



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Profesional de Física

**Caracterización de suelos contaminados por actividad
minera informal en el centro poblado Los Huertos de
Río Seco, distrito de Carabaylo, provincia de Lima**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Augusto Toshiro KOBAYASHI GUTIERREZ

ASESOR

Percy Arturo PAZ RETUERTO

Lima, Perú

2020



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Kobayashi, A. (2020). *Caracterización de suelos contaminados por actividad minera informal en el centro poblado Los Huertos de Río Seco, distrito de Carabaylo, provincia de Lima*. Tesis para optar el título profesional de Licenciado en Física. Escuela Profesional de Física, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

Hoja de Metadatos complementarios

Código ORCID del autor	https://orcid.org/0000-0002-0785-8937
DNI o pasaporte del autor	42004819
Código ORCID del asesor	https://orcid.org/0000-0003-0148-9648
DNI o pasaporte del asesor	07175524
Grupo de investigación	-
Agencia financiadora	-
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación	<p>Centro poblado de los Huertos del río Seco, distrito de Carabayllo, provincia de Lima. Coordenadas geográficas: 11°47'23.9"S 76°58'30.0"W de longitud y -11.789961, -76.975001 de latitud.</p> <p>Laboratorio de Suelos de la Facultad de Ciencias Físicas. Coordenadas geográficas: 12°03'36.4"S 77°04'53.9"W de longitud y -12.060099, -77.081631 de latitud.</p> <p>Laboratorio de Difracción de Rayo X de la Facultad de Ciencias Físicas Coordenadas geográficas: 12°03'36.4"S 77°04'53.9"W de longitud y -12.060099, -77.081631 de latitud.</p> <p>Laboratorio de Equipamiento Especializado de la Facultad de Ciencias Biológicas Coordenadas geográficas: 12°03'35.3"S 77°04'56.2"W de longitud y -12.059817, -77.082270 de latitud.</p>
Año o rango de años en que se realizó la investigación	03 de febrero de 2016
Disciplinas OCDE	5.07.01 -- Ciencias ambientales http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#5.07.01 4.01.04 -- Ciencia del suelo http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#4.01.04

Nota: tomar en cuenta la forma de llenado según las precisiones señaladas en la web (las tablas OCDE están incluidas).
https://sisbib.unmsm.edu.pe/archivos/documentos/recepcion_investigacion/Hoja%20de%20metadatos%20complementarios_30junio.pdf



Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS EN LA MODALIDAD VIRTUAL PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

Siendo las 08:00 horas del jueves 10 de setiembre del 2020, en la Sala de Sesión Virtual de la Facultad de Ciencias Físicas, bajo la Presidencia del Mg. Octavio Fashé Raymundo (Presidente), Lic. Alejandro Trujillo Quinde (Miembro), Lic. Percy Paz Retuerto (Asesor) y, el Lic. José Carlos Eche Llenque (Suplente), se dio inicio a la Sesión Pública Virtual de Sustentación de Tesis para la obtención del Título Profesional de Licenciado en Física, mediante la Modalidad M1- Por Sustentación y Aprobación de Tesis Profesional, del Bachiller:

AUGUSTO TOSHIRO KOBAYASHI GUTIERREZ

El Presidente del Jurado en primer lugar dio lectura al documento formal que designa al Jurado y aprueba el acto de sustentación de la Tesis, así como el Resumen del Expediente e invitó al citado Bachiller a realizar la presentación y exposición de su Tesis titulada:

“Caracterización de suelos contaminados por actividad minera informal en el centro poblado de los Huertos del río Seco, distrito de Carabayllo, provincia de Lima”

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente del Jurado con el apoyo de la Unidad de Informática, invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión Virtual, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado el Mg. Octavio Fashé Raymundo invitó al candidato y al público en general a pasar a la Sala de Sesión Virtual, para dar lectura al Acta de Calificación, en cuyo contenido se ha registrado la nota obtenida por el bachiller, la misma que ha sido de:

18

.....
(NÚMERO)

DIECIOCHO

.....
(LETRAS)

Habiendo concluido la Sustentación de la Tesis, el Presidente del Jurado, remitirá el Acta al Vicedecano Académico de la Facultad de Ciencias Físicas, quien la suscribirá dando fe de la realización del acto virtual de manera remota.



Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

El Acta de Calificación será remitida al Director de la Escuela Profesional de Física quien a su vez solicitará la aprobación del Consejo de Facultad para el otorgamiento del Título Profesional de Licenciado en Física al Bachiller Augusto Toshiro Kobayashi Gutierrez.

