

IMPACTO EN AFLUENTES DEL RÍO PILCOMAYO POR CONTAMINANTES ADICIONALES DE DRENAJE ÁCIDO DE MINAS DESDE CERRO RICO, POTOSÍ-BOLIVIA

IMPACT OF ADDITIONAL CONTAMINANTS DUE TO ACID MINE DRAINAGE IN TRIBUTARIES OF THE PILCOMAYO RIVER FROM CERRO RICO, POTOSÍ, BOLIVIA

**William H.J. Strosnider¹, Freddy S. Llanos², Cristina E. Marcillo^{1*},
Ruben R. Callapa², Robert W. Nairn³**

(1) Saint Francis University, Center for Watershed Research & Service, 118 Evergreen Drive, Loretto, PA, 15940 U.S.A.

(2) Universidad Autónoma "Tomás Frías", Departamento de Ingeniería de Minas, Ciudad de Potosí, Potosí - Bolivia

(3) University of Oklahoma, 334 Carson Engineering Center, 202 W. Boyd Street, Norman, OK, 73019, U.S.A.

*autor de contacto (e-mail: cem101@francis.edu)

Recibido: 07/02/2014 - Evaluado: 25/03/2014 - Aceptado: 10/06/2014

RESUMEN

La minería intensiva y el procesamiento del cuerpo mineralizado del Cerro Rico de Potosí (Bolivia) ha ocurrido desde 1545. Para avanzar la investigación sobre descargas de drenaje ácido de minas (DAM) y su conexión a la contaminación río abajo, se generaron datos en dos muestreos durante la temporada más extrema de lluvia y sequía. Las concentraciones en el DAM y arroyos receptores de Ag, B, Ba, Mo, Sb, Se, Sn, y V fueron superiores a los límites de descarga permitidos por la legislación Boliviana y las directrices sobre arroyos receptores del DAM, tal como las normas de agricultura internacionales. Concentraciones elevadas de elementos de tierras raras han sido documentados en esta ubicación. Los resultados del estudio indican que la contaminación por minería impactan significativamente el río estudiado, y pone de manifiesto la importancia de su remediación.

ABSTRACT

Intensive mining and processing of the polymetallic sulfide ore body of Cerro Rico de Potosí (Bolivia) has occurred since 1545. To further investigate acid mine drainage (AMD) discharges and their link to downstream contamination, data were gathered during two sampling events during the most extreme periods of the dry and wet seasons of one year. Concentrations of Ag, B, Ba, Mo, Sb, Se, Sn and V in AMD and receiving streams were greater than Bolivian discharge limits and receiving water body guidelines as well as international agricultural use standards. High concentrations of rare earth metals have been documented in this area. Results indicate that contamination from mining has a larger scope than previously thought and underscore the importance of remediation.

Palabras claves: geoquímica acuosa; el drenaje ácido de roca; drenaje ácido de minas; polución del medioambiente

Keywords: aqueous geochemistry; acid rock drainage; acid mine drainage; environmental pollution

INTRODUCCIÓN

Cerro Rico (Potosí, Bolivia) se considera el depósito más grande de Ag en el mundo, siendo Potosí el líder mundial en producción durante los siglos XVI y XVII (Loftstrom, 1970; Zartman & Cunningham, 1995; Rice & Steele, 2005). La minería intensa del yacimiento polimetálico, dentro de Cerro Rico de Potosí, ha ocurrido casi ininterrumpidamente durante los últimos cinco siglos (Strosnider *et al.*, 2011a). Abbot y Wolfe (2003), postularon que el Cerro Rico y depósitos cercanos fueron explotados con menos intensidad en tiempos precolombinos desde el siglo X hasta el siglo XV. Millones de trabajadores (entre indígenas y esclavos africanos) murieron prematuramente en el minar y procesar de los cuerpos minerales del Cerro Rico (Tandeter, 1981; Bakewell, 1984). Los metales principales de interés para la explotación y el procesamiento han sido Ag, Sn, Pb, y Zn, encontrados en las laderas de Cerro Rico. Esta actividad ha sostenido a la ciudad económicamente por siglos. Sin embargo, el costo ambiental de la buena fortuna de Potosí ha sido sustancial. Las zonas terrestres han experimentado deforestación extrema, la que está asociada a la pérdida de suelo (Godoy, 1984). Los cursos de agua local han sido impactados significativamente por efluentes del tratamiento de minerales y Drenaje Ácido de Mina (DAM) (Strosnider *et al.*, 2011a,b).

En general, los depósitos geológicos de valor económico, como carbón y minerales metálicos, son químicamente estables bajo condiciones originales y sin agitación. El DAM se forma cuando minerales metálicos sulfurosos, previamente aislados alrededor o dentro de los depósitos, son expuestos a oxígeno y agua (Younger *et al.*, 2002). El factor principal en la formación de DAM es la oxidación de pirita (FeS_2), que libera protones e iones Fe a la solución. La disminución del pH, resultando de la pirita oxidada, puede acelerar la oxidación de otros minerales sulfúricos, como estibina (Sb_2S_3), argentita (Ag_2S), y estanita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). Secundariamente el DAM puede lixiviar metales/metaloides eco-tóxicos desde materiales geológicos de los cuales fluyen (Younger *et al.*, 2002). Los iones metálicos eco-tóxicos, la acidez, y los resultantes precipitados asociados con el DAM, son amenazas significativas para los recursos de agua dulce (Younger *et al.*, 2002; Strosnider *et al.*, 2011b).

El Cerro Rico de Potosí se creó por erupciones volcánicas del período Neógeno, filtrado a través de una base del período Ordovícico compuesto de esquistos y pizarras. Se encuentra dentro de un complejo volcánico-plutónico que se extiende por unos 800 km a lo largo de la cordillera de los Andes (Zartman & Cunningham, 1995; Kamenov *et al.*, 2002). La mineralización ocurre a través de sistemas de vetas en una cúpula cónica dacítica que alcanza los 700 m sobre la ciudad de Potosí (Zartman & Cunningham, 1995). El magma argentífero se cristalizó dentro de vetas casiteríticas ricas, formadas en pizarra Ordovícica, tobas dacíticas, brecha y otros reservas dacíticas (Griess, 1951; Brading & Cross, 1972; Rice & Steele, 2005). Las vetas están encerradas en zonas de metales sulfurosos, óxidos y minerales como cuarzo, turmalina, siderita, y coalinita. La roca encajante es piritizada cerca de las vetas y pirita es el mineral mayormente asociado con los minerales sulfurosos (Lindgren, 1928; Lindgren & Creveling, 1928; Petersen, 1945; Wilson & Petrov, 1999). La presencia de pirita indica una alta fuerza del DAM que será liberada a las áreas circundantes por siglos, a menos que sea controlada. La naturaleza polimetálica del cuerpo mineralizado indica que el DAM probablemente contenga concentraciones elevadas de múltiples metales/metaloides que pueden ser nocivos.

La historia de la industria minera en Potosí es de auge y caída cíclica, que ha fomentado la evolución del DAM (Strosnider *et al.*, 2011a). Muchas minas locales han sido abandonadas, inundadas, desaguadas y, nuevamente explotadas en varias ocasiones, dependientes de la oscilación de precios de los minerales (Hillman, 1984). Por siglos la repetición de inundación, desagüe y minería del Cerro Rico probablemente ha resultado en la producción casi continua del DAM concentrado, mientras que el azufre expuesto, está en contacto con agua durante periodos sin operación. El siguiente desagüe de la mina permite la entrada de oxígeno y consecuente exposición del mineral, con lo que el ciclo se repite (Strosnider *et al.*, 2011a).

La explotación intensiva durante varios siglos ha devastado los ambientes acuáticos, y el río de la ribera bajo el Cerro Rico. Hudson-Edwards *et al.* (2001), Smolders *et al.* (2002, 2003, 2004), Miller *et al.* (2002, 2004), Archer *et al.* (2005) y Strosnider *et al.* (2011b); documentaron concentraciones minerales de magnitudes mayores que los

niveles naturales al fondo de la corriente, desde el Cerro Rico al río Tarapaya, hasta ~500 km río abajo de Río Pilcomayo. Las colas de Potosí degradan las vías fluviales (Hudson-Edwards *et al.*, 2001; Kossoff *et al.* 2008, 2012). Sin embargo, las descargas recientes de colas han disminuido sustancialmente con la construcción de múltiples diques de colas, lo que permite observar de mejor manera los impactos del DAM (Strosnider *et al.* 2011a). El incumplimiento de las normativas ambientales de Bolivia ha posibilitado que en las descargas del DAM aumenten las concentraciones de Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn y sulfatos (Strosnider *et al.* 2011a).

