2.2. Bases Teóricas:

De acuerdo al contexto mundial, el derecho humano al agua ha sido definido como “la innovación más notable en gestión del agua en la historia moderna, en la medida que procura volver al individuo centro de la administración del recurso” (McGraw, 2011, p. 129).

La propuesta de gestión de los recursos hídricos es un elemento clave para el desarrollo sustentable, apuntalando todos los demás esfuerzos para erradicar la pobreza extrema para el año 2030 (ONU-Agua, 2014).

El agua se evalúa “en cuanto a su calidad, ensayando sus propiedades físicas, químicas y microbiológicas, las múltiples especies químicas disueltas en el agua pueden ser de origen natural o industrial y serán benéficos o dañinos de acuerdo a su composición y concentración” (Orellana, 2005, p. 10).

Marco jurídico nacional respecto a los recursos hídricos.

Que, el numeral 22 del artículo 2° de “la Constitución Política del Perú, establece que toda persona tiene derecho a gozar de un ambiente equilibrado y adecuado al desarrollo de su vida” (Constitución Política del Perú, 1993, p. 2).

En la Ley N° 28611 (2014), del art. 1, Ley General del Ambiente, “toda persona tiene el derecho irrenunciable a vivir en un ambiente saludable, equilibrado y adecuado para el pleno desarrollo de la vida; y el deber de contribuir a una efectiva gestión ambiental y de proteger el ambiente” (p. 6).

Ley N° 28611 (2014), en el art. 3, refiere el rol del Estado en materia ambiental, dispone que éste “a través de sus entidades y órganos correspondientes diseña y aplica, entre otros, las normas que sean necesarias para garantizar el efectivo ejercicio de los derechos y el cumplimiento de las obligaciones y responsabilidades contenidas en dicha Ley” (p. 6).

Ley N° 28611 (2014), en el art. 31 define al “Estándar de Calidad Ambiental (ECA) como la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, (...), así como un referente obligatorio en el diseño y aplicación de todos los instrumentos de gestión ambiental” (p. 6).

Decreto Legislativo N° 1013, art. 7, que aprueba la Ley de Creación, Organización y Funciones del Ministerio del Ambiente, dicho Ministerio, se encarga esencialmente de “elaborar los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) y Límites Máximos Permisibles (LMP), debiendo ser aprobados o modificados mediante Decreto Supremo; y, mediante Decreto Supremo N° 023-2009-MINAM, se aprobaron las disposiciones para la implementación de dichos estándares” (Ley N° 28611, 2014, p. 6).

Que, mediante Resolución Jefatural N° 010-2016-ANA del 11 enero de 2016, aprueban el “Protocolo Nacional para el Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales” (Autoridad Nacional del Agua [ANA], 2016, p. 10).

Que, en la Ley N° 29338, art, 15 Ley de Recursos Hídricos, “es función de la Autoridad Nacional del Agua, dictar normas y establecer procedimientos para asegurar la gestión integral y sostenible de los recursos hídricos” (Autoridad Nacional del Agua, 2016, p. 10).

“Se aprueba la modificación de los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua, aprobadas mediante el Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM, el Decreto Supremo N° 023-2009-MINAM y el Decreto Supremo N° 015-2015-MINAM, quedando sujetos a lo establecido en los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias”. (Decreto Supremo N° 004-017-MINAM, 2017, p. 1)

Agua natural.

El agua natural, Stumm (1970), es un sistema con cierto grado de complejidad, no uniforme, instituido por una fase acuosa, gaseosa y una o más sólidos.

“Las cuales se encuentran interactuando entre sí mediante equilibrios químicos regidos por leyes termodinámicas y en cuya composición química intervienen además otros factores geológicos, hidrogeológicos,

geomorfológicos, pedológicos, microbiológicos, climáticos y ambientales”. (Stumm, 1970, p. 2)

El agua contiene una gran variedad de sustancias y compuestos disueltos o en suspensión; lo que nos permite clasificar el agua en cuatro grupos: agua atmosférica, agua dulce superficial, agua subterránea y agua marina (Domènech & Peral, 2012).

El agua dulce superficial se encuentra en aguas de escorrentía como ríos y torrentes; donde en el curso alto el río se alimenta de agua de precipitación directa o indirecta por lo que su mineralización es baja. En los cursos bajos la mineralización es alta, producto de la disolución de sales, arrastre de partículas sólidas por erosión o de aportaciones antropogénicas diversas; es importante mencionar factores como velocidad del agua, así como de la estación que se considere (Domènech & Peral, 2012).

Los elementos que ejercen roles relevantes de manera en que las aguas naturales puedan adquirir químicamente su composición, son la acción de los gases en la disolución, el pH en el agua, la solubilidad, los minerales, el efecto de ion en común, el efecto salino, la tendencia al establecimiento del equilibrio químico, el ORP del medio, intercambio y absorción iónica del suelo, y su capacidad de absorción. (Fagundo & Gonzales, 2005)

Los mecanismos fisicoquímicos que determinan el quehacer del agua de lluvia sobre las rocas de la superficie terrestre, son los siguientes:

“Los equilibrios químicos en el medio acuoso, especialmente los que produzcan cambios de electrones, protones, iones o moléculas polares (redox, ácido-base o complejos), que ocurren de manera aislada como combinada y en los que sus productos de alteración, en caso de ser poco soluble, nos obligaran a considerar el fenómeno de la precipitación y sus particulares influencias sobre los equilibrios iniciales por ejemplo la hidrólisis y la disociación, etc.” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 56)

El agua de las lluvias no son líquidos puros, ya que este disuelve los aerosoles, gases y partículas en suspensión que son encontrados a su paso por la atmósfera en su desplazamiento hacia la tierra, originando que la misma llegue cargada generalmente, y que esta se neutralice al momento en que se pongan en contacto con las rocas de la tierra. (Fagundo, & Gonzales, 2005)

“Las características petrológicas de las rocas, su composición mineralógica y su textura se deben tener presente puesto que son los materiales susceptibles de modificación” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 56).

Adquisición de la composición química del agua.

Las aguas naturales, Fagundo y Gonzales (2005) “adquieren su composición química mediante un proceso complejo, donde intervienen factores geológicos, hidrogeológicos, geomorfológicos, climáticos, pedológicos, antrópicos, químico-físicos y otros” (p. 49). Es decir, que la presencia de metales en aguas naturales no perturbadas, se debe

principalmente a la composición química de las rocas que se encuentran en contacto con la misma, determinando ampliamente la naturaleza y las concentraciones de los iones metálicos en ella, dichos iones metálicos tratan de alcanzar un estado de máxima estabilidad (Fagundo & Gonzales, 2005).

Generalmente la litología establece las facies hidroquímicas en una determinada región, es decir el tipo de agua, hidrogelógicamente los factores se encuentran relacionados con la permeabilidad del acuífero, la velocidad, el tipo de flujo, como la zona en donde esta se mueva, todos estos aspectos coinciden en el tiempo de contacto entre el mineral y el agua. Geológicamente los factores se encuentran relacionados con la litología que conforman los minerales de las rocas, además de las secuencias estratigráficas, el estado, el agrietamiento, la tectónica, la porosidad y la textura de las rocas, entre otros. (Fagundo & Gonzales, 2005).

Suele ser menor, en la zona de conducción del acuífero, por el motivo de que una parte del gas es consumido, como efecto de la interacción de los minerales del medio rocoso y el agua. “El agua en esta zona (cuenca baja) adquiere una mayor mineralización y un pH más elevado, es decir, a medida que el agua se aleja de la zona de alimentación decrece el CO_2 y aumentan el pH” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 49).

En un determinado momento de su trayectoria, químicamente la composición del agua es el resultado prolongado de la interacción de flujos mediante un drenado ambiente. Fagundo y Gonzales (2005) “En esas

interacciones el agua actúa como un agente geológico que origina diferentes fenómenos naturales mediante procesos de disolución de gases y minerales, precipitación, hidrólisis, hidratación, oxidación-reducción, mezcla de aguas, intercambio iónico y otros” (p. 49).

En el ambiente acuático, Arain et al. (2008), los contaminantes metálicos “están sujetos a reacciones de precipitación, complejación, adsorción y solubilización dependiendo de las características físicas y químicas del cuerpo de agua” (p. 236); el estudio de la biodisponibilidad, dinámica, y toxicidad de los metales, está relacionada con las especies químicas presentes como componentes del medio acuoso

Por último, González y Jiménez (como se citó en Fagundo y Gonzales, 2005), quienes destacan el papel principal del desempeño que tiene el factor antrópico en la composición química del agua. “La actividad del hombre causa un deterioro progresivo de la calidad de las aguas superficiales y subterráneas. A pesar de que estas últimas son menos susceptibles a la contaminación, una vez contaminadas, se hace difícil restablecer su calidad original” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 51).

Para Tóth (como se citó en Fagundo y Gonzales, 2005) El agua es capaz de “actuar con el ambiente y producir cambios físicos (lubricación y modificación de las presiones intersticiales); químicos (disolución, hidratación, hidrólisis, oxidación-reducción, precipitación, intercambio

iónico, etc.) y cinéticos (transporte de agua, materia acuosa y no acuosa, y calor)” (p. 52).

“El valor del pH de muchas aguas naturales que interactúan con los minerales varía en un estrecho intervalo, por lo general entre 6 y 9, lo cual entre otras causas, se debe a la gran distribución de las rocas carbonatadas y al carácter ácido-básico de las mismas, a través del sistema de equilibrios químicos que se establecen entre CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} ” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 59).

El pH afecta a la especiación química y a la movilidad de muchos contaminantes metálicos (Rosas, 2001).

Fagundo y Gonzales (2005) “El agua cargada con el CO_2 atmosférico ha adquirido la capacidad de ceder protones con lo cual presenta un cierto carácter ácido y su pH, será inferior, a 7 lo que le transfiere al agua un cierto poder agresivo” (p. 60).

Reacciones de oxidación-reducción.

Las distintas reacciones químicas dan lugar a un medio húmedo y esto implica una transferencia de “electrones entre constituyentes disueltos, gases o sólidos. Como resultados de estas transferencias se producen cambios en los estados de oxidación-reducción de los reaccionantes y los productos” (Appelo y Postma, como se citó en Fagundo & Gonzales, 2005, p. 212).

El estado redox de un determinado sistema ambiental determina su composición; referente a la estructura molecular en que están presentes las sustancias y/o especies químicas de manera predominante y con capacidad de transformarse por intercambio de electrones; además, en muchos de los procesos de oxidación y reducción hay producción y consumo de iones H^+ (Domènech & Peral, 2012).

Fagundo y Gonzales (2005), señala que “la fortaleza del par redox se mide por el potencial de oxidación-reducción o potencial redox, mediante la ecuación de Nerst” (p. 212):

$$E_h = E_{h^0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\textit{oxidante}}{\textit{reductor}}$$

“Donde, E_h es el potencial de oxidación-reducción o potencial redox; E_{h^0} es una constante que depende de la naturaleza del oxidante y del reductor y se refiere a las condiciones estándares; F es la Constante de Faraday y n es el número de electrones intercambiados. Si se expresa el logaritmo en forma decimal, se obtiene” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 212):

$$E_h = E_{h^0} + 0,23 \log \frac{\textit{oxidante}}{\textit{reductor}}$$

Todo lo anterior, explica claramente que los sistemas ambientales vendrán caracterizados por valores de E_h que dependen del pH en que se encuentren y de la presencia o ausencia de oxígeno, es decir, en sistemas

aireados como el agua atmosférica, lagunas, ríos o aguas superficiales marinas, serán medios oxidantes con valores de E_h altos; al contrario, los sistemas con poco oxígeno serán reductores cuyos valores de E_h serán muy bajos, incluso negativos, como ocurre en aguas oceánicas profundas en contacto con los sedimentos y aguas subterráneas (Domènech & Peral, 2012).

Organización Mundial de la Salud [OMS], 2006, señala que “también puede medirse el potencial oxidación-reducción (potencial redox) como parámetro para el monitoreo operativo de la eficacia de la desinfección y definirse un potencial redox mínimo necesario para garantizar una desinfección eficaz”, (p. 65), además el valor adecuado es de 650mV para el agua potable, “en general puede considerarse que con este valor mantenido durante 30 minutos el agua está adecuadamente desinfectada, aunque habrá que realizar un estudio individualizado para cada caso” (Panachlor S.A, 2017, p. 2).

Disolución congruente e incongruente de los minerales.

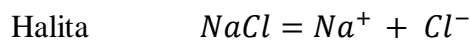
Según Fagundo, González, Suárez, y Sánchez (2000), “cuando los productos de una reacción de disolución son todas especies iónicas, se dice que la disolución es congruente; por el contrario, la disolución de un mineral da lugar a especies iónicas y moléculas no solubles, se dice que la disolución es incongruente” (p. 34).

“En el proceso de disolución de los CO_3^{-2} se suelen producir disoluciones congruentes cuando están presentes calcita y dolomita, o

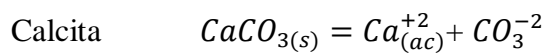
calcita y yeso. Las aguas en estos casos pueden disolver secuencial o sucesivamente estos minerales. Este es el caso de la disolución por las aguas naturales de los minerales halita, calcita, dolomita” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 38).

A continuación, se muestra las reacciones y ecuaciones de equilibrio químico:

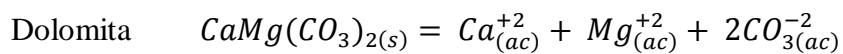
K_x : Constante del producto de solubilidad del mineral.



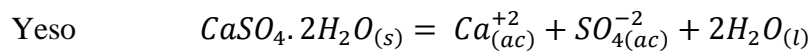
$$K_h = aNa^+ aCl^-$$



$$K_c = aCa^{+2} aCO_3^{-2}$$



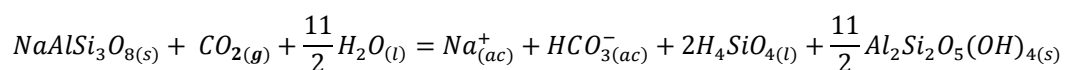
$$K_d = aCa^{+2} aMg^{+2} a2CO_3^{-2}$$



$$K_y = aCa^{+2} aSO_4^{-2}$$

“Cuando la disolución de un mineral da lugar a especies iónicas y moléculas no solubles, se dice que la disolución es incongruente. Este último es el caso de muchos aluminosilicatos; por ejemplo, la ecuación química correspondiente a la disolución incongruente de la albita, un aluminosilicato de sodio” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 34):

Albita



Caolinita

Mecanismo de disolución.

Para Fagundo y Gonzales (2005), “La disolución de un mineral está formada por una cadena de procesos que incluye” (p. 100):

1. “El transporte de solutos desde el seno de la solución a la superficie” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 100).
2. “La adsorción en la superficie del soluto” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 100).
3. “La reacción química en la superficie” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 100).
4. “La desorción de los productos de la reacción química en la superficie” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 100).
5. “Finalmente, el transporte de los productos de la superficie al seno de la solución” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 100).

La química de las interacciones sólido – agua, es más compleja que el simple equilibrio entre iones en solución y un sólido. La adsorción en el interfaz sólido – agua es un proceso polifacético en el que juegan un papel importante en dinámica y destino de los metales, algunos iones y compuestos orgánicos en las aguas naturales y reactores químicos (Sawyer, McCarty & Parkin, 2001).

La evolución del transporte a partir de los iones o desde la superficie es muy limitante por ser el más lento; por lo tanto, el equilibrio se verá establecido en la superficie del mineral originando una variación en la

concentración a partir de la superficie mineral hasta el seno de la solución. (Fagundo & González, 2005).

Cuando el efecto químico en la superficie del mineral “es más lenta que el transporte de los iones, ocurre que todo ion sacado del mineral será transportado rápidamente al seno de la solución, no apareciendo de esta forma el gradiente de concentración en la interfase” (Fagundo & González, 2005, p. 101).

Por ejemplo, iones disueltos en en agua saturada con poco contenido señala que el transito “del agua no ha sido suficientemente largo para que se hayan establecido los equilibrios de los carbonatos. Por el contrario, si el agua está sobresaturada, posee elevados contenidos de iones disueltos, poco CO_2 y altos valores de pH” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 130).

Sin embargo, cuando más de un factor “es determinante en la adquisición de la composición química de las aguas, como ocurre en los procesos de mezcla, las aguas reflejan en su composición varios patrones” hidrogeoquímicos” (Fagundo, 1996, p. 17).

Posibilidad de las rocas al proceso de disolución.

En la naturaleza, la posibilidad de las estructuras rocosas a la disolución química o karstificación, viene dada por su composición; su estado de agrietamiento, porosidad, textura y tamaño de partícula (Fagundo & Gonzales, 2005).

Los procesos geológicos, se ven afectados por las interacciones entre el agua – roca, desde la transformación o alteración en la movilidad de especies y químicas a la degradación, hasta la formación de depósitos minerales y hasta la disponibilidad de nutrientes, las interacciones entre las superficies minerales y soluciones acuosas, dependen de especies químicas en solución, la diversidad de las estructuras mineralógicas, como la conformación de las superficies minerales en naturales sedimentos (Koretsky, 2000).

Metales.

Los metales pueden ser definidos por las propiedades físicas del estado elemental como elementos con brillo metálico, la capacidad de perder electrones para formar iones positivos, capacidad de conducir calor y electricidad, pero están mejor identificados por sus propiedades químicas. El término es usado indiscriminadamente por no-químicos para referirse tanto al elemento como a los compuestos; por ejemplo, la referencia por los biólogos a la "absorción de *Cu* por..." no distingue la especie química en que el metal es absorbido (Duffus, 2002).

Un semimetal o metaloide, es un elemento que tiene el aspecto físico y las propiedades de un metal, pero se comporta químicamente como un metal no metálico (Duffus, 2002).

Metales pesados.

Frase imprecisa y de uso colectivo, se utiliza libremente para referirse tanto al elemento como a sus compuestos. Se basa en la categorización por

densidad, que rara vez es una propiedad biológicamente significativa (Duffus, 2002).

La denominación de metales pesados, usados en las ciencias ambientales debido a su impacto y toxicidad, son considerados a aquellos elementos químicos con una densidad superior a $5\text{mg}/\mu\text{L}$ aproximadamente; el As elemento no metálico que por su elevada densidad ($5,7\text{mg}/\mu\text{L}$), y algunas propiedades de carácter ambiental, se suele clasificar como metal pesado (Domènech & Peral, 2012).

La regla fundamental de la toxicología propuesta por Paracelsus, (1493-1541), es que todos los elementos y compuestos son tóxicos dado una dosis suficientemente alta. El grado de toxicidad de los metales varía entre metales y de un organismo a otro. Los metales puros son raramente, o nunca tóxicos (excepto como polvos muy finos, que pueden ser dañinos para los pulmones de cualquier sustancia que puedan originar) (Duffus, 2002).

Los metales se muestran en diversos estado de oxidación aire, suelo y agua y a la vez distintos grados de reactividad, solubilidad en agua y carga iónica (Tobergte & Curtis, 2013).

Factores que deben considerarse en la clasificación de metales.

Los elementos metálicos, aunque tienen ciertas propiedades en común, cada uno es un elemento distinto con sus propias características físico-

químicas que determinan sus propiedades biológicas, toxicológicas y dinámicas a través del ambiente (Duffus, 2002).

Por lo tanto, la tendencia a agrupar ciertos metales y sus compuestos para evaluar la toxicidad bajo el título de "metales pesados" conduce a un pensamiento difuso y es otra razón para abandonar el término. Y en relación a la toxicidad, la diferenciación entre los metales depende de sus propiedades químicas, compuestos que forma y de las propiedades biológicas. Por lo tanto, la clasificación de los metales de importancia toxicológica debe basarse en uno u otro, o idealmente ambos (Duffus, 2002).

Metales en agua.

Con relación a la estabilidad de las especies metálicas en el medio acuoso y la posibilidad de formación de complejos, es útil clasificar a los metales en metales tipo A, B y de transición; los metales tipo A pertenecen a los metales alcalinos y alcalinotérreos, manifiestan una preferencia a formar complejos con ligandos que contengan átomos de *O* y *F*, respecto a los ligandos con *S* y otros haluros de mayor peso atómico. Forman complejos muy débiles con oxoaniones (SO_4^{-2} y NO_3^-), así como con compuestos orgánicos con grupos ácido y carbonilo. Estos cationes pueden formar compuestos insolubles como los $M_x(OH)_y$, $M_x(CO_3)_y$ y $M_x(SO_4)_y$ (Domènech & Peral, 2012).

Los cationes de metal tipo B, o elementos calcófilos y pertenecen a este grupo cationes de relevancia ambiental como el Zn^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} y

Ag^+ ; mientras que el enlace de los cationes de tipo A con los ligandos son de carácter electrostático, los de tipo B generalmente son covalentes. Los complejos más estables son los que forman ligandos con átomos de S, como sulfuros u organosulfurados, llegando a formar compuestos insolubles; los complejos formados por los cationes de tipo B son más estables que los que forman los cationes de tipo A (Domènech & Peral, 2012).

Los cationes de metales de transición presentan propiedades intermedias con los cationes de tipo A y cationes de tipo B, los cationes de metales de transición son capaces de formar complejos con cualquier tipo de ligando, estableciendo enlaces de coordinación con una elevada contribución electrónica (Domènech & Peral, 2012).

Las propiedades de los metales disueltos en agua dependen en gran medida de la naturaleza de la especie disuelta del metal, es por ello que la especiación de los metales juega un papel crucial en la química ambiental de las aguas naturales y residuales (Manahan, 2007).

La presencia de agentes quelantes incrementa la solubilidad de iones metálicos, una vez formado el anillo en que el ion metálico es sostenido en el centro de la estructura molecular por un par de pinzas (generalmente *O*, *N* o *S*), de modo que se forma un enlace coordinado y el ion no se separa para formar una sal insoluble (Sawyer, McCarty & Parkin, 2001).

Aun cuando no se logren detectar cantidades de los metales traza, ya que presenta cantidades no detectables o bajas por la gran parte de herramientas de rutina, la no existencia de naturales vías para su eliminación comprende la bioacumulación entre los sistemas biológicos, principalmente esto se debe a que el depósito del metal es más rápida que la excreción o metabolización, la cual ocasiona una importante complicación ecológica ya que estos elementos ingresan a la cadena y/o redes tróficas. (Sánchez, 2013)

Comportamiento y destino de algunos metales.

Bahwart (como se citó en Mora, 2002) “La movilidad, reactividad y biodisponibilidad de contaminantes dentro del ciclo hidrológico, depende fuertemente de la especiación química acuosa que controla su solubilidad y comportamiento de adsorción” (p. 40).

Las reacciones químicas determinan la presencia, distribución y comportamiento de las especies acuosas de los metales, esta definición abarca aniones y cationes libres en sentido estricto, así como complejos (Broder & Britta, 2005).

Moreno y Devars (como se citó en Escoto, 2006). “Dentro de la red trófica, los organismos fotosintetizadores o productores son las principales vías de acceso de los metales tóxicos hacia los consumidores, incluido el ser humano” (p. 51).

Según el tipo de metal que se considere, la actividad de un elemento en el medio acuoso, brinda idea de su dinámica en el sistema ambiental concreto, suele ser mínima a un pH cercano a la neutralidad, el *Al* presenta mínima actividad a un pH cercano a 6; mientras que esta mínima actividad para *Fe, Pb, Ni* y *Cd* ocurre a pH 8, 10, 10,5 y 11 respectivamente (Domènech & Peral, 2012).

Castañé et al. (como se citó en Escoto, 2006). señala que “para que un metal se acumule y/o provoque una respuesta biológica en un organismo blanco, debe interaccionar o atravesar una membrana celular” (p. 51).

Arsénico.

El *As* es idóneo para el procesos de oxidación-reducción, es susceptible como también, en la precipitación, metilación bioquímica y orgánica, desorción, el ion arseniato (AsO_4^{-3}) es una forma abundante en los ambientes de aerobios y en espacios habituales de aireación (Álvarez, Bolado, Cancillo, & Calvo, 2003)

Pérez (2004), señala que el *As* se encuentra en diversos minerales, “presenta baja solubilidad en el agua; sin embargo, gradualmente se incrementa su concentración en el agua debido a variaciones de acidez, temperatura, agitación, oxidantes y reductoras, entre otros” (p. 4). También se ha demostrado que la presencia del *As* en “las fuentes acuíferas está influenciada por factores como: lluvia, naturaleza geológica de la cuenca receptora y actividades antrópicas” (Pérez, 2004, p. 4).

“Dada la existencia real de dos estados de oxidación (As^{+3} y As^{+5}), es de interés ampliar el estudio a otras condiciones de pH y potencial redox diferentes” (Álvarez et al. 2003, p. 332).

“El ion arsenito (AsO_3^{-3}) “es la forma más tóxica y destruye los tejidos con los que entra en contacto, por reacción con los grupos sulfhidrilos (-SH) de las proteínas, es más soluble y móvil por lo que su disponibilidad para la absorción por los cultivos es mayor. El As^{+3} se encuentra en disolución en forma de H_3AsO_3 y $H_2AsO_3^-$ ” (Álvarez et al., 2003, p. 332).

Álvarez et al. (2003). Menciona que en presencia de elementos como *Al, Fe o Mn*, puede establecer sales “poco solubles que afectan a la disponibilidad del *As*. Por último, existen formas orgánicas: todas ellas son compuestos volátiles y tóxicos” (p. 332).

Álvarez et al. (2003) “Las cinéticas de oxidación-reducción son relativamente lentas, por lo que no es extraño encontrar *As* en ambos estados de oxidación en la naturaleza, sin embargo el As^{+5} es la forma más estable en condiciones naturales de aireación” (p. 332).

El porcentaje de transformación de AsO_3^{-3} a AsO_4^{-3} en experimentaciones era de aproximadamente un 5% en 2 horas, también se

“llevó a cabo el proceso inverso de reducción en condiciones naturales reductoras en periodos de 10 a 20 días” (Álvarez et al., 2003, p. 332).

Los procesos de adsorción – desorción de As^{+5} , “controlan la movilidad y biodisponibilidad de As en los sistemas suelo – planta – agua” (Álvarez et al., 2003, p. 332).

El comportamiento químico del As es similar a la de los PO_4^{-3} , por ello en su forma oxidada (AsO_4^{-3}), y a pH neutros – ácidos, se encuentra absorbido químicamente por Fe_xO_y , Al_2O_3 y aluminosilicatos (minerales de Al_2O_3 y SiO_2). En suelos sódicos el As es más móvil y se libera a la disolución del suelo desde la fase sólida, como AsO_4^{-3} . En ambientes reductores el As se encuentra en forma de AsO_3^{-3} , el cual es absorbido por la fracción arcillosa con más fuerza que AsO_4^{-3} , este comportamiento se debe a que el As^{+3} presenta propiedades calcófilas (Domènech & Peral, 2012).

Tanto AsO_3^{-3} como AsO_4^{-3} son adsorbidos en la superficie por una variedad grande de minerales como M_xO_y , sobre todo de *Fe*, *Mn* y *Al*, materia orgánica y arcillas. La adsorción de AsO_4^{-3} por $Fe(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$ es fuerte y las cantidades adsorbidas pueden ser apreciables incluso a bajas concentraciones de As en la solución (Lillo, 2007).

“Las reacciones de adsorción y desorción entre AsO_4^{-3} y superficies en $Fe(OH)_x$ son particularmente importantes ya que esa fase mineral es común como recubrimiento de otras fases sólidas, y porque el AsO_4^{-3}

se adsorbe sobre las superficies de los $Fe(OH)_x$ en condiciones ácidas o con pH próximos a los valores neutros; y la desorción de AsO_4^{-3} de dichas superficies ocurrirá en el caso de pH con valores alcalinos” (Lillo, 2007, p. 19).

El As^{+3} así como As^{+5} son adsorbidos en $Fe(OH)_3$ “como complejos de esfera interna es decir, sin molécula insertada entre la serficie del sólido” (Lillo, 2007, p. 20).

“Las reacciones de oxidación - reducción pueden logara indirectamente la adsorción - desorción de As y sus efectos sobre la especiación, por ejemplo, la reducción de AsO_4^{-3} a AsO_3^{-3} puede facilitar la movilización de As debido a que el AsO_3^{-3} es adsorbido más débilmente que el AsO_4^{-3} . Las reacciones redox involucran tanto As adsorbido como acuoso afectando su movilidad” (Lillo, 2007, p. 20).

La dinámica ambiental del As básicamente se encuentra condicionado por el pH del medio hídrico y por las condiciones redox y. En condiciones oxidantes el As está disuelto en el agua en forma de As^{+5} , existiendo como especie preponderante el $H_2AsO_4^-$ para pH <6,9 y el $HAsO_4^{-2}$ para pH más elevado (Fernandez et al., 2005).

En ambientes “oxidantes el As^{+5} se encuentra formando oxianiones como: H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{-2}$ y AsO_4^{-3} ” (Martínez & Gasquez, 2005, p. 1).

Lillo (2007), describe que “en condiciones oxidantes, el estado As^{+5} predomina sobre As^{+3} , encontrándose fundamentalmente como $H_2AsO_4^-$ a valores de pH bajos (inferiores a 6,9)” (p. 3). Y a mayor pH, el compuesto “dominante es $HAsO_4^{2-}$ (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4 , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-}). Y en condiciones reductoras a pH inferior a 9,2 predominará la especie neutra” (Lillo, 2007, p. 3).

Lillo (2007). “El AsO_4^{3-} predomina en condiciones oxidantes, mientras que el AsO_3^{3-} predomina cuando las condiciones son suficientemente reductoras” (p. 3).

En escenarios naturales de pH y medios oxidantes el As^{+5} coexisten en solución como $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ (Calvo, Álvarez, Andrade, Marinero & Bolado, 2003).

Para Lillo (2007), la concentración “de As en ríos no impactados son relativamente bajos, en general, inferiores a 0,008mg/L aunque pueden variar dependiendo de factores como recarga (superficial y subterránea), litología de la cuenca, drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera” (p. 5) y “vertidos urbanos o industriales, que genera un variado rango de concentraciones dependiendo del tipo de vertido y la distancia del foco emisor” (Lillo, 2007, p. 5).

Las [As] de iniciación natural en agua es intermediado por 3 principios: “la fuente primaria de As (geósfera y atmósfera), los procesos de movilización/retención de As en la interacción entre la fase sólida y la fase líquida, y el transporte de As como especie acuosa en el seno del agua” (Lillo, 2007, p. 13).

En ambientes más reductores como los que tienen lugar en los sedimentos y suelos anegados, se produce la biometilación del As, la metilación ocurre cuando el As se encuentre en forma de AsO_4^{-3} y AsO_3^{-3} , generando diferentes especies metiladas (Domènech & Peral, 2012).