Siendo las 9:15 horas, se dio por concluido el acto académico, expidiéndose tres (03) Actas originales de la Sustentación de la Tesis.

Ciudad Universitaria, 10 de setiembre de 2020.

Mg. Octavio Fashé Raymundo
PRESIDENTE

Lic. Alejandro Ladislao Trujillo Quinde
MIEMBRO

Lic. José Carlos Eche Llenque
MIEMBRO SUPLENTE

Lic. Percy Paz Retuerto
ASESOR

Dr. Jorge Luis Gastelo Villanueva
VICEDECANO ACADÉMICO

Datos de la plataforma virtual institucional del acto de sustentación:

Enlace:

<https://us02web.zoom.us/j/82134069685?pwd=OUJkTJaUE1BZW5kdKJTT1Z6NCtyZz09>

ID: 821 3406 9685

Código de acceso: 375472

Grabación archivada en:

<https://www.facebook.com/watch/?v=667335813900701&extid=dtUFIRBaKUz4kGmw>

*A mi abuela y madre,
por ser el motor de mi vida y carrera profesional
les dedico el presente trabajo que es fruto de mi esfuerzo y sacrificio.*

Clotilde y
Marta.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a Dios por darme fortaleza y salud que en medio de una emergencia sanitaria provocada por un virus llamado comúnmente “*Covid – 19*” ha provocado una pandemia con fuertes estragos a nivel mundial en lo económico, laboral, salud y otros.

Asimismo, expresar mi más sincero agradecimiento a mi asesor el Lic. Percy Paz Retuerto por acceder a ser parte de esta investigación el cual me dio las pautas y consejos necesarios para mejorar no solo en este trabajo si no que ha sido un modelo para seguir en lo académico y profesional.

Finalmente, agradezco a mi familia, profesores y amigos por el apoyo incondicional que de una u otra manera fueron partícipes para la realización y culminación de este trabajo. A ustedes les debo todo.

PRESENTACIÓN

La investigación de suelos agrícolas contaminados con *metales pesados* por causa de actividades mineras es un tema de gran interés para los investigadores relacionados al estudio del medio ambiente, ya que dichos suelos contaminados, producen impactos significativos en el ecosistema y en la salud humana.

En consecuencia, el trabajo de esta investigación ha tomado como marco de estudio a una de las actividades antropogénicas más contaminantes que se da en el sector minero (con referencia a los metales pesados). Esta actividad, es la minería artesanal aun no formalizada o llamada también minería ilegal. Asimismo, se ha descrito que los metales pesados son elementos químicos que exhiben propiedades metálicas en la mayoría de sus casos y que, al reaccionar fisicoquímicamente con otros componentes del suelo, en ciertas condiciones ambientales, producen indicadores negativos en el ecosistema.

Finalmente, presento esta Tesis, como un aporte más para futuras investigaciones en relación con el estudio de los metales pesados y su impacto en el medio ambiente.

A.T. Kobayashi

Primavera del 2020

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	V
PRESENTACIÓN	VI
ÍNDICE GENERAL	VII
Índice de tablas	XI
CAPÍTULO 1	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 SITUACIÓN PROBLEMÁTICA	3
1.3 OBJETIVOS	7
Objetivo general	7
Objetivos específicos	7
1.4 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	8
1.5 HIPÓTESIS	8
CAPÍTULO 2	9
2.1 NATURALEZA E INTERACCIÓN DE LOS METALES PESADOS EN EL MEDIO AMBIENTE	10
2.1.1 Química básica del suelo	10
2.1.2 Toxicidad de los metales pesados	19
2.1.3 Metales pesados tóxicos	21
2.1.4 Drenaje ácido de mina en suelos agrícolas	32
2.2 FUNDAMENTOS FÍSICOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	34
2.2.1 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (FRX – ED)	34
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersada (EDS)	37
2.2.3 Difracción de rayos X (DRX)	39
CAPÍTULO 3	42
3.1 EXTRACCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS:	42
3.2 ARREGLO EXPERIMENTAL:	47
CAPÍTULO 4	49
4.1 RESULTADOS DE FRX-ED	49
4.2 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	66
4.3 RESULTADOS DE DRX	72
CONCLUSIONES	79
RECOMENDACIONES	80
	VII