La ingestión de agua contaminada, consumo de productos agrícolas y peces en contacto con esta agua son vías de exposición humanas de alto riesgo (Smolders *et al.*, 2002; Miller *et al.*, 2004; Strosnider *et al.*, 2011b). Las comunidades río abajo utilizan el agua del río para irrigación, para lavar, para pescar, a veces para cocinar y beber (García-Guinea & Harffy, 1998; Archer *et al.*, 2005). Las concentraciones de metales pesados en los recursos de agua usados para irrigación y la tierra apta para la agricultura, exceden las normas recomendadas para el uso agrícola (Miller *et al.* 2004; Garrido *et al.* 2009; Strosnider *et al.* 2011b). Las concentraciones de algunos metales vestigiales exceden los niveles permitidos para la salud humana, en papas cultivadas con agua de irrigación contaminada por el DAM (Garrido *et al.* 2009). Los consumidores más distantes pueden estar en riesgo también, por el agua de irrigación contaminada que se aplica en los campos usados para cultivar vegetales para la venta en regiones circundantes (Miller *et al.*, 2004; Strosnider *et al.*, 2011b).

El estudio de descargas del DAM es extremadamente importante en el Cerro Rico y los impactos son muy dañinos río abajo, con altos contenidos de Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, y Zn (Strosnider *et al.* (2011a,b). La geología del Cerro Rico es muy compleja; esto indicaría que otros elementos de interés pueden presentarse en concentraciones también altas que los elementos típicos.

El objetivo de este estudio fue examinar el DAM de Cerro Rico y arroyos que reciben metales/metaloides encontrados con menor frecuencia, incluyendo elementos de tierras raras, para determinar si más elementos de interés estarían impactando la parte superior del Río Pilcomayo por descargas del DAM.

METODOLOGÍA

El estudio investigó descargas del DAM del Cerro Rico de Potosí y sus impactos de los afluentes de primer, segundo, y tercer orden en la parte superior del Río Pilcomayo. El Cerro Rico se encuentra aproximadamente a un kilómetro al sur de la ciudad de Potosí (19.585°S 65.754°W), ubicado al este de la Cordillera de los Andes Centrales, en la cabecera de la línea divisoria del Río Pilcomayo. El Río Pilcomayo es el principal afluente del sistema del Río de la Plata, un recurso crucial de agua para el centro, sur y sureste de Sur América. Las descargas del DAM se generan de minas activas y abandonadas, así como los generados por depósitos de colas y/o pallacos ricos en minerales en la base noroeste del Cerro Rico (Fig. 1). Los pallacos son productos de la erosión natural y antrópica del material rico en minerales provenientes del Cerro Rico y las colas de minas de Sn, que cesaron en la década de los '80 (Bartos, 2000). El DAM y los ríos fueron muestreados durante la temporada seca en Potosí desde julio/agosto 2006 y la temporada de lluvias desde marzo 2007. Potosí recibe un alto promedio total de precipitación estacional de 40.7 cm, con 98% de la precipitación disminuyendo desde septiembre hasta abril (BSNMH, 2003). Potosí tiene un temperatura promedio anual de 9.0 °C, con una temperatura mínima de -3.5 °C en julio y una temperatura máxima de 18.5 °C en noviembre (BSNMH, 2003). Las descargas de DAM de bocaminas activas y abandonadas y colas, fueron designadas con los prefijos "C", "A", y "T", respectivamente. Todos los arroyos y ríos muestreados fluyen al Río Tarapaya, que luego se une con el Río Yocalla aproximadamente a 30 km río abajo para convertirse en el Río Pilcomayo.

Sitios Muestreados

Huayna Mayu (sitios de muestreos de arroyo HM1, HME, y HMW en Fig. 1), nace cerca de una mina abandonada en la base este de Cerro Rico. Huayna Mayu recepciona los DAM y escorrentía de los depósitos de colas de Pailaviri (descargas 1A, 3A, 4T, y 1-4C) en la cara norte de Cerro Rico. Mientras que Huayna Mayu fluye

a través de la ciudad, también recibe aguas pluviales y aguas residuales hasta descargar sus aguas a la Ribera de la Vera Cruz. Durante el muestreo en la época de sequía, el río Huayna Mayu solo recibía el DAM (HM1). HM1 es equivalente a la descarga 1A. En la temporada de lluvias, dos afluentes de breve duración a Huayna Mayu, (HMW) y (HME), se unieron HM1 para formar el río Huayna Mayu.

Las cabeceras del Río Agua Dulce (sitios de muestreo AD1, AD2, y AD3), se encuentran en un área agrícola de baja densidad poblacional con relativamente poca minería. Vilacollu Mayu (VC1 y VC2), es un afluente del Río Agua Dulce que recibe los drenajes de la ladera sur de Cerro Rico y Cerro Chico. La quebrada Chimborazo (CB1 y CB2), es impactada por varias descargas del DAM (2A, 4-5a, y 6C), la región Chimborazo del Cerro Rico impacta a Vilacollu Mayu, y posteriormente es empleada para uso agrícola en el pueblo de Vilacollu (Choque, 2007). El río Agua Dulce bordea algunas haciendas y es usada para la agricultura a lo largo de su recorrido.

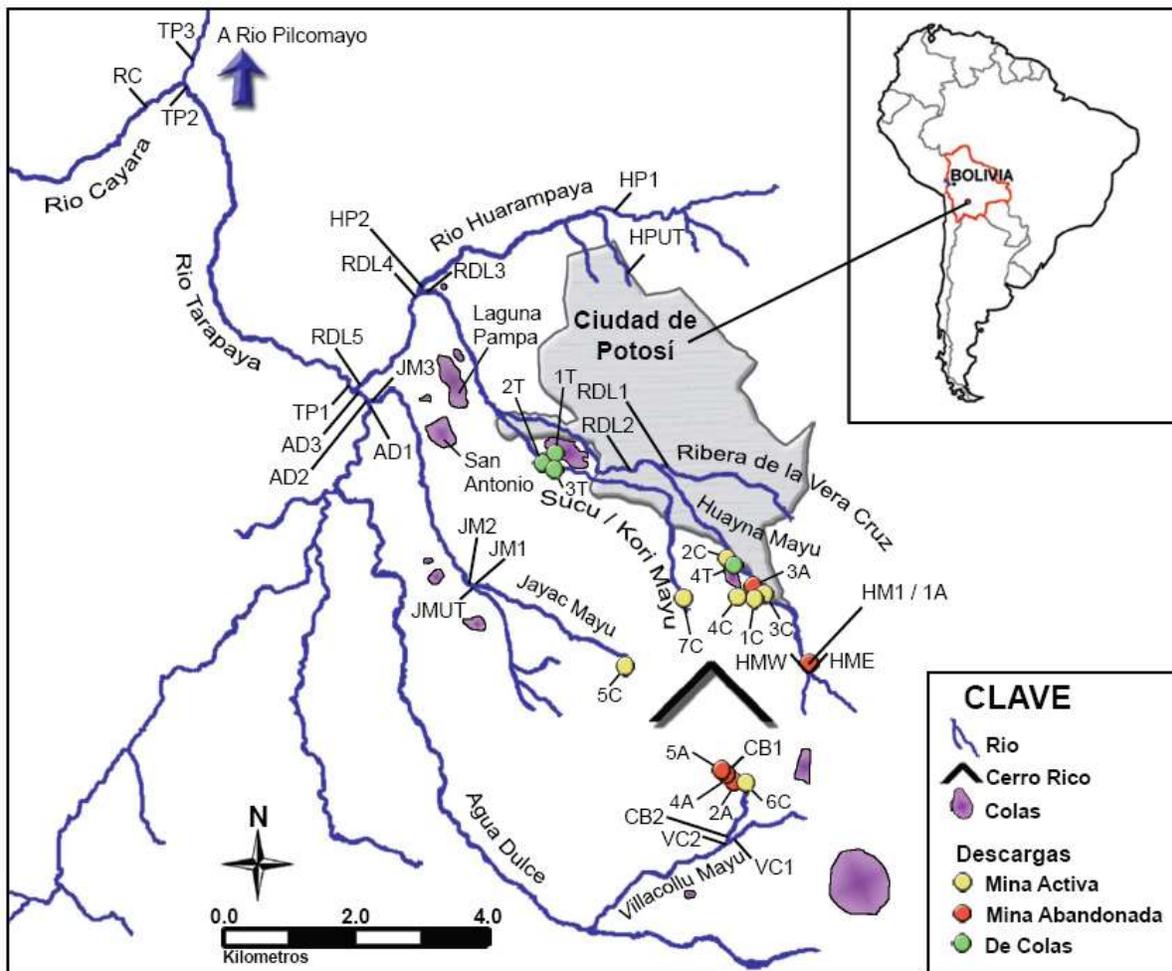


Fig. 1: Zona de estudio y drenaje ácido de minas con respecto a arroyos alimentadores, depósitos de colas, en el centro de Bolivia.

El río Jayac Mayu (JM1, JM2, y JM3), recibe DAM de la zona de explotación minera del suroeste de Cerro Rico (Descarga 5C). El río Jayac Mayu impacta a un afluente sin nombre (JMUT), antes de unirse con el río Agua Dulce. El afluente sin nombre es el recurso clave para parcelas, anterior a la confluencia. Debajo de la

confluencia, el río Jayac Mayu bordea pequeñas parcelas agrícolas, pero no parece ser usado para irrigación por la degradación severa.