En relación a las fases “minerales presentes en el seno de las aguas naturales, la máxima adsorción de As^{+5} se produce a $pH < 8$, mientras que la máxima adsorción de As^{+3} se origina a $pH < 7$ ” (Lillo, 2007, p. 18).

En ambientes geoquímicos “que favorecen la existencia de especies disueltas de *B, F, V, Mo, Se y U, el Fe y Mn*, tienden a formar especies minerales en forma de óxidos” (Fernandez et al, 2005, p. 11).

El transporte del As “en las aguas superficiales en ambiente geoquímico favorable se hace mayoritariamente en forma de especies disueltas, también es posible mediante la adsorción a óxidos minerales de *Fe, Mn* y arcillas que son arrastrados por el agua” (Fernandez et al, 2005, p. 11).

Reyes et al., (2010), “propuso un modelo hipotético para describir la dinámica del As en el Valle de Tabalaopa – Aldama - El Cuervo - Chihuahua, México y se resume de la siguiente manera” (p. 28):

1. La fase sólida instituida “principalmente de rocas ígneas y sedimentarias como la riolita y la lutita se puede fragmentar por razones naturales y antropogénicas *desplazamientos de masas, industria y perforación de pozos*” (Reyes et al., 2010, p. 28).
2. Dichas fracciones y rocas de afloramiento alcanzan ponerse en contacto “rápidamente con el agua de lluvia, de escurrimiento, así como con la que se infiltra dentro de los horizontes superficiales del paisaje; produciéndose una disolución de los minerales de As presente en esas rocas de afloramiento y estratos profundos” (Reyes et al., 2010, p. 28).
3. Éste As puede continuar 2 rutas: la primera “al ser transportado por el escurrimiento aguas abajo y sumarse a la concentración de As que se genera a partir de la disolución de los minerales de As presente en los coluviones de pie de monte y bajadas” (Reyes et al., 2010, p. 28).; en la segunda ruta, “el As disuelto puede ser movilizado en dirección del camino que sigue la solución de agua de infiltración hacia el manto freático” (Reyes et al., 2010, p. 28).
4. En zonas de sedimentos “como los abanicos aluviales *conos de deyección* del paisaje y las zonas bajas en los alrededores del cauce principal, en aguas que se dirigen hacia el lecho del acuífero, el As puede ser inmovilizado rápidamente” (Reyes et al., 2010, p. 28) o “removido del agua de infiltración combinándose principalmente con minerales de

Fe y *Al*, y algunos con contenidos de *Ca*, *Ba* y *S* para formar compuestos insolubles o con solubilidades muy bajas, reduciendo así la concentración de *As* por adsorción” (Reyes et al., 2010, p. 28).

Para Lillo (2007) la movilización de *As* es restringida “por la estabilidad del mineral con el que ha coprecipitado. Si tiene lugar la disolución de la fase mineral con *As* por ejemplo, óxido, este mecanismo es más efectivo que la desorción en términos de *As* movilizado” (p. 21). Los procesos “de disolución/codisolución más importantes en cuanto a movilización de *As* en las aguas son: a) la oxidación de sulfuros, fundamentalmente pirita; y b) la disolución reductiva de óxidos” (Lillo, 2007, p. 21).

En escenarios oxidantes y tenuemente ácidos, el As^{+3} se mueve 5-6 veces “más rápido que el As^{+5} , y este último se moverá más rápidamente en condiciones neutras *aunque siempre más lento que As^{+3}* ; mientras que en condiciones reductoras y alcalinas, tanto As^{+3} como As^{+5} se mueven rápidamente” (Lillo, 2007, p. 22). Estos valores “variables dependen de la cantidad de óxidos y oxihidróxidos activos en el medio, la especiación y concentración de *As*, el pH, y la concentración de aniones competidores como el PO_4^{-3} ” (Lillo, 2007, p. 22).

La dinámica de las especies de *As* en estos escenarios geoquímicos logra hacer la diferencia con las especies que existen en las aguas. La naturaleza química de elementos minoritarios y trazas como *P*, *B* y *V* hace que logren presentarse compuestos con reacciones similares. Por ejemplo, el PO_4^{-3}

que ordinariamente existe en concentración mayor que el *As* dominará lugares de adsorción que restringen la adherencia de *As*. En comparación, a la interferencia del NO_3^{-1} sobre el PO_4^{-3} tiene secuelas en la salud al remplazar el *As* al *P* en los términos metabólicos. Fernández et al. (2005). “Esta situación se hace compleja al considerar aniones mayoritarios que también pueden competir en las reacciones que se dan en estos ambientes acuáticos (HCO_3^- y SO_4^{-2})” (p. 11)

“La dinámica y toxicidad del *As* depende de su forma y estado de oxidación, razón por la cual no sólo es necesario la determinación total del mismo sino también su especiación, de modo tal que pueda conocerse la concentración de cada una de las especies presentes” (Martínez & Gasquez, 2005, p. 1).

Broder & Britta (2005), describen a las especies químicas acuosas:

Para el *As*: H_3AsO_3 ; $H_2AsO_3^-$; $HAsO_3^{-2}$; AsO_3^{-3} ; $H_4AsO_3^+$; $H_2AsO_4^-$; $HAsO_4^{-2}$; AsO_4^{-3} ; AsO_3F^{-2} y $HAsO_3F^-$.

Lillo (2007) describe que coexisten diferentes mecanismos de agregación de *As* de iniciación natural a las aguas: “(a) oxidación de sulfuros; (b) Disolución de óxidos - oxihidróxidos de *Fe* y *Mn* en condiciones ácidas; (c) desorción en condiciones oxidantes a pH alto” (p. 28); “(d) desorción y disolución de óxidos - oxihidróxidos relacionados con cambios a condiciones reductoras;(e) desorción por reducción de superficie específica en la fase

sólida; (f) desorción por reducción en la carga de superficie de la fase sólida” (Lillo, 2007, p. 28).

Todo lo antes descrito determina “la concentración y movilización de As en las aguas naturales, englobadas en dos categorías de procesos hidrogeoquímicos: 1) reacciones de adsorción-desorción y 2) reacciones de precipitación-disolución de la fase sólida” (Lillo, 2007, p. 28).

Cadmio.

De acuerdo con la ATSDR -agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades- (1999), el Cd puro es suave y de color blanco plata. Generalmente, el Cd no se encuentra en el ambiente como un metal puro, sino de manera abundante como mineral combinado con otros elementos como el $O_2(CdO)$, $Cl_2(CdCl_2)$, $S(CdSO_4)$ o (CdS) y $C(CdCO_3)$ en Zn, Pb y las menas de Cu. En inauditas ocasiones se localiza en magnas cuantías como $CdCl_2$ y $CdSO_4$. En sus distintas especies químicas, estos compuestos de Cd son hidrosolubles de diferentes maneras (Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades [ATSDR], 1999).

La especie soluble predominante en agua de ríos y lagos es el complejo formado por Cd^{2+} y CO_3^{2-} aunque la preponderancia de dicha especie depende del pH. Otra parte de este catión es absorbida por la materia orgánica, cuya sedimentación conforma uno de los principales mecanismos de eliminación del Cd soluble. En ambientes reductores la presencia de S provoca la formación de CdS insoluble (Domènech & Peral, 2012).

El *Cd* se encuentra como ion libre (Cd^{+2}) o complejo iónico unido a otras sustancias y/o compuestos inorgánicos u orgánicos. Los compuestos de *Cd* hidrosolubles se mueven en el agua, mientras que los insolubles se sedimentan (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2012)

El *Cd* es más móvil en ambientes acuáticos que la mayoría de los metales de alta densidad, en la mayoría de las aguas superficiales naturales las afinidades de los ligandos complejantes para el *Cd* generalmente siguen el orden de los ácidos húmicos $> CO_3^{-2} > OH^- > Cl^- > SO_4^{-2}$ (ATSDR, 2012).

En aguas naturales no contaminadas, la mayoría del *Cd* transportado en la columna de agua existirá como especie disuelta polihidratado $[Cd(H_2O)_6]^{+2}$ (ATSDR, 2012).

El $CdCl_2$ y el $CdSO_4$ son las especies químicas que más fácilmente se disuelven en agua. El *Cd* puede cambiar a otras especies químicas, pero el *Cd* no desaparece del ambiente. Por ende, es muy importante conocer en qué especies químicas se encuentra el *Cd* para determinar el riesgo permisible de efectos desfavorables en la salud pública y ambiental (ATSDR, 1999).

El CdO y algunas sales de *Cd* (CdS y el $CdCO_3$), son usualmente insolubles en agua, sin embargo logran trocar en compuestos salinos hidrosolubles en la naturaleza, en tanto que el $CdSO_4$, $Cd(NO_3)_2$ y los CdX_2

(haluros) son hidrosolubles. Por lo tanto, la especiación del *Cd* en el ambiente tiene la importancia para valorar el riesgo tóxico y ecotoxicológico. La influencia que posee los principios ambientales en la afinidad y por ende, las consecuencias toxicológicas del *Cd* en los sistemas biológicos ácuos. (Castañé, et al., 2002)

Por otra parte, Centro Nacional de Medio Ambiente; Ministerio de Medio Ambiente, [CENMA; MMA] (2012), señala que “al aumentar la temperatura aumentan la captación y los efectos tóxicos, mientras que el aumento de la salinidad o de la dureza del agua los hace disminuir” (p, 88).

Espinoza y Espinoza (2005), describen que en condiciones oxidantes, la erosión en los suelos y rocas el *Cd* es soluble y movable como Cd^{+2} , transportándose hasta las masas hídricas.

Sánchez (2013), describe que las reacciones más frecuentes del *Cd* son las siguientes:

- a. Precipitación: $Cd_{(ac)}^{+2} + CO_3^{-2} \rightleftharpoons CdCO_{3(s)}$
- b. Disolución: $CdCO_{3(s)} + 2H_3O^+ \rightleftharpoons Cd_{(ac)}^{+2} + 3H_2O + CO_{2(g)}$
- c. Acomplejamiento: $Cd_{(ac)}^{+2} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CdSO_4$
- d. Óxido reducción: $CdS + 2O_2 \rightleftharpoons Cd^{+2} + SO_4^{-2}$

Por lo general, el *Cd* se consolida inevitablemente a la materia orgánica, por lo cual persiste inmóvil al suelo y alcanza incorporarse a los

vegetales, e incorporarse a la red y/o cadena trófica (Martínez, Souza, Bucio, Gómez, & Gutiérrez, 2013)

Pequeñas cantidades de *Cd* se transportan con las partículas gruesas, y sólo una pequeña fracción se transporta con los coloides (ATSDR, 2012).

“El *Cd* existe en forma de ion hidratado o como complejo iónico asociado a otras sustancias inorgánicas u orgánicas. Las formas de *Cd* solubles se movilizan en el agua. Las formas insolubles son inmóviles y se depositarán en el sedimento donde serán adsorbidas” (Correa, 2016, p. 8)

El *Cd* tiene un tiempo de permanencia relativamente largo en los sistemas acuáticos. La precipitación y sorción a superficies minerales, óxidos metálicos hidratados y materiales orgánicos son los procesos más importantes para la eliminación de *Cd* en sedimentos de lecho (ATSDR, 2012).

El *Cd* a causa que no se oxida con facilidad en el ambiente, su vida media es larga, pero puede cambiar a diferentes especies químicas, algunas especies químicas de *Cd* que es transportado en el agua se fijarán al suelo, y otras permanecerán en el agua. El *Cd* del suelo pueden llegar al agua o ser absorbidas por las plantas, así integrarse a la cadena trófica y sufrir procesos de bioacumulación y biomagnificación (ATSDR, 1999).

El ácido húmico es el principal componente del sedimento responsable de la adsorción. La sorción aumenta a medida que el pH aumenta (ATSDR, 2012).

En los sistemas acuáticos, el *Cd* es principalmente, capturado por los organismos directamente del agua en su forma Cd^{+2} (Saravia, 2002).

Los estudios indican que las concentraciones de *Cd* en los sedimentos son al menos un múltiplo de dimensión superior que en el agua superpuesta y puede disolverse de los sedimentos en condiciones ambientales variables de pH, salinidad y potencial redox (ATSDR, 2012).

El *Cd* asociado con los minerales de CO_3^{-2} , precipitado como compuestos sólidos estables o coprecipitado con $Fe_xO_y \cdot nH_2O$ es menos probable que se movilice mediante resuspensión de sedimentos o actividad biológica. El *Cd* adsorbido en superficies minerales como la arcilla o los materiales orgánicos es más fácilmente bioacumulado o liberado en estado disuelto cuando se altera el sedimento (ATSDR, 2012).

La precipitación del *Cd* como $Cd(OH)_2$, sucede a valores de pH de 8 a 11; además, en estos escenarios la concentración de OH^- va en aumento, y con esto las probabilidades de formación de hidroxicomplejos de *Cd* (Sánchez, 2013).

No se sabe que el *Cd* forme compuestos volátiles en el medio acuático, por lo que no se produce la separación del agua a la atmósfera (ATSDR, 2012).

DeBusk, Laughlin, y Schwartz (1996) estudiaron la retención y compartimentación de *Pb* y *Cd* en microcosmos de humedales. Las diferencias entre las concentraciones medidas en las muestras de entrada y salida indicaron que aproximadamente la mitad del *Cd* añadido se conservaba en los microcosmos de los humedales. Los experimentos mostraron que casi todos los metales traza estaban presentes en los sedimentos como sulfuros, limitando su biodisponibilidad y toxicidad. Los resultados de sus análisis y la falta de efectos biológicos apreciables sugieren que en los humedales que contienen sedimentos orgánicos, la química de los sedimentos domina el ciclaje de los metales traza.

Los organismos acuáticos y terrestres bioacumulan *Cd* y las investigaciones revelan que el *Cd* se bioacumula en cualesquier nivel de la cadena y/o red trófica. Se reportó almacenamiento de *Cd* en pastos y cultivos alimentarios, lombrices de tierra, aves de corral, ganado, caballos y vida silvestre (ATSDR, 2012).

En el agua dulce, el *Cd* está presente principalmente como el ion de Cd^{+2} , los complejos $Cd(OH)_2$ y $CdCO_3$ (Bodek, 1998); y algunos compuestos de *Cd*, como el CdS , $CdCO_3$ y CdO , son prácticamente insolubles en agua. Sin embargo, los compuestos insolubles en agua pueden cambiarse a sales solubles en agua por interacción con ácidos o luz y oxígeno. Por ejemplo, las

suspensiones acuosas de *CdS* pueden gradualmente fotooxidarse en *Cd* soluble. (World Health Organization; International Agency for Research on Cancer [WHO; IARC], 1993)

En ambientes reductores, el *Cd* precipita como *CdS* en presencia de S^{-2} (Bodek, 1998)

La fotólisis no es un mecanismo importante en el destino acuático de los compuestos de *Cd*, ni tampoco es probable la metilación biológica (United States Environmental Protection Agency [EPA], 2009)

La concentración de *Cd* de agua superficial natural y agua subterránea es usualmente $<0,001\text{mg/L}$ (ATSDR, 2012).

Broder y Britta (2005), describen a las especies químicas acuosas:

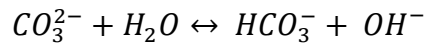
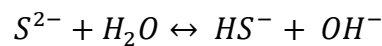
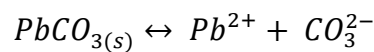
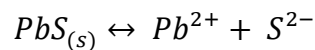
Para el *Cd*: Cd^{+2} ; $CdCl^+$; $CdCl_2$; CdF^+ ; CdF_2 ; $Cd(CO_3)_3^{-4}$; $CdOH^+$; $Cd(OH)_2$; $Cd(OH)_3^-$; $Cd(OH)_4^{-2}$; Cd_2OH^{+3} ; $CdOHCl$; $CdNO_3^+$; $CdSO_4$; $CdHS^+$; $Cd(HS)_2$; $Cd(HS)_3^-$; $Cd(HS)_4^{-2}$; $CdBr^+$; $CdBr_2$; CdI^+ ; CdI_2 ; $CdHCO_3^+$; $CdCO_3$ y $Cd(SO_4)_2^{-2}$.

Plomo.

La concentración de *Pb* soluble en aguas naturales es muy baja, puesto que forma sales insolubles con varios aniones. A pH neutros – ácidos, la adsorción sobre partículas minerales y orgánicas es el principal mecanismo de eliminación de *Pb* en las aguas naturales. En medios alcalinos el *Pb* precipita

como $PbCO_3$, mientras que en medios reductores se forman PbS (Domènech & Peral, 2012)

Las sales de Pb constituyen una reserva de Pb que liberan cuando el medio deviene ácido, debido a los procesos de hidrólisis de los aniones correspondientes:

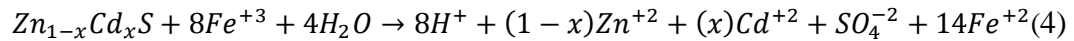
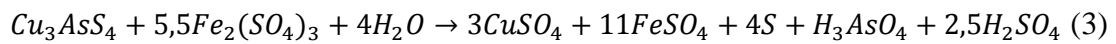
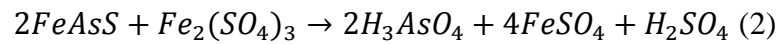
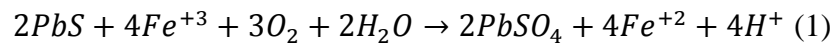


Estos equilibrios se desplazan hacia los productos cuando disminuyen el pH, con un aumento de la solubilidad del Pb (Domènech & Peral, 2012).

El Pb es removido de la atmósfera por las precipitaciones y a su vez por las partículas que bajan al suelo o a las aguas superficiales (González, Tornero, Ángeles, & Bonilla, 2009)

“Al aumentar los niveles de precipitación, los procesos de degradación de materia orgánica en los cuerpos de agua se realizan en medios óxicos, esta degradación permite que la materia orgánica de cadenas carbonadas cortas reaccionen con los metales Cd y Pb , con esto se encuentran disponibles para la absorción por parte de la vegetación y los cultivos que utilizan agua de riego” (Colmenares & Torres, 2012, p. 111).

Rosas y Carranza (2015) mencionan que el problema ambiental radica en dos elementos esenciales como la emancipación de cationes limitadamente inofensivos: Fe^{+2} o Fe^{+3} , o el aumento de la acidez de las aguas. Además, se tiene que tener en cuenta que estos dos problemas en sí son los únicos ya que, nos enfrentamos a diversos riesgos para la salud pública y ambiental; parte de los minerales sulfurados presentes en un escombros o bolsa de estériles se oxidan, liberando contaminantes metálicos de alto peligro tales como (entre otros) el *Pb* (presente en galena, 1), el *As* (presente en arsenopirita, 2 o enargita, 3), *Cd* (presente en la fase de esfalerita, 4):



El comportamiento redox del *Pb* indica que en efecto, el estado de oxidación +2 es el más estable, intrínsecamente. Así, el cambio de Pb^{+4} a Pb^{+2} es muy favorable, mientras que el paso de Pb^{+2} a Pb^0 es ligeramente negativo (Rosas & Carranza, 2015)

Asimismo el *Pb*, “puede ser móvil si está ligado o adsorbido a un coloide móvil” (Mora, 2002, p. 14).

El principal componente que define el predominio de *Pb* en sistemas acuosos, son las especies químicas: $Pb(OH)_x^{\pm q}$ y $PbCO_3$ insolubles. En

condiciones de pH alcalinos altos la mayor ruta de expulsión de Pb^{+2} es por adhesión sobre partículas de arcillas (Doméneh, 1995).

Con frecuencia, el agua superficial y el agua subterránea tienen bajas concentraciones de Pb , por causa a que la generalidad de las especies químicas (por ejemplo, $PbCO_3$ y $PbSO_4$) tiene bajas solubilidades (Gunter, 1998).

El Pb en su estado de oxidación +2 es la forma más estable del Pb en aguas naturales superficiales. En el agua se encuentra principalmente en forma de Pb^{+2} hidratado y $Pb(OH)^+$, en concentraciones que depende del pH (Orozco, Pérez, Gonzáles, Rodríguez, & Alfayate, 2002).

En el medio acuático el Pb se halla como ion libre divalente (Pb^{+2}), así como $PbCO_{3(ac)}$, en presencia de SO_4^{-2} , se forma $PbSO_{4(ac)}$, y con el ion OH^- se forma $Pb(OH)^+$ (Doméneh, 1995).

Sin embargo, en la generalidad de los medios dulceacuícolas, en inmediación con el aire, el $PbCO_{3(ac)}$ domina la química inorgánica del Pb disuelto en medios calcáreos, en tanto que en sedimentaciones no calcáreas la solubilidad se entiende estar controlada por $Pb(OH)_{2(s)}$, $Pb_3(PO_4)_{2(s)}$, $Pb_4O(PO_4)_{2(s)}$ y $Pb_5(PO_4)_2OH_{(s)}$, en relación al valor de pH (Mora, 2002).

Rrecuentemente, las sales de Pb son solubles en el agua y constituyen complejos cómodamente con Cl^- , OH^- , y compuestos orgánicos. También, el Pb se presenta en disímiles especies químicas, las cuales incluyen: PbO y

PbO_2 , $Pb_5(PO_4)_3Cl_{(s)}$, $Pb(CO)_3$, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, PbS , $PbSO_4$ y $Pb_4SO_4(CO_3)_2(OH)_2$, lo que amplía su movimiento y aumentar las concentraciones de Pb en el agua (Sadiq, 1992).

“La combinación de varios factores en los sistemas naturales, entre ellos el incremento de la solubilidad y el decrecimiento de la adsorción tienden a permitir que el *Pb*, se acumule en solución bajo condiciones de pH ácido” (Mora, 2002, p. 52).

“El *Pb* es liberado durante la alteración de los minerales y está presente en rocas, agua y aire. Sin embargo ya que el *Pb* es tóxico para la mayoría de las plantas, sus concentraciones en plantas son generalmente bajas” (Mora, 2002, p.14).

Para Barbier, Petit, y Duc (2000) “La adsorción de metales en la interfase óxido-agua, se puede referir como un proceso de complejación en superficie, diciendo que el *Pb* y el *Cd*, por ejemplo, son adsorbidos primariamente por permuta catiónica” (p, 154).

“El incremento del pH reduce la solubilidad de la mayor parte del *Pb* en solución, a la vez que se incrementa la afinidad por la adsorción de los Fe_xO_y , materia orgánica y otras superficies adsortivas. Sin embargo, al incrementarse el pH también se incrementa la hidrólisis del *Pb*, la formación de pares iónicos inorgánicos, y la solubilidad de la materia orgánica, lo cual promueve la concentración de altos niveles de *Pb* disuelto” (Mora, 2002, p. 43).

“Es importante identificar qué componente del lecho de los ríos, está comprometido con el control de las concentraciones del *Pb* en la fase acuosa y los escenarios bajo las cuales la solubilidad y la especiación química son inmejorables para reducir la movilidad del *Pb*” (Mora, 2002, p. 43-44).

“Todas las especies iónicas de *Pb*, podrían ser removidas casi completamente de la solución acuosa a través de la adsorción o precipitación, o ambos procesos” (Huang & Fuerstenau, 2001, p. 148).

Los $Fe_x(OH)_y$ y “la materia orgánica, tienen una alta capacidad de adsorción de *Pb* y concomitantemente mantienen baja la actividad del Pb^{+2} en solución” (Logan, Pulford, Cook, & Mackenzie, 1997, p. 142).

Broder y Britta (2005), describen a las especies químicas acuosas:

Para el *Pb*: Pb^{+2} ; $PbCl^+$; $PbCl_2$; $PbCl_3^-$; $PbCl_4^{-2}$; $Pb(CO_3)_2^{-2}$; PbF^+ ; PbF_2 ; PbF_3^- ; PbF_4^{-2} ; $PbOH^+$; $Pb(OH)_2$; $Pb(OH)_3^-$; Pb_2OH^{+3} ; $PbNO_3^+$; $PbSO_4$; $Pb(HS)_2$; $Pb(HS)_3^-$; $Pb_3OH_4^{+2}$; $PbBr^+$; $PbBr_2$; PbI^+ ; PbI_2 ; $PbCO_3$; $Pb(OH)_4^{-2}$; $Pb(SO_4)_2^{-2}$ y $PbHCO_3^+$.

Diagramas E_h – pH o diagrama de Pourbaix.

“Un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial óxido - reducción (ordenada), en función del pH (abscisa), para un metal dado bajo condiciones termodinámicas standard (usualmente agua a

25°C). El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos, y define el dominio de estabilidad para el electrolito, el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo, M_xO_y , $M_x(OH)_y$ e H_xM_y .” (Muñoz, 2011, p. 2);

“Tales diagramas se construye a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos” (Muñoz, 2011, p. 2); en otras palabras, estos diagramas establecen herramientas útiles que permiten dar a conocer las relaciones de igualdad entre fases líquidas y sólidas presentes en una situación determinada de oxidación – reducción por encima de la base de los valores del Ph y del Eh que es analizada en la muestra.

Valores altos de E_h (relativamente positivos) en el agua indican la presencia de especies oxidantes, mientras que valores bajos de E_h (relativamente negativos), reflejan la presencia de especies reductoras en el equilibrio (Manahan, 2007).

La movilización de los metales está relacionada con las condiciones del medio, de manera que el descenso de pH, los cambios de las condiciones redox o el incremento de sales inorgánicas y agentes acomplejantes naturales o sintéticos, pueden aumentar la movilización de éstos. (De La Peña, 2014)

PHREEQC.

Es un programa de computadora para simular reacciones químicas y procesos de transporte en aguas naturales y contaminadas, en experimentos de laboratorio o en procesos industriales. El programa se basa en la química de equilibrio de soluciones acuosas que interactúan con minerales, gases, intercambiadores y superficies de sorción, que representa el acrónimo pH-Redox-Equilibrio. También incluye la capacidad de modelar reacciones cinéticas con ecuaciones de velocidad que son completamente especificadas por el usuario en forma de declaraciones básicas (Parkhurst & Appelo, 1999).

Los reactivos cinéticos y de equilibrio se pueden interconectar, por ejemplo, uniendo el número de sitios superficiales con la cantidad de un reactivo cinético que se consume (o se produce) en un período modelo. Un algoritmo de transporte 1D simula la dispersión y la difusión; movimiento de solutos en medios de doble porosidad; y difusión multicomponente, donde las especies tienen coeficientes de difusión individuales dependientes de la temperatura, pero los flujos de iones se modifican para mantener el equilibrio de carga durante el transporte (Parkhurst y Appelo, 1999).

La poderosa capacidad de modelado inverso permite la identificación de reacciones que dan cuenta de las composiciones de agua observadas a lo largo de una línea de flujo o en el transcurso del tiempo de un experimento. Las bases de datos químicas extensibles permiten la aplicación de las capacidades de reacción, transporte y modelado inverso a casi cualquier

reacción química que se sabe que influye en el agua de lluvia, el suelo, el agua subterránea y la calidad del agua superficial (Parkhurst y Appelo, 1999).

PHREEQE calcula las concentraciones de elementos, molalidades y actividades de especies acuosas, pH, pe, índices de saturación y transferencias molares de fases para alcanzar el equilibrio en función de reacciones geoquímicas reversibles e irreversibles especificadas (Parkhurst y Appelo, 1999).

Después de leer un archivo de base de datos termodinámicos, PHREEQC lee un archivo de entrada hasta que alcanza un END palabra clave o el final del archivo. En ese momento, PHREEQC comienza una simulación procesando cualquier nuevo dato termodinámico que se han leído, creando listas actualizadas de elementos, fases, y acuoso, intercambio, y especies de superficie (Parkhurst y Appelo, 1999).

Después de procesar estos datos nuevos, se pueden realizar hasta 12 tipos de cálculos u operaciones de administración de datos en el siguiente orden:

- cálculos iniciales de solución o especiación,
- cálculos de intercambio inicial,
- cálculos iniciales de superficie,
- cálculos iniciales de fase gaseosa,
- cálculos de reacción por lotes,
- cálculos de modelado inverso,

- cálculos de transporte advectivo,
- cálculos de transporte advectivo-dispersivo,
- cálculos de reacción por lotes de células,
- operaciones de copiado,
- operaciones de vaciado y
- operaciones de eliminación.

2.3. Definición de términos básicos:

Agua dulce superficial. Se encuentra en aguas de escorrentía como ríos y torrentes; donde en el curso alto el río se alimenta de agua de precipitación directa o indirecta por lo que su mineralización es baja. En los cursos bajos la mineralización es alta, producto de la disolución de sales, arrastre de partículas sólidas por erosión o de aportaciones antropogénicas diversas; es importante mencionar factores como velocidad del agua, así como de la estación que se considere (Domènech & Peral, 2012).

Bioacumulación. La concentración es mayor en un compuesto químico en organismos que está en el entorno descompuesto. “También se usa para describir el incremento progresivo de la cantidad de un compuesto químico en un organismo, como resultado de que las tasas de absorción de la sustancia exceden su metabolismo y excreción” (PNUMA, 2012, p. 10).

Cuenca Hidrográfica. “Una cuenca hidrográfica está constituida por un conjunto de subsistemas de aguas naturales que interaccionan entre sí; los

ríos, lagos y las aguas subterráneas, son los subsistemas más importantes en cuanto al flujo del agua” (Espinoza, & Espinoza, 2005, p. 16).

Estándares de calidad Ambiental. Ley N° 28611 (2014), en el art. 31 define al “Estándar de Calidad Ambiental (ECA) como la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, (...), así como un referente obligatorio en el diseño y aplicación de todos los instrumentos de gestión ambiental” (p. 6).

Metales Pesados. Frase imprecisa y de uso colectivo, se utiliza libremente para referirse tanto al elemento como a sus compuestos. Se basa en la categorización por densidad, que rara vez es una propiedad biológicamente significativa (Duffus, 2002).

CAPÍTULO III

III. MATERIALES Y MÉTODOS

a. **Materiales.** Se usó el protocolo estandarizado: “Protocolo Nacional para el Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales 2016 – ANA” (ANA, 2016, p, 1), consideramos los siguientes:

De campo:

- Ficha de identificación del punto de muestro.
- Ficha de registro de datos de campo.
- Ficha de etiqueta para muestra de agua.
- Ficha de cadena de custodia.
- Equipo de Sistema de Posicionamiento Global (GPS)
- Cámara Fotográfica.
- Multiparámetro.
- Envases para las muestras y envases adicionales en caso ruptura o duplicados.
- Guantes.
- Pizeta.
- Etiquetas y plumones indelebles.
- Coolers.
- Lapiceros.
- Equipo de protección personal básico: guantes, lentes, mascarillas.
- Accesorios, tales como: toalla, papel absorbente, bolsas de plástico, baterías, linterna, etc.