Índice de figuras

Figura 1 Ubicación del Centro Poblado Los Huertos de Río Seco con relación al cercado de Lima, Perú (Fuente: Adaptado de https://www.google.com.co/maps/place/Rio+Seco,+Carabayllo,+Per%C3%BA/@-11.9214645,-76.9670664,10.99z/data=!4m5!3m4!1s0x9105d88a2ef7b201:0xb9c0b678f34d3656!8m2!3d-11.7894461!4d-76.9729472)	5
Figura 2 Ilustración de la corteza terrestre. (Fuente: Dana J. D., 2011, Manual of Mineralogy, Barcelona, Editorial Reverte; 2011)	11
Figura 3. Los ocho elementos más comunes de la corteza terrestre (Fuente: Adaptado de Mason B; y Moore, C. B. 1982, Principles of Geochemistry, 4ta edición John Wiley & Sons, Inc., New York.)	12
Figura 4 Formación del suelo (Fuente: Adaptado de https://learn.weatherstem.com/modules/learn/lessons/85/06.html)	14
Figura 5 Clasificación de los minerales de arcilla según su tamaño. (Fuente: Colin, Baird; Michael, Cann. Química Ambiental; Barcelona: Reverte, 2014)	14
Figura 6 Perfil del suelo. Se presenta la ordenación vertical de todos los horizontes y de su proceso de meteorización. (Fuente: https://sites.google.com/site/formaciondesuelo/perfil-de-suelo)	15
Figura 7 Unidades estructurales comunes de los silicatos minerales. Los círculos oscuros representan átomos de silicio; los círculos claros son átomos de oxígeno. (Fuente: R. W. Raiswell, P. Brimblecombe, D. L. Dent, y P. S. Liss, Environmental Chemistry; Londres: Edward Arnold Publishers, 1980)	17
Figura 8 Asociación de cargas iónicas a las partículas de arcilla. El catión potasio desplaza a los otros cationes por ser más a fin a la carga negativa de la partícula. (Fuente: Colin, Baird; Michael, Cann. Química Ambiental; Barcelona: Reverte, 2014)	18
Figura 9 Series de Bowen. Muestra el orden de cristalización, determinado por dos factores principales: por su termodinámica y por su composición. (Fuente: https://es.wikipedia.org/wiki/Series_de_Bowen)	19
Figura 10 Mineral cinabrio, puede apreciarse que el mercurio está asociado como diminutas partículas de color plateado y en el fondo una pigmentación rojiza, propia, del sulfuro de mercurio HgS . (Fuente: http://almadenysusrincones.com/blog/cinabrio/)	22
Figura 11 Mineral galena que viene a ser un tipo de sulfuro compuesto con plomo (PbS), destacan formaciones de cristales cúbicos debido a su sistema cristalino.	25
Figura 12 Protonación del ion arsenito.	26
Figura 13 Elemento nativo arsénico (As). Su coloración gris oscuro corresponde al arsénico oxidado ya que su color original es de blanco-estaño (muy poco frecuente). Generalmente asociado a antimonio, plata, cobalto, o minerales con níquel. (Fuente: http://www.irocks.com/minerals/specimen/42278)	27
Figura 14 Metal de transición Zinc (Fuente: https://es.wikipedia.org/wiki/Cinc).	29
Figura 15 Elemento nativo Cobre de coloración rojo cobrizo a pardo, compuesto por un sistema cristalino cúbico (Fuente: www.latercera.com)	31
Figura 16 Drenajes ácidos de minas en El Salvador (Fuente: http://www.informatvx.com/advierten-danos-regionales-a-causa-de-la-mineria/)	33

