

Análisis multivariado de la contaminación por arsénico en las aguas subterráneas de mina Delita, Cuba

Multivariate analysis of groundwater contamination by arsenic at mina Delita, Cuba

R. Toujague de la Rosa¹ y L.F. Molerio León²

¹Universidad de Rio Grande do Sul, Brasil E-mail toujague@yahoo.com ²INVERSIONES GAMMA, S.A., PO Box 6219, CP 10600, Habana 6, Ciudad de La Habana, Cuba; E-mail: especialistaprincipal@gmail.com

RESUMEN

Se discuten los resultados de la aplicación de las técnicas de análisis factorial en modo Varimax, aplicando el criterio de Kaiser, para identificar las variables de control más importantes en la contaminación por arsénico en las aguas subterráneas de Mina Delita y sus alrededores, en la Isla de la Juventud, al Sur de Cuba. Los resultados permitieron explicar el 72% de la varianza de la serie con solamente dos factores.

PALABRAS CLAVE: *Arsénico, contaminación, análisis multivariado, Cuba, aguas subterráneas*

ABSTRACT

Results from the application of multivariate analysis in Varimax mode applying Kaiser Criterion to the identification of the most important control variables of Arsenic contamination in ground water of Delita gold mine are discussed. 72% of the total variance could be explained by only two factors.

KEY WORDS: *Arsenic, contamination, multivariate analysis, Cuba, ground water.*

INTRODUCCIÓN

El estudio de contaminación de aguas por metales tóxicos como As, Pb, Hg, Cd, entre otros, en regiones mineras (Fig. 1) constituye hoy uno de los principales temas de investigación a escala internacional. Ejemplos de regiones cuyos drenajes fueron afectados a partir de fuentes geológicas son Taiwan (Williams, 1997), Córdoba, Argentina (Thornton *et al*, 1997), México (Cebrian *et al*, 1983) así como también al oeste de Bengal en la India, considerado caso de calamidad mundial debido a la contaminación de acuíferos por arsénico (As) (Badal *et al*, 1996). En este caso la contaminación se asocia a la oxidación de piritita (Fig. 2).

A pesar de estos casos, en la región de Centroamérica y el Caribe son escasos los reportes sobre estudios geoquímico-ambientales para metales tóxicos fundamentalmente arsénico. En Cuba, en la región vinculada a la mineralización de oro Delita, Isla de la Juventud (Fig. 3), existen problemas de contaminación de acuíferos por As. El agua potable es traída de otras localidades y aunque algunos trabajos se hayan referido al problema, existen aspectos no claros en lo que se refiere a la identificación y caracterización de las fuentes generadoras de esta contaminación en la región. La Fig. 4 presenta los puntos muestreados para este Proyecto.

La región de las mineralizaciones oro Delita ha sido explotada desde el siglo XVI (Fig. 4). En 1993 fue considerada como perspectiva para uranio según estudios realizados por la Agencia Nuclear de Cuba (Góngora *et al*, 1993). Fueron identificadas en aguas elevadas concentraciones de uranio así como también fue comprobada la existencia de anomalías geoquímicas secundarias de Ag, As, Pb entre otros elementos. Por otro lado, la población local manifiesta problemas con el abastecimiento de agua y la calidad de la misma. A pesar de esto, no existen hasta el momento reportes de estudios en la región que vinculen la relación de altos contenidos de metales tóxicos con determinados tipos de enfermedades (*com.pers.* Centro de Higiene y Epidemiología Nacional, CHEN Isla de la Juventud).

Delita forma parte del macizo metamórfico de la Isla de la Juventud y su mineralización está compuesta por venas de cuarzo mineralizadas asociadas a esquistos apoterrígenos cuarzo-clorito-sericito-grafíticos de la formación Cañada. Las venas contienen oro-arsenopirita, sulfoantimonietos y sulfuros diseminados, correspondiendo al tipo geoquímico arsenopirítico-sulfoantimonítico Au-Ag-As-Sb. La generación precoz de oro está asociada a arsenopirita y la tardía a sulfoantimonietos de Pb (Molerio y Toujague, 2004).