El río Huarampaya (HP1 y HP2), recibe aguas residuales y aguas pluviales de afluentes sin nombres que drenan de la parte norte de la ciudad de Potosí. El río no recibe DAM ni efluentes de proceso de minerales. Un afluente sin nombre del río Huarampaya (sitio de muestreo HPUT), drena agua residual y agua pluvial de las áreas periurbanas. El río Huarampaya corre por una pequeña área agrícola antes de confluir con la Ribera de la Vera Cruz.

La Ribera de la Vera Cruz (RDL1, RDL2, RDL3, RDL4, y RDL5), recorre la ciudad, pasa por múltiples ingenios de minerales activos e inactivos. Desde su construcción en los años 1570s, las colas y otros residuos del procesamiento de minerales han sido vertidos directamente a este río. Sin embargo, después de la construcción del dique de colas de Laguna Pampa y el aliviadero de colas en 2004, el vertido de colas a la Ribera de la Vera Cruz ha disminuido. La Ribera de la Vera Cruz también recibe agua pluvial y agua residual de la ciudad. Además, la Ribera de la Vera Cruz recorre a menos de 100 m de las colas de San Miguel, que es una amenaza potencial debido a la dispersión de contaminantes.

El Río Sucu/Kori Mayu también colecta escorrentía de las colas de San Miguel antes de confluir con la Ribera de la Vera Cruz. La descarga 7C drena al Río Sucu/Kori Mayu, que también recibe el DAM desde la zona de *pallacos*.

El Río Tarapaya (TP1, TP2, y TP3), se forma por los afluentes combinados de la Ribera de la Vera Cruz y el río Agua Dulce. El Río Cayara es afluente del Río Tarapaya, próximo a la planta de fundación de Sn La Palca, donde existen pilas de escoria que bordean la orilla sur. El substrato del Río Tarapaya es producto de las colas acumuladas durante siglos, por su inclinación original que es menor a la inclinación de sus afluentes donde las colas han sido vertidos (p. ej. Ribera de la Vera Cruz).

El río Cayara (RC), es un recurso de agua importante para la producción agrícola, donde se observó poca actividad minera. Pero instancias de actividades mineras del pasado o presente no pueden ser definitivamente obviados debido a la omnipresencia de la minería en toda la región.

Puntos de referencia de muestreo del río (JMUT, HP1, VC1, y RC), fueron designados en partes sin DAM o depósitos de colas en ríos que eran históricamente antiguos, sin impactos de la actividad minera del presente. El único punto de referencia muestreado en la temporada seca fue JMUT. Pero todos los puntos referenciados fueron muestreados en época de lluvia.

Puntos referenciados de los ríos (HMW, HME, VC1, VC2, CB1, y CB2), fueron añadidos en la temporada de lluvias, porque algunos de los ríos ya muestreados eran de breve duración y no fluían visiblemente durante la temporada de sequía. Otros puntos de muestreo de interés fueron añadidos en la temporada seca para expandir el alcance del estudio (AD3, RDL1, RDL3, RDL4, HP1, HPUT, HP2, TP2, TP3, y RC). Algunas de las fuentes de DAM (7C, 4A, 5A, y 4T), solo fueron muestreados en la época de lluvia porque no fluían durante la época de estiaje.

Recolección de Datos

Los parámetros de calidad de agua y toma de muestras fueron obtenidos en los puntos indicados en la Figura 1, durante la temporada seca (julio 27- agosto 14, 2006) y de lluvia (marzo 11-23, 2007) en un periodo de un año. Estos lapsos fueron escogidos para obtener el nivel de agua subterráneo, dentro los límites del flujo de agua en la superficie durante las dos temporadas, donde es mínimo (al final de la época seca) y máximo (al final de la época de lluvia). Los periodos de muestreo fueron estudiados por Eltahir y Yeh (1999).

Cuando fue posible, el caudal de flujo (Q) fue obtenido construyendo pequeñas presas temporales, y determinando el tiempo para llenar un volumen conocido en una cubeta o cilindro graduado. Para caudales de flujos muy altos, se empleó el método de la sección transversal del canal, profundidad y velocidad aproximada,

utilizando un objeto parcialmente flotante recorriendo una distancia determinada. Cada sitio de muestreo del caudal de flujo fue calculado cinco a diez veces.

La ubicación de descarga de cada DAM se determinó con un GPS Garmin®. La temperatura y el pH se determinaron en el campo usando el equipo Orion 1230, debidamente calibrado. Cada muestra de agua fue colectada en el centro del cuerpo de agua y a la mitad de su profundidad en cada localidad (no muestras compuestas). Todas las muestras fueron obtenidas con recipientes de 125-mL de polietileno de alta densidad [HDPE] para los análisis posteriores en los laboratorios de la Universidad de Oklahoma. Todas las muestras de metales y metaloides disueltos y totales fueron inmediatamente preservadas con ácido nítrico concentrado y guardadas a 4°C hasta la digestión ácida en microondas. Antes de la acidificación, solo los metales y metaloides disueltos fueron filtrados inmediatamente por fibras de nylon de 0.45 micrómetros, y subsecuentemente preservados con ácido nítrico concentrado (grado analítico) y guardado a 4°C, hasta la digestión ácida en microonda. Todas las digestiones ácidas realizadas en microondas siguieron al método 3015 de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 2006a), un método aceptado mundialmente. Aun cuando este método no digiere algunos minerales, por ejemplo silicatos, estas concentraciones se consideran "total" aunque hay algunas partículas que no se disuelvan. Las muestras digeridas de metales y metaloides totales y disueltos fueron filtrados por fibras de nylon de 0.45 micrómetros y después analizados en un espectrofotómetro Varian Vista-Pro (Simultaneous Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, ICP-OES), siguiendo el método 6010 de la USEPA (2006b). Siguiendo los métodos de la USEPA (2006a), las digestiones se realizaron en duplicados o triplicados de las muestras de metales y metaloides, y fueron aleatoriamente escogidas para asegurar la calidad y control en los datos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente estudio refuerza las investigaciones de Strosnider *et al.* (2011a), que indican que el DAM es un factor clave en la degradación de recursos de agua río abajo del Cerro Rico. En algunas descargas del DAM (4C, 7C, y 4T), se determinó que los contaminantes exceden los límites de descarga de las normas Bolivianas, con respecto al Sb y Sn (Tabla 1). Existen otras determinaciones que revelan el incumplimiento a las regulaciones medio ambientales, previamente documentados por Strosnider *et al.* (2011a), quienes encontraron en los DAM la presencia de Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, y sulfato en concentraciones mayores que los límites permisibles de descarga. Las descargas de DAM en las bocaminas activas y abandonadas, tales como los depósitos de colas, mostraron alta diversidad de concentraciones de metales y metaloides, los cuales tienen rangos que fluctúan en varios órdenes de magnitud. Estos resultados están de acuerdo con la mineralogía variada y rica del Cerro Rico (Zartman & Cunningham, 1995).

Algunos de los metales y metaloides (p. ej.; Ag, B, Ba, Mo, Sb, Se, V) en los DAM fueron encontrados en concentraciones mucho mayores que las de la clase "D" de las normas Bolivianas (Tablas 1 y 2) (BMSDP, 2000). La clase "D" es la de calidad más baja de uso para cuerpos de agua en Bolivia y, es una designación inadecuada para irrigación como agua para consumo animal. No se conoce aún cuál es la clasificación de los cuerpos de agua río abajo de la ciudad de Potosí. Sin embargo, algunos cuerpos de agua son usados para irrigación y como agua para consumo animal, y por esta razón deben ser reclasificados como la clase "D" al mínimo. La introducción de DAM con concentraciones de metales y metaloides mayores que los límites de la clase "D", está causando que las concentraciones de Ag, B, Ba, Sb, y V sean más altas que los límites de esta clase en los ríos (Tablas 3 y 4). Algunos ríos impactados por el DAM, también tienen concentraciones de B, Mo, Se, y V mayores que las directrices de UNFAO (United Nations Food and Agriculture Organization) para riego y para consumo de ganado. Cabe destacar que la fracción disuelta de muchos de los metales y metaloides ya mencionados, son relativamente bajos para la mayoría de ríos, indicando que estos contaminantes existen como sólidos menos biodisponibles. Sin embargo, estos sólidos pueden disolverse y volverse biodisponibles si el potencial redox es modificado, como ocurriría en tierra saturada de agua (Strumm & Morgan, 1996). Existe una gran preocupación, porque algunas de las aguas muestreadas son usadas para riego y consumo animal (Choque, 2007). Garrido *et al.* (2009), encontraron elevadas concentraciones de metales pesados, con magnitudes varias veces superiores a las

directrices de salud humana, en cultivos regados con estas aguas. Estos estudios coinciden en sugerir que una diversidad de metales y metaloides pueden arriesgar el suministro de alimentos de esta región empobrecida.