De gabinete:

- Equipo de cómputo implementado con Sistemas de Información Geográfica (SIG).
- Material de escritorio y mobiliario.
- Bibliografía e internet.

b. Metodología.**Ubicación de la zona de estudio.**

La cuenca del río Jequetepeque está ubicada en el norte del Perú, entre los paralelos 6°48'20,0" y 7°26'12,9" de Latitud Sur y los meridianos 78°20'58,9" y 79°35'26,0" Longitud oeste del meridiano de Greenwich y comprende un área de 3 956Km². Tal ubicación corresponde a la vertiente occidental de la Cordillera de los Andes; “distribuida entre los departamentos de La Libertad (provincias de Pacasmayo y Chepén), y Cajamarca (provincias de Cajamarca, Contumazá, San Pablo y San Miguel), abarcando un total de seis provincias y 30 distritos. La altitud varía entre 0 y 4201msnm”, con una accidentada topografía y con rangos de precipitación de 0 a 1100mm anuales (Ministerio de Agricultura y Riesgo [MINAGRI], 2015, p. 8).

La cuenca del río Jequetepeque comprende a nueve subcuencas o unidades hidrográficas:

- Bajo Jequetepeque.
- Chausis.
- Medio Bajo Jequetepeque.

- Pallac.
- Medio Jequetepeque.
- Contumaza.
- Medio Alto Jequetepeque.
- San Miguel.
- Alto Jequetepeque.

De las cuales nuestro estudio se realizó en la unidad hidrográfica San Miguel, su principal afluente es el río San Miguel, el cual recibe el aporte de los ríos; Yanahuanga, Grande y Río Rejo (MINAGRI, 2015).

Con el propósito de tener la ubicación precisa de los puntos de muestreos en los ríos Yanahuanga y Llapa se presentan los puntos, códigos y coordenadas UTM, en la tabla 1.

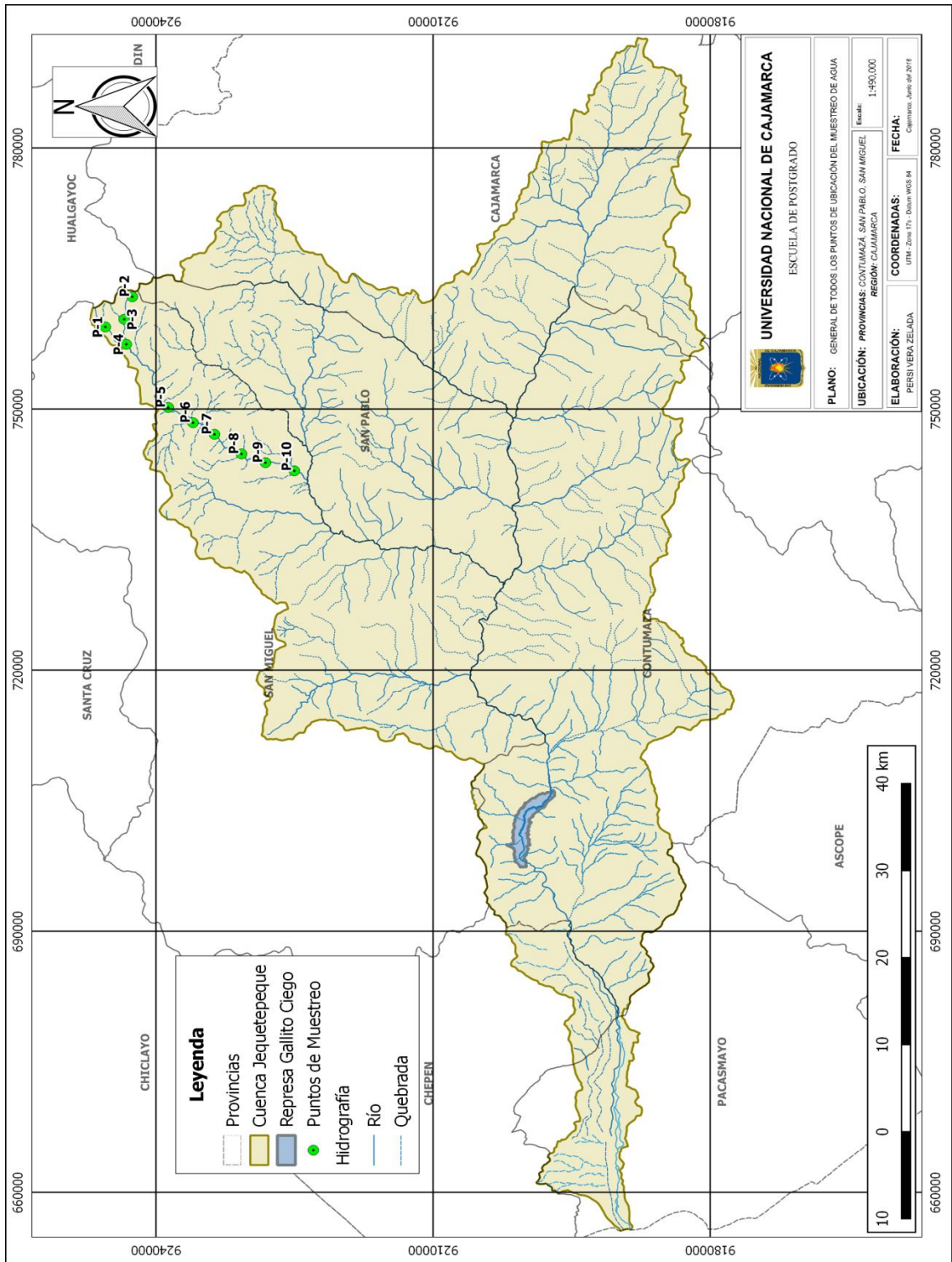
Tabla 1

Los puntos, códigos, fechas y coordenadas UTM de muestreo.

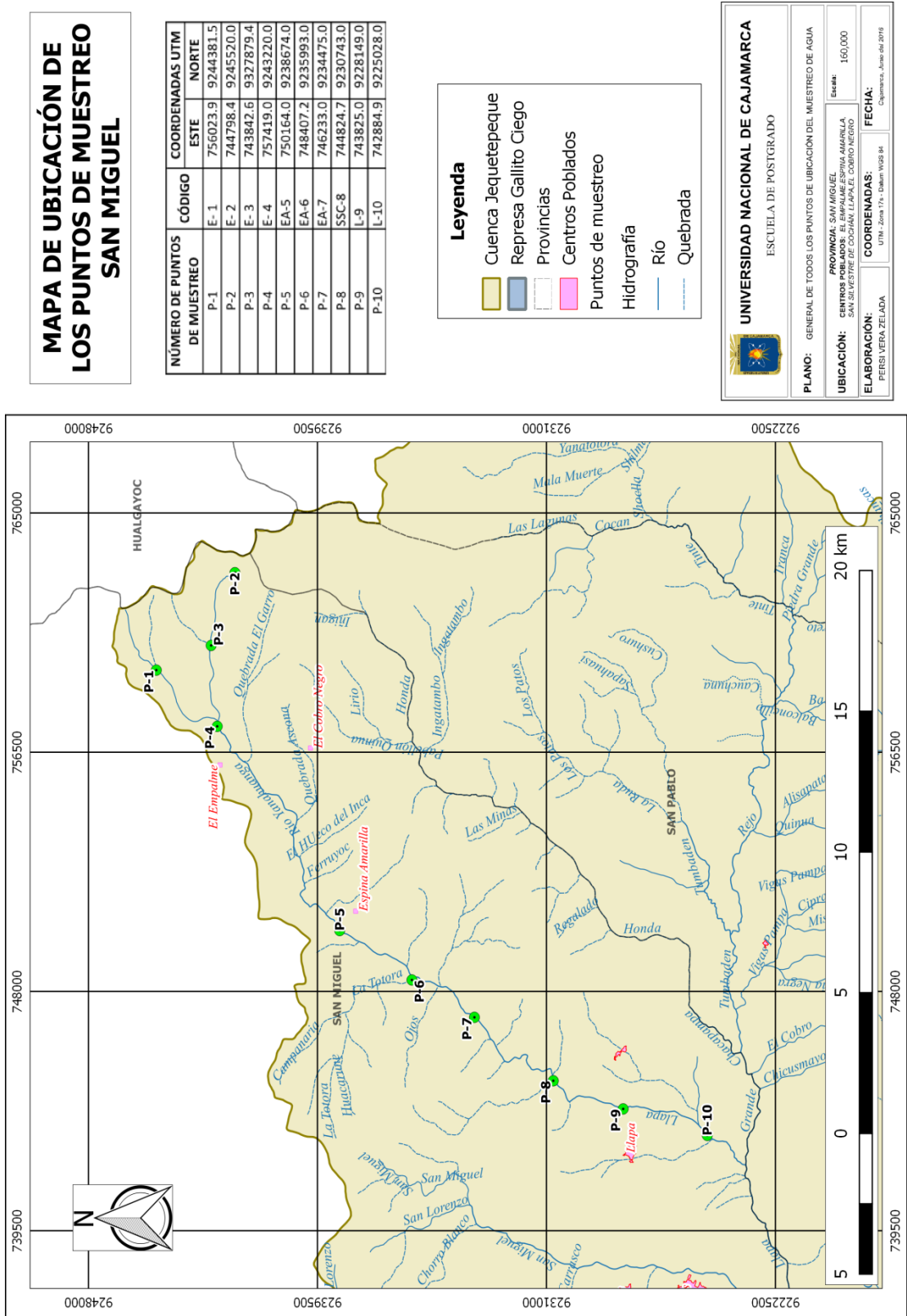
Número de puntos de muestreo	Código de los puntos de muestreo	Fechas de muestreo	Número de muestra	Coordenadas UTM	
				Este	Norte
P-1	E-1	13/11/2016	MA1612217-E-1	756023,9	9244381,5
		11/12/2016	MA1619689-E-1		
		15/01/2017	MA1701041-E-1		
		13/02/2017	MA1708471-E-1		
P-2	E-2	13/11/2016	MA1612217-E-2	744798,4	9245520,0
		11/12/2016	MA1619689-E-2		
		15/01/2017	MA1701041-E-2		
		13/02/2017	MA1708471-E-2		
P-3	E-3	13/11/2016	MA1612217-E-3	743842,6	9327879,4
		11/12/2016	MA1619689-E-3		
		15/01/2017	MA1701041-E-3		
		13/02/2017	MA1708471-E-3		

P-4	E-4	13/11/2016	MA1612217-E-4	757419,0	9243220,0
		11/12/2016	MA1619689-E-4		
		15/01/2017	MA1701041-E-4		
		13/02/2017	MA1708471-E-4		
P-5	EA-5	13/11/2016	MA1612217-EA-5	750164,0	9238674,0
		11/12/2016	MA1619689-EA-5		
		15/01/2017	MA1701041-EA-5		
		13/02/2017	MA1708471-EA-5		
P-6	EA-6	13/11/2016	MA1612217-EA-6	748407,2	9235993,0
		11/12/2016	MA1619689-EA-6		
		15/01/2017	MA1701041-EA-6		
		13/02/2017	MA1708471-EA-6		
P-7	EA-7	13/11/2016	MA1612217-EA-7	746233,0	9234475,0
		11/12/2016	MA1619689-EA-7		
		15/01/2017	MA1701041-EA-7		
		13/02/2017	MA1708471-EA-7		
P-8	SSC-8	13/11/2016	MA1612217-SSC-8	744824,7	9230743,0
		11/12/2016	MA1619689-SSC-8		
		15/01/2017	MA1701041-SSC-8		
		13/02/2017	MA1708471-SSC-8		
P-9	L-9	13/11/2016	MA1612217-L-9	743825,0	9228149,0
		11/12/2016	MA1619689-L-9		
		15/01/2017	MA1701041-L-9		
		13/02/2017	MA1708471-L-9		
P-10	L-10	13/11/2016	MA1612217-L-10	742884,9	9225028,0
		11/12/2016	MA1619689-L-10		
		15/01/2017	MA1701041-L-10		
		13/02/2017	MA1708471-L-10		

Mapa 1. Puntos de monitoreo y los ríos tributarios del río Jequetepeque.



Mapa 2. Puntos de monitoreo y los ríos tributarios del río Jequetepeque.



Tipo y diseño de investigación:

Esta investigación es de tipo descriptiva, y de diseño analítico; y de manera más detallada se presenta en la tabla 2:

Tabla 2

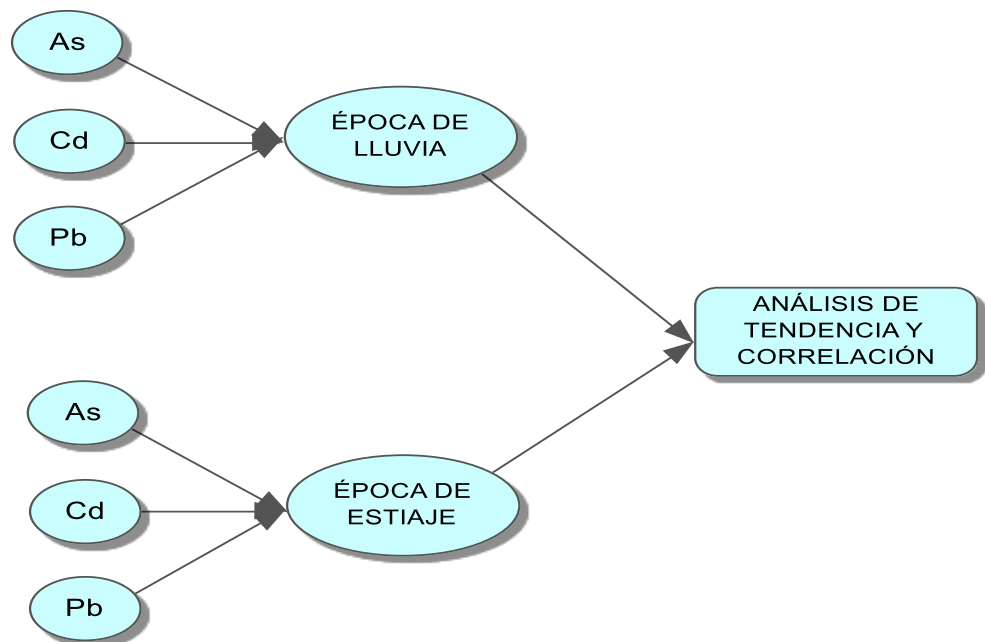
Tipificación del diseño de la investigación según criterios.

CRITERIO	TIPO DE INVESTIGACIÓN
Finalidad	Descriptiva
Estratégica o enfoque teórico metodológico	Cuantitativa
Objetivos (alcances)	Descriptivos
Fuente de datos	Primaria
Control en el diseño de la prueba	No experimental
Temporalidad	Longitudinal
Contexto donde se realizó	Campo
Intervención disciplinaria	Multidisciplinaria

Fuente: Supo, 2014.

Cuyo esquema analítico se presenta a continuación:

MONITOREO EN LOS 10
PUNTOS DE MUESTREO



Población:

Agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel – Cajamarca.

Muestra:

No probabilística, para contaminantes metálicos (*As, Cd y Pb*), 1 litro de agua por estación de monitoreo.

El análisis instrumental se basa en la metodología internacional validada Estandar methods for the examination of water and wastewater 22ND – 2016.

Estándar en el que se basa los procedimientos y resultados del Laboratorio de Ensayo SGS, acreditado por el Organismo Peruano de Acreditación INACAL - DA, con Registro N° LE – 002; donde se realizaron los análisis de agua de esta investigación.

c. Tratamiento estadístico.**Diseño estadístico.**

El diseño estadístico en la presente investigación es “Investigación por muestreo aleatorio sistemático” con población ordenada, porque los puntos de muestreo: E-1, E-2, E-3, E-4, EA-5, EA-6, EA-7, SSC-8, L-9 y L-10 ($X_1 \dots X_{10}$), fueron los mismos en los cuatro periodos muestreo: noviembre 2016, diciembre 2016, enero 2017 y febrero 2017 ($X_{1,1} \dots X_{10,4}$), es aleatorio porque a pesar que los puntos de muestreo son los mismos, las muestras son diferentes

por el movimiento del agua dependiendo de las condiciones ambientales predominantes y el momento en que son tomadas (Kish, 1995). De tal manera que los resultados: $[]_{totales}$ y $[]_{disueltas}$ de *As*, *Cd* y *Pb* ($Y_{1,1,1,1,t} \dots Y_{10,10,4,3,d}$) también son diferentes.

Tabla 3

Diseño estadístico: Investigación por muestreo aleatorio sistemático

Nivel	Factor	Respuestas					
		As		Cd		Pb	
Punto de muestreo	Tiempo	[]total	[]disuelto	[]total	[]disuelto	[]total	[]disuelto
X ₁	X _{1,1}	Y _{1,1,1,1,t}	Y _{1,1,1,1,d}	Y _{1,1,1,2,t}	Y _{1,1,1,2,d}	Y _{1,1,1,3,t}	Y _{1,1,1,3,d}
	X _{1,2}	Y _{1,1,2,1,t}	Y _{1,1,2,1,d}	Y _{1,1,2,2,t}	Y _{1,1,2,2,d}	Y _{1,1,2,3,t}	Y _{1,1,2,3,d}
	X _{1,3}	Y _{1,1,3,1,t}	Y _{1,1,3,1,d}	Y _{1,1,3,2,t}	Y _{1,1,3,2,d}	Y _{1,1,3,3,t}	Y _{1,1,3,3,d}
	X _{1,4}	Y _{1,1,4,1,t}	Y _{1,1,4,1,d}	Y _{1,1,4,2,t}	Y _{1,1,4,2,d}	Y _{1,1,4,3,t}	Y _{1,1,4,3,d}
X _{2 ≥ n ≤ 9}	X _{2 ≥ n ≤ 9,1}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,1,1,t}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,1,1,d}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,1,2,t}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,1,2,d}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,1,3,t}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,1,3,d}

X ₁₀	X _{2 ≥ n ≤ 9,4}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,4,1,t}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,4,1,d}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,4,2,t}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,4,2,d}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,4,3,t}	Y _{2 ≥ n ≤ 9,4,3,d}
	X _{10,1}	Y _{10,10,1,1,t}	Y _{10,10,1,1,d}	Y _{10,10,1,2,t}	Y _{10,10,1,2,d}	Y _{10,10,1,3,t}	Y _{10,10,1,3,d}
	X _{10,2}	Y _{10,10,2,1,t}	Y _{10,10,2,1,d}	Y _{10,10,2,2,t}	Y _{10,10,2,2,d}	Y _{10,10,2,3,t}	Y _{10,10,2,3,d}
	X _{10,3}	Y _{10,10,3,1,t}	Y _{10,10,3,1,d}	Y _{10,10,3,2,t}	Y _{10,10,3,2,d}	Y _{10,10,3,3,t}	Y _{10,10,3,3,d}
	X _{10,4}	Y _{10,10,4,1,t}	Y _{10,10,4,1,d}	Y _{10,10,4,2,t}	Y _{10,10,4,2,d}	Y _{10,10,4,3,t}	Y _{10,10,4,3,d}

X₁... X₁₀ : Puntos de muestreo.
X_{1,1}... X_{10,4} : Tiempos de muestreo.
Y_{1,1,1,1,t}... Y_{10,10,4,3,d} : $[]_{totales}$ y $[]_{disueltas}$ de *As*, *Cd* y *Pb*.

Una vez recogido los datos útiles para la investigación, éstas fueron consensados en forma manual, luego fueron codificados y almacenados en la plataforma del software estadístico SPSS 21, se realizó las pruebas de significación estadística para las pruebas de normalidad, emparejamiento de datos, tablas de correlación y evaluación con la prueba T para el cumplimiento del ECA – D.S N° 004 - 2017 - MINAM.

CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se realizaron las mediciones de las concentraciones de *As*, *Cd* y *Pb*, además de los parámetros fisicoquímicos como el pH y potencial óxido reducción (ORP), en todos los puntos de muestreo del área de estudio. Enfatizando lo propuesto por Duffus (2002), quien menciona que la frase “metales pesados” agrupa a ciertos elementos metálicos y sus compuestos, que para evaluar su toxicidad es imprecisa y de uso colectivo por ende conduce a un pensamiento confuso. Se basa en la categorización por densidad, que rara vez es una propiedad biológica y ecotoxicológica significativa; razón por la cual se determinó las concentraciones totales y disueltas de los elementos químicos en estudio, pues las concentraciones disueltas son de importancia ambiental y toxicológica por ser reactivos; y con los valores de los parámetros fisicoquímicos antes mencionados, se determinó la especie química predominante del *As*, *Cd* y *Pb* en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, mediante los diagramas $E_h - \text{pH}$ (óxido reducción - pH) o diagrama de Pourbaix que se presentan en las figuras 5, 8 y 11.

También se realizó la comparación de las concentraciones totales de *As*, *Cd* y *Pb* con “los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua y las disposiciones complementarias para su aplicación” (Decreto Supremo N° 004-017-MINAM, p. 10).

Tabla 4

Parámetros fisicoquímicos evaluados en cada uno de los puntos de muestreo del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel.

CÓDIGO	Nov-16				Dic-16				Ene-17				Feb-17			
	pH	ORP (mV)	T (°C)	Cond. E.(μS/cm)	pH	ORP (mV)	T (°C)	Cond. E.(μS/cm)	pH	ORP (mV)	T (°C)	Cond. E.(μS/cm)	pH	ORP (mV)	T (°C)	Cond. E.(μS/cm)
E - 1	6,20	242,90	10,1	110	6,10	230,90	10,5	109	6,00	240,20	10,8	112	5,90	249,50	11,1	115
E - 2	6	365,7	10,2	113	6	380,7	10,4	114	5,95	350,3	11	112	5,90	378,2	10,8	116
E - 3	6,35	300,60	14,4	119	6,28	289,60	14	115	6,21	305,50	13,8	113	6,06	296,60	14,2	120
E - 4	6,02	284,6	13,8	120	5,98	277,6	14	120	5,90	290,5	14,1	120	5,98	301,6	14	120
EA - 5	6,58	296,1	13,1	87	6,2	287,1	13	118	6,12	300,5	13,5	122	6,02	312,2	14	122
EA - 6	6,45	303,3	14,2	122	6,05	293,3	14,2	120	6,02	310,4	14,4	121	6	295	15	150
EA - 7	6,45	280,1	14,4	140	6,4	271,1	14,8	148	6,1	294,1	15,1	152	6,01	288,4	15,5	160
SSC - 8	6,08	290,7	15,2	145	6,5	262,7	15	155	6,2	285,3	15,6	161	6,05	294,7	15,8	165
L - 9	6,6	271,2	16,2	156	6,8	253,2	16,2	160	6,15	282,2	17	168	6,05	268,7	17	166
L - 10	6,4	268,3	17,51	168	6,6	245,3	17,8	171	6,1	258,9	18,1	175	6,06	277,9	18,4	175

Fuente: Laboratorio SGS - Cajamarca.

Para facilitar la interpretación de los valores encontrados de los parámetros fisicoquímicos en todos los puntos de muestreo, del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, presentados en la tabla 4 también se muestran mediante las figuras 1 y 2.

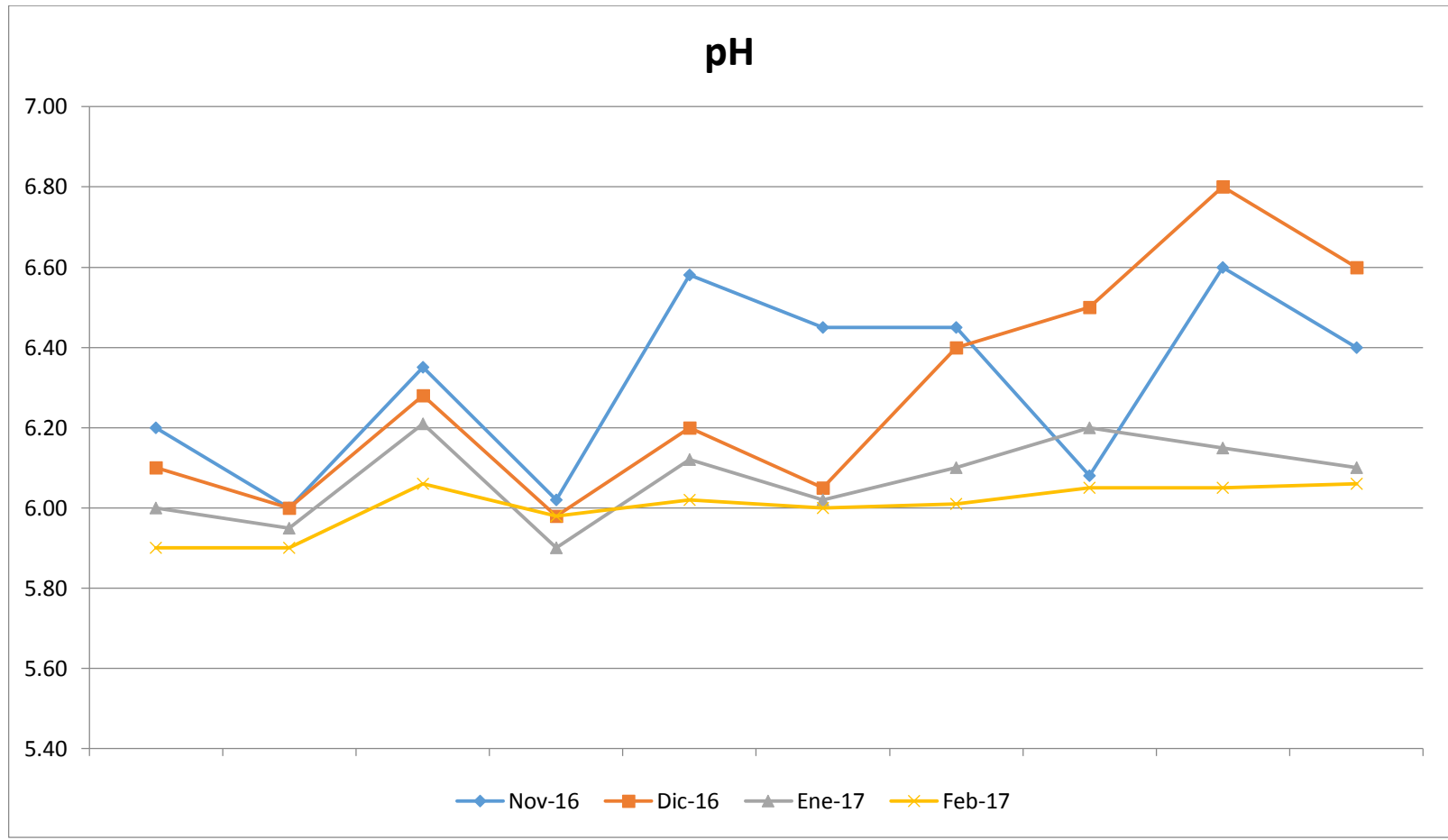


Figura 1. Valores del pH en cada uno de los puntos de muestreo.

Los valores del pH, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, se detallan en la tabla 4 y figura 1, en los periodos de monitoreo, el valor mínimo del pH fue 5,9 en los meses de enero y febrero los puntos de muestreo E4, E1 y E2 respectivamente. El valor máximo del pH fue de 6,8 en el mes de diciembre en el punto de muestreo L9.

Lo que se condice con Fagundo y González (2005) quienes mencionan que “el valor del pH de muchas aguas naturales que interactúan con los minerales varía en un estrecho intervalo, por lo general entre 6 y 9, (...), a través del sistema de equilibrios químicos que se establecen entre CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} ” (p. 59).

El comportamiento del pH, fue ligeramente ácido y con valores más altos próximos al pH neutro en los meses de enero y febrero del 2016; los valores más bajos de pH fueron en los meses de enero y febrero del 2017.

El pH del agua se incrementó medida que aumenta su recorrido, lo que concuerda con lo descrito por Fagundo y Gonzales (2005), quien menciona que en las zonas de alimentación del acuífero o cuenca el pH “suele no ser elevado y la dureza pequeña. En la zona de conducción del acuífero el nivel de CO_2 suele ser menor, porque una parte del gas es consumido, como consecuencia de la interacción del agua con los minerales del medio rocoso” (p. 49). “El agua en esta zona obtiene una mayor mineralización y un pH más elevado, es decir, a medida que el agua se aleja de la zona de alimentación decrece el CO_2 y aumentan el pH” (Fagundo & Gonzales, 2005, p. 49).

El pH perturba a la especiación química y a el movimiento de numerosos contaminantes metálicos (Rosas, 2001).

Sin embargo, al comparar los valores del pH Recuperados (valor mínimo de pH = 5,9 y valor máximo de pH = 6,8); con los estándares nacionales de calidad ambiental para agua (ECA – D.S N° 004 - 2017 - MINAM), Categoría 3 - D1 (riego vegetales), valores de pH = 6,5 – 8,5 y D2 (bebida de animales) valores de pH = 6,5 – 8,4 muestran que solo en el punto de muestreo SSC – 8, mes de diciembre del año 2016 se logró alcanzar el valor mínimo de la categoría 3 D1 y D2 pH = 6,5 y que en los puntos L9 mes de noviembre del año 2016 y, L9 y L10 del mes de diciembre del año 2016 se logró superar el valor mínimo de la categoría 3 D1 y D2 pH = 6,5. Mientras que en todos los demás puntos de muestreo y durante los meses de noviembre y diciembre del año 2016, así como en los meses de enero y febrero del año 2017 los valores del pH se encuentran por debajo del valor mínimo de la categoría 3 D1 y D2 pH = 6,5.