Fig. 1. Keratosis producida por contaminación por aguas arsenicales.

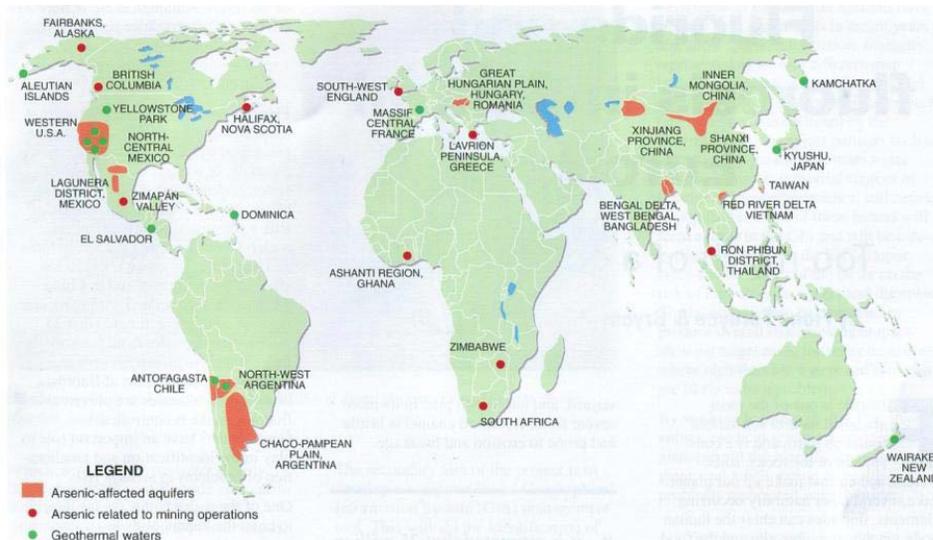


Fig. 2. Acuíferos afectados por arsénico (rojo)

PARTICULARIDADES DE LA GEOQUÍMICA DEL ARSÉNICO

De acuerdo con EPA (2000), en las rocas, el arsénico ocurre en forma reducida en venas minerales y como óxido. El arsenato (AsO_4^{-3}) ocurre en algunos minerales y reemplaza el fosfato en la apatita. Las especies de arsenato H_2AsO_4^- y HAsO_4^{-2} son las formas de equilibrio en el rango de pH de la mayor parte de las aguas naturales. El HAsO_4^{-2} predomina con pH de 7,2 y H_2AsO_4^- para pH más bajo. En ambientes reductores, no obstante, la forma $\text{HAsO}_2(\text{aq})$ puede estar presente. A pH 7 el Eh al que ocurre el cambio es de alrededor de 0,05 volt. La arsenita (As^{3+}) está presente en condiciones aeróbicas y el arsenato en condiciones anaeróbicas. El As puede incorporarse a las aguas potables también proveniente de desechos y en ciertos insecticidas y herbicidas aparece como forma orgánica.

La concentración de iones arsenato en equilibrio en el agua depende de las concentraciones del catión y de la solubilidad de los diferentes arsenatos que pudieran ser precipitados. Los productos de solubilidad de los arsenatos indican que muchos de estos compuestos son poco solubles en términos del anión AsO_4^{-3} . Esta forma predomina solamente en pH sobre 11,5 y, en el rango normal de las aguas naturales, la solubilidad del arsenato de calcio o de magnesio es suficiente para permitir que varias decenas de miligramos de As puedan retenerse en solución. Otros metales como el Cu pueden limitar la solubilidad del As a pocas decenas de miligramos por litro. Probablemente la sorción de arsenato en el hidróxido férrico precipitado u otras superficies activas sea un importante factor limitante en la solubilidad del As en aguas naturales.