Tabla 1: Flujo promedio de agua, pH, y concentraciones (total y disueltos) metales y metaloides de DAM de Cerro Rico en la estación de lluvia [con sombra gris] y sequía [sin sombra gris].

	pH	Q L/s	Ag	B	Ba	Mo	Sb µg/L	Se	Sn	Sr	V
1C	2,97	0,03	<1,6	210	5,8	<4,8	16	<42	<18	68	16
1C	3,24	0,05	30(3,8)	200(200)	65(4,4)	<4,8(<4,8)	46(16)	<42(<42)	<18(<18)	69(65)	26(20)
2C	3,30	0,01	34	170	15	<4,8	120	120	330	350	98
2C	3,10	0,10	52	150	43	<4,8	470	120	610	270	130
3C	3,02	0,01	79	160	120	<4,8	400	<42	42	240	89
3C	3,20	0,05	76	200	640	49	640	<42	85	770	340
4C	3,15	0,13	49	220	410	<4,8	250	<42	500	1200	120
4C	3,60	0,18	59(7,1)	620(290)	940(8,3)	23(<4,8)	<u>1000(40)</u>	<42(<42)	200(31)	1200(740)	130(52)
5C	2,46	0,28	130	370	130	<4,8	4500	<42	22	320	390
5C	3,39	0,28	160	340	310	9,0	59	55	<18	600	230
6C ^e	3,25	0,17	51	130	630	<4,8	460	<42	<18	1200	16
6C	3,56	0,08	31(1,9)	140(150)	98(10)	<4,8(<4,8)	500(33)	<42(<42)	38(<18)	790(820)	8,6(1,7)
7C	2,11	0,05	95(12)	420(450)	69(40)	18(15)	<u>1500(1100)</u>	<42(<42)	<u>1400(1200)</u>	260(260)	1100(1100)
1A ⁿ	3,56	0,86	<1,6	160	1200	<4,8	<12	<42	<18	1100	<1,5
1A ^e	4,52	0,86	53(2,6)	170(140)	450(39)	<4,8(<4,8)	40(<12)	<42(<42)	<18(<18)	1100(1000)	17(<1,5)
2A ^e	2,90	0,02	11	27	610	<4,8	13	49	<18	560	48
2A	2,30	0,18	10(10)	33(33)	20(12)	<4,8(<4,8)	<12(<12)	50(54)	16(18)	550(590)	61(60)
3A	3,02	0,07	9,1	170	17	<4,8	17	<42	28	310	160
3A	3,60	0,02	11(3,4)	360(360)	52(8,6)	<4,8(<4,8)	31(18)	<42(<42)	64(59)	310(320)	110(90)
4A	6,94	0,03	<1,6(<1,6)	320(310)	17(15)	<4,8(<4,8)	<12(<12)	<42(<42)	<18(<18)	210(210)	<1,5(<1,5)
5A	6,9	0,06	<1,6(<1,6)	260(250)	86(40)	<4,8(<4,8)	<12(<12)	<42(<42)	<18(<18)	240(230)	2,6(<1,5)
1T	2,96	0,26	<1,6	510	350	<4,8	<12	<42	<18	640	<1,5
1T	2,98	0,72	5(<1,6)	550(590)	920(2,5)	<4,8(<4,8)	<12(<12)	<42(<42)	<18(<18)	610(630)	<1,5(2,0)
2T	4,20	4,6	<1,6	1200	530	<4,8	<12	<42	<18	740	<1,5
2T	4,08	1,1	4,2(<1,6)	1300(1600)	12(13)	<4,8(<4,8)	<12(<12)	<42(<42)	<18(<18)	810(810)	<1,5(7,8)
3T	6,39	0,10	<1,6	1300	570	<4,8	19	<42	<18	660	<1,5
3T	6,40	0,33	<1,6(<1,6)	1400(1300)	19(17)	<4,8(<4,8)	19(21)	<42(<42)	<18(<18)	740(750)	<1,5(<1,5)
4T	0,90*	0,03	65(58)	4200(4400)	290(260)	300(250)	<u>5400(5400)</u>	150(<42)	<u>14000(13000)</u>	1400(1500)	7300(7300)

N=número de muestreos=1, excepto donde indicado con otro valor.

ⁿ n = 3; ^e n = 2; * El valor exacto es sospechoso porque es debajo del alcance instrumental.

Valores de Sb y Sn subrayados indican que exceden el límite de descarga en Bolivia, que es 1 mg/L (BMSDP, 2000).

Tabla 2: Criterio Boliviana aplicable sobre cuerpos de aguas recipientes (BMSDP, 2000), UNFAO irrigación y reglas sobre agua potable para ganados (Ayers & Wescot, 1994), y reglas de agua potable por la OMS (WHO, 2006).

Estándar	Ag	B	Ba	Mo	Sb µg/L	Se	Sn	V
Clase "A"	50	1000	1000	-	10	10	2000	100
Clase "B"	50	1000	1000	-	10	10	2000	100
Clase "C"	50	1000	2000	-	10	10	2000	100
Clase "D"	50	1000	5000	-	10	10	2000	100
UNFAO ^δ	-	750	-	10	-	20	-	100
UNFAO ^μ	-	2000	-	50	-	20	-	1000
UNFAO ^T	-	5000	-	-	-	50	-	100
WHO	-	500	700	70	-	10	-	-

^δLarga duración (> 20 años) de uso continuo de irrigación, ^μCorta duración (> 20 años) de uso continuo de irrigación

^TEstándar sobre agua potable para ganados

Los ríos contaminados con el DAM, contienen elevadas concentraciones de los mismos elementos eco-tóxicos presentes en el DAM, como Ag, Ba, Mo, Sb, Se, Sn, y V; que mostraron elevadas concentraciones en Cerro Rico de Potosí. Estos elementos aparecen mayormente en los ríos contaminados por el DAM, por lo general en múltiples órdenes de magnitud (Tabla 5). Estos resultados apoyan los estudios de Strosnider *et al.* (2011b), quienes indican que el DAM tiene impacto mayor en la degradación de la calidad de agua en la parte superior de la cuenca de Rio Pilcomayo.

Tabla 3: Concentraciones totales del promedio de metales y metaloides en la temporada de sequía.

	pH	Ag	B	Ba	Mo	Se	Sb	Sn	Sr	V	
		µg/L									
JM1	3.36	<u>94</u>	530	350	<4,8	<u>500</u>	<42	<18	670	59	
JMUT	7.25	<1,6	440	120	<4,8	<12	<42	<18	340	<1,5	
JM2	3.50	<u>130</u>	480	600	<4,8	<u>580</u>	<42	<18	650	70	
JM3	9.50	12	260	160	22	<u>86</u>	<42	<18	890	5,9	
AD1	8.00	<1,6	2000	150	<4,8	<12	<42	<18	860	<1,5	
AD2	9.41	9.4	350	250	<4,8	<u>64</u>	<42	<18	890	4,0	
HM1	3.56	<1,6	160	1200	<4,8	<12	<42	<18	1100	<1,5	
RDL2	5.00	17	160	1100	<4,8	<u>56</u>	<42	<18	250	26	
RDL5	7.46	34	260	380	<4,8	<u>210</u>	<42	22	390	13	
TP1	7.65	28	270	370	<4,8	<u>160</u>	<42	20	440	12	

N=1 excepto en el sitio HM1 (n=3).

Las concentraciones subrayadas indican que exceden los requisitos de la clase "D" Boliviana; en negritas si exceden estándares de UNFAO de larga duración.

Tabla 4: El promedio total durante la estación de lluvia y (disueltos) concentraciones de metales y metaloides.

	pH	Ag	B	Ba	Mo	Sb	Se	Sn	Sr	V	
		µg/L									
VC1	7.70	<1,6	430	95	<4,8	<12	<42	<18	770	<1,5	
CB1	4.70	1,8	130	81	<4,8	<u>28</u>	<42	<18	130	<1,5	
CB2	3.05	4,6	140	170	<4,8	<12	<42	<18	490	13	
VC2	3.60	2,6	330	140	<4,8	<12	<42	<18	690	7,0	
JM1	2.79	6,3	460	75	8,2	<12	66	<18	380	6,6	
JMUT	8.07	17	260	1500	<4,8	<12	<42	<18	170	28	
JM2	4.80	6,5	310	270	<4,8	<12	<42	<18	200	9,3	
JM3	4.95	7,6	620	600	<4,8	<u>16</u>	<42	<18	540	32	
AD1	7.50	2,2	540	1300	<4,8	<12	<42	<18	800	150	
AD2	6.86	4,0(<1,6)	550(490)	1000(150)	<4,8(<4,8)	<12(<12)	<42(<42)	<18(<18)	770(540)	120(<1,5)	
AD3	7.69	7,4	<u>1100</u>	15000	7,1	<12	<42	<18	6900	1500	
HP1	8.33	2,0	<u>1700</u>	350	<4,8	<12	<42	<18	1400	11	
HPUT	8.50	6,3(<1,6)	260(290)	200(41)	<4,8(<4,8)	<u>19(<12)</u>	<42(<42)	<18(<18)	420(370)	6,8(<1,5)	
HP2	8.39	<1,6	410	160	<4,8	<u>15</u>	<42	<18	480	4,6	
HM1	4.52	53(2,6)	170(140)	450(39)	<4,8(<4,8)	<u>40(<12)</u>	<42(<42)	<18(<18)	1100(1000)	17(<1,5)	
HMW	5.42	<u>130</u>	180	4700	6,1	<u>58</u>	<42	<18	970	260	
HME	5.46	<u>320</u>	250	16000	9,3	<u>60</u>	<42	<18	1100	360	
RDL1	6.29	18	180	230	<4,8	<u>120</u>	<42	<18	460	<1,5	
RDL2	3.20	21	200	170	<4,8	<u>90</u>	<42	50	410	46	
RDL3	3.37	19	280	240	<4,8	<u>73</u>	<42	41	460	36	
RDL4	5.38	<1,6	360	190	<4,8	<u>43</u>	<42	<18	470	14	
RDL5	6.27	28(2,5)	340(340)	260(49)	<4,8(<4,8)	<u>84(<12)</u>	<42(<42)	86(<18)	520(500)	15(<1,5)	
TP1	7.38	9,4	710	6800	<4,8	<u>16</u>	<42	<18	3100	780	
TP2	4.87	24(<1,6)	420(420)	440(100)	<4,8(<4,8)	<u>59(<12)</u>	<42(<42)	23(<18)	640(610)	31(<1,5)	
RC	7.13	<1,6(<1,6)	220(210)	240(39)	<4,8(<4,8)	<12(<12)	<42(<42)	<18(<18)	520(470)	25(2,2)	
TP3	5.89	20(<1,6)	350(330)	340(100)	<4,8(<4,8)	<u>53(<12)</u>	<42(<42)	21(<18)	590(570)	27(<1,5)	