Figura 17 Fluorescencia de Rayos X.	35
Figura 18 Ilustración esquemática de la producción de los espectros característicos K y L como resultado de los electrones que caen en cascada desde niveles de mayor a menor energía en la estructura atómica. Las líneas de emisión de rayos X se representan con una letra mayúscula que indican la capa cuya vacante se cubre. (Adaptado de J.D. Dana, 2011, Manual of Mineralogy, New York, pag. 250)	36
Figura 19 Espectros K característicos de los elementos Mo y Cu, superpuestos a un espectro continuo. Se considera que este espectro continuo es parte de la intensidad de los rayos X de fondo en las técnicas analíticas (Adaptado de J.D. Dana, 2011, Manual of Miner.	37
Figura 20 Esquema de un MEB. (Fuente: http://es.slideshare.net/JonathanSavion/1414-1-prctica-3-microscopa-electrnica-sem-tem-fib-afm)	39
Figura 21 Geometría de la reflexión de los rayos X. Los rayos X inciden sobre los planos del cristal (p , p_1 , y P_2) que están separados por una distancia interplanar d (Adaptado de J.D. Dana, 2011, Manual of Mineralogy, New York, pag. 308)	41
Figura 22. (a) Corte transversal y extracción de las muestras de las zonas N°1. (b) Relave minero “Rio Seco” (Fotografía: Autoría Propia)	43
Figura 23. Se muestran los puntos donde se obtuvieron las muestras de suelo y relave minero. El punto azul es la zona de recolección N°1, el punto rojo es la zona de recolección N°2 y el punto anaranjado es la zona de recolección N°3.	44
Figura 24. Muestras rotuladas. (Autoría propia)	45
Figura 25. Muestras selladas y etiquetadas en la FCF de la UNMSM. (Fotografía: Autoría Propia)	45
Figura 26. Muestras húmedas en la estufa para ser secadas a una temperatura de 40°C (Fotografía: Autoría Propia)	46
Figura 27. Un mortero de ágata donde se realizó la pulverización de las muestras.	46
Figura 28 . Porta muestra de 15 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor. (Fotografías: Autoría propia)	47
Figura 29. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra P1 - 10.	50
Figura 30. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra P1 - 10.	50
Figura 31. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra P1 - 10.	52
Figura 32. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra P1 - 15.	52
Figura 33. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra P1 - 20.	54
Figura 34. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra P1 - 20.	54
Figura 35. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra M1 - 10.	56
Figura 36. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra M1 - 10.	56

Figura 37. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra M1 - 15.	58
Figura 38. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra M1 - 20.	58
Figura 39. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra M1 - 20.	60
Figura 40. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra M1 - 20.	60
Figura 41. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra R1 - 05.	62
Figura 42. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra R1 - 05.	62
Figura 43. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra R1 - 10.	64
Figura 44. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra R1 - 10.	64
Figura 45 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra M1-10 analizado a una dimensión de 20 micrómetros	66
Figura 46 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra P1-15, analizado a una dimensión de 20 micrómetro	67
Figura 47 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra P1-20, analizado a una dimensión de 20 micrómetro	68
Figura 48 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra M1-10, analizado a una dimensión de 100 micrómetro	69
Figura 49 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra M1-20, analizado a una dimensión de 20 micrómetro	70
Figura 50 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra M1-20, analizado a una dimensión de 20 micrómetro. Se observa la presencia del Oro.	71
Figura 51. Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra P1 - 10.	74
Figura 52 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra P1 - 15.	75
Figura 53 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra P1 - 20.	76
Figura 54 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra M1 - 10.	77
Figura 55 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra M1 - 20.	77
Figura 56 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra Z1.	78

Índice de tablas

- Tabla 1. Ubicación y rotulación de las muestras respectivamente. (Fuente: Autoría Propia) 43
- Tabla 2. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra P1 – 10. Los espectros de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} y κ_{β} , respectivamente. 51
- Tabla 3. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra P1 – 15. Los espectro de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} y κ_{β} respectivamente. 53
- Tabla 4. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra P1 – 20. Los espectro de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} y κ_{β} respectivamente. 55
- Tabla 5. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra M1 – 10. Los espectros de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} , κ_{β} , L_{α} y L_{β} respectivamente. 57
- Tabla 6. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra M1 – 15. 59
- Tabla 7. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra M1 – 20. Los espectros de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} , κ_{β} , L_{α} y L_{β} respectivamente. 61
- Tabla 8. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra R1 – 05. Los espectros de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} , κ_{β} , L_{α} y L_{β} respectivamente. 63
- Tabla 9. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra R1 – 10. Los espectros de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} , κ_{β} , L_{α} y L_{β} respectivamente. 65

CAPÍTULO 1

PREÁMBULO

1.1 INTRODUCCIÓN

En el Perú, la actividad minera artesanal aurífera está creciendo con mayor fuerza. A principios de la década de los ochenta se produjeron situaciones como: la recesión económica, crisis en el sector agrícola, violencia política generada por el terrorismo y narcotráfico, elevada demanda de los metales preciosos y el incremento en el precio de venta del oro en el mercado internacional y mercado informal; como consecuencia de estas

situaciones, los pobladores de diferentes regiones del país migraron al sector minero artesanal e informal.