Fig. 3. Área de estudio

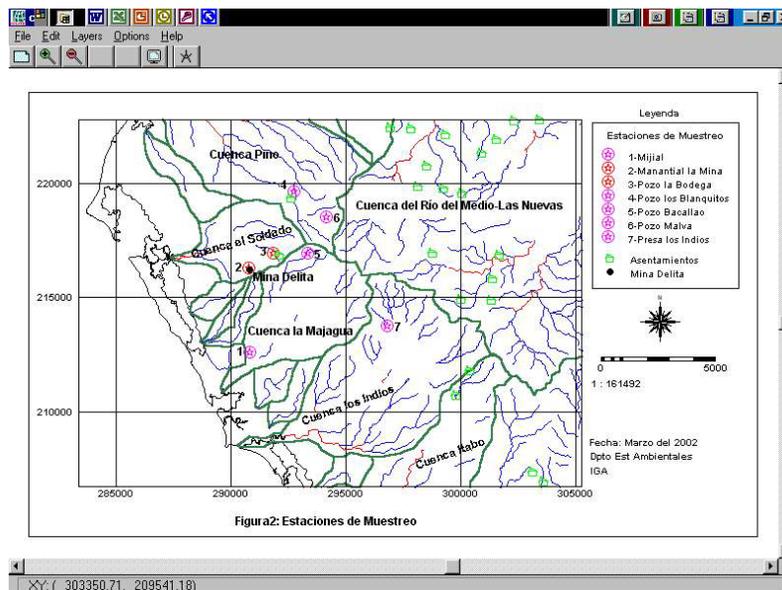


Fig. 4. Distribución de los puntos muestreados.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARAMÉTRICO Y NO PARAMÉTRICO

Para el análisis estadístico uni y multivariado de la data de aguas subterráneas (Molerio, 1993) se dispuso de una matriz observacional compuesta por una serie discreta y discontinua de 67 casos en los que se dispuso de observaciones de las variables siguientes:

Descripción de la variable y unidad de medida	Nomenclatura
Profundidad de colecta de la muestra (m)	PROF_
Temperatura de las aguas en el momento de la colecta (°C)	TEMP
Índice de acidez (adimensional) en el momento de la colecta	PH
Conductividad Eléctrica Específica de las aguas en el momento de la colecta (MS/cm)	SPC
Concentración de hierro total (mg/l)	FE
Concentración de arsénico (mg/l)	AS

Análisis univariado

La Tabla 1 muestra la estadística sumaria de la serie. La temperatura resultó la variable más estable, con más bajo valor del coeficiente de variación. El resto de las variables consideradas exhiben una variación notable, muy alta en todos los casos, destacando, en particular los amplísimos rangos de concentraciones de As y Fe, de la profundidad de colecta y, en menor grado, pero también muy alto, la Conductividad Eléctrica Específica de las Aguas.

La matriz de correlación lineal (Tabla 2) muestra una dependencia bastante fuerte, significativa al 95% de certidumbre, entre el pH y la concentración de As, lo que no es un resultado inesperado como se explicó al tratar las aguas superficiales. También los resultados de la correlación múltiple son atractivos. La correlación total, de la que fue necesario excluir el Fe, por falta de casos válidos, es también cercana al 90%. La Fig. 5 muestran el ajuste polinómico entre As y Fe.

Tabla 1. Estadística sumaria

Variables	n	Media	Min	Max	Dev.Std.	Coef. Var.
PROF_	11	3,9	0	16,9	5,115	1,311
TEMP	15	27,42	26	30	1,214	0,044
PH	66	5,77	2,95	7,5	1,375	0,238
SPC	21	320,95	65	787	283,460	0,883
FE	38	5,911	0,05	54,5	13,414	2,268
AS	67	7,40	0,007	104,9	20,854	2,814

Tabla 2. Matriz de correlación lineal (en engrita y cursiva las correlaciones significativas al 95% de certidumbre).