N=1 excepto en los sitios HPUT y HM1 (n=2). Las concentraciones subrayadas indican que exceden las reglas de la clase "D" Boliviana; en negritas si exceden las de UNFAO de larga duración

Los ríos impactados por el DAM, afectaron y degradaron las aguas que anteriormente eran utilizadas para riego y consumo animal, como fue observado en Jayac Mayu (JM1) que intercepta, en la temporada de sequía, un afluente sin nombre (JMUT) poco afectado por el DAM, transmitiendo concentraciones de Ag y Sb mayores que

los límites de la clase "D". Esta situación también se observa cuando el Río Tarapaya (TP1 y TP2) intercepta el poco afectado Río Cayara, lo cual también aumenta el contenido de Sb, causando niveles mayores que los límites de clase "D". Los ingenios probablemente descargan colas ilícitamente a los sitios río abajo de Jayac Mayu y río Agua Dulce (p.ej. JM2-JM3 y AD2-AD3), evidenciado por la espuma gris y el incremento significativo del pH y Ca en un lugar con baja capacidad de generación de alcalinidad natural (Strosnider *et al.*, 2011b). El aumento del pH, necesario en el proceso de flotación de menas (colas), es típicamente generado por la adición de óxido de calcio (CaO). La descarga de colas con frecuencia es de color gris y espumoso, debido a la mezcla de partículas de finas de mena gris y de reactivos de flotación.

Tabla 5: Comparación de DAM en la estación de lluvia en Cerro Rico de arroyos impactados e inafectados por DAM al promedio global sobre ríos sin polución y la gama de concentraciones en ríos sin contaminación en Sur América*.

	Promedio Global	Gama Sur Americano	Promedio de DAM	Promedio de Sitios Impactados por DAM	Promedio de Sitios Inafectados por DAM	Gama de DAM	Gama de Sitios Impactados por DAM	Gama de Sitios Inafectados por DAM
	µg/L							
Ag	-	-	49	-	-	160-4.2	320-<1,6	6,3-<1,6
B	10,2	6,1-1,5	370	410	610	1300-32	1100-140	1700-220
Ba	23	32-4	300	2700	210	940-12	16000-75	350-95
Ce	0,262	0,91-0,0067	98	250	12	210-26	1800-23	24-5,5
Dy	0,03	0,044-0,000	-	-	<1,2	61-<1,2	86-<1,2	<1,2
Er	0,02	0,028-0,000	-	-	<6,0	23-<6,0	43-<6,0	<6,0
Eu	0,0098	0,015-0,0007	-	-	<4,6	20-<4,6	30-<4,6	<4,6
Gd	0,04	0,049-0,0007	79	-	-	220-12	190-7,8	5,8-<2,8
Ho	0,0071	0,01-0,0001	-	-	<2,0	12-<2,0	4,0-<2,0	<2,0
La	0,12	0,27-0,005	25	110	7,4	43-8,4	840-10	12-4,3
Lu	0,0024	0,0043-0,0003	-	<4,3	<4,3	28-<4,3	<4,3	<4,3
Mo	0,42	0,38-0,18	-	-	<4,8	49-<4,8	9,3-<4,8	<4,8
Nd	0,152	0,31-0,003	83	140	39	150-50	760-34	53-33
Pr	0,04	0,08-0,001	170	150	130	340-88	350-35	180-110
Sb	0,07	-	-	-	-	1500-<12	120-<12	19-<12
Sc	1,2	1,8-0,53	-	40	-	380-<0,75	280-<1,6	3,6-<1,6
Se	0,07	0,05-0,019	-	-	<42	120-<42	66-<42	<42
Sm	0,036	0,068-0,0014	53	30	<3,8	140-8,4	140-4,7	<3,8
Sn	-	-	-	-	<18	1400-<18	86-<18	<18
Sr	60	61.5-2.9	350	1600	410	1200-69	6900-200	1400-420
Tb	0,0055	0,0098-0,0005	-	-	<10	64-<10	25-<10	<10
Tm	0,0033	0,005-0,0001	-	-	<2,8	27-<2,8	8,8-<2,8	<2,8
V	0,71	-	-	-	-	1100-<1,5	1500-<1,5	25-<1,5
Yb	0,017	0,026-0,0007	-	-	<0,6	15-<0,6	26-<0,6	<0,6

N=1 excepto en los sitios HPUT y HM1 (n=2).

En la temporada de lluvias el incremento de Ba, B, V y otros metales, es dramático en los ríos de Jayac Mayu y Río Agua Dulce, donde los ingenios vierten las colas y el DAM no es el único contaminante. En la temporada seca, se produce incremento del pH y Ca, no existiendo un incremento coincidente con los metales mencionados entre JM2 y JM3. Esta situación contradictoria puede ser atribuida a la diferencia en la calidad de las menas procesadas y las colas descargadas, asimismo los ingenios no descargan sus colas continuamente. Las menas del Cerro Rico son muy heterogéneas. Entre JM2 y JM3 en la temporada seca, el pH se elevó de 3.5 a 9.5, que limitaría severamente el transporte de muchos de los metales ya mencionados. Esto indica que los ingenios pueden ser fuente de mayor proporción de metales y metaloides que los comunes.

Las concentraciones de elementos de este estudio son comparados con referencias globales y los intervalos reportados en ríos de Sur América, compilados por Gaillardet *et al.* (2003) en la Tabla 5. Los ríos contaminados por el DAM del Cerro Rico, tenían concentraciones de B, Ba, Sb, Se, y V de múltiples ordenes, mayores que las magnitudes de los ríos sin contaminación. La mineralización del Cerro Rico y sus alrededores es única, con concentraciones naturalmente elevadas de muchos metales y metaloides en todos los ríos muestreados. Como ejemplos se tienen las concentraciones extremadamente elevadas, pero aparentemente naturales, de B y Ba en sitios inafectados por el DAM (Tabla 5).

Tabla 6: Concentraciones totales y (disueltas) de elementos de tierras raras livianas de drenaje ácido de minas en Cerro Rico, en la estación de sequía y de lluvia.

	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Sc
	µg/L					
1C	24	8.6	41	48	12	56
1C	26(25)	9,2(9,4)	50(49)	92(67)	16(16)	58(58)
2C	180	18	120	<5,9	190	56
2C	150	25	110	160	140	120
3C	51	17	68	<5,9	39	140
3C	120	37	89	300	80	380
4C	210	42	180	33	77	43
4C	140(120)	37(25)	130(120)	190(92)	51(48)	42(29)
5C	87	20	36	<5,9	72	140
5C	100	28	58	88	55	150
6C ^e	34	11	60	110	18	13
6C	28(25)	8.4(8,2)	57(56)	110(120)	18(19)	11(11)
7C	210(210)	43(45)	78(78)	340(7.2)	95(93)	170(170)
1A ⁿ	19	7,2	45	100	4.9	<0,75
1A ^e	84(58)	30(19)	70(58)	130(120)	12(11)	3,9(<0,75)
2A ^e	66	9.1	60	29	60	20
2A	56(64)	8,5(10)	57(59)	140(44)	78(62)	23(23)
3A	78	21	76	<5,9	46	92
3A	71(71)	21(22)	84(84)	160(60)	35(34)	87(87)
4A	<2,8(<2,8)	2,9(2,8)	22(24)	98(81)	<3,8(<3,8)	<0,75(<0,75)
5A	4,7(<2,8)	4,1(2,0)	20(17)	70(54)	<3,8(<3,8)	<0,75(<0,75)
1T	150	37	150	140	49	5,7
1T	140(150)	37(37)	150(150)	210(180)	47(48)	5,3(5,2)
2T	36	16	59	120	5.0	5,7
2T	45(49)	21(21)	66(66)	180(150)	8,4(9,1)	<0,75(<0,75)
3T	3,8	4,2	38	110	<3,8	<0,75
3T	5,1(<2,8)	5,2(5,5)	42(42)	160(130)	<3,8(<3,8)	<0,75(<0,75)
4T	1400(1300)	350(330)	230(220)	34(32)	710(650)	730(660)

N=1 excepto donde notado con otro valor

ⁿ n = 3; ^e n = 2

Los datos de la estación de sequía aparecen sin sombra gris.