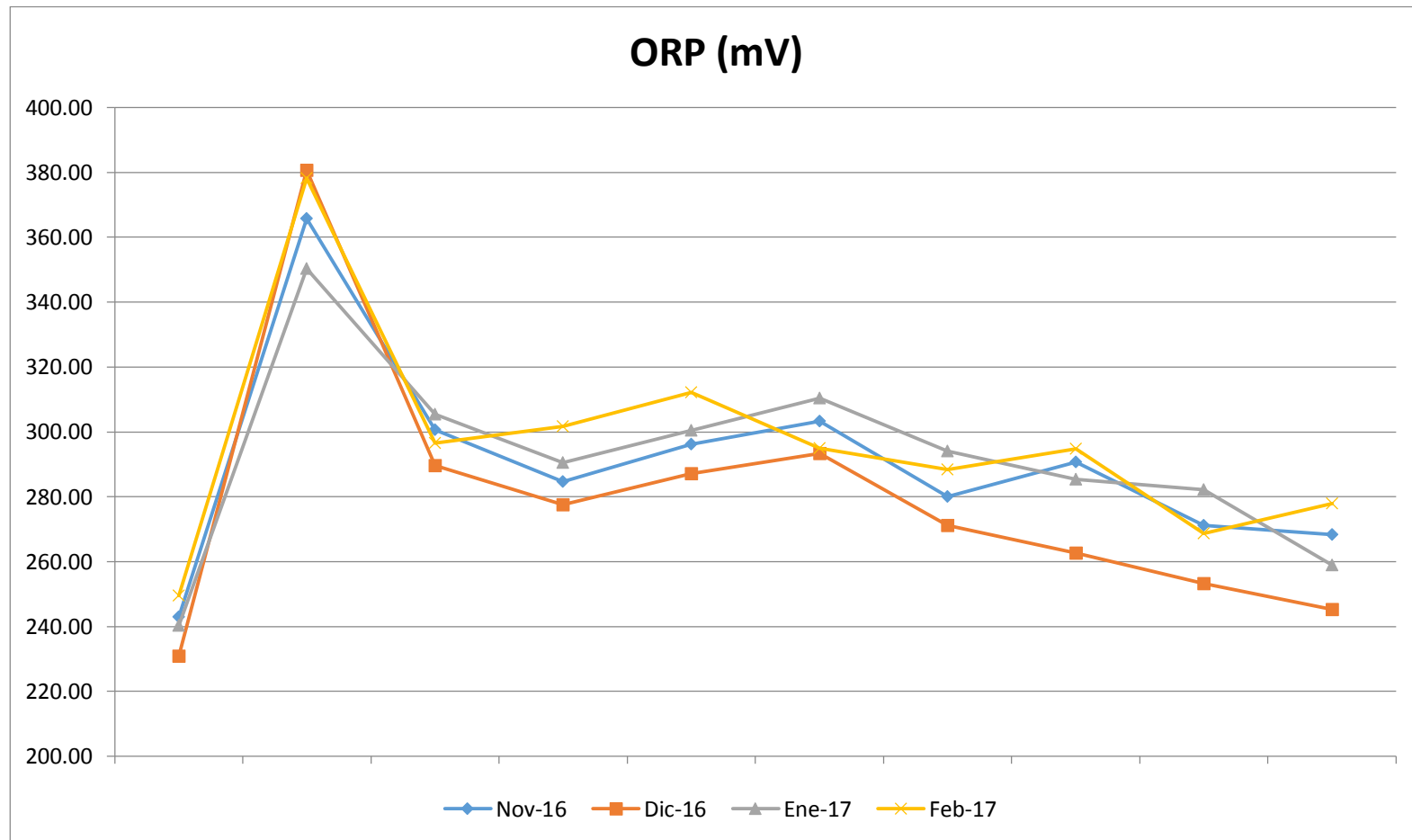


Figura 2. Potencial óxido reducción, en cada uno de los puntos de muestreo.

Los valores del potencial óxido reducción, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, se detallan en la tabla 4 y figura 2, en los momentos de monitoreo, el valor mínimo del potencial óxido reducción es de 230,9 en el mes de diciembre del 2016 en el punto de muestreo E1. El valor máximo del ORP es de 380,7 en el mes de diciembre en el punto de muestreo E2.

El comportamiento del potencial óxido reducción en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, demuestra que son sistemas aireados de carácter oxidante, además nos permite identificar las especies químicas presentes en dicha agua; lo que coincide con lo propuesto por Domènech y Peral, (2012), quienes mencionan que el estado redox de un determinado sistema ambiental determina su composición; referente a la forma molecular en que están presentes las sustancias y/o moléculas capaces de transformarse por intercambio de electrones; además, en muchos de los procesos de oxidación y reducción hay producción y consumo de iones H^+ lo que el estado redox del sistema ambiental afecta el grado de acidez o basicidad.

Es importante también mencionar que de acuerdo a los valores Recuperados del potencial óxido reducción, en todos los puntos de muestreo existe riesgo evidente de infecciones al consumir dicha agua sin tratamiento previo, tal como lo indica la OMS, (2006), quien menciona que “puede medirse el potencial oxidación-reducción (potencial redox), como parámetro para el monitoreo operativo de eficacia de la desinfección y definirse un potencial redox mínimo necesario” (p. 65) además el valor adecuado es de 650mV para el agua potable, “en general puede considerarse que con este valor mantenido

durante 30 minutos el agua está adecuadamente desinfectada, aunque habrá que realizar un estudio individualizado para cada caso” (Panachlor S.A, 2017, p. 2).

La movilización de los metales está relacionada con las condiciones del medio, de manera que el descenso de pH, los cambios de las condiciones redox o el incremento de sales inorgánicas y agentes acomplejantes naturales o sintéticos, pueden aumentar la movilización de éstos (De La Peña, 2014).

Sobre la evaluación de las concentraciones del As, en la tabla 5 se presentan los valores Recuperados de la $[As]_{total}$ y $[As]_{disuelto}$, además de los estándares nacionales de calidad ambiental para agua (Decreto Supremo N° 004-017-MINAM, 2017), Categoría 3 - D1 (riego de cultivos de tallo alto y bajo) y D2 (bebida de animales).

Tabla 5

Concentración de As total y As disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.

CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN EL AGUA SUPERFICIAL DE LA PARTE ALTA DEL RÍO JEQUETEPEQUE - PROVINCIA DE SAN MIGUEL															
	Unidad	CÓDIGO DE IDENTIFICACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO										LD	ECA - DS N° 004 - 2017 - MINAM		
		E-1	E-2	E-3	E-4	EA-5	EA-6	EA-7	SSC-8	L-9	L-10		D1	D2	
Nov-16	As total	mg/L	0,00025	0,00025	0,0003	0,0005	0,0006	0,0009	0,001	0,0011	0,0015	0,0015	0,00003	0,1	0,2
	As disuelto	mg/L	0,00016	0,0001	0,0001	0,0002	0,0004	0,0005	0,0008	0,0008	0,001	0,0012	0,00003		
Dic-16	As total	mg/L	0,0003	0,0003	0,0004	0,0005	0,0007	0,0008	0,0011	0,0013	0,0015	0,0016	0,00003	0,1	0,2
	As disuelto	mg/L	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0005	0,0005	0,0006	0,0008	0,0008	0,0011	0,00003		
Ene-17	As total	mg/L	0,0003	0,0005	0,0005	0,0006	0,001	0,0012	0,0016	0,0016	0,0018	0,0019	0,00003	0,1	0,2
	As disuelto	mg/L	0,0002	0,0002	0,0003	0,0005	0,0007	0,0006	0,0009	0,001	0,0012	0,0015	0,00003		
Feb-17	As total	mg/L	0,0004	0,0004	0,0007	0,0008	0,0011	0,0014	0,0015	0,0017	0,0019	0,0018	0,00003	0,1	0,2
	As disuelto	mg/L	0,0002	0,0002	0,0004	0,0004	0,0008	0,0008	0,001	0,001	0,0014	0,0014	0,00003		

Fuente: Laboratorio SGS - Cajamarca.

Para facilitar la interpretación de los valores de $[As]_{total}$ y $[As]_{disuelto}$ presentados en la tabla 5, encontrados en todos los puntos de muestreo del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, se muestran las figuras 3 y 4.

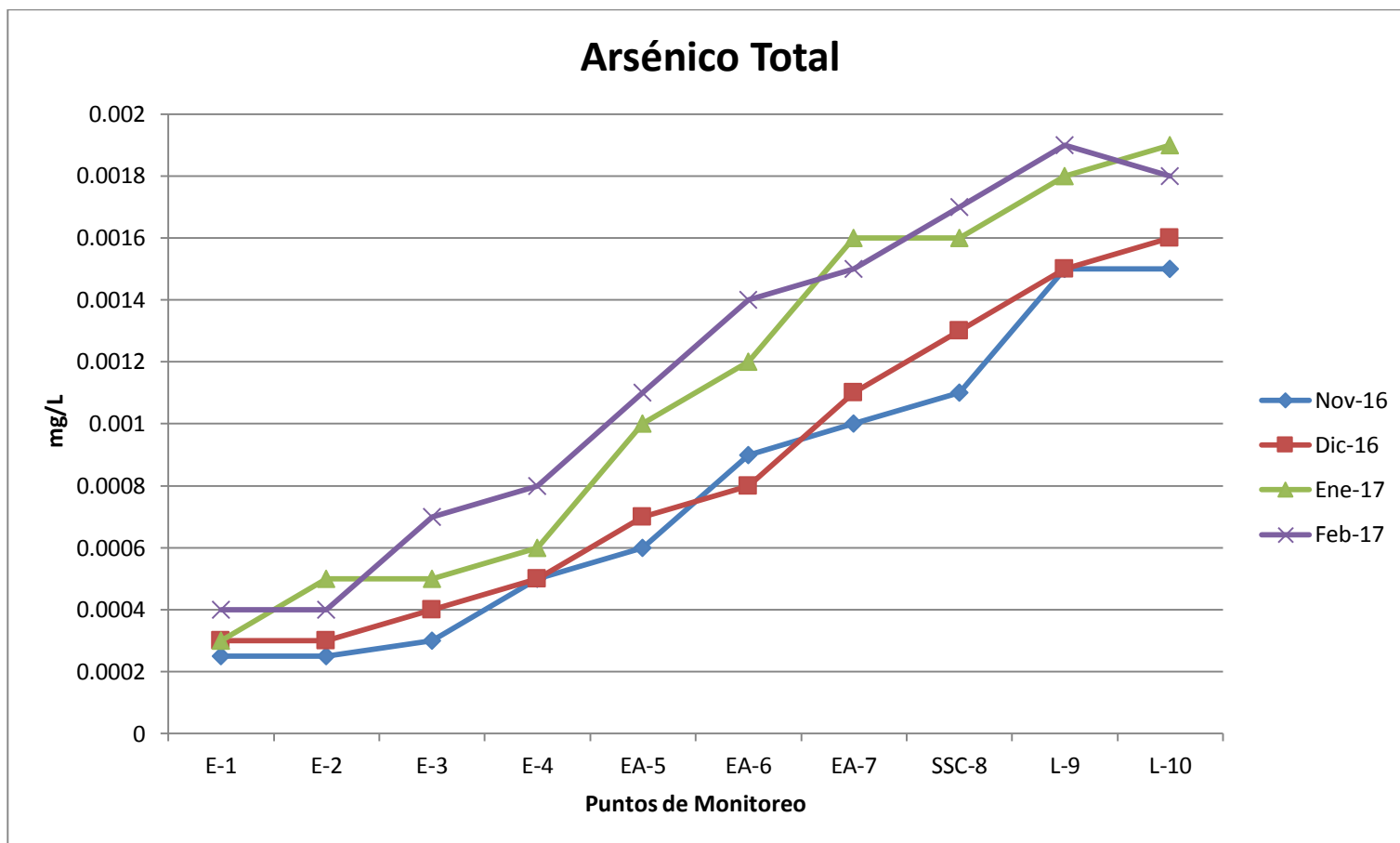


Figura 3. Concentración de As total, en cada uno de los puntos de muestreo.

Las $[As]_{total}$, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, se detallan en la tabla 5 y figura 3, en los periodos de monitoreo, el valor mínimo de la $[As]_{total} = 0,00025\text{mg/L}$ en el mes de noviembre del 2016 en los puntos de muestreo E1 y E2; y el valor máximo de la $[As]_{total} = 0,0019\text{mg/L}$ en el mes de enero del 2017 en el punto de muestreo L10, lo mismo que en el mes de febrero del 2017 en el punto de muestreo L9; lo que se condice con Lillo (2007), quien menciona que la $[As]$ en ríos no impactados “son relativamente bajos, en general, inferiores a $0,008\text{mg/L}$ aunque pueden variar dependiendo de factores como recarga (superficial y subterránea), litología de la cuenca, drenaje de zonas mineralizadas, actividad minera y vertidos urbanos o industriales” (p. 5), que genera múltiples rangos de concentraciones obedeciendo el tipo y la distancia del punto de descarga; en general la $[As]$ de iniciación natural en agua es intermediado por 3 principios: “la fuente primaria de As (geósfera y atmósfera), los procesos de movilización/retención de As en la interacción entre la fase sólida y la fase líquida, y el transporte de As como especie acuosa en el seno del agua” (Lillo, 2007, p. 5).

Por lo antes mencionado la $[As]_{total}$ en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, “es producto de la disolución de las partículas y rocas de superficiales al contactarse con el agua (precipitaciones), de escorrentía, así como de infiltración en las superficies del paisaje”, tal como describen Reyes et al., (2010); “produciéndose una disolución del As presente en esas rocas de afloramiento y estratos profundos” (p. 28).

El comportamiento de la $[As]_{total}$ en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, es de incremento continuo durante todo el trayecto que recorre el agua, en cada uno de los puntos y en los periodos de muestreo indicados (mayor en los periodos de enero y febrero del 2017), correlacionándose con lo descrito por Reyes et al., (2010), que “el As al ser transportado por el escurrimiento aguas abajo y sumarse a la $[As]$ que se genera a partir de la disolución del As presente en los coluviones se incrementa la concentración”, y lo planteado por Domènech y Peral, (2012) quienes describen que en el curso alto el río se alimenta de agua de precipitación directa o indirecta por lo que su mineralización es baja. En los cursos bajos la mineralización es alta, producto de la disolución de sales, arrastre de partículas sólidas por erosión o de aportaciones antropogénicas diversas; es importante mencionar factores como velocidad del agua, así como de la estación que se considere. Además con lo descrito por Planas (2010), quien “determinó la $[As]_{total}$ en sedimento, en muestras de sedimento de tamaño de grano $<63\mu m$ de la subcuenca Llapa y el río Yanahuanga” provincia de San Miguel - Cajamarca, cuyas concentraciones fueron: As (6,5mg/Kg a 234,3mg/Kg).

De acuerdo a la $[As]_{total}$ encontrada en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, es importante resaltar, los riesgos de la bioacumulación, lo que se sustenta con lo mencionado por Sánchez (2013), quienes indican los metales traza que “aun cuando se encuentren presentes en cantidades bajas o no detectables por la mayoría de los instrumentos de rutina, además de la inexistencia de las vías naturales para su asimilación” (p. 18), que involucra su acumulación en “los seres vivos; y esto se debe principalmente a que la acumulación del metal es más rápida que su

metabolización o excreción; lo cual genera un problema ecológico importante ya que estos elementos entran en la cadena trófica” (Sánchez, 2013, p. 18). Además se condice con lo planteado por Espinoza y Espinoza (2005), quienes mencionan que el problema de los contaminantes metálicos es congruente con su permanencia en el ambiente y su acumulación biológica, induciendo a que los sistemas biológicos superiores muestren concentraciones mayores; y lo referido por Álvarez et al., (2003) quienes describieron que los procesos de adsorción – desorción de As^{+5} , intervienen en el movimiento y disponibilidad biológica de *As* en los sistemas suelo – agua - planta.

Las $[As]_{total}$ es significativamente menor ($p < 0,05$) en época de estiaje que en época de lluvia.

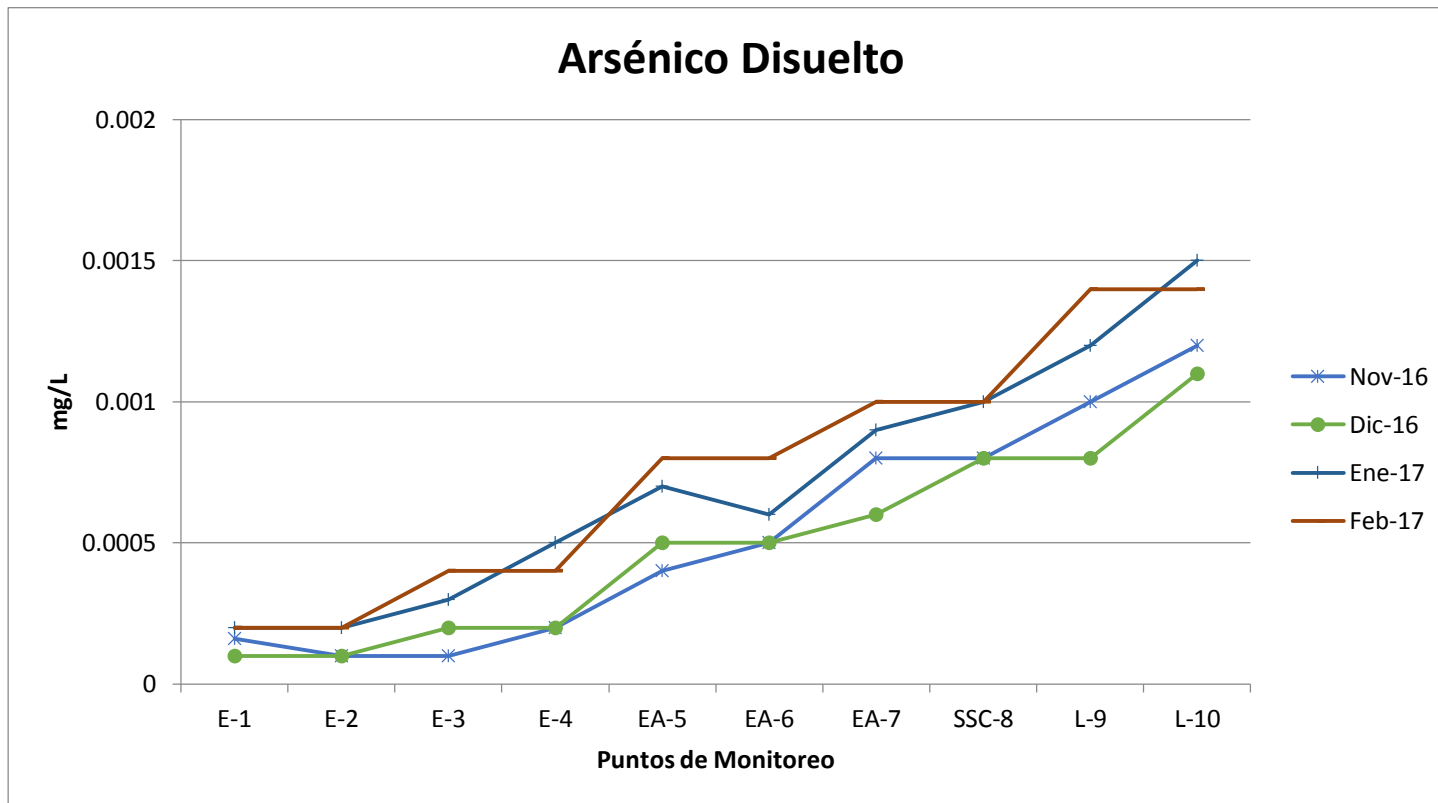


Figura 4. Concentración de As disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.

Las $[As]_{disuelto}$, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, se detallan en la tabla 5 y figura 4, en los periodos de monitoreo, el valor mínimo de la $[As]_{disuelto} = 0,0001\text{mg/L}$ en el mes de noviembre del 2016 en el punto de muestreo E2 y E3, lo mismo que en diciembre del 2016 en los puntos de muestreo E1 y E2; y el valor máximo de $[As]_{disuelto} = 0,0015\text{mg/L}$ en el mes de enero del 2017 en el punto de muestreo L10.

El comportamiento de la $[As]_{disuelto}$ en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, fue de incremento continuo durante todo el trayecto que recorre el agua, en los periodos de muestreo indicados (mayor en los periodos de enero y febrero del 2017), es decir, a mayor recorrido del agua, mayor $[As]_{disuelto}$.

“La movilidad y toxicidad del As depende de su forma y estado de oxidación, razón por la cual no sólo es necesario la determinación de la $[As]_{total}$ sino también su especiación, de modo tal que pueda conocerse la concentración de cada una de las especies presentes” (Martínez & Gasquez, 2005, p. 1).

El comportamiento ambiental del As está condicionado esencialmente por los escenarios de ORP y el pH del sistema acuoso. En regiones donde prevalecen las condiciones oxidantes, como en el caso del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, con valores de pH 5,90 y 6,80 (pH cercano al neutro); el As está generalmente disuelto como AsO_4^{-3} lo que se fundamenta con lo planteado por Fernández et al., (2005) quienes mencionan que “el transporte del As en las

aguas superficiales se hace mayoritariamente en forma de especie disuelta, también es posible mediante la adsorción a óxidos minerales de *Fe*, *Mn* y arcillas que son arrastrados por el agua”; y lo propuesto por Fernández et al., (2005), quienes indican que “en condiciones oxidantes y con valores de pH cercanos al neutro el $[As]_{disuelto}$ en agua se encuentra sobre todo en forma de As^{+5} , siendo la especie predominante $H_2AsO_4^-$ para pH <6,9 y $HAsO_4^{-2}$ para pH más elevado”.

Es importante mencionar que el *As* para entrar en el ciclo biológico de organismos autótrofos como de heterótrofos debe estar en forma disuelta (Espinoza, T. y Espinoza, L., 2005).

Las $[As]_{disuelto}$ es significativamente menor ($p < 0,05$) en época de estiaje que en época de lluvia.

Asimismo, en la Figura 5, se presenta el diagrama óxido reducción - pH ($E_h - pH$) o diagrama de Pourbaix para el *As*, donde se tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos, y define el dominio de estabilidad para el electrólito en agua, el elemento químico y los compuestos relacionados; cuya importancia para ésta investigación radica en que nos permitió identificar la especie química en la que está presente el *As*, así como también reconocer las condiciones óxido reductoras del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, de acuerdo a los valores de pH y los valores del potencial óxido reducción Recuperados.

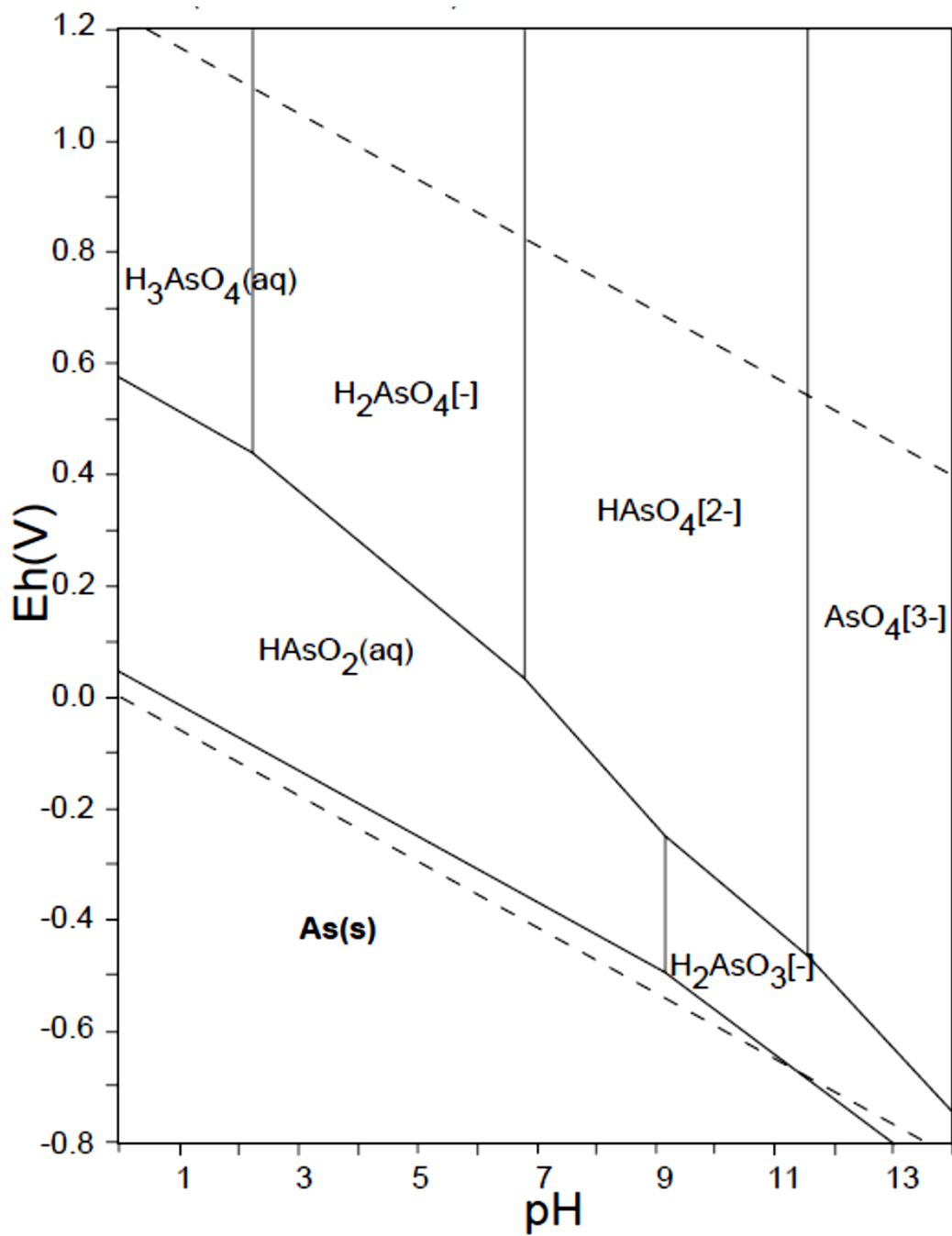


Figura 5. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de Arsénico.

Fuente: Takeno (2005).

De acuerdo a los valores del pH, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, que se detallan en la tabla 4 y figura 1, en los periodos de monitoreo, el valor mínimo del pH es 5,9 en los meses de enero y febrero los puntos de muestreo E4, E1 y E2 respectivamente. El valor máximo del pH es de 6,8 en el mes de diciembre en el punto de muestreo L9. Y considerando los valores del potencial óxido reducción (ORP), que se detallan en la tabla 4 y figura 2, el valor mínimo del ORP es de 230,9 en el mes de diciembre del 2016 en el punto de muestreo E1. El valor máximo del ORP es de 380,7 en el mes de diciembre en el punto de muestreo E2.

Es evidente que el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, es agua que se encuentran en condiciones oxidantes, y de acuerdo al Diagrama $E_h - pH$ o diagrama de Pourbaix (figura 5), el As se encuentra como $H_2AsO_4^-$, lo que se condice con lo mencionado por Fernández et al. (2005); quienes describen que en regiones donde predominan escenarios oxidantes, el As está generalmente disuelto como especies de As^{+5} , y el pH es cercano a 7 o con tendencia alcalina. En aguas con estas características el As está disuelto en forma de As^{+5} , siendo el compuesto preponderante $H_2AsO_4^-$ para pH $<6,9$ y $HAsO_4^{-2}$ en pH mayores; también es importante referir a Calvo et al., (2003), quien menciona que en “condiciones naturales de pH, el As^{+5} existe en disolución como $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{-2}$ ”.

“Condiciones oxidantes, el estado As^{+5} predomina sobre As^{+3} , encontrándose fundamentalmente como $H_2AsO_4^-$ a valores de pH bajos (inferiores a 6,9). A pH más alto, la especie dominante es $HAsO_4^{-2}$ (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4 , y en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{-3}). En condiciones reductoras a pH inferior a 9,2 predominará la especie neutra” (Lillo, 2007, p. 3)

Además lo propuesto por Álvarez et al., (2003) quienes mencionan que “el As^{+5} es la forma más estable en condiciones naturales de aireación”; lo planteado por Martínez y Gasquez, (2005), quienes describen que “en ambientes oxidantes el As^{+5} se encuentra formando oxianiones como: H_3AsO_4 y sus correspondientes disociaciones $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{-2}$ y AsO_4^{-3} ” y lo sugerido por Lillo (2007), quien menciona que el AsO_4^{-3} “predomina en condiciones oxidantes, mientras que el AsO_3^{-3} predomina cuando las condiciones son suficientemente reductoras” (p. 18).

En general, Lillo (2007) “la forma pentavalente del As (As^{+5}) tiende a predominar frente a la forma trivalente (As^{+3}) en las aguas superficiales” (p. 5).

Sobre la evaluación de las $[Cd]$, en la tabla 6 se presentan los valores Recuperados de la $[Cd]_{total}$ y $[Cd]_{disuelto}$, además de los estándares nacionales de calidad ambiental para agua (ECA – D.S N° 004 - 2017 - MINAM), Categoría 3 - D1 (riego de cultivos de tallo alto y bajo) y D2 (bebida de animales).

Tabla 6

Concentración de Cd total y Cd disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.

CONCENTRACIÓN DE CADMIO EN EL AGUA SUPERFICIAL DE LA PARTE ALTA DEL RÍO JEQUETEPEQUE - PROVINCIA DE SAN MIGUEL															
	Unidad	CÓDIGO DE IDENTIFICACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO										LD	ECA - DS N° 004 - 2017 - MINAM		
		E-1	E-2	E-3	E-4	EA-5	EA-6	EA-7	SSC-8	L-9	L-10		D1	D2	
Nov-16	Cd total	mg/L	0,00005	0,00005	0,00007	0,00005	0,00006	0,00008	0,00008	0,00007	0,00008	0,00009	0,00001	0,01	0,05
	Cd disuelto	mg/L	0,00002	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004	0,00005	0,00004	0,00001	
Dic-16	Cd total	mg/L	0,00004	0,00006	0,00005	0,00005	0,00007	0,00007	0,00009	0,00008	0,0001	0,0001	0,00001	0,01	0,05
	Cd disuelto	mg/L	0,00003	0,00002	0,00003	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004	0,00005	0,00005	0,00006	0,00001		
Ene-17	Cd total	mg/L	0,00008	0,0001	0,0001	0,00013	0,00014	0,00016	0,00018	0,00019	0,00022	0,00021	0,00001	0,01	0,05
	Cd disuelto	mg/L	0,00004	0,00005	0,00008	0,0001	0,0001	0,00011	0,00011	0,00014	0,00014	0,00016	0,00001		
Feb-17	Cd total	mg/L	0,00009	0,00009	0,00011	0,00012	0,00017	0,00018	0,00018	0,00022	0,00022	0,00025	0,00001	0,01	0,05
	Cd disuelto	mg/L	0,00005	0,00006	0,00007	0,00009	0,00011	0,00011	0,00011	0,00015	0,00015	0,00019	0,00001		

Fuente: Laboratorio SGS - Cajamarca.

Para facilitar la interpretación de los valores de $[Cd]_{total}$ y $[Cd]_{disuelto}$, presentados en la tabla 6, en todos los puntos de muestreo del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, se muestran las figuras 6 y 7.