Variables	PROF_	TEMP	PH	SPC	AS
PROF_	1	-0,252	0,036	-0,135	-0,252
TEMP		1	0,120	0,306	0,1044
PH			1	-0,3826	-0,8034
SPC				1	0,6351
AS					1

Análisis multivariado

Se aplicaron los métodos de descomposición factorial con extracción mediante componentes principales (ACP) y Rotación Varimax de la matriz observacional. La extracción de dos factores, con el Criterio de Kaiser, permite explicar el 72% de la varianza total de la serie temporo-espacial disponible (Molerio, 1994). Esta maximación de las correlaciones sugiere, sin embargo, que las variables involucradas en los factores considerados pertenecen a la serie pero, sin embargo, es necesario incluir otras variables para explicar el comportamiento del arsénico en el sistema.

La Tabla 3 muestra los valores propios y varianza acumulada de la serie de aguas superficiales. La Tabla 4 muestra las cargas factoriales obtenidas, considerando significativas aquellas mayores o iguales a 0,6.

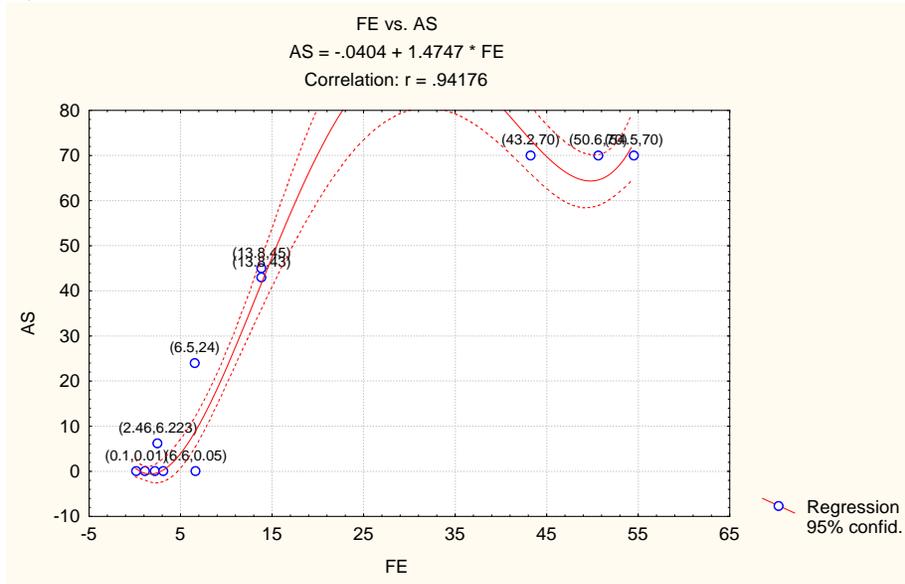


Fig. 5. Ajuste mínimo cuadrático polinómico

Tabla 3. Valores propios

Factores	Valores propios	% Varianza total	Valor propio acumulado	% varianza Acumulada explicada
1	2,313	46,26	2,313	46,26
2	1,293	25,86	3,606	72,12

Tabla 4. Cargas factoriales (en negrita y cursiva las variables significativas de cada factor)

Variables	Factor 1	Factor 2
PROF_	0,124	-0,663
TEMP	0,0304	0,854
PH	0,906	0,194
SPC	-0,686	0,409
AS	-0,947	0,160
Expl.Var	2,205	1,400
Prp.Totl	0,441	0,280

Las componentes lineales estandarizadas (SLC) tienen la siguiente estructura:

$$\begin{aligned} \text{Factor 1} &= -0,95 \text{ AS} + 0,91 \text{ PH} - 0,68 \text{ SPC} \\ \text{Factor 2} &= 0,85 \text{ TEMP} + 0,66 \text{ PROF} \end{aligned}$$

El primer factor incluye el Arsénico, pH y la Conductividad Eléctrica Específica y explica el 45% de la varianza total en tres variables de las cuales, llama la atención, el mayor peso lo tiene el propio AS, estrechamente asociado al pH, pero en el mismo plano de la SPC (Fig. 6). Para esta última no puede buscarse una explicación plenamente satisfactoria que no tome en consideración la mezcla de aguas de diferentes orígenes en la muestra.