El Banco Mundial define a esta actividad como el “tipo más primario de minería, caracterizado por individuos o grupos de individuos que explotan depósitos en pequeña escala con métodos manuales o equipos muy simples”. Por tanto, la minería artesanal promueve informalmente la explotación de oro, utilizando técnicas simples haciendo uso del mercurio, ácido sulfúrico o cianuro como principales aditivos para la extracción de este.

Como se mencionó anteriormente, uno de los elementos presentes en la producción artesanal del oro, es el mercurio metálico Hg^0 en estado líquido; tóxico para la salud humana y que fácilmente se transforma en el *organometal metilmercurio*¹ (CH_3Hg^+), debido a microorganismos aeróbicos presentes en suelos húmedos o sedimentos en estado acuoso, con índices de **pH**² de niveles ácidos (< 7). Además, el *metilmercurio* es un potente y letal neurotóxico que causan enfermedades crónicas como: inhabilidad para coordinar voluntariamente los movimientos de los músculos (ataxia), temblores anormales repetitivos en el cuerpo (tremor), percepción de sensaciones anormales de la piel tales como adormecimiento, punzaciones y quemaduras (parestesia), pérdida en el control del habla, disminución en la capacidad visual y auditiva, parálisis cerebral, entre otros efectos [1] [2]; [3]; [4]; [5]; [6]; [7]. Estos antecedentes han dejado impactos negativos en diversas regiones del país y del mundo; afectando la salud humana y alterando el curso de ecosistemas ecológicos a pequeña, mediana y gran escala.

¹ Compuesto orgánico formado a partir de mercurio metálico o del mercurio (II) por la acción de microorganismos. Es un compuesto que penetra en el cerebro y constituye un potente neurotóxico. El anión X^- puede ser nitrato, sulfato, cloruro, bromuro o yoduro, entre otros.

² El **pH** se define como el logaritmo decimal negativo (representado por el operador **p**) de la actividad de protones en la fase líquida del suelo, de manera que, cuanto menor es el valor de pH, mayor es la acidez o la actividad de los protones: $pH = \log \frac{1}{(H^+)} = -\log(H^+) = pH_w$. Considerar que por estar en escala logarítmica un cambio en una unidad de pH implica un cambio de 10 veces en la actividad de los protones.

Por tal efecto y entre otros factores, en el 2002, el congreso del Perú aprueba la ley N° 27651 (Ley de la formalización y promoción de la Pequeña Minería y Minería Artesanal) y posteriormente su respectivo reglamento D.S. 013-2002 E.M. Debido a este hecho, las mineras artesanales poco a poco están siendo integradas al sector de la economía formal del país, aunque el proceso de formalización es lento y no ha sido óptima para muchos casos. De manera similar, en los procesos mineros artesanales, no solo es el mercurio, el único metal pesado que pueda causar un impacto significativo en el medio ambiente, sino que, también se pueden enunciar a otros metales como el plomo, arsénico, azufre, entre otros; que provienen del mismo yacimiento de oro como parte de su formación geológica y, que puedan ser causantes de enfermedades tóxicas y/o cancerígenas. Estos, están diluidos en las rocas (extraídos de las menas de oro a lugares no deseados de alta densidad demográfica) para ser triturados en forma de grano fino, rico en minerales. Los componentes tóxicos de los residuos mineros representan una fuente potencial de contaminación de la superficie del agua, del agua subterránea y del suelo local.

Finalmente, este trabajo enfoca su investigación en los alrededores de una planta artesanal minera llamada “El molino” ubicada en el distrito de Carabaylo-Lima, que será detallado en la siguiente sección.

1.2 SITUACIÓN PROBLEMÁTICA

Como se menciona en la introducción, la contaminación del medio ambiente provocada por los metales pesados que provienen del sector minero artesanal deja como efecto, problemas adversos en la salud de los seres humanos y el medio ambiente [8]. La ubicación geográfica de la planta artesanal aurífera “Río Seco” (también llamado “El

Molino”) se describe en la Carta Nacional CHOSICA (24-J), cuyas coordenadas corresponden a la zona 18, sistema PSAD56, la cual comprende una extensión de 6115 m² en el distrito de Carabaylo, Lima - Perú (ver figura 1).