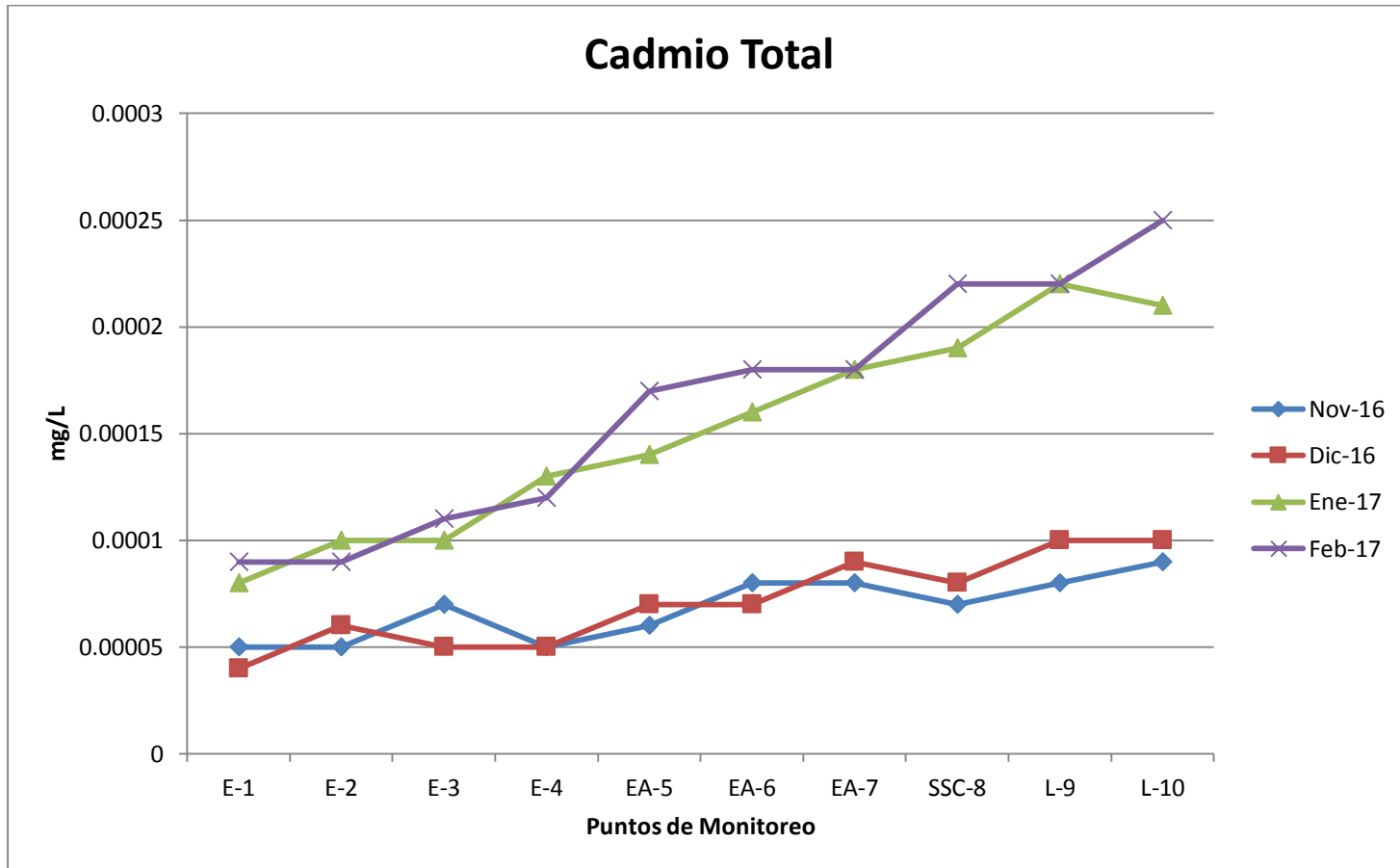


Figura 6. Concentración de Cd total, en cada uno de los puntos de muestreo.

Las $[Cd]_{total}$, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, se detallan en la tabla 6 y figura 6, en los periodos de monitoreo, el valor mínimo de la $[Cd]_{total} = 0,00004\text{mg/L}$ en el mes de diciembre del 2016 en el punto de muestreo E1; y el valor máximo de la $[Cd]_{total} = 0,00025\text{mg/L}$ en el mes de febrero del 2017 en el punto de muestreo L10, lo que coincide con lo planteado por ATSDR (2012), quien describe que la $[Cd]$ de agua superficial natural y agua subterránea es usualmente $<0,001\text{mg/L}$.

El comportamiento de la $[Cd]_{total}$ en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, es de incremento continuo durante todo el trayecto que recorre el agua, en los periodos de muestreo indicados (mayor en los periodos de enero y febrero del 2017), es decir, a mayor recorrido del agua, mayor $[Cd]_{total}$, lo que se condice con Domènech y Peral, (2012), quienes describen que en los cursos bajos de los ríos la mineralización es alta, producto de la disolución de sales, arrastre de partículas sólidas por erosión o de aportaciones antropogénicas diversas; es importante mencionar factores como velocidad del agua así como de la estación que se considere. Debo resaltar lo descrito por Planas (2010), quien “determinó la $[Cd]_{total}$ en sedimento, en muestras de sedimento de tamaño de grano $<63\mu\text{m}$ de la subcuenca Llapa y el río Yanahuanga provincia de San Miguel – Cajamarca”, cuyas concentraciones fueron: Cd (0,2mg/Kg a 1,4mg/Kg).

De acuerdo a la $[Cd]_{total}$ encontrada en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, es importante resaltar los riesgos de la bioacumulación, lo que se sustenta con lo mencionado por Sánchez (2013), quienes indican

los metales traza que “aun cuando se encuentren presentes en cantidades bajas o no detectables por la mayoría de los instrumentos de rutina, además de la inexistencia de las vías naturales para su asimilación” (p. 18), que implica su acumulación biológica en “los seres vivos; y esto se debe principalmente a que la acumulación del metal es más rápida que su metabolización o excreción; lo cual genera un problema ecológico importante ya que estos elementos entran en la cadena trófica” (Sánchez, 2013, p. 18).

Por la naturaleza fisicoquímica del *Cd* y en razón a que no se oxida con facilidad en el ambiente, su vida media es larga, pero puede cambiar a diferentes especies químicas, algunas de especies químicas de *Cd* que van hacia el agua se fijarán al suelo, pero otras permanecerán en el agua; lo que concuerda con lo publicado por la ATSDR (1999), el *Cd* del suelo pueden llegar al agua o ser absorbidas por las plantas, así integrarse a la cadena trófica y sufrir procesos de bioacumulación y biomagnificación. “Los factores ambientales influyen en la captación y, por ende, en los efectos tóxicos del *Cd* en organismos acuáticos. La temperatura aumenta la captación y los efectos tóxicos, y el aumento de salinidad y/o dureza del agua lo hace disminuir” (Castañé. et al., 2002, p. 14). Además, coincide con lo planteado por Espinoza y Espinoza (2005), que mencionan que “la problemática de los contaminantes metálicos se encuentra relacionada con su persistencia en el ambiente y su bioacumulación, al ser incorporados a los procesos biológicos, provocando en organismos superiores concentraciones elevadas” (p. 20).

Las $[Cd]_{total}$ es significativamente menor ($p < 0,05$) en época de estiaje que en época de lluvia.

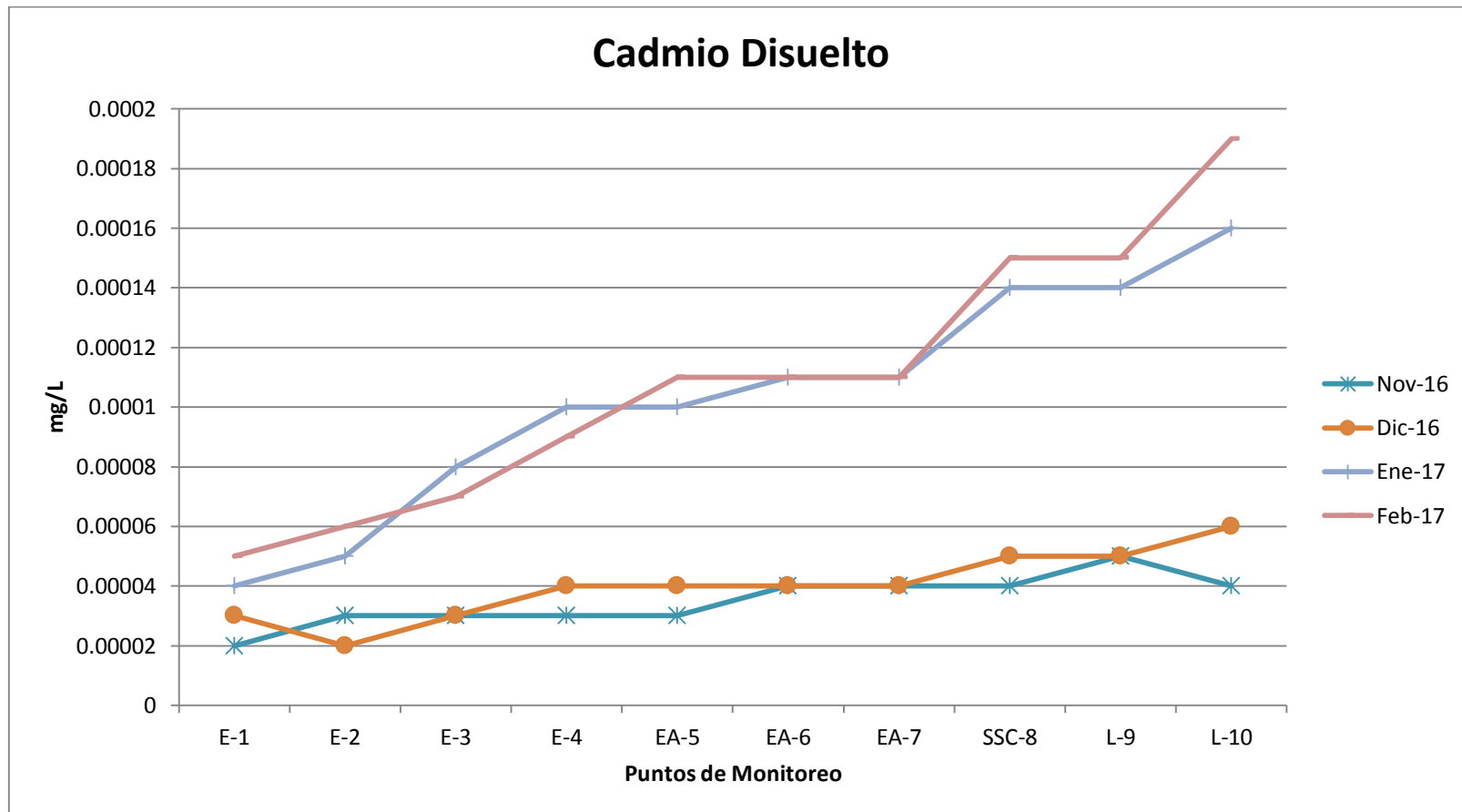


Figura 7. Concentración de Cd disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.

Las $[Cd]_{disuelto}$, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, se detallan en la tabla 6 y figura 7, en los periodos de monitoreo, el valor mínimo de la $[Cd]_{disuelto} = 0,00002\text{mg/L}$ en el mes de noviembre del 2016 en el punto de muestreo E1; y el valor máximo de $[Cd]_{disuelto} = 0,00019\text{mg/L}$ en el mes de febrero del 2017 en el punto de muestreo L10.

El comportamiento de la $[Cd]_{disuelto}$ en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, es de incremento continuo durante todo el trayecto que recorre el agua, en los periodos de muestreo indicados (mayor en los periodos de enero y febrero del 2017), lo que concuerda con lo descrito por Fagundo y Gonzales (2005), al referirse que la acción de las aguas de las precipitaciones no es pura por lo general cargada de H_2CO_3 , sobre las rocas de la corteza terrestre desarrollando gran dinámica química como: redox, ácido-base o complejos respectivamente y consecuentemente la disolución constante de los diversos minerales que constituyen la naturaleza química de las rocas.

La $[Cd]_{disuelto}$ en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, nos indica claramente que es agua natural no perturbada o alterada, lo que coincide con lo mencionado por Manahan, (2007), quien admite que la presencia de metales en aguas naturales no perturbadas, se debe principalmente a las rocas que se encuentran en contacto con la misma, determinando ampliamente la naturaleza y las concentraciones de los iones metálicos en ella, dichos iones metálicos tratan de alcanzar un estado de máxima estabilidad.

Es importante mencionar el riesgo de bioacumulación del *Cd*, lo que se condice por lo propuesto por Arroyo et al., (2013), quienes mencionan que el *Cd* puede acumularse en organismos acuáticos y en cosechas agrícolas , además lo planteado por ATSDR (2012), que destaca que los organismos acuáticos y terrestres bioacumulan *Cd*.

Las $[Cd]_{disuelto}$ es significativamente menor ($p < 0,05$) en época de estiaje que en época de lluvia.

Del mismo modo, en la Figura 8, se presenta el diagrama óxido reducción - pH ($E_h - pH$) o diagrama de Pourbaix para el *Cd*, donde se tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos, y define el dominio de estabilidad termodinámica para el electrólito en agua, el elemento químico y los compuestos relacionados; cuya importancia para ésta investigación radica en que permitió identificar la especie química en la que está presente el *Cd*, así como también reconocer las condiciones óxido reductoras del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, de acuerdo a los valores de pH y los valores del potencial óxido reducción Recuperados.

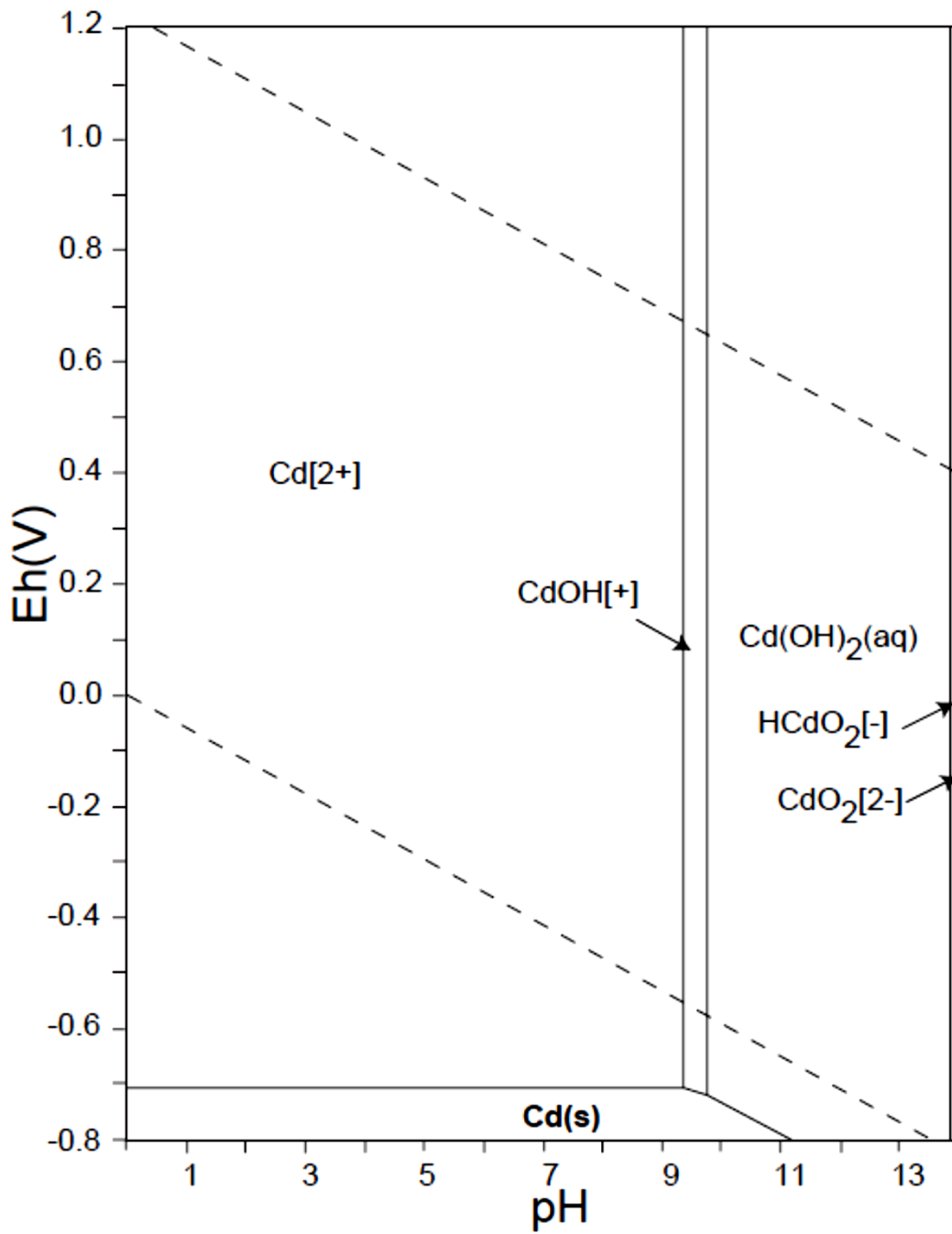


Figura 8. Diagrama Eh-pH de especies acuosas Cadmio.

Fuente: Takeno, N. (2005).

De acuerdo a los valores del pH, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, que se detallan en la tabla 4 y figura 1, en los periodos de monitoreo, el valor mínimo del pH fue 5,9 en los meses de enero y febrero los puntos de muestreo E4, E1 y E2 respectivamente. El valor máximo del pH fue de 6,8 en el mes de diciembre en el punto de muestreo L9. Y considerando los valores del potencial óxido reducción (ORP), que se detallan en la tabla 4 y figura 2, el valor mínimo del ORP es de 230,9 en el mes de diciembre del 2016 en el punto de muestreo E1. El valor máximo del ORP es de 380,7 en el mes de diciembre en el punto de muestreo E2.

Es evidente que el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, es agua que se encuentran en condiciones oxidantes, y de acuerdo al Diagrama $E_h - pH$ o diagrama de Pourbaix (figura 8), el *Cd* se encuentra como Cd^{+2} ; lo que coincide con lo propuesto por Espinoza, y Espinoza (2005), quienes describen que “en condiciones de oxidación, la erosión en los suelos y rocas el *Cd* se presenta como soluble y móvil (ion Cd^{+2}), transportándose hasta los cuerpos de agua. El Cd^{+2} es más soluble que Zn^{+2} en soluciones de oxidación ácida, y es indicado que tiene de media a alta movilidad en suelos húmedos drenados”. McComish y Ong (1988), describen que en agua dulce, el *Cd* está presente principalmente como el ion de Cd^{+2} , los complejos $Cd(OH)_2$ y $CdCO_3$, aunque a altas concentraciones de material orgánico, más de la mitad de *Cd* puede ocurrir en complejos orgánicos.

Es importante destacar lo propuesto por Domènech y Peral, (2012), quienes mencionan que la especie soluble predominante en agua de ríos y lagos no impactados es

el complejo formado por Cd^{2+} y CO_3^{2-} aunque la preponderancia de dicha especie depende del pH y la naturaleza química de los minerales en contacto. Otra fracción de Cd^{+2} es absorbida por la materia orgánica particulada, cuya sedimentación conforma uno de los principales mecanismos de eliminación del Cd soluble. En ambientes reductores la presencia de $-S$ provoca la formación de CdS insoluble.

Coincide con lo planteado por ATSDR, (2012), al describir que “en aguas superficiales el Cd se encuentra como ion libre (Cd^{+2}) o complejo iónico coligado a compuestos inorgánicos u orgánicos”. “Los compuestos de Cd hidrosolubles se mueven en el agua, mientras que los insolubles se sedimentan; además que en aguas naturales no contaminadas, la mayoría del Cd transportado en la columna de agua existirá en estado disuelto como ion polihidratado” $[Cd(H_2O)_6]^{+2}$ (ATSDR, 2012). Es importante mencionar lo propuesto por Saravia (2002), quien describe que en los sistemas acuáticos, el Cd es principalmente, absorbido por los organismos directamente del agua en su forma Cd^{+2} . Además de lo planteado por Sánchez. (2013), quienes mencionan que la precipitación del Cd como $Cd(OH)_2$, ocurre a pH alcalinos altos. “También, bajo estas condiciones la concentración de iones oxhidrilo aumenta, y con ello la posibilidad de formación de hidroxicomplejos de Cd ” (p. 25).

Sobre la evaluación de las $[Pb]$, en la tabla 7 se presentan los valores Recuperados de la $[Pb]_{total}$ y $[Pb]_{disuelto}$, además de los estándares nacionales de calidad ambiental para agua (Decreto Supremo N° 004-017-MINAM, 2017) Categoría 3 - D1 (riego de cultivos de tallo alto y bajo) y D2 (bebida de animales).

Tabla 7

Concentración de Pb total y Pb disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.

CONCENTRACIÓN DE PLOMO EN EL AGUA SUPERFICIAL DE LA PARTE ALTA DEL RÍO JEQUETEPEQUE - PROVINCIA DE SAN MIGUEL															
		CÓDIGO DE IDENTIFICACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO										LD	ECA - DS N° 004 - 2017 - MINAM		
Unidad		E-1	E-2	E-3	E-4	EA-5	EA-6	EA-7	SSC-8	L-9	L-10		D1	D2	
Nov-16	Pb total	mg/L	0,0005	0,0008	0,001	0,001	0,0014	0,0014	0,0015	0,0021	0,002	0,0021	0,0002	0,05	0,05
	Pb disuelto	mg/L	0,0003	0,0005	0,0003	0,0005	0,0005	0,0008	0,0008	0,001	0,0009	0,001	0,0002		
Dic-16	Pb total	mg/L	0,0004	0,0006	0,0007	0,001	0,0013	0,0015	0,0016	0,0018	0,0019	0,0018	0,0002	0,05	0,05
	Pb disuelto	mg/L	0,0003	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005	0,001	0,0009	0,001	0,001	0,0011	0,0002		
Ene-17	Pb total	mg/L	0,0008	0,0012	0,0013	0,0017	0,0021	0,0023	0,0024	0,0026	0,0032	0,0032	0,0002	0,05	0,05
	Pb disuelto	mg/L	0,0006	0,0005	0,0008	0,0008	0,001	0,0012	0,0016	0,0014	0,0022	0,0025	0,0002		
Feb-17	Pb total	mg/L	0,0011	0,0011	0,0014	0,002	0,0022	0,0025	0,0025	0,0028	0,0034	0,0037	0,0002	0,05	0,05
	Pb disuelto	mg/L	0,0008	0,001	0,0008	0,001	0,0011	0,0014	0,0013	0,002	0,0023	0,0028	0,0002		

Fuente: Laboratorio SGS - Cajamarca.

Para facilitar la interpretación de los valores de $[Pb]_{total}$ y $[Pb]_{disuelto}$, presentados en la tabla 7, en todos los puntos de muestreo, del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, se muestran en las figuras 9 y 10.

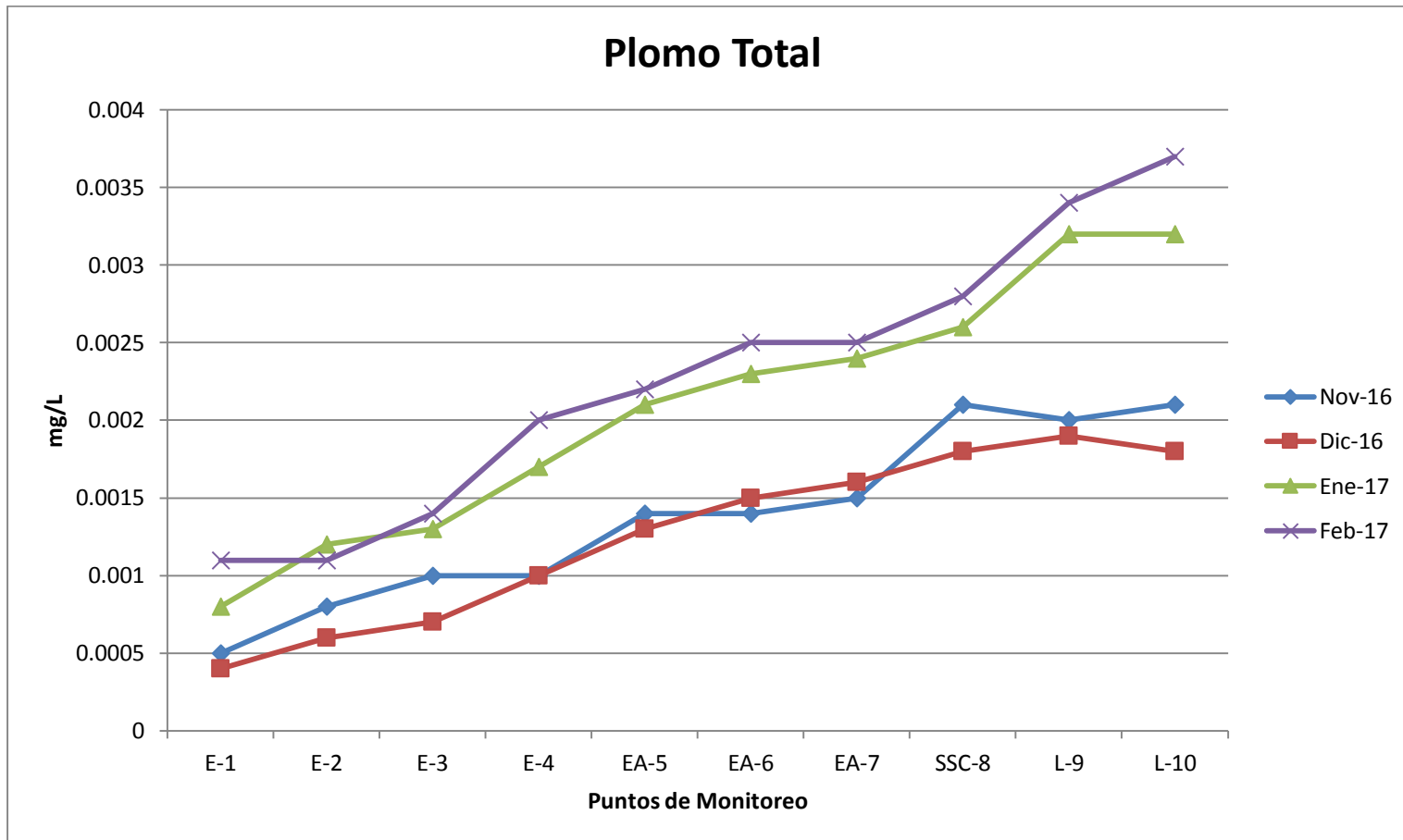


Figura 9. Concentración de Pb total, en cada uno de los puntos de muestreo.

Las $[Pb]_{total}$, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, se detallan en la tabla 7 y figura 9, en los periodos de monitoreo, el valor mínimo de la $[Pb]_{total} = 0,0004\text{mg/L}$ en el mes de diciembre del 2016 en el punto de muestreo E1; y el valor máximo de $[Pb]_{total} = 0,0037\text{mg/L}$ en el mes de febrero del 2017 en el punto de muestreo L10.

La $[Pb]_{total}$ en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, es bajo lo que se condice con lo planteado por Domènech y Peral (2012), quienes mencionan que la $[Pb]$ soluble en las aguas naturales es muy baja, puesto que forma sales insolubles con varios aniones, a pH neutros y ligeramente ácidos, la adsorción sobre partículas minerales y orgánicas es el principal mecanismo de eliminación de Pb de las aguas naturales. En medios alcalinos el Pb precipita como carbonato, mientras que en medios reductores se forman sulfuros insolubles.

El comportamiento de la $[Pb]_{total}$, es de incremento continuo durante todo el trayecto que recorre el agua, en los periodos de muestreo indicados (mayor en los periodos de enero y febrero del 2017), es decir, a mayor recorrido del agua, mayor $[Pb]_{total}$; lo que se condice con lo planteado por Domènech y Peral, (2012) quienes describen que en el curso alto el río se alimenta de agua de precipitación directa o indirecta por lo que su mineralización es baja. En los cursos bajos de los ríos la mineralización es alta, producto de la disolución de sales, arrastre de partículas sólidas por erosión o de aportaciones antropogénicas diversas; es importante mencionar factores como velocidad del agua, así como de la estación que se considere.

Enfatizando lo descrito por Planas (2010), quien determinó “la $[Pb]_{total}$ en sedimento, en muestras de sedimento de tamaño de grano $<63\mu m$ de la subcuenca Llapa y el río Yanahuanga provincia de San Miguel – Cajamarca”, cuyas concentraciones fueron: Pb (13,6mg/Kg a 46,1mg/Kg).

De acuerdo a la $[Pb]_{total}$ encontrada en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, es importante resaltar los riesgos de la bioacumulación, lo que se sustenta con lo mencionado por Sánchez (2013), quienes indican los metales traza que “aun cuando se encuentren presentes en cantidades bajas o no detectables por la mayoría de los instrumentos de rutina, además de la inexistencia de las vías naturales para su asimilación” (p. 18), que implica su acumulación biológica en “los seres vivos; y esto se debe principalmente a que la acumulación del metal es más rápida que su metabolización o excreción; lo cual genera un problema ecológico importante ya que estos elementos entran en la cadena trófica” (Sánchez, 2013, p. 18). Además, se condice con lo planteado por Espinoza y Espinoza (2005), quienes mencionan que el problema de los contaminantes metálicos se relaciona con su permanencia que existe en el ambiente y su acumulación biológica, aunque este sea pequeña, en la concentración de un metal en un derrame o “el vertido sea puntual en el tiempo (difusa) la concentración se puede magnificar, al ser incorporados a los procesos biológicos de la biomasa, provocando que los organismos superiores presenten concentraciones mucho más elevadas” (p. 20).

Las $[Pb]_{total}$ es significativamente menor ($p < 0,05$) en época de estiaje que en época de lluvia.