En el segundo factor que incluye la temperatura y la profundidad de colecta, el control de la temperatura queda claro por su efecto sobre los patrones de solubilidad y el potencial de oxidación

reducción del sistema, en particular, en cuanto concierne al desarrollo de condiciones aeróbicas o anaeróbicas en la localidad de muestreo. Las comunalidades observadas y los scores se presentan en las Tablas 5 y 6. Estos se presentan mapificados en la Fig. 8.

Tabla 5. Comunalidades observadas

Variables	Del Factor1	De dos Factores	R ² - Multiple
PROF_	0,0154	0,455	0,185
TEMP	0,0009	0,731	0,207
PH	0,8210	0,858	0,719
SPC	0,470	0,6385	0,495
AS	0,8972	0,922	0,804

Tabla 6. Scores factoriales (Rotación Varimax normalizada)

Estaciones de monitoreo	Factor 1	Factor 2
Bodega89	0,249	-0,3498
S Mina90	-2,853	0,4855
P Arroyo89	0,347	-0,1736
P Ruben90	0,395	-0,5195
P Malva89	-0,320	-0,0837
V-1389	0,750	0,219
C pipas89	0,115	-1,741
P Esperanza	-0,099	-0,811
Mijaill89	0,789 6	1,803
Mijaill8	0,245	1,4958
S-789	0,380	-0,3243