Esta actividad minera ha causado serios problemas de salud en los centros poblados aledaños, como lo describe la nota de prensa N° 207/2009/DP/OCII, en el cual señala que se realizaron análisis médicos dirigido por el Centro Nacional de Salud Ocupacional y Protección del Ambiente para la Salud (CENSOPAS) del Ministerio de Salud a solicitud de la Defensoría del Pueblo. Los resultados de dichos análisis revelaron que las 34 personas examinadas presentan mercurio urinario, mientras que, en 6 de ellas, los niveles eran mayores al límite máximo permisible recomendado por la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) de los Estados Unidos [9]. El resultado de dichos estudios clínicos ha demostrado que, de los 6 pobladores con concentraciones de mercurio urinario superiores al valor referencial, cuatro son adultos y 2 son niños de 10 y 12 años. Así mismo, se evidenciaron que las personas que viven en las cercanías del área de procesamiento artesanal de oro y que laboran en la misma planta, son las que arrojaron los más altos índices de mercurio en la orina.



Figura 1 Ubicación del Centro Poblado Los Huertos de Río Seco con relación al mercado de Lima, Perú (Fuente: Adaptado de <https://www.google.com.co/maps/place/Rio+Seco,+Carabayllo,+Per%C3%BA/@-11.9214645,-76.9670664,10.99z/data=!4m5!3m4!1s0x9105d88a2ef7b201:0xb9c0b678f34d3656!8m2!3d-11.7894461!4d-76.9729472>)

La mayoría de las personas evaluadas desconocen la peligrosidad y riesgo de la exposición al mercurio vaporizado. Como resultado de las evaluaciones del aire que se efectuó al interior de las viviendas, se halló que, en una de estas casas, la concentración de mercurio supera tres veces más de lo permitido ($10 - 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) según Resolución Ministerial N° 041-2014-MINAM

Las zonas afectadas con mercurio son consecuencia del mal manejo de los relaves y de los residuos sólidos provenientes de la actividad de extracción, así como del trabajo directo que realizan los pobladores en los quimbaletes (maquinaria rudimentaria hecha de piedra que sirve para triturar las rocas), sin tomar en cuenta las medidas mínimas de seguridad y salud laboral.

Las evaluaciones técnicas de contaminación también fueron efectuadas en el agua, suelo superficial y aire; dejando como conclusión que la vía de exposición al mercurio en las personas es de forma respiratoria. Por tales razones, el Centro Poblado “Los Huertos de Rio Seco” es una zona en estudio de especial interés además de su proximidad a centros urbanos de alta densidad demográfica y por encontrarse dentro de la ciudad capital del Perú [10]. De otro lado, los reportes médicos efectuados por el Ministerio de Salud y la intervención de las autoridades distritales no han proporcionado aún datos precisos sobre la composición elemental y mineralógica de los contaminantes presentes en el suelo de la zona en referencia, ya que la presencia del mercurio en este lugar no sería el único contaminante. Además, es importante señalar que las formaciones de yacimientos de oro se encuentran en las rocas ígneas (a bajas concentraciones) conformadas por filones de sulfuros o con metales pesados como el cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo y zinc. Según datos del servicio de prospecciones geológicas estadounidense (U.S. Geological Survey)

las minas de cobre y plomo contienen aproximadamente 11 millones de toneladas de arsénico, especialmente en Perú y Filipinas [11], este último dato es relevante para el análisis del presente trabajo porque la planta artesanal “El Molino” extrae y procesa rocas provenientes del centro del país (según datos extraídos de los pobladores y trabajadores de la localidad) donde se encuentran yacimientos de cobre y plomo en grandes cantidades.

1.3 OBJETIVOS

Objetivo general

- Caracterizar y analizar elemental y mineralógicamente, los relaves y suelos agrícolas aledaños a la actividad minera del Centro poblado “Los Huertos de Río Seco”.

Objetivos específicos

- Caracterizar los elementos químicos e identificar los metales pesados de las muestras tomadas de los relaves y suelos aledaños de la actividad minera artesanal usando la técnica de Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (FRX-ED).
- Identificar, comparar, complementar y analizar los resultados obtenidos por Microscopía de Energía Dispersiva (EDS).

- Caracterizar mineralógicamente e identificar compuestos eco-tóxicos con la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) mediante el programa Match 2.

1.4 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La justificación del presente trabajo se basa en el aporte complementario de carácter informativo y científico que será relevante para la comunidad de la localidad y las entidades gubernamentales como son la Municipalidad de Carabayllo o Ministerio de Salud. Además, puede contribuir parcialmente con algunos estudios independientes sobre estudios de impacto ambiental de los metales pesados generados por actividad minera artesanal del centro poblado “Los Huertos de Río Seco”.