Los datos de la estación de lluvia tienen una sombra gris.

Los elementos de tierras raras comúnmente están elevadas en el DAM aunque son escasos en depósitos de sulfuros metálicos (Protano & Riccobono, 2002; Olías *et al.*, 2005; Sun *et al.*, 2012). Sin embargo, bajo estas condiciones ácidas, elementos de tierras raras frecuentemente se cuelan en alta concentración desde otros minerales (Olías *et al.*, 2005), tales como los silicatos y barro que compone la mayoría de la geología de Cerro Rico (Zartman & Cunningham, 1995; Cunningham *et al.*, 1996). Esto suele ser la causa más probable de concentraciones elevadas de elementos de tierras raras en el DAM de Cerro Rico (Tablas 6-11).

Casi todos los elementos de tierras raras fueron encontrados en concentraciones mayores que los típicamente encontrados en ríos sin contaminación (Gaillardet *et al.* 2003; Tablas 5-11). Sin embargo, los métodos de detección por ICP-OES no fueron suficientemente aptos para cuantificar concentraciones de todas las muestras de elementos de tierras raras. Las concentraciones de Ce, Gd, Ho, La, Nd, y Pr, en ríos contaminados por elementos de tierras raras tuvieron órdenes de magnitud mayores que la de los ríos no contaminados en Sur América y a nivel mundial. Esto propone más evidencia de las concentraciones extremadamente elevadas de los alrededores del Cerro Rico. Algunas concentraciones de elementos de tierras raras fueron mayores en algunos ríos, contaminados por el DAM, que otros (p.ej. Ce, Nd, Sr). Esto probablemente es debido a la disolución de minerales por debajo de las condiciones de pH considerado del DAM y/o la ya mencionada descarga ilícita continua de colas a los ríos locales.

Aunque Strosnider *et al.* (2011c), encontraron que el sedimento de arroyo, en la parte bajo del área de estudio, sea relativamente no reactivo, los elementos de tierra rara no fueron cuantificados, dejando desorción de

elementos de tierras raras desde el lecho por condiciones de bajo pH causados por el DAM y/o las colas estudiadas. Este fenómeno ha sido observado en otros sistemas ácidos (Johannesson & Zhou, 1999; Olías *et al.* 2005; Åström *et al.*, 2010). Se estima una reducción en elementos de tierras raras en la medida que crece la distancia de Cerro Rico, causado por el aumento de pH, precipitación de Fe/Al-oxihidróxidos, y disolución (Johannesson & Zhou, 1999). Esto fue observado aguas arriba, con pocas anomalías, probablemente debido a sólidos suspendidos desde colas de descarga (p. ej. AD3, TP1 en la temporada de lluvia). Estos hallazgos están de acuerdo con el estudio de Protano & Riccobono (2002) en una región de minería (Pb-Zn-Cu) histórica en Italia.

Tabla 7: Concentraciones totales y (disueltos) de elementos de tierras raras pesados de drenaje ácido de minas en Cerro Rico en la estación de sequía [sin sombra gris] y de lluvia [sombra gris].

	Dy	Er	Eu µg/L	Gd	Ho	Tm	Yb
1C	<1,2	<6,0	<4,6	24	<2,0	3,0	<0,6
1C	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	7,3(6,4)	26(26)	2,1(<2,0)	<2,8(3,5)	<0,6(<0,6)
2C	95	11	27	290	16	23	12
2C	61	<6,0	20	220	12	19	15
3C	5,9	<6,0	8,7	83	5,2	14	10
3C	16	<6,0	9,6	160	8,8	22	9,2
4C	59	<6,0	17	140	15	14	15
4C	25(24)	<6,0(<6,0)	11(10)	93(84)	7,6(7,5)	9,3(6,6)	9,7(9,0)
5C	<1,2	8,8	6,4	130	5,1	25	<0,6
5C	7,5	<6,0	8,0	60	4,1	8,0	3,1
6C	4,9	<6,0	<4,6	24	3,4	3,1	4,4
6C	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	7,2(6,2)	23(24)	2,8(2,2)	<2,8(<2,8)	2,2(1,4)
7C	<1,2(<1,2)	6,1(8,0)	6,9(5,4)	160(170)	6,8(6,2)	27(28)	<0,6(<0,6)
1A	<1,2	<6,0	<4,6	5,1	<2,0	<2,8	<0,6
1A	<1,2(<1,2)	<6,0(7,5)	5,6(5,8)	14(9,3)	<2,0(<2,0)	<2,8(<2,8)	<0,6(3,6)
2A	7,9	<6,0	9,2	63	3,6	6,7	2,6
2A	6.2(6.5)	<6,0(<6,0)	8,0(6,6)	65(70)	3,8(3,3)	7,9(7,9)	<0,6(<0,6)
3A	7,2	<6,0	8,1	94	6,4	12	3,8
3A	5,2(5,8)	<6,0(<6,0)	8,2(6,4)	65(66)	4,9(4,1)	6,8(6,7)	<0,6(<0,6)
4A	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	<4,6(<4,6)	<2,8(<2,8)	<2,0(<2,0)	<2,8(<2,8)	<0,6(<0,6)
5A	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	<4,6(<4,6)	<2,8(<2,8)	<2,0(<2,0)	<2,8(<2,8)	<0,6(<0,6)
1T	35	24	12	57	8,0	<2,8	13
1T	32(33)	23(25)	11(11)	55(54)	7,8(7,6)	<2,8(<2,8)	13(12)
2T	<1,2	<6,0	<4,6	7,5	<2,0	<2,8	<0,6
2T	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	<4,6(4,8)	12(10)	<2,0(<2,0)	<2,8(<2,8)	2,6(3,3)
3T	<1,2	<6,0	<4,6	<2,8	<2,0	<2,8	<0,6
3T	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	<4,6(<4,6)	3,4(<2,8)	<2,0(<2,0)	<2,8(<2,8)	<0,6(<0,6)
4T	58(42)	34(47)	76(71)	1200(1200)	42(33)	230(240)	<2,4(<2,4)

N=1 excepto adonde notado. ⁿ n = 3; ^ε n = 2. Nota: Los datos sobre Lu y Tb se eliminaron de la tabla porque todos eran "no detectables"

Tabla 8: Promedio total y (disueltos) de concentraciones de elementos de tierras raras livianos en arroyos durante la estación de sequía.

	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Sc
	µg/L					
JM1	100	29	97	100	45	38
JMUT	<2,8	2,6	23	63	<3,8	<0,75
JM2	110	32	96	95	46	41
JM3	26	11	77	140	<3,8	3,2
AD1	2,9	3,9	37	99	<3,8	<0,75
AD2	24	10	77	150	<3,8	2,8
HM1	19	7,2	45	100	4,9	<0,75
RDL2	22	9,2	34	66	<3,8	3,9
RDL5	17	8,5	47	110	<3,8	2,0
TP1	18	9,4	52	120	<3,8	2,0

N=1 excepto en el sitio HM1 (n=3).

Tabla 9: Promedio total y (disueltos) de concentraciones de elementos de tierras raras livianos en arroyos durante la estación de lluvia.

	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Sc
	µg/L					
VC1	5,5	4,3	33	120	<3,8	<0,75
CB1	5,0	2,9	13	39	<3,8	<0,75
CB2	95	29	82	140	34	23
VC2	38	13	49	130	13	8,0
JM1	120	30	86	69	53	35
JMUT	35	13	27	24	5,2	5,1
JM2	35	10	34	35	12	11
JM3	67	28	68	85	18	9,6
AD1	190	93	110	150	17	26
AD2	160(3,8)	76(3,3)	100(31)	160(100)	15(<3,8)	23(<0,75)
AD3	1800	840	760	350	140	280
HP1	16	9,8	53	180	<3,8	2,3
HPUT	9,3(<2,8)	6,4(3,1)	33(26)	110(87)	<3,8(<3,8)	<0,75(<0,75)
HP2	6,2	5,0	37	120	<3,8	<0,75
HM1	84(58)	30(19)	70(58)	130(120)	12(11)	3,9(<0,75)
HMW	360	160	180	120	45	31
HME	470	220	190	88	52	46
RDL1	44	21	62	170	6,2	1,6
RDL2	47	18	56	140	9,2	8,7
RDL3	56	19	69	160	13	6,8
RDL4	23	10	46	140	5,6	2,3
RDL5	27(4,4)	12(4,7)	59(45)	140(150)	4,7(<3,8)	3,0(<0,75)
TP1	930	450	410	220	83	190
TP2	55(24)	23(11)	73(62)	180(150)	8,3(7,3)	6,4(<0,75)
RC	24(<2,8)	12(2,9)	40(26)	120(87)	<3,8(<3,8)	3,6(<0,75)
TP3	38(8,6)	18(6,0)	57(45)	170(130)	6,6(5,4)	5,2(<0,75)

N=1 excepto en los sitios HPUT y HM1 (n=2).