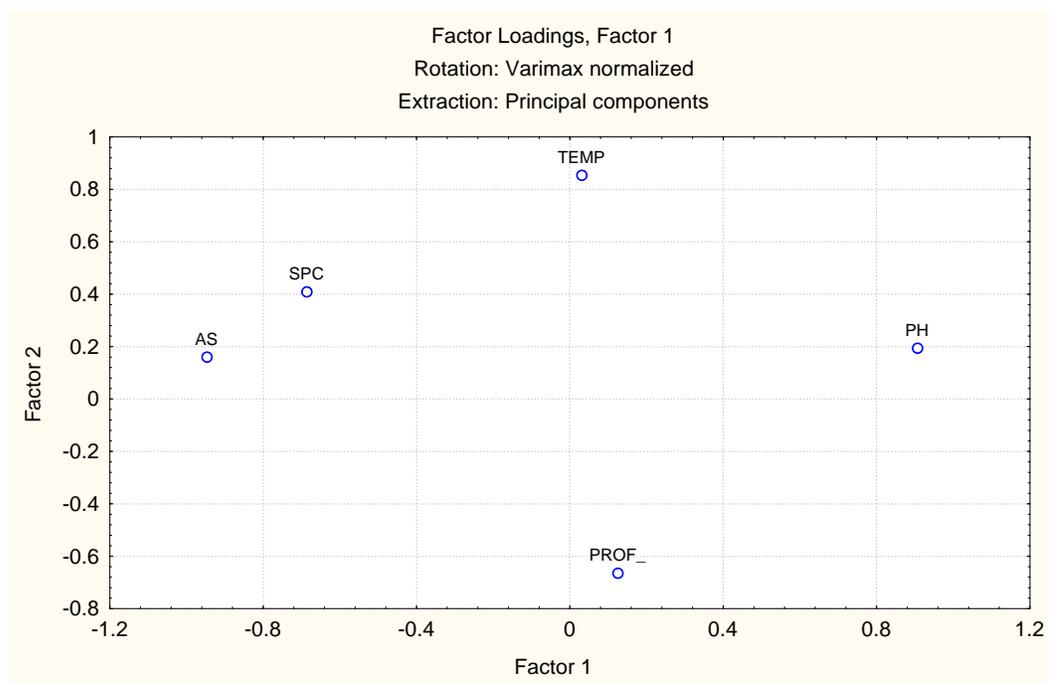


Fig. 6. Plano factorial

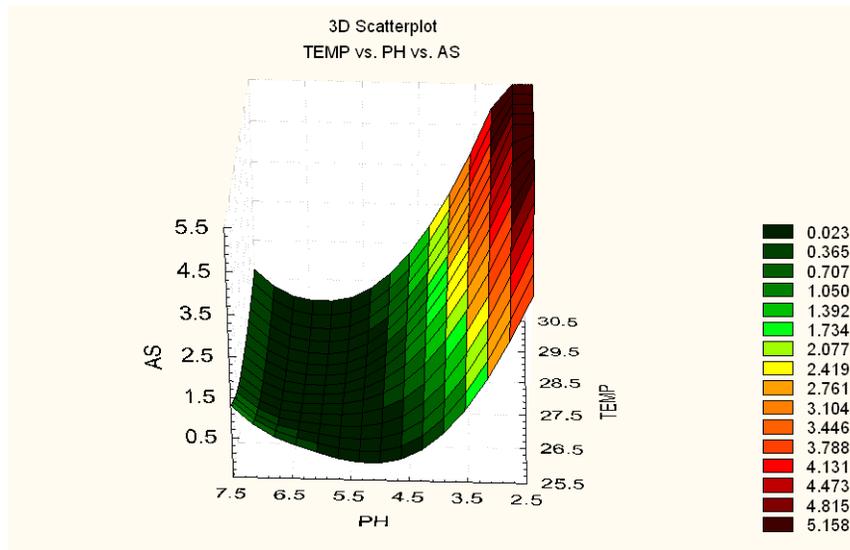


Fig. 7. Distribución 3D de las variables TEMP, PH Y AS.

El mapa de la Fig. 8 muestra una interesante distribución de los factores, donde los cruces ortogonales indican perfectamente, los puntos donde coinciden los factores de control. Obsérvese la relación entre los puntos fuente de los Factores 1 y 2, SMina y Mijail, respectivamente, que indica el fuerte aporte de los puntos de emisión. El punto de convergencia mínima de scores, asociado a la estación Arroyo 89 merece atención por la inflexión y el brusco cambio de pendiente de las isolíneas.

Para identificar las asociaciones que podrían derivarse entre los casos de estudio de las aguas subterráneas se aplicaron, al igual que en el tratamiento de la data de las aguas superficiales, técnicas de clasificación no supervisada de patrones tomando como base las variables identificadas como características en el ACP. Se construyó un dendrograma de objetos por enlace simple con medida de distancia de Ward, cuyos resultados se presentan en la Fig. 9.

Ellos muestran cuatro grupos perfectamente diferenciados. Uno incluye las estaciones de Mijail, Bodega 89 y V13 89; otro PRubén 90, S