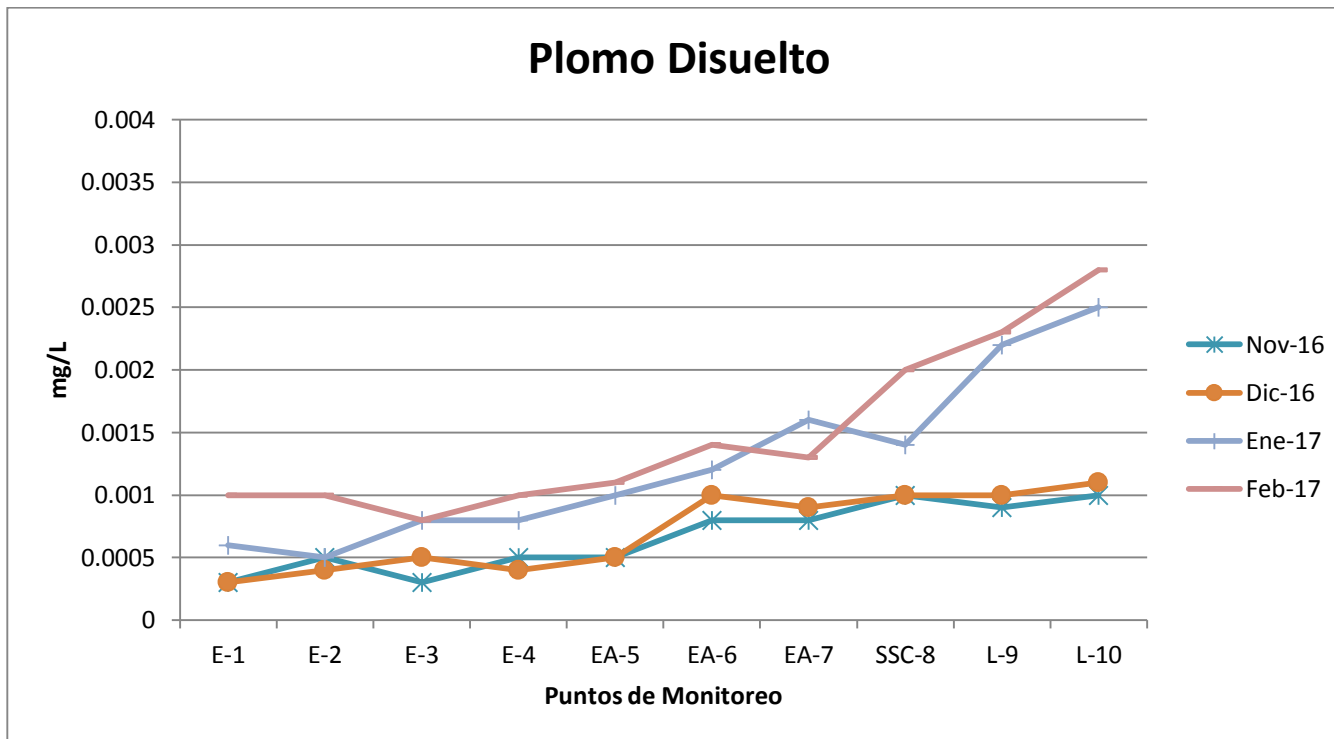


Figura 10. Concentración de Pb disuelto, en cada uno de los puntos de muestreo.

Las $[Pb]_{disuelto}$, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, se detallan en la tabla 7 y figura 10, en los periodos de monitoreo, el valor mínimo de la $[Pb]_{disuelto} = 0,0003\text{mg/L}$ en el mes de noviembre en los puntos de muestreo E1 y E3; y en diciembre del 2016 en el punto de muestreo E1; y el valor máximo de $[Pb]_{disuelto} = 0,0028\text{mg/L}$ en el mes de febrero del 2017 en el punto de muestreo L10.

El comportamiento de la $[Pb]_{disuelto}$ en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, es de incremento continuo durante todo el trayecto que recorre el agua, en los periodos de muestreo indicados (mayor en los periodos de enero y febrero del 2017), lo que concuerda por lo planteado por Domènech y Peral (2012), quienes describen que en aguas de escorrentía como ríos y torrentes; donde en el curso alto el río se alimenta de agua de precipitación directa o indirecta su mineralización es baja. En los cursos bajos la mineralización es alta, producto de la disolución de sales, arrastre de partículas sólidas por erosión, es decir, a mayor recorrido del agua, mayor $[Pb]_{disuelto}$.

Es importante mencionar que, al igual que el *Hg*, el *Pb* se libera como *Pb* metálico, si bien se oxida a Pb^{+2} y forma partículas de PbO_2 o se adsorbe sobre otras partículas minerales (Domènech & Peral, 2012).

En general, hay que destacar lo planteado por Gunter (1998), quien describe que las concentraciones de *Pb* en agua superficial y el agua subterránea son bajas, razón a que la generalidad de las especies químicas (por ejemplo, $PbCO_3$ y $PbSO_3$) son poco solubles.

Los compuestos de $PbCO_3$ y las de $PbSO_4$ son predominantes en los manantiales y debido a su baja solubilidad, las fuentes y/o manantiales contienen bajas concentraciones de Pb .

Las $[Pb]_{disuelto}$ es significativamente menor ($p < 0,05$) en época de estiaje que en época de lluvia.

Tabla 8

Correlación entre Cd y Pb en época de lluvia.

		Cd LLUVIA	Pb LLUVIA
Cd LLUVIA	Correlación de Pearson	1	,990**
	Sig. (bilateral)		,000
	N	10	10
Pb LLUVIA	Correlación de Pearson	,990**	1
	Sig. (bilateral)	,000	
	N	10	10

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral)

Tabla 9

Correlación entre Cd y Pb en época de estiaje.

		Cd ESTIAJE	Pb ESTIAJE
Cd ESTIAJE	Correlación de Pearson	1	,990**
	Sig. (bilateral)		,000
	N	10	10
Pb ESTIAJE	Correlación de Pearson	,990**	1
	Sig. (bilateral)	,000	
	N	10	10

** . La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

Interpretación. Con una probabilidad de error del 0,000% y de acuerdo al análisis de correlación de Pearson se evidencia una correlación ($r > 0,7$) positiva, altamente significativa, tanto en la época de lluvia como en la época de estiaje, entre la de $[Cd]$ y la de $[Pb]$. Es decir, a medida que se incrementa la $[Pb]$, se incrementa también la $[Cd]$.

Finalmente en la Figura 11, se presenta el diagrama óxido reducción - pH ($E_h - pH$) o diagrama de Pourbaix para *Pb*, donde se tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos, y define el dominio de estabilidad para el electrólito en agua, el metal y los compuestos relacionados; cuya importancia para ésta investigación radica en que nos permitió identificar la especie química en la que está presente el *Pb*, así como también reconocer las condiciones óxido reductoras del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, de acuerdo a los valores de pH y los valores del potencial óxido reducción Recuperados.

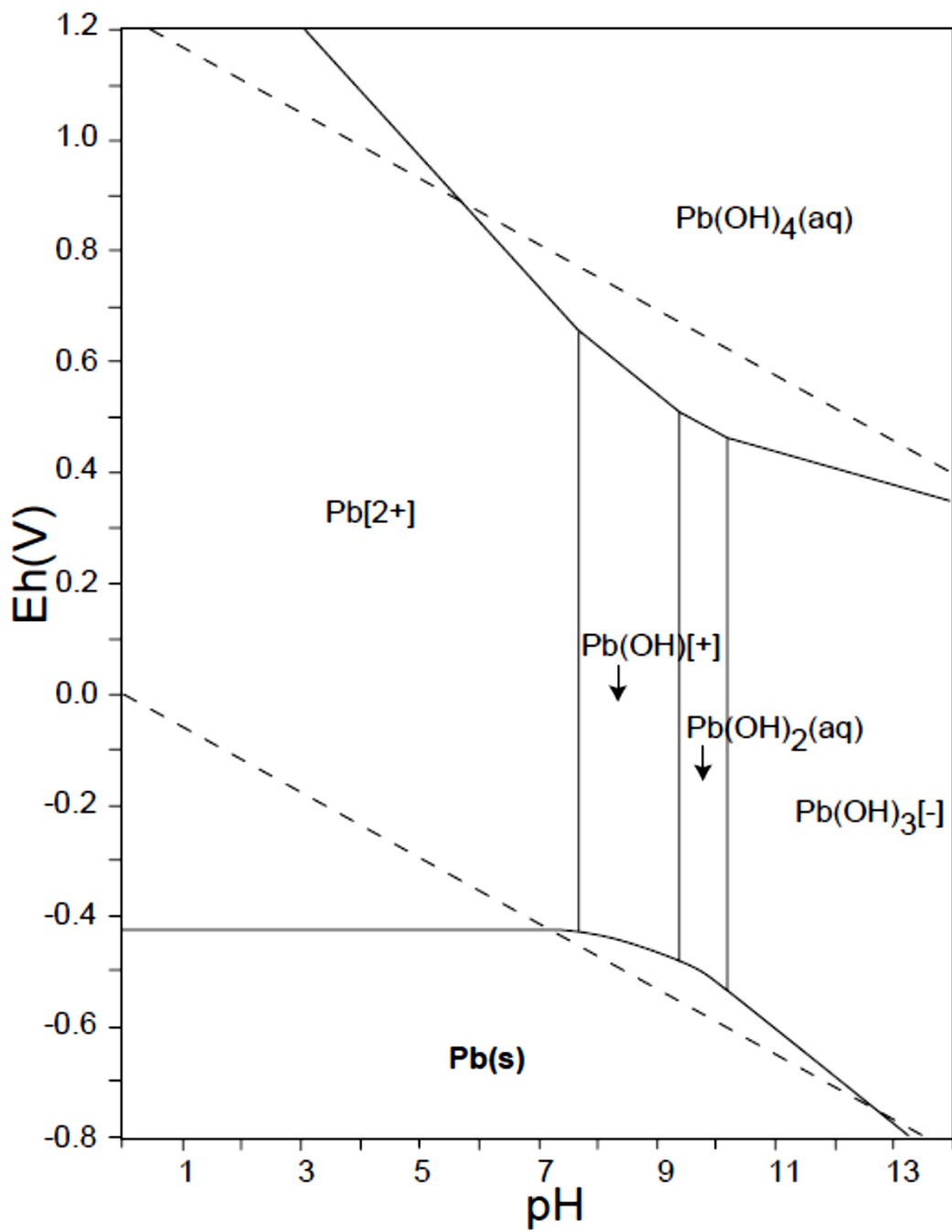


Figura 11. Diagrama Eh-pH de especies acuosas Plomo.

Fuente: Takeno, N. (2005)

De acuerdo a los valores del pH, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, que se detallan en la tabla 4 y figura 1, en los periodos de monitoreo, el valor mínimo del pH es 5,9 en los meses de enero y febrero los puntos de muestreo E4, E1 y E2 respectivamente. El valor máximo del pH es de 6,8 en el mes de diciembre en el punto de muestreo L9. Y considerando los valores del potencial óxido reducción (ORP), que se detallan en la tabla 4 y figura 2, el valor mínimo del ORP es de 230,9 en el mes de diciembre del 2016 en el punto de muestreo E1. El valor máximo del ORP es de 380,7 en el mes de diciembre en el punto de muestreo E2.

Es evidente que el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, es agua que se encuentran en condiciones oxidantes, y de acuerdo al Diagrama E_h - pH o diagrama de Pourbaix (figura 11), el *Pb* se encuentra como Pb^{+2} , lo que se condice con lo propuesto por Higuera y Cubas (2010), quienes mencionan que el comportamiento redox del *Pb* indica que el estado de oxidación +2 es el más estable intrínsecamente; así como también mencionan Domènech y Peral, (2012) que el *Pb* se libera en los cuerpos de aguas naturales superficiales como *Pb* metálico, y se oxida a Pb^{+2} ; también lo descrito por Orozco et al., (2004) quienes mencionan que el estado de oxidación divalente es la forma más estable del Pb en aguas naturales superficiales. En el agua se encuentra principalmente en forma de Pb^{+2} hidratado y $Pb(OH)^+$, en concentraciones que depende del pH. Además lo propuesto por Mora (2002), refieren que la química del *Pb* “en solución presenta las siguientes características: los productos de hidrólisis son simples; su región de hidrólisis es alrededor de pH 7 y, forma productos polinucleares con hidróxidos” (p. 11).

Es importante mencionar que por el valor del pH, el Pb^{+2} se encuentra en el límite de convertirse en una especie precipitable como $Pb(OH)_2$ (especie química pasiva), el cual no se absorbería, pero significaría un riesgo de bioacumulación; coincidiendo con lo descrito por Higuera y Cubas (2010), quienes describen que el valor del pH y el potencial óxido – reducción, hace que podamos tener (a diferencia de otros metales) cantidades apreciables de Pb disuelto en un amplio rango de pH.

Además lo propuesto por Doménech (1995), quien describe que en “el medio acuático superficial el Pb existe libre como Pb^{+2} y con el ion OH^- se forma $Pb(OH)^+$ en pH alcalino cercano a 7, sin olvidar que el factor primordial que confina la existencia de Pb en unidades hidrológicas no impactados, es la producción de $Pb(OH)_x^+$ y $PbCO_3$ no solubles”. En condiciones de pH alcalinos altos la vía más importante de expulsión de Pb^{+2} es por adhesión a partículas de arcillas y lo planteado por Mora (2002), que menciona que “el Pb se mueve si se une o si se adhiere a un coloide móvil”.

Generalmente en las fuentes dulceacuicolas, en expuestos al aire, el $PbCO_3$ predomina la química inorgánica del Pb disuelto en medios calcáreos, y en depósitos sedimentarios no calcáreos el grado de solubilidad está dominada por $Pb(OH)_{2(s)}$, $Pb_3(PO_4)_{2(s)}$, $Pb_4O(PO_4)_{2(s)}$ y $Pb_5(PO_4)_2OH_{(s)}$ de acuerdo con el pH (Mora, 2002).

De acuerdo con Sadiq (1992), quien destaca que el incremento de la movilidad e incremento de las concentraciones de Pb en el agua, es porque se presenta de diferentes

especies químicas, las cuales incluyen: PbO y PbO_2 , $Pb_5(PO_4)_3Cl_{(s)}$, $Pb(CO)_3$, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, PbS , $PbSO_4$ y $Pb_4SO_4(CO_3)_2(OH)_2$.

También en referencia a lo propuesto por Mora (2002), “La combinación de varios factores en los sistemas naturales, entre ellos el incremento de la solubilidad y el decrecimiento de la adsorción tienden a permitir que el Pb , se acumule en solución bajo condiciones de pH ácido” (p. 52). Además “la interpretación de la adsorción y mediciones electrocinéticas, consideran el equilibrio en la fase líquida, así como en la interfase. En la solución, adicionalmente a la disociación del agua, se lleva a cabo la hidrólisis de las especies de Pb ” (Mora, 2002, p. 42).

Del mismo modo lo propuesto por Barbier, Petit, y Duc (2000) “La adsorción de metales en la interfase óxido-agua, puede describirse como un mecanismo de complejación en superficie, indicando que el Pb y el Cd , por ejemplo, son adsorbidos principalmente por intercambio catiónico” (p. 154). Lo que se complementa con lo propuesto por Mora (2002), quien describe que “el incremento del pH el cual reduce la solubilidad de la mayor parte del Pb en solución, a la vez que se incrementa la afinidad por la adsorción de los Fe_xO_y , materia orgánica y otras superficies adsorptivas” (p. 43). Sin embargo, “al incrementarse el pH también se incrementa la hidrólisis del Pb , la formación de pares iónicos inorgánicos, y la solubilidad de la materia orgánica, lo cual promueve la concentración de altos niveles de Pb disuelto” (Mora, 2002, p. 43).

Mora (2002), plantea que se tiene que identificar los componente en primer lugar del lecho de los ríos, quien es responsable de las $[Pb]$ en la fase acuosa ejerciendo control, y los escenarios en las cuales la solubilidad y la formación de compuestos químicos son inmejorables para reducir el desplazamiento del Pb ; Logan, Pulford, Cook y Mackenzie (1997) describen que “los Fe_xO_y y la materia orgánica, muy efectivos en la adsorción de Pb y consecuentemente conservan reducida la actividad del Pb^{+2} en disolución”.

Sobre la evaluación de la $[As]_{total}$, en la tabla 10 se presentan los valores Recuperados de la concentración de As total, donde se realiza el análisis comparativo con de los estándares nacionales de calidad ambiental para agua (Decreto Supremo N° 004-017-MINAM, 2017) , Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) y D2 (bebida de animales).

Tabla 10

Valores de concentración de As total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los Decreto Supremo N° 004-017-MINAM, 2017

CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL EN EL AGUA SUPERFICIAL DE LA PARTE ALTA DEL RÍO JEQUETEPEQUE - PROVINCIA DE SAN MIGUEL, EN RELACIÓN A LOS ECA - D.S. N° 004 - 2017 - MINAM														
		Unidad	CÓDIGO DE IDENTIFICACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO										LD	D.S. N° 004 - 2017 - MINAM
			E-1	E-2	E-3	E-4	EA-5	EA-6	EA-7	SSC-8	L-9	L-10		D1
Nov-16	As total	mg/L	0,00025	0,00025	0,0003	0,0005	0,0006	0,0009	0,001	0,0011	0,0015	0,0015	0,00003	0,1
Dic-16	As total	mg/L	0,0003	0,0003	0,0004	0,0005	0,0007	0,0008	0,0011	0,0013	0,0015	0,0016	0,00003	0,1
Ene-17	As total	mg/L	0,0003	0,0005	0,0005	0,0006	0,001	0,0012	0,0016	0,0016	0,0018	0,0019	0,00003	0,1
Feb-17	As total	mg/L	0,0004	0,0004	0,0007	0,0008	0,0011	0,0014	0,0015	0,0017	0,0019	0,0018	0,00003	0,1

Fuente: Laboratorio SGS - Cajamarca.

Para facilitar la interpretación de los valores encontrados en la tabla 10, de $[As]_{total}$ en todos los puntos de muestreo, del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, también se muestran mediante el figura 12.

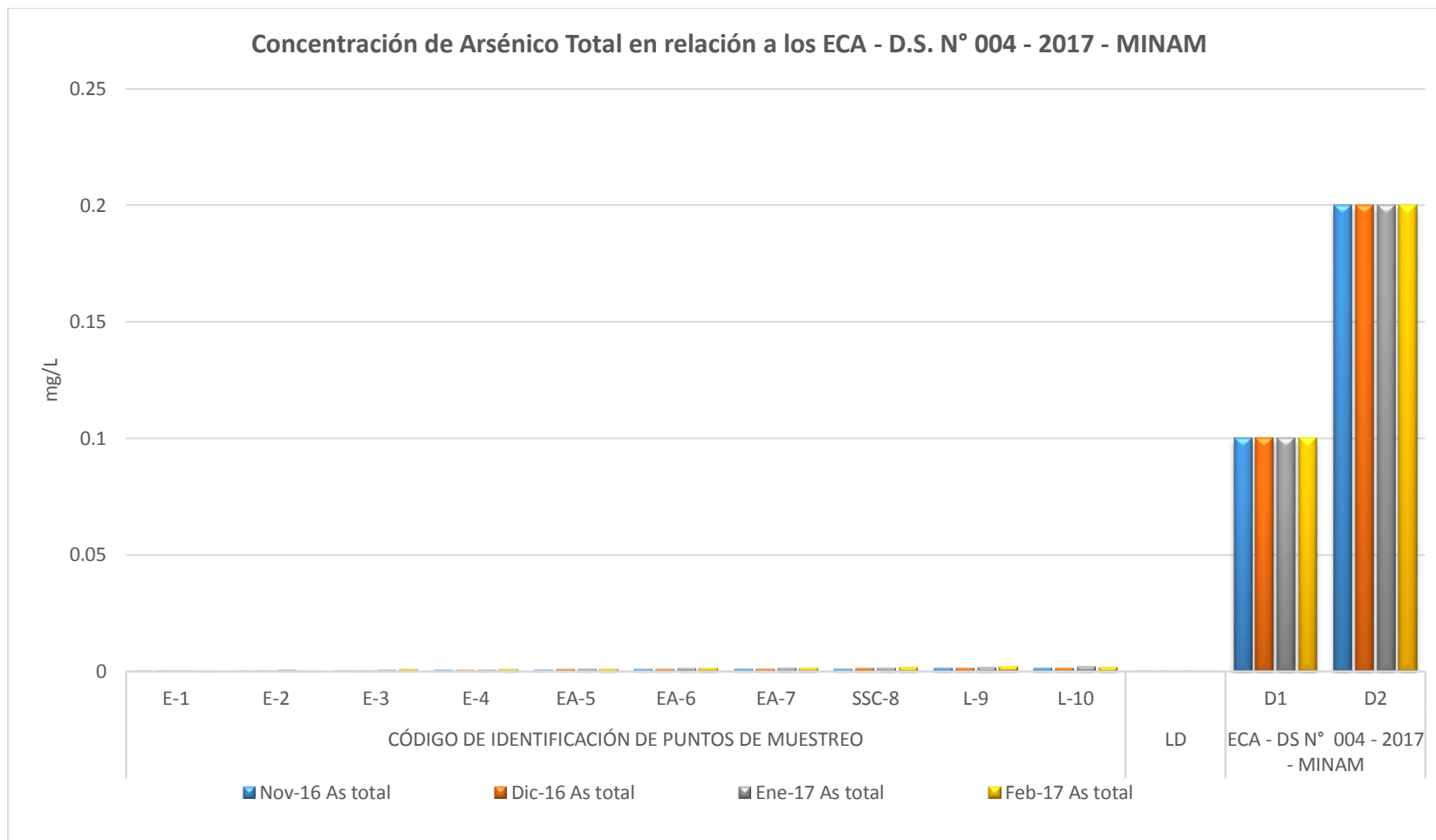


Figura 12. Concentración de As total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los ECA - D.S. N° 004 – 2017 - MINAM.

Las $[As]_{total}$, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, se detallan en la tabla 10 y figura 12, en los periodos de monitoreo, el valor máximo fue de 0,0019mg/L; valor que no excede el Estándar de Calidad Ambiental para Aguas (Decreto Supremo N° 004-017-MINAM, 2017) Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) de 0,1mg/L y D2 (bebida de animales) de 0,2mg/L.

Ley N° 28611 (2014), en el art. 31 define al “Estándar de Calidad Ambiental (ECA) como la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, (...), así como un referente obligatorio en el diseño y aplicación de todos los instrumentos de gestión ambiental” (p. 6).

Los valores Recuperados de la $[As]_{total}$ en cada uno de los puntos de muestreo del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, al no superar los valores indicados en el Estándar de Calidad Ambiental para Aguas (Decreto Supremo N° 004-017-MINAM, 2017), Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) de 0,1mg/L y D2 (bebida de animales) de 0,2mg/L, significa que esta agua puede ser usada para las actividades agrícolas; lo que concuerda con los resultados encontrados por Mancilla-Villa et al., (2011) quienes indican que “el agua con valores bajos en la concentración de contaminantes metálicos pueden ser usadas como agua para riego agrícola, pues concluyó que el agua superficial es inocua para la agricultura”.

Prueba T para muestra única (media comparada con ECA - D.S N° 004 – 2017 - MINAM).

Tabla 11

Estadísticas de muestra única para As.

	N	Media	Desviación estándar	Media de error estándar
As ESTIAJE	10	,00082000	,000487596	,000154191
As LLUVIA	10	,00113500	,000582642	,000184248

Tabla 12

Prueba de muestra única para As.

Valor de prueba = 0,2						
	T	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	95% de intervalo de confianza de la diferencia	
					Inferior	Superior
As ESTIAJE	-1291,771	9	,000	-,199180000	-,19952881	-,19883119
As LLUVIA	-1079,335	9	,000	-,198865000	-,19928180	-,19844820

Interpretación. Con una probabilidad de error del 0,000% ($p < 0,05$) las $[As]_{total}$ en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, son significativamente menores tanto en época de estiaje como en época de lluvia, a los valores de $[As]$ de los Estándar Nacional de Calidad Ambiental para Aguas (ECA – D.S N° 004 – 2017 - MINAM), Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) y D2 (bebida de animales).

Sobre la evaluación de la $[Cd]_{total}$, en la tabla 13 se presentan los valores Recuperados de la $[Cd]_{total}$, donde se realiza el análisis comparativo con de los estándares nacionales de calidad ambiental para agua (ECA – D.S N° 004 – 2017 - MINAM), Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) y D2 (bebida de animales).

Tabla 13

Concentración de Cd total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los ECA D.S. N° 004 – 2017 - MINAM.

CONCENTRACIÓN DE CADMIO TOTAL EN EL AGUA SUPERFICIAL DE LA PARTE ALTA DEL RÍO JEQUETEPEQUE - PROVINCIA DE SAN MIGUEL, EN RELACIÓN A LOS ECA D.S. N° 004 – 2017 - MINAM															
Unidad			CÓDIGO DE IDENTIFICACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO										LD	ECA – D.S. N° 004 - 2017 - MINAM	
			E-1	E-2	E-3	E-4	EA-5	EA-6	EA-7	SSC-8	L-9	L-10		D1	D2
Nov-16	Cd total	mg/L	0,00005	0,00005	0,00007	0,00005	0,00006	0,00008	0,00008	0,00007	0,00008	0,00009	0,00001	0,01	0,05
Dic-16	Cd total	mg/L	0,00004	0,00006	0,00005	0,00005	0,00007	0,00007	0,00009	0,00008	0,0001	0,0001	0,00001	0,01	0,05
Ene-17	Cd total	mg/L	0,00008	0,0001	0,0001	0,00013	0,00014	0,00016	0,00018	0,00019	0,00022	0,00021	0,00001	0,01	0,05
Feb-17	Cd total	mg/L	0,00009	0,00009	0,00011	0,00012	0,00017	0,00018	0,00018	0,00022	0,00022	0,00025	0,00001	0,01	0,05

Fuente: Laboratorio SGS - Cajamarca.

Para facilitar la interpretación de los valores encontrados en la tabla 13, de $[Cd]_{total}$ en todos los puntos de muestreo, del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, también se muestran mediante el figura 13.

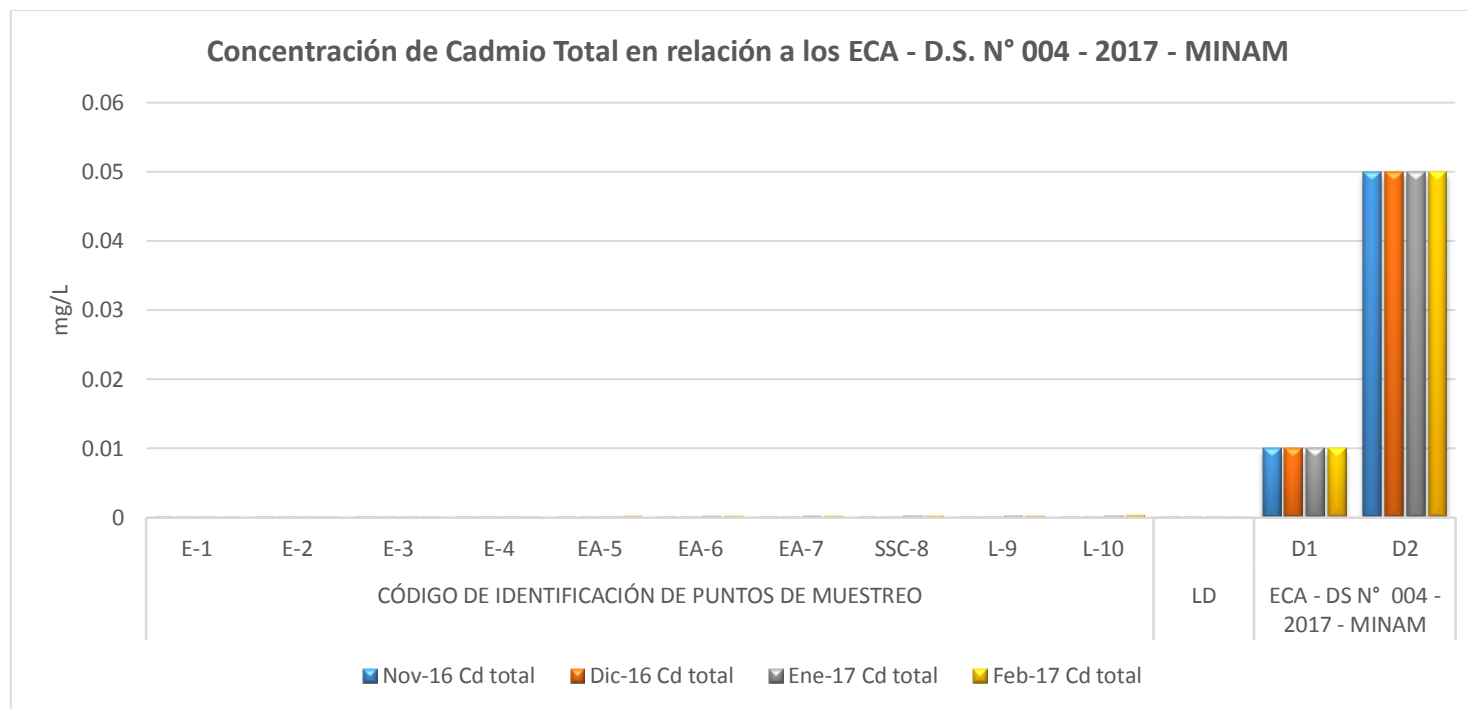


Figura 13. Concentración de Cd total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los ECA D.S. N° 004 – 2017 - MINAM.

Las $[Cd]_{total}$, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, se detallan en la tabla 13 y figura 13, en los periodos de monitoreo, el valor máximo de la $[Cd]_{total}$ fue de 0,00025mg/L; valor que no excede el Estándar de Calidad Ambiental para Aguas (D.S. N° 004 – 2017 - MINAM), Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) de 0,01mg/L y D2 (bebida de animales) de 0,05mg/L.

Ley N° 28611 (2014), en el art. 31 define al “Estándar de Calidad Ambiental (ECA) como la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, (...), así como un referente obligatorio en el diseño y aplicación de todos los instrumentos de gestión ambiental” (p. 6).

Los valores Recuperados de la $[Cd]_{total}$ en cada uno de los puntos de muestreo del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, al no superar los valores indicados en el Estándar de Calidad Ambiental para Aguas (D.S. N° 004 – 2017 - MINAM), Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) de 0,01mg/L y D2 (bebida de animales) de 0,05mg/L, significa que esta agua puede ser usada para las actividades agrícolas; lo que concuerda con los resultados encontrados por Mancilla-Villa et al., (2011) quienes indican que “el agua con valores bajos en la concentración de contaminantes metálicos pueden ser usadas como agua para riego agrícola, pues concluyó que el agua superficial no es peligrosa para actividades de riego agrícola”.

Prueba T para muestra única (media comparada con ECA – D.S N° 004 – 2017 - MINAM).

Tabla 14

Estadísticas de muestra única para Cd.

	N	Media	Desviación estándar	Media de error estándar
Cd ESTIAJE	10	,00006950	,000017232	,000005449
Cd LLUVIA	10	,00015700	,000052768	,000016687

Tabla 15

Prueba de muestra única para Cd.