1.5 HIPÓTESIS

La minería artesanal de Carabayllo es la causa de presentar indicadores de varios metales pesados en los suelos circundantes al centro poblado “Los Huertos de Río Seco”

CAPÍTULO 2

SUELO, METALES PESADOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El suelo constituye una cubierta delgada en la superficie terrestre de unos pocos centímetros a varios metros en relación con nuestro planeta. Como cuerpo natural, el suelo constituye una interfase que permite intercambios entre la litósfera, la biósfera y la atmósfera [12].

La caracterización de suelos contaminados por metales pesados no es una tarea fácil de realizar, en tal sentido, se necesita saber previamente los conocimientos referentes a las propiedades fisicoquímicas de los metales pesados, naturaleza del suelo y drenaje ácido de minas. Así mismo, es de vital importancia, considerar las normas ambientales vigentes como son: los *Límites Máximos Permisibles (LMP)* y/o los *Estándares de Calidad Ambiental (ECA)* que estén asociados, principalmente, a los metales pesados.

2.1 NATURALEZA E INTERACCIÓN DE LOS METALES PESADOS EN EL MEDIO AMBIENTE

2.1.1 Química básica del suelo

Para tener una mejor comprensión de la naturaleza del suelo, es instructivo revisar brevemente algunos aspectos de su estructura y composición química de la corteza terrestre.

La Tierra está dividida geofísicamente por corteza, manto y núcleo (Figura 2), según J. D. Dana indica que la corteza terrestre tiene 36 Km de espesor bajo los continentes y de 10 a 13 Km bajo los océanos. El límite entre la corteza y el manto superior se llama *discontinuidad de Mohorovicic*. La parte superior de la corteza y que está inmediatamente debajo de nuestros pies, se compone de rocas ígneas (roca madre o roca volcánica), rocas sedimentarias, rocas metamórficas y materiales no consolidados.

Clarke y Washintong (1924) estimaron que los 15 Km superiores de la corteza, consistían en un 95% de rocas ígneas, 4% de *esquistos bituminosos*³, 0,75% de arenisca y 0,25% de caliza (ver figura 3). Por tanto, la composición media de las rocas ígneas sería aproximadamente igual a la composición media de la corteza. Esta composición media está compuesta entre el granito y el basalto que son las rocas más comunes. Además, son ocho elementos químicos los que constituyen aproximadamente el 98% de la corteza terrestre, de éstos, el oxígeno es el más

³ Rocas metamórficas arcillosas, generalmente negruzcas, que contienen materiales inorgánicos y orgánicos, procedente de la flora y fauna acuáticas (en lenguaje coloquial serían rocas empapadas de petróleo).

abundante. De hecho, es interesante comparar el porcentaje en peso, el tanto por ciento atómico y finalmente el porcentaje en función al volumen, porque nos brinda una información importante al diferenciar entre un porcentaje y otro, como se muestra en la figura 3.

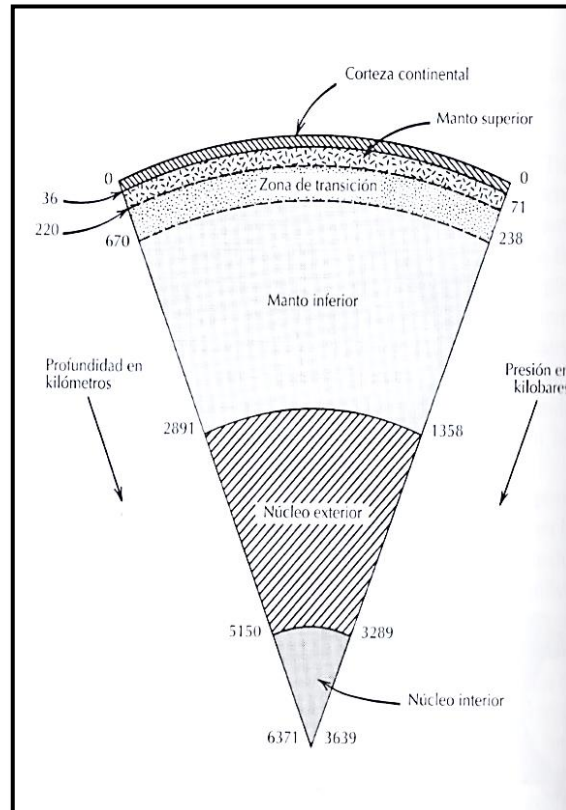


Figura 2 Ilustración de la corteza terrestre. (Fuente: Dana J. D., 2011, *Manual of Mineralogy*, Barcelona, Editorial Reverte; 2011)