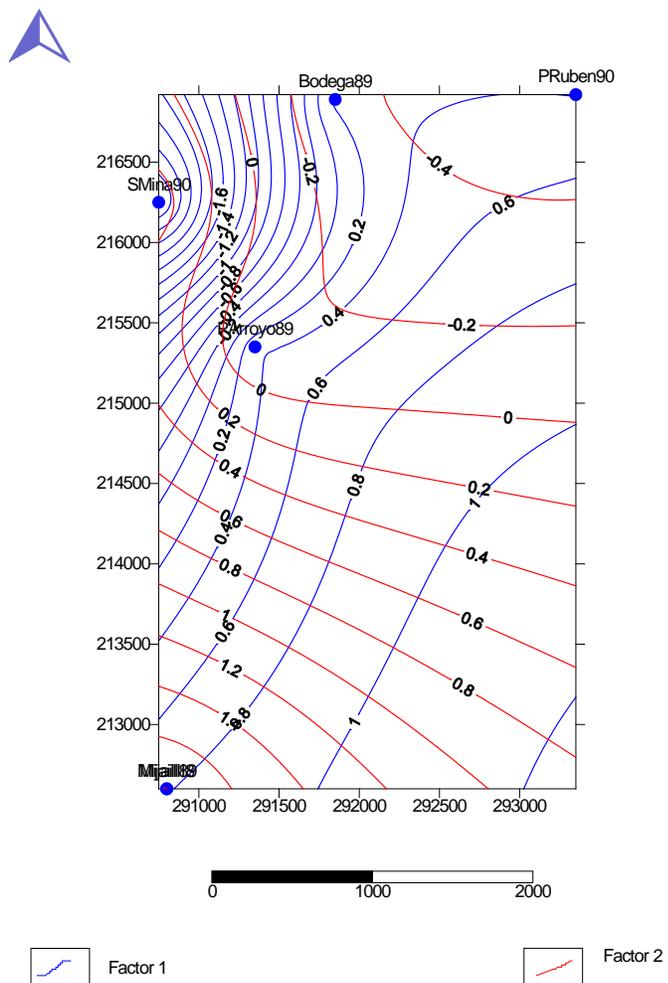


Fig. 8. Scores factoriales para los dos primeros factores en las aguas subterráneas.

7 89, CPipas y PEsperan. Un tercer grupo a SMIIna y PMalva89 y un cuarto, independiente y exclusivo, integrado por la estación PArroyo. En todos estos casos, se trata de aguas de diferente origen y evolución geoquímica y, por tanto, deben ser evaluadas de manera diferente en todos los casos.

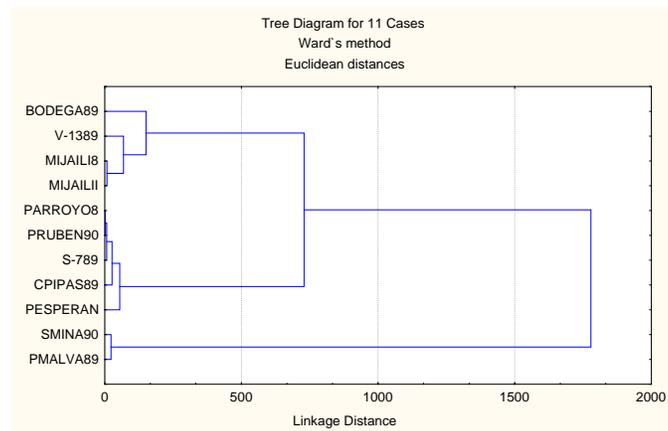


Fig. 9. Dendrograma de objetos para las aguas subterráneas.

CONCLUSIONES

- La región de las mineralizaciones oro Delita ha sido explotada desde el siglo XVI y ha sido considerada como perspectiva para uranio. En las aguas subterráneas han sido identificadas elevadas concentraciones de uranio así como también anomalías geoquímicas secundarias de Ag, As, Pb entre otros elementos.
- Delita forma parte del macizo metamórfico de la Isla de la Juventud y su mineralización está compuesta por venas de cuarzo mineralizadas asociadas a esquistos apoterrígenos cuarzo-clorito-sericito-grafíticos de la formación Cañada. Las venas contienen oro-arsenopirita, sulfoantimonietos y sulfuros diseminados, correspondiendo al tipo geoquímico arsenopiritico-sulfoantimonítico Au-Ag-As-Sb. La generación precoz de oro está asociada a arsenopirita y la tardía a sulfoantimonietos de Pb.
- La temperatura resultó la variable más estable, con más bajo valor del coeficiente de variación. El resto de las variables consideradas exhiben una variación notable, muy alta en todos los casos, destacando, en particular los amplísimos rangos de concentraciones de As y Fe, de la profundidad de colecta y, en menor grado, pero también muy alto, la Conductividad Eléctrica Específica de las Aguas.
- La matriz de correlación lineal muestra una dependencia bastante fuerte, significativa al 95% de certidumbre, entre el pH y la concentración de As, lo que no es un resultado inesperado. La correlación total es también cercana al 90%.
- Se aplicaron los métodos de descomposición factorial con extracción mediante componentes principales (ACP) y Rotación Varimax de la matriz observacional. La extracción de dos factores, con el Criterio de Kaiser, permite explicar el 72% de la varianza total de la serie temporo-espacial disponible. Esta maximación de las correlaciones sugiere, sin embargo, que las variables involucradas en los factores considerados pertenecen a la serie pero, sin embargo, es necesario incluir otras variables para explicar el comportamiento del arsénico en el sistema.
- El primer factor incluye el Arsénico, pH y la Conductividad Eléctrica Específica y explica el 45% de la varianza total.
- El mayor peso lo tiene el propio As, estrechamente asociado al pH, pero en el mismo plano de la SPC. Para esta última no puede buscarse una explicación plenamente satisfactoria que no tome en consideración la mezcla de aguas de diferentes orígenes en la muestra.
- En el segundo factor que incluye la temperatura y la profundidad de colecta, el control de la temperatura queda claro por su efecto sobre los patrones de solubilidad y el potencial de