Tabla 10: Promedio total y (disueltos) de concentraciones de elementos de tierras raras pesados en arroyos durante la estación seca.

	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	Tm	Yb
	µg/L						
JM1	10	<6,0	8,3	56	3,3	3,6	<0,6
JMUT	<1,2	<6,0	<4,6	<2,8	<2,0	<2,8	<0,6
JM2	11	<6,0	8,5	57	3,1	4,4	<0,6
JM3	<1,2	<6,0	<4,6	8,6	<2,0	<2,8	<0,6
AD1	<1,2	<6,0	<4,6	<2,8	<2,0	<2,8	<0,6
AD2	<1,2	<6,0	<4,6	8,1	<2,0	<2,8	2,2
HM1	<1,2	<6,0	<4,6	5,1	<2,0	<2,8	<0,6
RDL2	<1,2	<6,0	<4,6	6,0	<2,0	<2,8	<0,6
RDL5	<1,2	<6,0	<4,6	4,5	<2,0	<2,8	<0,6
TP1	<1,2	<6,0	<4,6	4,8	<2,0	<2,8	<0,6

N=1 excepto en el sitio HM1 (n=3).

Nota: Los datos sobre Lu y Tb se eliminaron de la tabla porque todos eran "no detectables"

El DAM y ríos que reciben los elementos de tierras raras, como metales y metaloides, mostraron variación y ordenes de magnitud entre las temporadas. Esta variación evidencia la dinámica natural de la minería contaminante en la parte superior del Rio Pilcomayo, cual es influenciada por incremento de la erosión y

mayores niveles de la capa freática en la temporada de lluvia, y por la porción de agua contaminada por explotación minera en la temporada de estiaje, que se va incrementado.

Tabla 11: Promedio total y (disueltos) de concentraciones de elementos de tierras raras pesados en arroyos durante la estación de lluvia.

	Dy	Er	Eu	Gd	Ho µg/L	Lu	Tb	Tm	Yb
VC1	<1,2	<6,0	<4,6	<2,8	<2,0	<4,3	<10	<2,8	<0,6
CB1	<1,2	<6,0	<4,6	<2,8	<2,0	<4,3	<10	<2,8	<0,6
CB2	10	8,8	8,9	29	2,4	<4,3	<10	<2,8	3,6
VC2	<1,2	<6,0	<4,6	11	<2,0	<4,3	<10	<2,8	1,1
JM1	21	11	9,7	47	3,2	<4,3	<10	<2,8	3
JMUT	<1,2	<6,0	5,4	9,1	<2,0	<4,3	<10	<2,8	<0,6
JM2	<1,2	<6,0	6,7	14	<2,0	<4,3	<10	5,2	<0,6
JM3	<1,2	<6,0	6,8	15	<2,0	<4,3	<10	<2,8	<0,6
AD1	<1,2	<6,0	5,7	21	<2,0	<4,3	<10	<2,8	1,6
AD2	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	5,7(<4,6)	19(<2,8)	<2,0(<2,0)	<4,3(4,3)	<10(<10)	<2,8(<2,8)	0,9 (2,5)
AD3	86	43	30	190	4,0	<4,3	25	4,9	26
HP1	<1,2	<6,0	<4,6	5,8	<2,0	<4,3	<10	<2,8	<0,6
HPUT	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	<4,6(<4,6)	3,8(<2,8)	<2,0(<2,0)	<4,3(4,3)	<10(<10)	<2,8(<2,8)	<0,6(1,2)
HP2	<1,2	<6,0	<4,6	<2,8	<2,0	<4,3	<10	<2,8	<0,6
HM1	<1,2(<1,2)	<6,0(7,5)	5,6(5,8)	14(9,3)	<2,0(<2,0)	<4,3(<4,3)	<10(<10)	<2,8(<2,8)	<0,6(3,6)
HMW	12	6,9	9,4	46	<2,0	<4,3	<10	<2,8	2,1
HME	13	10	9,2	49	<2,0	<4,3	<10	8,8	<0,6
RDL1	<1,2	<6,0	5,2	7,7	<2,0	<4,3	<10	<2,8	<0,6
RDL2	<1,2	<6,0	<4,6	16	<2,0	<4,3	<10	<2,8	<0,6
RDL3	<1,2	<6,0	6,1	18	<2,0	<4,3	<10	<2,8	<0,6
RDL4	<1,2	<6,0	<4,6	8,3	<2,0	<4,3	<10	<2,8	<0,6
RDL5	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	<4,6(<4,6)	7,2(<2,8)	<2,0(<2,0)	<4,3(<4,3)	<10(<10)	<2,8(<2,8)	<0,6(<0,6)
TP1	37	19	16	99	3,9	5,0	<10	3,5	12
TP2	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	<4,6(<4,6)	15(7,8)	<2,0(<2,0)	<4,3(<4,3)	<10(<10)	<2,8(<2,8)	<0,6(<0,6)
RC	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	<4,6(<4,6)	3,9(<2,8)	<2,0(<2,0)	<4,3(<4,3)	<10(<10)	<2,8(<2,8)	<0,6(<0,6)
TP3	<1,2(<1,2)	<6,0(<6,0)	<4,6(<4,6)	9,9(<2,8)	<2,0(<2,0)	<4,3(<4,3)	<10(<10)	<2,8(<2,8)	<0,6(1,4)

N=1 excepto en los sitios HPUT y HM1 (n=2).

CONCLUSIONES

El estudio revela que el DAM y colas de los ingenios de la ciudad de Potosí son de mayor impacto que los previamente conocidos (Strosnider *et al.*, 2011a,b). Otros elementos (p. ej. Ag, B, Ba, Mo, Sb, Se, Sn, y V) que previamente no fueron determinados, están siendo vertidos a la parte superior de la cuenca del Rio Pilcomayo en grandes cantidades, que exceden las diferentes normativas de calidad, sanidad humana y ambiental. Los impactos que estos metales y metaloides tienen sobre la salud humana y la alimentación son conocidos (Wexler, 2005; Nordberg *et al.*, 2007). La literatura sobre el impacto de elementos de tierras raras hacia el medio ambiente y la salud humana es limitada, con estudios que indican que el incremento de concentraciones de estos elementos puede tener efectos negativos o positivos (Tyler, 2004; Wexler, 2005). Sin embargo, los resultados de este muestreo inicial indican que la región de Potosí, presenta una gran oportunidad para estudiar los elementos de tierras raras y otros metales/metaloides en concentraciones extremadamente elevadas en el medio ambiente. En el futuro las técnicas de plasma acoplado inductivamente – espectrometría de masa o espectroscopia de absorción atómica, deben ser utilizados para cuantificar elementos de interés en concentraciones por debajo de los límites de detección de ICP-OES. Es de suma importancia, que a la luz de los resultados, se apliquen acciones de remediación para mejorar la calidad de agua. Experimentos recientes han indicado que el co-tratamiento pasivo de drenaje ácido de minas con agua residual municipal de la ciudad de Potosí, puede ser una opción de remediación sostenible para la eliminación de muchos de los elementos de

interés, incluyendo algunos elementos de tierras raras (Strosnider & Nairn, 2010; Strosnider *et al.*, 2011c; Strosnider *et al.*, 2011d).

AGRADECIMIENTOS

A Elias Puch, Charles MacVean, Yoichi Matsuda, Hugo Arando, Patrick M. Stack, Lionel Villarroel Gonzales, Mirko Kirigin, Huascar Beltrán, Franz Mamani, Primo Choque y Kristina Johnson Strosnider, cuya colaboración fue fundamental para que este estudio fuera posible.