Valor de prueba = 0,2						
	T	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	95% de intervalo de confianza de la diferencia	
					Inferior	Superior
Cd ESTIAJE	-9162,802	9	,000	-,049930500	-,04994283	-,04991817
Cd LLUVIA	-2986,998	9	,000	-,049843000	-,04988075	-,04980525

Interpretación. Con una probabilidad de error del 0,000% ($p < 0,05$) las $[Cd]_{total}$ en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, son significativamente menores tanto en época de estiaje como en época de lluvia, a los valores de $[Pb]$ de los Estándar Nacional de Calidad Ambiental para Aguas (ECA – D.S N° 004 – 2017 - MINAM), Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) y D2 (bebida de animales).

Sobre la evaluación de la $[Pb]_{total}$, en la tabla 16 se presentan los valores Recuperados de la $[Pb]_{total}$, donde se realiza el análisis comparativo con de los estándares nacionales de calidad ambiental para agua (ECA – D.S N° 004 - 2017 - MINAM), Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) y D2 (bebida de animales).

Tabla 16

Concentración de Pb total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los ECA D.S. N° 004 – 2017 - MINAM.

CONCENTRACIÓN DE PLOMO TOTAL EN EL AGUA SUPERFICIAL DE LA PARTE ALTA DEL RÍO JEQUETEPEQUE - PROVINCIA DE SAN MIGUEL, EN RELACIÓN A LOS ECA D.S. N° 004 - 2017 - MINAM															
		Unidad	CÓDIGO DE IDENTIFICACIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO										LD	ECA - D.S. N° 004 - 2017 - MINAM	
			E-1	E-2	E-3	E-4	EA-5	EA-6	EA-7	SSC-8	L-9	L-10		D1	D2
Nov-16	Pb total	mg/L	0,0005	0,0008	0,001	0,001	0,0014	0,0014	0,0015	0,0021	0,002	0,0021	0,0002	0,05	0,05
Dic-16	Pb total	mg/L	0,0004	0,0006	0,0007	0,001	0,0013	0,0015	0,0016	0,0018	0,0019	0,0018	0,0002	0,05	0,05
Ene-17	Pb total	mg/L	0,0008	0,0012	0,0013	0,0017	0,0021	0,0023	0,0024	0,0026	0,0032	0,0032	0,0002	0,05	0,05
Feb-17	Pb total	mg/L	0,0011	0,0011	0,0014	0,002	0,0022	0,0025	0,0025	0,0028	0,0034	0,0037	0,0002	0,05	0,05

Fuente: Laboratorio SGS - Cajamarca.

Para facilitar la interpretación de los valores encontrados en la tabla 16, de $[Pb]_{total}$ en todos los puntos de muestreo, del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, también se muestran mediante el figura 14.

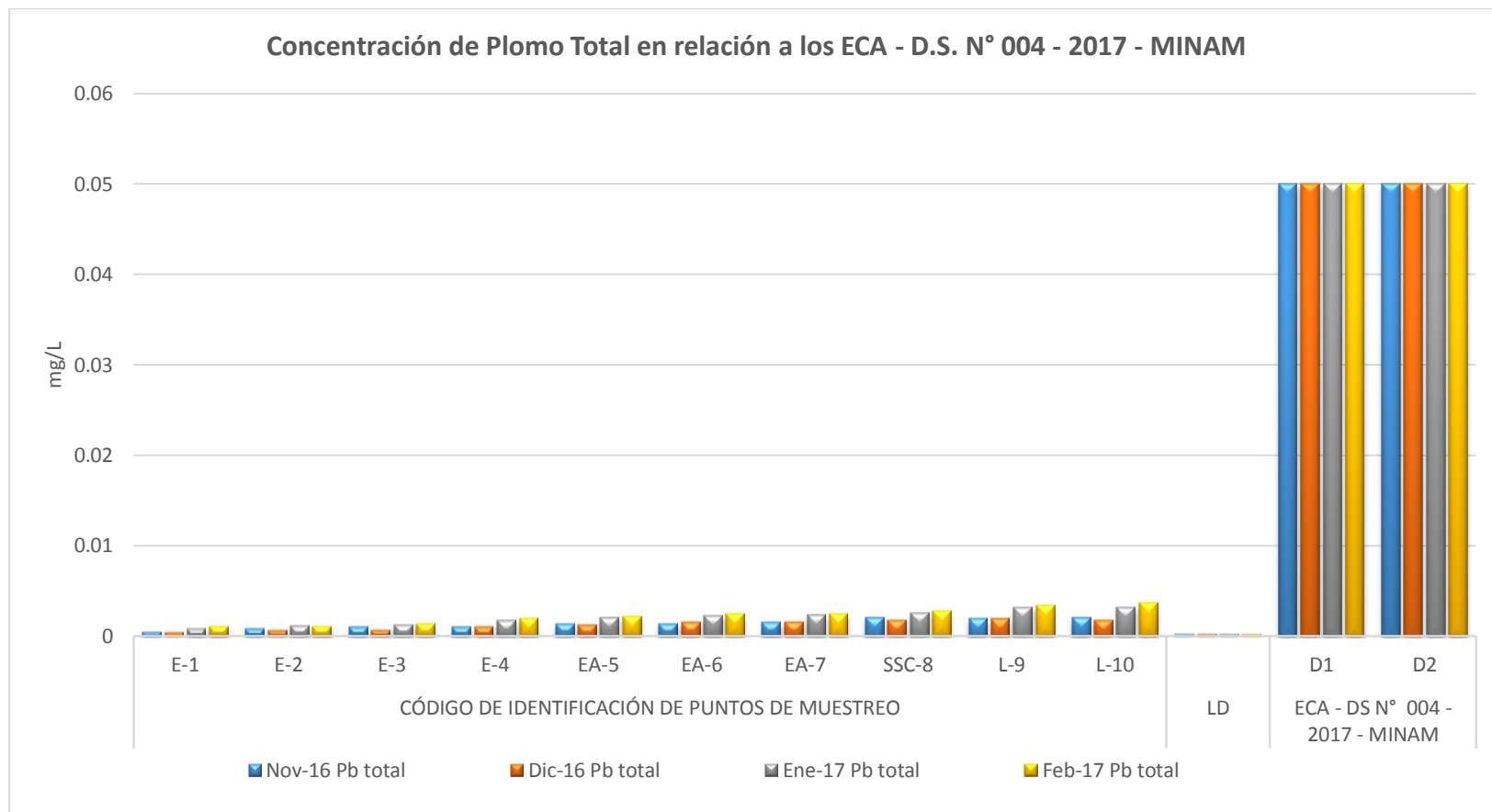


Figura 14. Concentración de Pb total, en cada uno de los puntos de muestreo en relación a los ECA D.S. N° 004 – 2017 - MINAM.

Las $[Pb]_{total}$, en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, se detallan en la tabla 16 y figura 14, en los periodos de monitoreo, el valor máximo encontrado fue de 0,0037mg/L; valor que no excede el Estándar de Calidad Ambiental para Aguas (D.S. N° 004 - 2017 - MINAM), Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) de 0,05mg/L y D2 (bebida de animales) de 0,05mg/L.

Ley N° 28611 (2014), en el art. 31 define al “Estándar de Calidad Ambiental (ECA) como la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, (...), así como un referente obligatorio en el diseño y aplicación de todos los instrumentos de gestión ambiental” (p. 6).

Los valores Recuperados de la $[Pb]_{total}$ en cada uno de los puntos de muestreo del agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, al no superar los valores indicados en el Estándar de Calidad Ambiental para Aguas (D.S. N° 004 – 2017 - MINAM), Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) de 0,05mg/L y D2 (bebida de animales) de 0,05mg/L, significa que esta agua puede ser usada para las actividades agrícolas; lo que concuerda con los resultados encontrados por Mancilla-Villa et al., (2011) quienes indican que “el agua con valores bajos en la concentración de contaminantes metálicos pueden ser usadas como agua para riego agrícola, pues concluyó que el agua superficial no presenta peligros para el desarrollo de actividades de la agricultura”.

Prueba T para muestra única (media comparada con ECA – D.S N° 004 – 2017 - MINAM).

Tabla 17

Estadísticas de muestra única para Pb.

	N	Media	Desviación estándar	Media de error estándar
Pb ESTIAJE	10	,00132000	,000550353	,000174037
Pb LLUVIA	10	,00217500	,000858374	,000271442

Tabla 18

Prueba de muestra única para Pb.

Valor de prueba = 0,2						
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	95% de intervalo de confianza de la diferencia	
					Inferior	Superior
Pb ESTIAJE	-279,711	9	,000	-,048680000	-,04907370	-,04828630
Pb LLUVIA	-176,189	9	,000	-,047825000	-,04843904	-,04721096

Interpretación. Con una probabilidad de error del 0,000% ($p < 0,05$) las $[Pb]_{total}$ en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, son significativamente menores tanto en época de estiaje como en época de lluvia, a los valores de $[Pb]$ de los Estándar Nacional de Calidad Ambiental para Aguas (ECA – D.S N° 004 – 2017 - MINAM), Categoría 3 - D1 (riego de vegetales) y D2 (bebida de animales).

Modelamiento dinámico de especiación química del As, Cd y Pb.

Con el propósito de realizar las predicciones sobre la especiación química del *As, Cd y Pb* en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, se ha utilizado el programa hidrogeoquímico PHREEQC, desarrollado por el Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS – United States Geological Survey), generando así 2 escenarios, variando el pH; el primer escenario se realizó a un pH de 5 y el segundo escenario con el pH de 9.

Primer escenario:

ESPECIACIÓN QUÍMICA A pH 5

Initial solution 1. Cuenca Jequetepeque parte alta (Nov-16)

-----Description of solution-----

```

pH = 5.000
pe = 4.000
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 2.615e-007
Mass of water (kg) = 1.000e+000
Total alkalinity (eq/kg) = -4.801e-007
Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000
Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000
Temperature (deg C) = 13.910
Electrical balance (eq) = 4.800e-007
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 93.43
Iterations = 3
Total H = 1.110137e+002
Total O = 5.550683e+001
```

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
H+	4.901e-007	4.898e-007	-6.310	-6.310	-0.000
OH-	8.620e-009	8.615e-009	-8.064	-8.065	-0.000
H2O	5.551e+001	1.000e+000	1.744	-0.000	0.000
As (3)	5.918e-014				
H3AsO3	5.914e-014	5.914e-014	-13.228	-13.228	0.000
H2AsO3-	4.042e-017	4.040e-017	-16.393	-16.394	-0.000
H4AsO3+	1.436e-020	1.435e-020	-19.843	-19.843	-0.000
HAsO3-2	4.580e-023	4.569e-023	-22.339	-22.340	-0.001
AsO3-3	2.436e-030	2.424e-030	-29.613	-29.616	-0.002

As (5)	7.021e-009				
H2AsO4-	5.783e-009	5.779e-009	-8.238	-8.238	-0.000
HAsO4-2	1.238e-012	1.235e-009	-8.907	-8.908	-0.001
H3AsO4	4.404e-013	4.404e-013	-12.356	-12.356	0.000
AsO4-3	6.149e-015	6.117e-015	-14.211	-14.213	-0.002
Cd	3.114e-010				
Cd+2	3.113e-010	3.106e-010	-9.507	-9.508	-0.001
CdOH+	2.160e-014	2.159e-014	-13.665	-13.666	-0.000
Cd(OH) 2	6.580e-018	6.580e-018	-17.182	-17.182	0.000
Cd2OH+3	3.888e-023	3.867e-023	-22.410	-22.413	-0.002
Cd(OH) 3-	8.269e-024	8.264e-024	-23.083	-23.083	-0.000
Cd(OH) 4-2	2.788e-032	2.781e-032	-31.555	-31.556	-0.001
H (0)	3.809e-024				
H2	1.905e-024	1.905e-024	-23.720	-23.720	0.000
O (0)	0.000e+000				
O2	0.000e+000	0.000e+000	-48.011	-48.011	0.000
Pb	3.185e-009				
Pb+2	3.029e-009	3.022e-009	-8.519	-8.520	-0.001
PbOH+	1.562e-010	1.561e-010	-9.806	-9.807	-0.000
Pb(OH) 2	1.015e-013	1.015e-013	-12.994	-12.994	0.000
Pb2OH+3	7.514e-018	7.474e-018	-17.124	-17.126	-0.002
Pb(OH) 3-	2.087e-018	2.086e-018	-17.680	-17.681	-0.000
Pb(OH) 4-2	1.053e-023	1.050e-023	-22.978	-22.979	-0.001
Pb3(OH) 4+2	1.033e-025	1.030e-025	-24.986	-24.987	-0.001
Pb4(OH) 4+4	3.802e-030	3.767e-030	-29.420	-29.424	-0.004

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Arsenolite	-49.75	-52.91	-3.17	As4O6
As2O5	-31.57	-24.71	6.86	As2O5
Cd(OH) 2	-11.17	3.11	14.28	Cd(OH) 2
Cd(OH) 2 (am)	-11.21	3.11	14.32	Cd(OH) 2
Cdmetal (alpha)	-31.53	-17.51	14.02	Cd
Cdmetal (gamma)	-31.64	-17.51	14.13	Cd
Claudetite	-49.47	-52.91	-3.44	As4O6
Litharge	-9.04	4.10	13.14	PbO
Massicot	-9.25	4.10	13.35	PbO
Minium	-43.46	32.92	76.38	Pb3O4
Monteponite	-12.69	3.11	15.80	CdO
O2 (g)	-45.72	41.24	86.96	O2
Pb(OH) 2	-4.45	4.10	8.55	Pb(OH) 2
Pb2O(OH) 2	-17.99	8.20	26.19	Pb2O(OH) 2
Pb2O3	-32.22	28.82	61.04	Pb2O3
Pb3(AsO4) 2	-18.21	-12.41	5.80	Pb3(AsO4) 2
Pbmetal	-20.76	-16.52	4.24	Pb
PbO:0.3H2O	-8.88	4.10	12.98	PbO:0.33H2O
Plattnerite	-26.88	24.72	51.61	PbO2

End of simulation.

Initial solution 1. Cuenca Jequetepeque parte alta (Feb-17)

-----Description of solution-----

pH = 5.000
 pe = 4.000
 Activity of water = 1.000
 Ionic strength = 5.034e-006
 Mass of water (kg) = 1.000e+000
 Total alkalinity (eq/kg) = -1.003e-005
 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000
 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000
 Temperature (deg C) = 14.580
 Electrical balance (eq) = 1.003e-005
 Percent error, $100 * (Cat - |An|) / (Cat + |An|)$ = 99.80
 Iterations = 3
 Total H = 1.110137e+002
 Total O = 5.550683e+001

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
H+	1.003e-005	1.000e-005	-4.999	-5.000	-0.001
OH-	4.467e-010	4.456e-010	-9.350	-9.351	-0.001
H2O	5.551e+001	1.000e+000	1.744	-0.000	0.000
As (3)	7.205e-010				
H3AsO3	7.205e-010	7.205e-010	-9.142	-9.142	0.000
H2AsO3-	2.482e-014	2.476e-014	-13.605	-13.606	-0.001
H4AsO3+	3.579e-015	3.570e-015	-14.446	-14.447	-0.001
HAsO3-2	1.430e-021	1.415e-021	-20.845	-20.849	-0.004
AsO3-3	3.857e-030	3.768e-030	-29.414	-29.424	-0.010
As (5)	9.423e-009				
H2AsO4-	9.310e-009	9.286e-009	-8.031	-8.032	-0.001
HAsO4-2	9.847e-011	9.746e-011	-10.007	-10.011	-0.004
H3AsO4	1.455e-011	1.455e-011	-10.837	-10.837	0.000
AsO4-3	2.461e-017	2.404e-017	-16.609	-16.619	-0.010
Cd	9.697e-010				
Cd+2	9.697e-010	9.597e-010	-9.013	-9.018	-0.004
CdOH+	3.456e-015	3.447e-015	-14.461	-14.463	-0.001
Cd(OH)2	4.877e-020	4.877e-020	-19.312	-19.312	0.000
Cd2OH+3	1.935e-023	1.891e-023	-22.713	-22.723	-0.010
Cd(OH)3-	3.008e-027	3.000e-027	-26.522	-26.523	-0.001
Cd(OH)4-2	4.996e-037	4.945e-037	-36.301	-36.306	-0.004
H(0)	1.577e-021				
H2	7.883e-022	7.883e-022	-21.103	-21.103	0.000
O(0)	0.000e+000				
O2	0.000e+000	0.000e+000	-53.048	-53.048	0.000
Pb	6.998e-009				
Pb+2	6.981e-009	6.909e-009	-8.156	-8.161	-0.004
PbOH+	1.752e-011	1.747e-011	-10.756	-10.758	-0.001
Pb(OH)2	5.564e-016	5.564e-016	-15.255	-15.255	0.000
Pb2OH+3	1.959e-018	1.913e-018	-17.708	-17.718	-0.010
Pb(OH)3-	5.617e-022	5.603e-022	-21.250	-21.252	-0.001
Pb(OH)4-2	1.396e-028	1.382e-028	-27.855	-27.860	-0.004
Pb3(OH)4+2	8.009e-030	7.927e-030	-29.096	-29.101	-0.004
Pb4(OH)4+4	6.726e-034	6.454e-034	-33.172	-33.190	-0.018

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Arsenolite	-33.43	-36.57	-3.14	As4O6
As2O5	-28.52	-21.67	6.85	As2O5
Cd(OH)2	-13.26	0.98	14.24	Cd(OH)2
Cd(OH)2(am)	-13.30	0.98	14.28	Cd(OH)2
Cdmetal(alpha)	-31.01	-17.02	13.99	Cd
Cdmetal(gamma)	-31.12	-17.02	14.10	Cd
Claudetite	-33.15	-36.57	-3.42	As4O6
Litharge	-11.27	1.84	13.11	PbO
Massicot	-11.48	1.84	13.32	PbO
Minium	-52.68	23.52	76.20	Pb3O4
Monteponite	-14.78	0.98	15.76	CdO
O2(g)	-50.72	36.00	86.72	O2
Pb(OH)2	-6.68	1.84	8.52	Pb(OH)2
Pb2O(OH)2	-22.51	3.68	26.19	Pb2O(OH)2
Pb2O3	-39.36	21.68	61.04	Pb2O3
Pb3(AsO4)2	-21.96	-16.16	5.80	Pb3(AsO4)2
Pbmetal	-20.40	-16.16	4.24	Pb
PbO:0.3H2O	-11.14	1.84	12.98	PbO:0.33H2O
Plattnerite	-31.64	19.84	51.48	PbO2

End of simulation.

De los datos Recuperados del modelamiento de la especiación química del *As*, *Cd* y *Pb* en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, mediante el programa hidrogeoquímico PHREEQC, en el escenario a un pH 5, tanto en la época de estiaje (noviembre del 2016), así como en la época de lluvia (febrero del 2017), se determinó que las especies químicas predominantes para el *As* es el $H_2AsO_4^-$, así como para el *Cd* y *Pb* predominan en sus especies iónicas (Cd^{+2} y Pb^{+2}).

Los datos Recuperados del modelamiento de la especiación química con el programa PHREEQC, se condice (por el valor de pH < en una unidad), con los resultados Recuperados en la presente investigación mediante la determinación de las concentraciones disueltas de *As*, *Cd* y *Pb* con los parámetros de pH y ORP en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, e

identificados en las respectivas zonas de equilibrio termodinámico y predominio en los diagramas de Pourbaix.

Segundo escenario:

ESPECIACIÓN QUÍMICA A pH 9

Initial solution 1. Cuenca Jequetepeque parte alta (Nov-16)

-----Description of solution-----

```

pH = 9.000
pe = 4.000
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 2.130e-006
Mass of water (kg) = 1.000e+000
Total alkalinity (eq/kg) = 4.237e-006
Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000
Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000
Temperature (deg C) = 13.910
Electrical balance (eq) = -4.237e-006
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -99.81
Iterations = 3
Total H = 1.110137e+002
Total O = 5.550684e+001

```

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	4.227e-006	4.220e-006	-5.374	-5.375	-0.001
H+	1.002e-009	1.000e-009	-8.999	-9.000	-0.001
H2O	5.551e+001	1.000e+000	1.744	-0.000	0.000
As (3)	7.659e-024				
H3AsO3	5.736e-024	5.736e-024	-23.241	-23.241	0.000
H2AsO3-	1.922e-024	1.919e-024	-23.716	-23.717	-0.001
HAsO3-2	1.070e-027	1.063e-027	-26.971	-26.973	-0.003
AsO3-3	2.804e-032	2.762e-032	-31.552	-31.559	-0.007
H4AsO3+	2.847e-033	2.842e-033	-32.546	-32.546	-0.001
As (5)	7.021e-009				
HAsO4-2	6.938e-009	6.891e-009	-8.159	-8.162	-0.003
H2AsO4-	6.597e-014	6.586e-011	-10.181	-10.181	-0.001
AsO4-3	1.698e-011	1.672e-011	-10.770	-10.777	-0.007
H3AsO4	1.025e-017	1.025e-017	-16.989	-16.989	0.000
Cd	3.114e-010				
Cd+2	2.997e-010	2.977e-010	-9.523	-9.526	-0.003
CdOH+	1.015e-011	1.013e-011	-10.993	-10.994	-0.001
Cd(OH)2	1.513e-012	1.513e-012	-11.820	-11.820	0.000
Cd(OH)3-	9.322e-016	9.306e-016	-15.031	-15.031	-0.001
Cd2OH+3	1.766e-020	1.740e-020	-19.753	-19.760	-0.007
Cd(OH)4-2	1.544e-021	1.534e-021	-20.811	-20.814	-0.003
H(0)	1.588e-029				
H2	7.940e-030	7.940e-030	-29.100	-29.100	0.000
O(0)	1.121e-037				
O2	5.607e-038	5.607e-038	-37.251	-37.251	0.000
Pb	3.185e-009				

PbOH+	2.341e-009	2.337e-009	-8.631	-8.631	-0.001
Pb(OH)2	7.441e-010	7.441e-010	-9.128	-9.128	0.000
Pb+2	9.301e-011	9.239e-011	-10.031	-10.034	-0.003
Pb(OH)3-	7.505e-012	7.492e-012	-11.125	-11.125	-0.001
Pb(OH)4-2	1.860e-014	1.848e-014	-13.730	-13.733	-0.003
Pb2OH+3	3.474e-018	3.422e-018	-17.459	-17.466	-0.007
Pb3(OH)4+2	1.705e-019	1.694e-019	-18.768	-18.771	-0.003
Pb4(OH)4+4	1.945e-025	1.893e-025	-24.711	-24.723	-0.012

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Arsenolite	-89.80	-92.97	-3.17	As4O6
As2O5	-40.84	-33.98	6.86	As2O5
Cd(OH)2	-5.81	8.47	14.28	Cd(OH)2
Cd(OH)2(am)	-5.84	8.47	14.32	Cd(OH)2
Cdmetal(alpha)	-31.55	-17.53	14.02	Cd
Cdmetal(gamma)	-31.66	-17.53	14.13	Cd
Claudetite	-89.52	-92.97	-3.44	As4O6
Litharge	-5.17	7.97	13.14	PbO
Massicot	-5.38	7.97	13.35	PbO
Minium	-26.48	49.90	76.38	Pb3O4
Monteponite	-7.33	8.47	15.80	CdO
O2(g)	-34.96	52.00	86.96	O2
Pb(OH)2	-0.58	7.97	8.55	Pb(OH)2
Pb2O(OH)2	-10.26	15.93	26.19	Pb2O(OH)2
Pb2O3	-19.11	41.93	61.04	Pb2O3
Pb3(AsO4)2	-15.88	-10.08	5.80	Pb3(AsO4)2
Pbmetal	-22.27	-18.03	4.24	Pb
PbO:0.3H2O	-5.01	7.97	12.98	PbO:0.33H2O
Plattnerite	-17.64	33.97	51.61	PbO2

End of simulation.

Initial solution 1. Cuenca Jequetepeque parte alta (Feb-17)

-----Description of solution-----

pH	=	9.000
pe	=	4.000
Activity of water	=	1.000
Ionic strength	=	2.257e-006
Mass of water (kg)	=	1.000e+000
Total alkalinity (eq/kg)	=	4.481e-006
Total carbon (mol/kg)	=	0.000e+000
Total CO2 (mol/kg)	=	0.000e+000
Temperature (deg C)	=	14.580
Electrical balance (eq)	=	-4.475e-006
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)	=	-99.62
Iterations	=	3
Total H	=	1.110137e+002
Total O	=	5.550684e+001

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Molality	Activity	Gamma
OH-	4.463e-006	4.456e-006	-5.350	-5.351	-0.001
H+	1.002e-009	1.000e-009	-8.999	-9.000	-0.001
H2O	5.551e+001	1.000e+000	1.744	-0.000	0.000
As (3)	9.895e-024				
H3AsO3	7.360e-024	7.360e-024	-23.133	-23.133	0.000
H2AsO3-	2.533e-024	2.529e-024	-23.596	-23.597	-0.001
HAsO3-2	1.455e-027	1.445e-027	-26.837	-26.840	-0.003
AsO3-3	3.909e-032	3.849e-032	-31.408	-31.415	-0.007
H4AsO3+	3.653e-033	3.646e-033	-32.437	-32.438	-0.001
As (5)	1.014e-008				
HAsO4-2	1.002e-008	9.955e-009	-7.999	-8.002	-0.003
H2AsO4-	9.502e-012	9.486e-011	-10.022	-10.023	-0.001
AsO4-3	2.494e-014	2.456e-011	-10.603	-10.610	-0.007
H3AsO4	1.486e-017	1.486e-017	-16.828	-16.828	0.000
Cd	9.697e-010				
Cd+2	9.317e-010	9.253e-010	-9.031	-9.034	-0.003
CdOH+	3.329e-011	3.323e-011	-10.478	-10.478	-0.001
Cd(OH) 2	4.702e-012	4.702e-012	-11.328	-11.328	0.000
Cd(OH) 3-	2.897e-015	2.892e-015	-14.538	-14.539	-0.001
Cd2OH+3	1.785e-019	1.757e-019	-18.748	-18.755	-0.007
Cd(OH) 4-2	4.800e-021	4.767e-021	-20.319	-20.322	-0.003
H (0)	1.577e-029				
H2	7.883e-030	7.883e-030	-29.103	-29.103	0.000
O (0)	1.792e-037				
O2	8.962e-038	8.962e-038	-37.048	-37.048	0.000
Pb	6.998e-009				
PbOH+	5.143e-009	5.134e-009	-8.289	-8.290	-0.001
Pb(OH) 2	1.635e-009	1.635e-009	-8.787	-8.787	0.000
Pb+2	2.044e-010	2.030e-010	-9.690	-9.693	-0.003
Pb(OH) 3-	1.649e-011	1.646e-011	-10.783	-10.784	-0.001
Pb(OH) 4-2	4.087e-014	4.059e-014	-13.389	-13.392	-0.003
Pb2OH+3	1.677e-017	1.651e-017	-16.775	-16.782	-0.007
Pb3(OH) 4+2	2.024e-018	2.010e-018	-17.694	-17.697	-0.003
Pb4(OH) 4+4	4.942e-024	4.807e-024	-23.306	-23.318	-0.012

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Arsenolite	-89.39	-92.53	-3.14	As4O6
As2O5	-40.51	-33.66	6.85	As2O5
Cd(OH) 2	-5.28	8.97	14.24	Cd(OH) 2
Cd(OH) 2 (am)	-5.32	8.97	14.28	Cd(OH) 2
Cdmetal (alpha)	-31.03	-17.03	13.99	Cd
Cdmetal (gamma)	-31.13	-17.03	14.10	Cd
Claudetite	-89.11	-92.53	-3.42	As4O6
Litharge	-4.80	8.31	13.11	PbO
Massicot	-5.01	8.31	13.32	PbO
Minium	-25.28	50.92	76.20	Pb3O4
Monteponite	-6.79	8.97	15.76	CdO
O2 (g)	-34.72	52.00	86.72	O2
Pb(OH) 2	-0.21	8.31	8.52	Pb(OH) 2
Pb2O(OH) 2	-9.57	16.61	26.19	Pb2O(OH) 2
Pb2O3	-18.43	42.61	61.04	Pb2O3
Pb3(AsO4) 2	-14.53	-8.73	5.80	Pb3(AsO4) 2
Pbmetal	-21.93	-17.69	4.24	Pb

PbO:0.3H2O	-4.67	8.31	12.98	PbO:0.33H2O
Plattnerite	-17.17	34.31	51.48	PbO2

 End of simulation.

De los datos Recuperados del modelamiento de la especiación química del *As*, *Cd* y *Pb* en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, mediante el programa hidrogeoquímico PHREEQC, en el escenario a un pH 9, tanto en la época de estiaje (noviembre del 2016), así como en la época de lluvia (febrero del 2017), se determinó que las especies químicas predominantes para el *As* es el $HAsO_4^{-2}$, así como para el *Cd* predomina en su especie iónica (Cd^{+2}), y para el *Pb* la especie predominante es $Pb(OH)^+$.

Los datos Recuperados del modelamiento de la especiación química con el programa PHREEQC, a pH 9 se condice con los las respectivas zonas de equilibrio termodinámico y predominio en los diagramas de Pourbaix; lo que sugiere cuales serían las especies predominantes para el *As*, *Cd* y *Pb* si los valores de los parámetros de pH y ORP en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque - provincia de San Miguel, son alterados de manera significativa.

Contrastación de la Hipótesis:

Después de aplicar la correspondiente prueba de hipótesis, en la significancia bilateral (p-valor) se obtuvo un valor de 0,000; valor que muestra que existe incompatibilidad para el supuesto que la hipótesis nula (H_0) sea cierta, éste valor es menor al parámetro 0,05 al 95% de confianza. Razón por la cual rechazamos la H_0 “La dinámica y la concentración de *As*, *Cd* y *Pb* no presenta fluctuación significativa en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque, en los diferentes puntos de

muestreo así como en la época de lluvia y época de estiaje en la provincia de San Miguel – Cajamarca”, aceptando así la H_1 “La dinámica y la concentración de *As, Cd y Pb* presenta fluctuación significativa en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque, en los diferentes puntos de muestreo así como en la época de lluvia y época de estiaje en la provincia de San Miguel – Cajamarca”, razón por cual inferimos que se da por válida la prueba de hipótesis de investigación.