oxidación reducción del sistema, en particular, en cuanto concierne al desarrollo de condiciones aeróbicas o anaeróbicas en la localidad de muestreo.

- La Red de Monitoreo actualmente en operación presenta una informatividad muy baja debido a una inadecuada composición, distribución espacial, frecuencia de monitoreo y contenido de monitoreo. La información que suministra es de muy baja eficiencia (8 % para la Red Superficial y 60% para la subterránea)
- La concentración de arsénico muestra tendencia al aumento en las aguas subterráneas excepto en la Cala Itabo. La razón de esto no está clara, en tanto durante décadas no se han realizado laboreos importantes en la mina, pero puede estar asociada al bajo tiempo de tránsito de las aguas subterráneas. No se puede argumentar, con certeza sobre la tendencia en la evolución del arsénico en las aguas superficiales.
- La fuente de contaminación más importante, y –en nuestra opinión, exclusiva, de contaminación de las aguas por arsénico es la industria minera. Los focos identificados, para las aguas superficiales y subterráneas están asociados a las instalaciones mineras.
- El área de influencia de la contaminación, al Oeste de la mina, no pudieron identificarse, por falta de puntos de muestreo georeferenciados adecuadamente. Al Norte, Sur y Este, pudo identificarse hasta en un radio de 7 kilómetros desde la mina.
- Las aguas superficiales pueden aparecer contaminadas por dos causas, una debida a la migración subterránea de contaminantes, por flujo lateral, y otra por lixiviación de depósitos de concentrado próximos a zonas de alimentación de l acuífero o de drenaje superficial.

BIBLIOGRAFÍA

Badal K. (1996): **Arsenic in groundwater in seven district of West Bengal, India – The biggest arsenic calamity in the world.** *Current Science*, vol.70. No. 11, June.pp:976-986.

Cebrian M. E. (1983): **Human Toxicol.**, 2, 121-133.

EPA (2000): **Federal Register. Part II. National Primary Drinking Water Regulations: Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Proposed Rule.** Fed. Reg. Vol 65 (121), Junio 22, 2000, 97:

Molerio León, Leslie F. (1993): **Dinámica del Flujo Regional en el Macizo Metamórfico de la Isla de la Juventud.** Taller sobre Aplicación de Técnicas Isotópicas en el Estudio de los Recursos y la Contaminación de las Aguas, OIEA, Maracaibo, Venezuela, 14:

Molerio León, Leslie F. (1994): **Isotopic and Geochemical Regionalization of a Tropical Karst Aquifer.** Internatl. Symp. isotopes in Water Resources Management; OIEA, Vienna, Austria, Paper IAEA-SM-336/88P, 6:

Molerio León, L.F.; R. Toujague de la Rosa (2004): **Arsenic in a hard rock aquifer: multivariate optimisation of the groundwater monitoring network.** 32nd Internatl. Geol. Congr. <http://www.ahsud.com>, 9:

Thornton, I, M. Farago (1997): **The Geochemistry of arsenic.** In **Albernathy, C. O.; Calderon, R.L.; Chappell, W. R (eds.) Arsenic exposure and health effects.** Chapman & Hall, London, pp: 1-16

Williams, M. (1997): **Mining - related srsenic hazards: Thailand case-study Summary Report.** Keyworth, Nottingham, UK. British Geological Survey, 36 .