REFERENCIAS

1. Abbot, M.B. & Wolfe, A.P. (2003). Intensive Pre-Incan metallurgy recorded by lake sediments from the Bolivian Andes. *Science*, *301*, 1893-1895
2. Archer, J., Hudson-Edwards, K.A., Preston, D.A., Howarth, R.J. & Linge, K. (2005). Aqueous exposure and uptake of arsenic by riverside communities affected by mining contamination in the Río Pilcomayo basin, Bolivia. *Mineral Mag.* *69*, (5), 719-736.
3. Åström, M.E., Nystrand, M., Gustafsson, J.P., O'sterholm, P., Nordmyr, L., Reynolds, J.K., *et al.* (2010) Lanthanoid behaviour in an acidic landscape. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, *74*, 829-845.
4. Ayers, R.S. & Westcot, D.W. (1994) Water Quality for Agriculture. United Nations Food and Agriculture Organization.
5. Bakewell, P. (1984). Miners of the Red Mountain: Indian Labor in Potosí, 1545-1650. The University of New Mexico Press, Albuquerque.
6. Bartos, P.J. (2000). The pallacos of Cerro Rico de Potosí, Bolivia: a new deposit type. *Econ. Geol. Bull. Soc.*, *95*, 645-654.
7. Bolivian Ministry of Sustainable Development and Planning (BMSDP) (2000). Ley del Medio Ambiente, No. 1333.
8. Bolivian National Meteorology and Hydrology Service (BSNMH) (2003). Meteorological bulletin of the department of Potosí.
9. Brading, D.A. & Cross, H.E. (1972). Colonial silver mining: Mexico and Peru. *Hisp. Am. Hist. Rev.*, *52*, 545-579.
10. Cunningham, C.G., Zartman, R.E., McKee, E.H., Rye, R.O., Naeser, C.W., Sanjines, V.O., *et al.* (1996). The age and thermal history of Cerro Rico de Potosi, Bolivia. *Mineral Deposita*, *31*, 374-385.
11. Choque, P. (2007). Evaluación del grado de contaminación minera en las aguas, de la micro cuenca Vilacollu Mayu. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de "Tomás Frías" Potosí, Bolivia. <http://www.asmr.us/Publications/Conference%20Proceedings/2008/1232-Strosnider-OK.pdf>
12. Eltahir, E.A.B. & Yeh, P.J.F. (1999). On the asymmetric response of aquifer water level to floods and droughts in Illinois. *Water Resour. Res.* *35*, (4), 1199-1217.
13. Gaillardet, J., Viers, J. & Dupré (2003). Trace elements in river waters. In. *Treatise on Geochemistry*, Volume 5. Ed. Holland HD, Turekian, KK. Elsevier.
14. Garcia-Guinea, J. & Harffy, M. (1998). Bolivian mining pollution; past present and future. *Ambio*, *27* (3), 251-253.

15. Garrido, A.E., Condori, J., Strosnider, W.H. & Nairn, R.W. (2009). Acid Mine Drainage Impacts on Irrigation Water Resources, Agricultural soils, and Potatoes in Potosí, Bolivia (Billings, MT May 30 – June 5, 2009). Proceeding of the National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation. 1, 480-493
16. Godoy, R.A. (1984). Ecological degradation and agricultural intensification in the Andean highlands. *Hum. Ecol.*, 12 (4), 359-383.
17. Griess, P.R. (1951). The Bolivian tin industry. *Econ. Geogr.*, 27, 238-250.
18. Hillman, J. (1984). The emergence of the tin industry in Bolivia. *J. Lat. Am. Studies*, 16, 403-437.
19. Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Miller, J.R. & Lechler, P.J. (2001). Sources, distribution and storage of heavy metals in the Rio Pilcomayo, Bolivia. *J. Geochem. Explor.*, 72, 229-250.
20. Johannesson, K.H. & Zhou, Z. (1999). Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 63, 153-165.
21. Kamenov, G., Macfarlane, A.W. & Riciputi, L. (2002). Sources of lead in the San Cristobal, Pulacayo, and Potosí mining districts, Bolivia, and a reevaluation of regional ore lead isotope provinces. *Econ. Geol.* 97, 573-592.
22. Kossoff, D., Hudson-Edwards, K., Dubbin, W.E. & Alfredsson, M. (2008). Incongruent weathering of Cd and Zn from mine tailings. *Mineral Mag.*, 72 (1), 81-84.
23. Kossoff, D., Hudson-Edwards, K., Dubbin, W.E. & Alfredsson, M. (2012). Major and trace metal mobility during weathering of mine tailings: Implications for floodplain soils. *Appl. Geochem.*, 27, 562-576.
24. Lindgren, W. (1928). Mineral Deposits. McGraw- Hill, New York.
25. Lindgren, W. & Creveling, J.G. (1928). The ores of Potosi, Bolivia. *Econ. Geol.*, 23 (3), 233-262.
26. Lofstrom, W. (1970). Attempted economic reform and innovation in Bolivia under Antonio Jose de Sucre, 1825-1828. *Hisp. Am. Hist. Rev.*, 50, 279-299.
27. Miller, J.R., Lechler, P.J., Hudson-Edwards, K.A. & Macklin, M.G. (2002). Lead isotopic fingerprinting of heavy metal contamination, Rio Pilcomayo basin, Bolivia. *Geochem. Explor. Env. A*, 2, 225-233.
28. Miller, J.R., Hudson-Edwards, K.A., Lechler, P.J., Preston, D. & Macklin, M.G. (2004). Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Rio Pilcomayo basin, Bolivia. *Sci. Tot. Env.*, 320, 189-209.
29. Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M. & Friberg, L.T., (eds.) (2007). Handbook on the Toxicology of Metals 3rd Edition. Elsevier Academic Press, New York.
30. Olías, M., Cerón, J.C., Fernández, I. & De la Rosa, J. (2005). Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain). *Environ. Pollut.*, 135, 53-64.
31. Petersen, E.F. (1945). Mining and development, Potosí, Bolivia. *Mines Mag.*, 35, 19-20.
32. Protano, G. & Riccobono, F. (2002) High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu–Pb–Zn mining area. *Environ. Pollut.*, 117, 499-514.

33. Rice, C.M. & Steele, G.B. (2005). Duration of magmatic hydrothermal and supergene activity at Cerro Rico de Potosí, Bolivia. *Econ. Geol.*, *100*, 1647-1656.
34. Smolders, A.J.P., Guerrero Hiza, M.A., Van der Velde, G. & Roelofs, J.G.M. (2002). Dynamics of discharge, sediment transport, heavy metal pollution and sábalo (*prochiloduslineatus*) catches in the lower Pilcomayo river (Bolivia). *River Res. Appl.*, *18*, 415-427.
35. Smolders, A.J.P., Lock, R.A.C., Van der Velde, G., Medina Hoyos, R.I. & Roelofs, J.G.M. (2003). Effects of mining activities on heavy metal concentrations in water, sediment, and macroinvertebrates in different reaches of the Pilcomayo river, South America. *Arch. Environ. Con. Tox.*, *44*, 314-323.
36. Smolders, A.J.P., Hudson-Edwards, K.A., Van der Velde, G. & Roelofs, J.G.M. (2004). Controls on water chemistry of the Pilcomayo river (Bolivia, South-America). *Appl. Geochem.* *19*, 1745-1758.
37. Strosnider, W.H. & Nairn, R.W. (2010). Effective passive treatment of high-strength acid mine drainage and raw municipal wastewater in Potosí, Bolivia using simple mutual incubations and limestone. *J. Geochem. Explor.*, *105*, 34-42.
38. Strosnider, W.H.J., Llanos López, F.S. & Nairn, R.W. (2011a). Acid mine drainage at Cerro Rico de Potosí. I: Unabated high-strength discharges reflect a five century legacy of mining. *Environ. Earth Sci.*, *64*, 899-910.
39. Strosnider, W.H.J., Llanos López, F.S. & Nairn, R.W. (2011b). Acid mine drainage at Cerro Rico de Potosí. II: Severe degradation of the Upper Rio Pilcomayo watershed. *Environ. Earth Sci.* *64*, 911-923.
40. Strosnider, W.H., Winfrey, B.K. & Nairn, R.W. (2011c). Novel passive co-treatment of acid mine drainage and municipal wastewater. *J. Environ. Qual.*, *40*, 206-213.
41. Strosnider, W.H., Winfrey, B.K. & Nairn, R.W. (2011d). Biochemical oxygen demand and nutrient processing in a novel multi-stage raw municipal wastewater and acid mine drainage passive co-treatment system. *Water Res.*, *45*, 1079-1086.
42. Stumm, W. & Morgan, J.J. (1996). Aquatic Chemistry – chemical equilibria and rates in natural waters 3rd edition. Wiley-Interscience, New York.
43. Sun, H., Zhao, F., Zhang, M. & Li, J. (2012). Behavior of rare earth elements in acid coal mine drainage in Shanxi Province, China. *Environ. Earth Sci.*, *67*, 205-213.
44. Tandeter, E. (1981). Forced and free labour in Late Colonial Potosí. *Past Present.* *93*, 98-136.
45. Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems – a review. *Plant Soil*, *267*, 191-206.
46. United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2006a). Hazardous Waste 3000 Series Test Methods: Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3015a.pdf>.
47. United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2006b). Hazardous Waste 6000 Series Test Methods: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6010c.pdf>.
48. Wexler, P. (2005). Encyclopedia of Toxicology, Second Edition. Academic Press
49. Wilson, W.E. & Petrov, A. (1999). Famous mineral localities: Cerro Rico de Potosí, Bolivia. *Mineral Rec.*, *30*, 9-36.

50. World Health Organization (WHO) (2006). Guidelines for Drinking-water Quality 3rd Edition.
51. Younger, P.L., Banwart, S.A. & Hedin, R.S. (2002). Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation. Kluwer Academic Publishers, Boston.
52. Zartman, R.E. & Cunningham, C.G. (1995). U-Th-Pb zircon dating of the 13.8-Ma dacite volcanic dome at Cerro Rico de Potosí, Bolivia. *Earth Planet Sci. Lett.*, 133, 227-237.