CAPÍTULO V

V. CONCLUSIONES.

Conclusiones:

- Las $[]_{máx}$ de *As*, *Cd* y *Pb* en el agua superficial de la parte alta del río Jequetepeque provincia de San Miguel, fueron: $[As]_{total} = 0,0019\text{mg/L}$; $[As]_{disuelto} = 0,0015\text{mg/L}$; $[Cd]_{total} = 0,00025\text{mg/L}$; $[Cd]_{disuelto} = 0,00019\text{mg/L}$; $[Pb]_{total} = 0,0037\text{mg/L}$ y $[Pb]_{disuelto} = 0,0028\text{mg/L}$; y se ubicaron en la parte baja del área de estudio.
- Las concentraciones de *As*, *Cd* y *Pb* son significativamente menores ($p < 0,05$) en época de estiaje que en época de lluvia.
- Se evidencia una correlación ($r > 0,7$) positiva, altamente significativa, entre la concentración de Cd y la concentración de Pb.
- Las concentraciones de *As*, *Cd* y *Pb*, son significativamente menores ($p < 0,05$), tanto en época de estiaje como en época de lluvia, en relación a los valores de los Estándar de Calidad Ambiental para Aguas D.S. N° 004 – 2017 - MINAM, Categoría 3.
- El análisis de la dinámica del *As*, *Cd* y *Pb* nos muestra que la especie termodinámica y química predominante del As es $H_2AsO_4^-$ a valores de pH

inferiores a 6,9 y ORP oxidante (230,9mV a 380,7mV); mientras que el *Cd* y el *Pb* se encuentran como especies iónicas (Cd^{+2}) y (Pb^{+2}) respectivamente.

- El modelamiento de la dinámica mediante la especiación química del *As*, *Cd* y *Pb* en un escenario de pH 5, indica que las especies químicas predominantes son las mismas que las obtenidas en la presente investigación; sin embargo en un escenario de pH 9, la especie predominante del *As* es $HAsO_4^{-2}$, la especie predominante para el *Cd* es su especie iónica (Cd^{+2}), y para el *Pb* la especie predominante es $Pb(OH)^+$. Lo que indica que se generaría un cambio de las especies químicas predominantes al sufrir una variación significativa de pH.

VI. LISTA DE REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. (1999). *Resumen de salud pública cadmio*. Estados Unidos: Departamento de salud y servicios humanos de lo Estados Unidos. Recuperado de https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs5.pdf
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2012). *Toxicological profile for Cadmium*. Public Health Service. Recuperado de <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=48&tid=15>
- Aguado, B. (2012). *Especiación de metales pesados en sedimentos superficiales del sector central del golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela*. Universidad de Oriente Núcleo de Sucre, Venezuela. (Tesis de pregrado inédita, Universidad Oriente, Cumaná).
- Álvarez, J., Bolado, S., Cancillo, I., & Calvo, C. (2003). Dinámica de adsorción – desorción de arsénico (v) en suelos de cultivo en Castilla y León. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*, 6, 331-338. Recuperado de http://www.abe.ufl.edu/Faculty/carpna/files/pdf/zona_no_saturada/estudios_de_la_zona_v6/p331-338.pdf
- Arain, M., Kazi, T., Jamali, M., Afridi, H., Jabalni, N., Saeftaz, R., . . . Memom, M. (2008). Procedimiento de extracción secuencial de BCR modificado de ahorro de tiempo para la fracción de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en muestras de sedimento de un lago contaminado. *Biblioteca Nacional de Medicina de EE.UU*, 235-239. Recuperado de <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=AGRIUAN.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn=026604>

- Autoridad Nacional del Agua. (2016). *Resolución Jefatural N° 010- 2016 - ANA*. Lima, Perú. Recuperado de <http://www.ana.gob.pe/publicaciones/protocolo-nacional-para-el-monitoreo-de-la-calidad-de-los-recursos-hidricos-0>
- Barbier, F., Petit, M., & Duc, G. (2000). Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and surfaces A: Physiological and engineering aspects*, 166(1-3), 153-159. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775799005014?via%3Dihub>
- Bautista Justo, J. (2013). *El derecho humano al agua y al saneamiento frente a los Objetivos de Desarrollo del Milenio (ODM)*. Santiago: Naciones Unidas.
- Bodek, I. (1998). *Environmental Inorganic Chemistry. Properties, Processes, and Estimation Methods* (1 ed.). New York: Pergamon Press. ISBN: 0080368336
- Broder, M., & Britta, F. (2005). *Groundwater Geochemistry. A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. Springer Berlin Heidelberg New York. Recuperado de <https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/GEOL104/%CE%92%CE%99%CE%92%CE%9B%CE%99%CE%9F%CE%93%CE%A1%CE%91%CE%A6%CE%99%CE%91/%CE%A5%CE%94%CE%A1%CE%9F%CE%93%CE%95%CE%A9%CE%A7%CE%97%CE%9C%CE%95%CE%99%CE%91/Groundwater%20geochemistry/front-matter.pdf>
- Calvo, C., Álvarez, J., Andrade, M., Marinero, P., & Bolado, S. (2003). Contaminación por arsénico en aguas subterráneas en la provincia de Valladolid: Variaciones estacionales. *Universidad de Valladolid*, 6, 91-98.

- Carpio, N. (2016). *Cuantificación de Cadmio (Cd) y Plomo (Pb) en agua, sedimento y plantas en el río Chimbo del cantón Marcelino Maridueña, Prov. Guayas*. (Tesis de postgrado, Universidad de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador). Recuperado de <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/13733>
- Castañé, P., Topalián, M., Cordero, R., & Salibián, A. (2003). Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. *Revista de Toxicología*, 20(1), 13-18. ISSN: 0212-7113
- Centro Nacional de Medio Ambiente; Ministerio de Medio Ambiente. (2012). *Evaluación de riesgos a la salud en la comuna de andacollo*. Santiago de Chile: Centro Nacional de Medio Ambiente; Universidad de Chile. Recuperado de <http://docplayer.es/41695483-Evaluacion-de-riesgos-a-la-salud-en-la-comuna-de-andacollo.html>
- Chávez, S. (2014). *Probables efectos de las aguas residuales de la ciudad de Cajamarca en el Sistema Agua - Suelo - Planta de los caseríos de la Victoria, Yanamarca y la Collpa*. (Tesis de postgrado inédita, Universidad Nacional de Cajamarca, Cajamarca, Perú).
- Colmenares, H., & Torres, V. (2012). *Evaluación de contaminación en agua, suelo y sedimentos, asociada a plomo y cadmio en la subcuenca embalse del Muña, río Bogotá*. (Tesis de pregrado, Universidad La Salle, Bogotá, Colombia). Recuperado de <http://repository.lasalle.edu.co/bitstream/handle/10185/17165/T41.12%20C711e.pdf?sequence=1>

- Constitución Política del Perú. (1993). *Diario Oficial El Peruano*. Lima, Perú.
Recuperado de <http://pdba.georgetown.edu/Parties/Peru/Leyes/constitucion.pdf>
- Correa, C. (2016). *Ecotoxicología del cadmio, riesgo para la salud por la utilización de suelos ricos en cadmio*. (Tesis de pregrado, Universidad Complutense de Madrid, Madrid). Recuperado de <http://147.96.70.122/Web/TFG/TFG/Memoria/CARMEN%20CORREA%20GARCIA.pdf>
- De La Peña, V. (2014). *Evaluación de la concentración de plomo y cadmio en suelo superficial de parques y plazas públicas, en tres municipios del área metropolitana de Monterrey, Nuevo León, México*. (Tesis de pregrado, Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, México). Recuperado de <http://eprints.uanl.mx/4119/1/1080253816.pdf>
- DeBusk, T., Laughlin, R., & Schwartz, L. (1996). Retention and compartmentalization of lead and cadmium in wetland microcosms. *Water Research*, 30(11), 2707-2716.
- Decreto Supremo N° 004-017-MINAM. (2017). *Diario Oficial El Peruano*. Lima, Perú. Recuperado de <http://www.minam.gob.pe/disposiciones/decreto-supremo-n-004-2017-minam/>
- Domènech, X., & Peral, J. (2012). *Química ambiental de sistemas terrestres*. España: Editorial Reverté.
- Duffus, J. (2002). Heavy Metals - A meaningless term? *Pure Appl. Chem*, 74(5), 793-807. Recuperado de <https://old.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7405x0793.pdf>

- Escoto, M. (2006). *Metales pesados en suelos de la provincia de Málaga. La cuenca hidrográfica del río verde como unidad de análisis de su distribución y toxicidad*. (Tesis de postgrado, Universidad de Granada, Granada, España). Recuperado de <http://digibug.ugr.es/handle/10481/938#.WnymKjibcc>
- Espinoza, T., & Espinoza, L. (2005). *Impacto de la minería en la calidad del agua en la microcuenca del Río Artiguas. Énfasis en metales pesados*. (Tesis de pregrado, Universidad Centroamericana – UCA, Managua - Nicaragua). Recuperado de http://www.bvsde.org.ni/Web_textos/UCA/UCA0005/UCA NI2197.pdf
- Fagundo, J. (1996). Procesos geoquímicos y calidad de las aguas. *Universidad de Castellón*, 177 - 1996. Recuperado de http://www.redciencia.cu/geobiblio/paper/1996_Fagundo_Procesos%20Geoquimicos.pdf
- Fagundo, J., & González, P. (2005). *Hidrogeoquímica*. La Habana, Cuba: Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional (CENAMENT); Ministerio de Salud Pública. Recuperado de http://www.redciencia.cu/geobiblio/paper/2005_Fagundo_Hidrogeoquimica.pdf
- Fagundo, J., González, P., Suárez, M., & Sánchez, L. (2000). *Fundamentos del termalismo con énfasis en la hidroquímica*. Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional; Ministerio de Salud Pública de Cuba.
- Fernandez, J., Galindo, G., Parada, M., Gimeno, D., García, M., & Saavedra, J. (2005). *Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea y IV Congreso

Hidrogeológico Argentino. Recuperado de <http://digital.csic.es/handle/10261/27257>

Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, A.C. (08 de noviembre de 2007). *Contaminación del agua por metales*. Recuperado de <https://agua.org.mx/biblioteca/contaminacion-del-agua-por-metales/>

Galindo, G., Fernández, J., Parada, M., & Gimeno, D. (2005). *Arsanico en aguas: Origen, movilidad y tratamiento*. Argentina. ISBN: 9870500587

García, F. (2015). Calidad y Uso del Agua de la Subcuenca del San Lucas (Cajamarca) en función del Índice de Brown. *Revista Fiat Lux*, 11(1), 65-73.

Gonzáles, E., Tornero, M., Ángeles, Y., & Bonilla, N. (2009). Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. *Revista Interacional de contaminación ambiental*, 25(1), 15-22. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992009000100002

Gunter, F. (1998). *Principies and applications of geochemistry* (2 ed.). New Jersey – USA: Pentice-Hall, Inc.

Higueras, P. y., & Cubas, P. (2010). Mineralogía y geoquímica ambiental. Proyecto de innovación. Recuperado de https://www.aulados.net/GEMM/Documentos/San_Quintin_Innova/Geoquimica_ambiental.pdf

Horna, I. (2011). *Efecto de la precipitación pluvial sobre los sólidos suspendidos, Aluminio, Hierro y Magnesio totales de las aguas superficiales de dos cuencas con actividad minera a tajo abierto en Cajamarca*. (Tesis de postgrado, inedita, Universidad Nacional de Cajamarca, Cajamarca, Perú).

- Huang, P., & Fuerstenau, D. (2001). The effect of the adsorption of lead and cadmium ions on the interfacial behavior of quartz and talc. *Colloids of surfaces A: Physicochemical and engineering aspects* (147), 147-156.
- Huaranga, F., Méndez, E., Quilcat, V., & Huaranga, F. (2012). Contaminación por metales pesados en la Cuenca del Río Moche, 1980 – 2010, La Libertad – Perú. *Scientia Agropecuaria*, 3(3), 235-247. Recuperado de <http://www.aguasanperu.org/Docs/CalidadDeAguaEnElRioRimac.pdf>
- Juárez, H. (2012). *Contaminación del río Rímac por metales pesados y su efecto en la agricultura en el Cono Este de Lima Metropolitana*. Lima, Perú.
- Kish, L. (1995). *Diseño Estadístico para la Investigación*. Centro de Investigaciones Sociológicas. ISBN: 9788474762259
- Koretsky, C. (2000). La importancia de las reacciones de complejación superficial en los sistemas hidrológicos: la perspectiva de un geoquímico. *Elsevier*, 230, 127-171. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022169400002158?via%3Dihub>
- Ley N° 28611. (2014). *Diario Oficial El Peruano*. Lima, Perú. Recuperado de https://www.mef.gob.pe/contenidos/servicios_web/conectamef/pdf/normas legales_2012/NL20140625.pdf
- Lillo, J. (2007). *Peligros geoquímicos: Arsénico de origen natural en las aguas*. Grupo de Estudios de Minería y Medioambiente. Recuperado de https://www.aulados.net/Temas_ambientales/Peligros_geoquimicos_As/Peligros_As_2.pdf

- Logan, E., Pulford, I., Cook, G., & Mackenzie, A. (1997). Complexation of Cu⁺² and Pb⁺² by peat and humic acid. *European Journal of Soil Science*, 48, 685-696.
- Macías, P. (2015). *Determinación de metales pesados (Pb, Cd, Cr) en agua y sedimentos de la zona estuarina del río Tuxpan, Veracruz*. (Tesis de pregrado, Universidad Veracruzana, Tuxpan, Veracruz). Recuperado de <https://www.uv.mx/pozarica/mca/general-3/generaciones/>
- Manahan, S. (2007). *Introducción a la química ambiental*. México: Editorial Reverté.
- Mancilla, Ó., Ortega, H., Ramírez, C., Uscanga, E. R., & Reyes, A. (2012). Metales pesados totales y arsénico en el agua para riego de Puebla y Veracruz, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 28(1), 39-48. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-4992012000100004
- Marrugo, J., & Paternina, R. (2011). *Evaluación de la Contaminación por metales pesados en la Ciénaga de la Soledad y Bahía de Cispatá, Cuenca del Bajo Sinú, Departamento de Córdoba*. Montería: Universidad de Córdoba. Recuperado de <http://eca-suelo.com.pe/wp-content/uploads/2015/05/EVALUACION-DE-LA-CONTAMINACION-POR-METALES-PESADOS-EN-LA-CIENAGA-LA-SOLEDAD-Y-BAHIA-DE-CISPATA-CUENCA-DEL-BAJO-SINU-CORDOBA.pdf>
- Martínez, G., Senio, W., & Márquez, A. (2006). Especiación de metales pesados en la fracción disuelta de las aguas superficiales de la cuenca baja y la pluma del Río Manzanares, Estado Sucre, Venezuela. *Ciencias Marinas*, 32(2), 239-257. Recuperado de <http://www.redalyc.org/html/480/48002104/>

- Martínez, K., Souza, V., Bucio, L., Gómez, L., & Gutiérrez, M. (2013). Cadmio: efectos sobre la salud. Respuesta celular y molecular. *Acta Toxicol*, 21(1), 32-48. Recuperado de <http://ppct.caicyt.gov.ar/index.php/ata/article/view/2950>
- Martínez, L., & Gasquez, J. (2005). *Determinación de arsénico en aguas: Diferentes técnicas y metodologías*. San Luis, Argentina: Universidad Nacional de San Luis. Recuperado de http://www.produccion-animal.com.ar/agua_bebida/177-Determinacion_arsenico.pdf
- McGraw, G. (2011). *Defining and Defending the Right to Water and its Minimum Core: Legal Construction and the Role of National Jurisprudence*. Chicago: Loyola University Chicago International Law Review.
- Ministerio de Agricultura y Riesgo. (2015). *Evaluación de Recursos hídricos en la Cuenca del río Jequetepeque*. San Pedro de Lloc, Perú.
- Ministerio del Ambiente. (2010). *Compendio de la Legislación Ambiental Peruana* (Vol. 5). Lima, Perú. Recuperado de http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2013/10/compendio_05_-_calidad_ambiental_2.pdf
- Mora Alvarado, D. (2005). *Evolución de las guías microbiológicas de la OMS para evaluar la calidad del agua para consumo humano: 1984-2004*. Costa Rica: Laboratorio Nacional de Aguas.
- Mora, H. (2002). *Migración de plomo a través de facies hibridísticas del agua subterránea*. (Tesis de postgrado, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid). Recuperado de <http://oa.upm.es/1071/1/04200216.pdf>

- Muñoz, M. (2011). *Características y usos de los diagramas de Pourbaix*. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia. Recuperado de <https://riunet.upv.es/handle/10251/13708>
- Naciones Unidas. (2014). *Objetivos de Desarrollo del Milenio*. Nueva York: Naciones Unidas.
- ONU-Agua. (2014). *Un Objetivo Global para el Agua Post- 2015*. Nueva York: Un Water. Recuperado de http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/pdf/findings_and_recommendations_post2015_goal_water_spa.pdf
- Orellana, J. (2005). *Ingeniería Sanitaria*. Buenos Aires, Argentina: Universidad Tecnológica Nacional.
- Organización Mundial de la Salud. (2006). *Guías para la calidad del agua potable* (3 ed., Vol. 1). Organización Mundial de la Salud. ISBN: 92-4-154696-4
- Ornela, M. (2008). *Dinámica biogeoquímica de nutrientes y metales pesados en ambientes intermareales de la laguna costera Mar Chiquita: potenciales efectos ecotoxicológicos sobre especies potenciales efectos ecotoxicológicos sobre especies claves del ecosistema*. (Tesis de postgrado, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina). Recuperado de <http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/2009/1/Tesis%20doct oral%20Ornela.pdf>
- Orozco, C., Pérez, A., Gonzáles, M., Rodríguez, F., & Alfayate, J. (2002). *Contaminación Ambiental una visión desde la química*. España: Thomsom Editores Spain.

- Panachlor S.A. (2017). *Potencial de oxidación-reducción ORP (redox)*. Republica de Panama. Recuperado de <http://panachlor.com/wp-content/uploads/pdf/Potencia%20de%20Oxido%20Reduccion%20ORP%20-%20Panachlor.pdf>
- Parkhurst, D., & Appelo, C. (1999). *User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations*. Denver, Colorado: Water Resources Investigations Report. Recuperado de ftp://brrftp.cr.usgs.gov/pub/charlton/phreeqc/Phreeqc_2_1999_manual.pdf
- Pérez, F. (2004). *Dinámica del arsénico en aguas subterráneas de pozos y sedimentos del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hidalgo*. (Tesis de postgrado, Universidad Autónoma del Estado, de Hidalgo). Recuperado de https://www.uaeh.edu.mx/nuestro_alumnado/icbi/doctorado/documentos/Dinamica%20del%20arsenico.pdf
- Planas, M. (2010). *Estudio sobre metales pesados en sedimentos en la cuenca del Jequetepeque, Perú*. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya. Recuperado de <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/10583>
- Plasencia, C. (2010). Relación entre la calidad del agua y la dinámica poblacional del fitoplancton de los ríos Grande, Porcón y Mashcón, Cajamarca (Perú): 2008-2009. *Revista Fiat Lux*, 10(1), 35-43.
- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. (2012). *GEO 5 Perspectivas del Medio Ambiente Mundial*. San José, Costa Rica. Recuperado de https://issuu.com/bionero/docs/geo_5_espanol_2013

- Rafaela, L., Bello, R., González, M., Ramírez, N., Jiménez, F., & Musálem, K. (2015). Concentración de metales en agua y sedimentos de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala. *Tecnología y Ciencias de Agua*, 6(4), 61-74. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&id=S2007-24222015000400004
- Reilly, C. (2002). *Metals in food and the law. In: Metal contamination of food its significance for food quality and human health* (3 ed.). Oxford, UK: Blackwell Science Ltd.
- Reyes, V., Alarcón, M., Núñez, D., & Cruz, R. (2010). Dinámica del arsénico en el Valle de Tabalaopa-Aldama-El Cuervo, en Chihuahua, México. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 6(1), 21-31. Recuperado de <http://docplayer.es/19195148-Dinamica-del-arsenico-en-el-valle-de-tabalaopa-aldama-el-cuervo-en-chihuahua-mexico.html>
- Rosas, B., & Carranza, J. (2015). *Estudio técnico para el tratamiento de aguas ácidas en los drenajes de la industria Minera*. (Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo, Perú). Recuperado de http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/3640/RosasBlas_R%20-%20CarranzaUrbina_J.pdf?sequence=1
- Rosas, H. (2001). *Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat*. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya Barcelonatech. Recuperado de <http://www.tdx.cat/handle/10803/6978>
- Sadiq, M. (1992). *Toxic metal chemistry in marine environments*. New York: Marcel Dekker Inc.

- Sánchez, N. (2013). *Modelización de los procesos químicos relacionados con la dinámica del cadmio en dos suelos agrícolas de Venezuela*. (Tesis de postgrado, Universidad de Carabobo, Bárbara, Venezuela). Recuperado de <http://mriuc.bc.uc.edu.ve/bitstream/handle/123456789/3857/nsanchez.pdf?sequence=1>
- Saravia, R. (2002). *Toxicidad y acumulación de cadmio en poblaciones de diferentes especies de Artemia*. (Tesis de postgrado, Universidad de València, Burjassot, València). Recuperado de <http://roderic.uv.es/handle/10550/15016>
- Sawyer, C., McCarty, P., & Parkin, G. (2001). *Química para la ingeniería ambiental* (Cuarta ed.). Colombia: Mc Graw-Hill.
- Stumm, W. (1970). *Química acuática: Una introducción que enfatiza el equilibrio químico en aguas naturales*. Nueva York, Estados Unidos: Wiley-Interscience. Recuperado de <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=AGRIUAN.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mf=026604>
- Supo, J. (2014). *Seminarios de Investigación Científica: Metodología de La Investigación Para Las Ciencias de La Salud*. Arequipa – Perú. Recuperado de <https://www.bookdepository.com/Seminarios-de-Investigacion-Cientifica-Metodologia-de-La-Investigacion-Para-Las-Ciencias-de-La-Salud-Dr-Jose-Supo/9781477449042>
- Takeo, N. (2005). *Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report No.419*. National Institute of Advances Industrial Science and Technology. Recuperado de http://www.eosremediation.com/download/Chemistry/Chemical%20Properties/Eh_pH_Diagrams.pdf

- Tirado G., A. (2013). *Caracterización fisicoquímica y microbiológica de la calidad de agua que accede a la Planta de Tratamiento Casigana (EP EMAPA-A) y estrategias para evitar su contaminación*. (Tesis de pregrado, Universidad técnica de Ambato, Ambato, Ecuador). Recuperado de <http://repositorio.uta.edu.ec/handle/123456789/6644>
- Tobergte, D., & Curtis, S. (2013). Petición del caso - comunidad de La Oroya. *Journal of Chemical Information and Modelin*, 9(53), 1689-1699.
- United States Environmental Protection Agency. (2009). *Contaminant Occurrence Support Document for Category 2 Contaminants for the Second Six-Year Review of National Primary Drinkin Water Regulations*. United States Environmental Protection Agency. Recuperado de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-12/documents/815b09011.pdf>
- Valdes, J., Román, D., Davila, P., Ortlieb, L., & Guíñez, M. (2006). Variabilidad estacional de cadmio en un sistema de surgencia costera del norte de Chile (Bahía Mejillones del Sur, 23° S). *Revista chilena de historia natural*, 79(4), 517-535. Recuperado de <https://scielo.conicyt.cl/pdf/rchnat/v79n4/art10.pdf>
- World Health Organization; Interncnational Agency for Research on Cancer. (1993). *IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans* (Vol. 58). Lyon, France: IARC Working Group on the Evaluación of Carcinogenic Risks to Humans. Recuperado de <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol58/mono58.pdf>

ANEXO 01

Comparación de medias (prueba T) de la concentración de metales en época de estiaje vs metales en época de lluvia

Tabla 19*Prueba de normalidad.*

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
As ESTIAJE	,144	10	,200 [*]	,906	10	,254
As LLUVIA	,172	10	,200 [*]	,903	10	,234
Cd ESTIAJE	,125	10	,200 [*]	,955	10	,727
Cd LLUVIA	,138	10	,200 [*]	,935	10	,502
Pb ESTIAJE	,174	10	,200 [*]	,915	10	,315
Pb LLUVIA	,132	10	,200 [*]	,954	10	,711

* . Esto es un límite inferior de la significación verdadera.

^a. Corrección de significación de Lilliefords.

Interpretación. Las pruebas de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y Shapiro-Wilk, muestran que los valores de concentración de As, Cd y Pb se encuentran dentro de una distribución normal.

Tabla 20*Estadísticas de muestras emparejadas.*

		Media	N	Desviación estándar	Media de error estándar
Par 1	As ESTIAJE	,00082000	10	,000487596	,000154191
	As LLUVIA	,00113500	10	,000582642	,000184248
Par 2	Cd ESTIAJE	,00006950	10	,000017232	,000005449
	Cd LLUVIA	,00015700	10	,000052768	,000016687
Par 3	Pb ESTIAJE	,00132000	10	,000550353	,000174037
	Pb LLUVIA	,00217500	10	,000858374	,000271442

Interpretación. Se observa que las muestras presentan valores de concentraciones de As, Cd y Pb en época de lluvia y en época de estiaje diferentes.

Tabla 21*Correlaciones de muestras emparejadas.*

		N	Correlación	Sig.
Par 1	AsESTIAJE & AsLLUVIA	10	,982	,000
Par 2	CdESTIAJE & CdLLUVIA	10	,933	,000
Par 3	PbESTIAJE & PbLLUVIA	10	,971	,000

Interpretación. Con una probabilidad de error del 0,000% ($p < 0,05$) se muestra que los valores de las concentraciones de As, Cd y Pb, en época de lluvia y en época de estiaje presentan alto grado de correlación.

Tabla 22*Prueba de muestras emparejadas.*

		Diferencias emparejadas					t	gl	Sig. (bilateral)
		Media	Desviación estándar	Media de error estándar	95% de intervalo de confianza de la diferencia				
					Inferior	Superior			
Par 1	AsESTIAJE - AsLLUVIA	-,000315	,00013904	,000043970	-,000414466	-,000215534	-7,164	9	,000
Par 2	CdESTIAJE - CdLLUVIA	-,000087	,00003721	,000011767	-,000114120	-,000060880	-7,436	9	,000
Par 3	PbESTIAJE - PbLLUVIA	-,000855	,00034996	,000110667	-,001105347	-,000604653	-7,726	9	,000

Interpretación. La prueba de muestras emparejadas muestra alta consistencia de resultados y coherencia entre sí.

ANEXO 2

Metales pesados en sedimentos en la cuenca Jequetepeque.

Figura 15. Estudio sobre metales pesados en sedimentos en la cuenca del Jequetepeque.

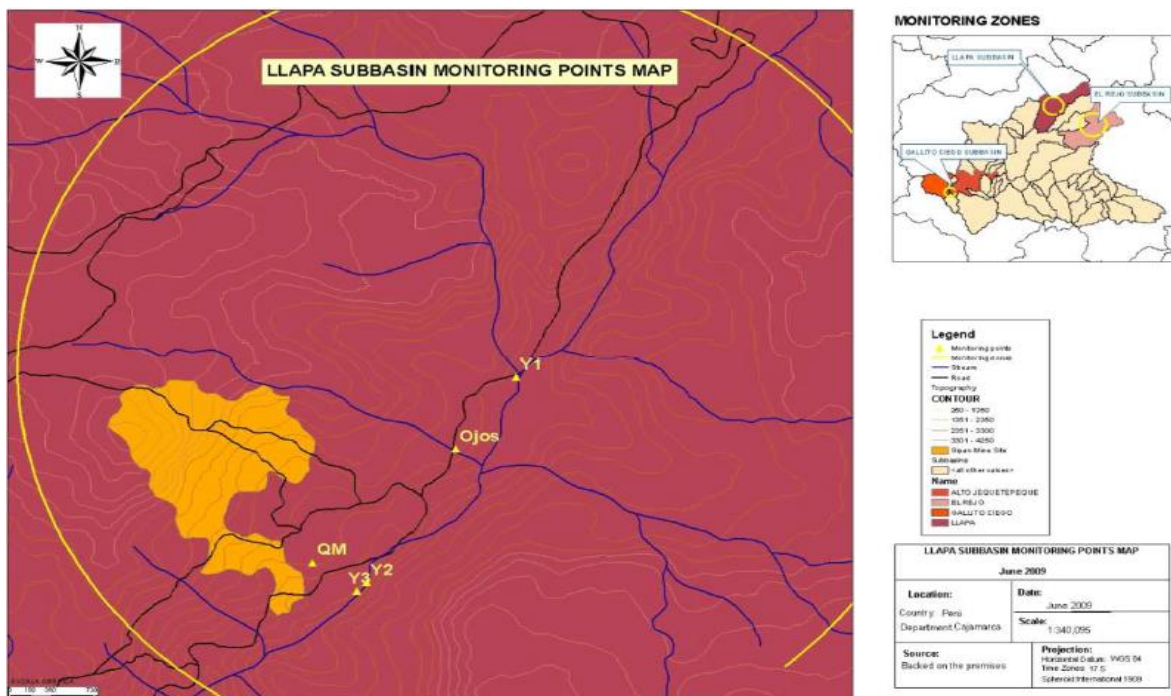


Tabla 23

Concentración total de metal en sedimentos - Río Yanahuanga.

	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Mediana	Media	SD	Sesgo
Al	62222,9	64039,7	48206,7	57533,5	37137,6	62222,9	58156,4	8664,5	-1,6
As	6,5	8,4	38,8	45,4	234,3	8,4	17,9	18,2	1,7
Cd	0,2	0,3	1,4	0,3	1,3	0,3	0,6	0,6	1,7
Cr	14,8	14,2	17,8	15,1	10,6	14,8	15,6	1,9	1,5
Cu	18,9	47,2	193,0	861,0	563,3	47,2	86,4	93,4	1,6
Fe	36440,6	35380,8	39496,0	40881,3	70752,7	36440,6	37105,8	2136,7	1,27
Hg	-	-	0,46	0,2	0,7	-	0,5	-	-
Ni	10,0	11,3	19,5	16,8	16,3	11,3	13,6	5,2	1,6
Pb	13,6	14,6	17,0	16,8	46,1	14,6	15,1	1,8	1,1
Zn	92,9	107,5	168,3	197,8	134,6	107,5	122,9	40,0	1,5

^aCalculado para los puntos Y1, Y2 e Y3 (puntos de muestreo del río principal Yanahuanga) ^b no detectable

Tabla 3.5. Concentración total de metal en sedimento (mg/kg), en muestras de sedimento de tamaño de grano <63µm de la subcuenca Llapa. Media, mediana y desviación estándar para los puntos Y1, Y2 e Y3 (puntos de muestreo del río principal Yanahuanga)

Planas, 2010. Estudio sobre metales pesados en sedimentos en la cuenca del Jequetepeque, Perú. Congrés UPC

ANEXO 3

Acta de aprobación de originalidad de tesis.

ANEXO 4

Hojas de ensayo del laboratorio.