Así pues, la Tierra está formada por compuestos de oxígeno, especialmente silicatos, y en menor proporción, por óxidos y carbonatos, dicho de otro modo, la corteza terrestre, a escala atómica, consiste básicamente en un empaquetamiento de aniones de oxígeno con iones metálicos intersticiales, principalmente silicio. Cabe señalar, que muchos minerales preciosos o elementos químicos importantes que son explotados en nuestra industria minera se encuentran con valores muy bajos con relación a su abundancia relativa en la corteza terrestre. Por tal razón y para nuestra

tranquilidad, estos elementos importantes, se aglomeran en zonas donde hay altas concentraciones llamadas menas o betas.

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico	Radio iónico (Å)	Porcentaje en volumen
O	46.6	62.55	1,36	~ 94
Si	27.12	21.22	0.26	
Al	8.13	6.47	0.39	~ 6% en total
Fe	5	1.92	0.78	
Ca	3.63	1.94	1	
Na	2.83	2.64	1.02	
K	2.59	1.42	1.51	
Mg	2.09	1.84	0.72	
	97.99	100		

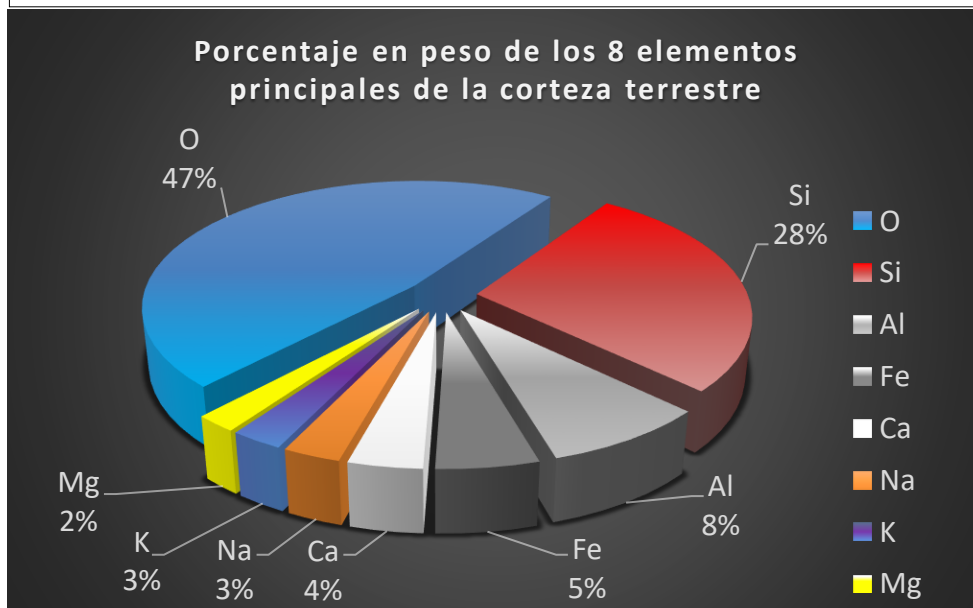


Figura 3. Los ocho elementos más comunes de la corteza terrestre (Fuente: Adaptado de Mason B; y Moore, C. B. 1982, *Principles of Geochemistry*, 4ta edición John Wiley & Sons, Inc., New York.)

Obsérvese, que estos resultados aparecen en un orden distinto debido a la consideración de los elementos de Fe, Ni y S, abundantes en el núcleo y manto.

Como no se puede medir directamente la composición media de la Tierra, como un solo conjunto, algunos investigadores cimentaron hipótesis desde el análisis de los meteoritos de hierro; donde sus resultados eran cercanos a la composición media del núcleo de la Tierra. Mason y Moore (1982) realizaron algunas investigaciones

basadas en la composición media de los meteoritos, combinando, los resultados de los volúmenes conocidos del núcleo, manto y corteza terrestre; de esta manera, enunciaron que el Fe = 34,63%, O = 29,53%, Si = 15,20%, Mg = 12,70%, Ni = 2,39%, S = 1,93%, Ca = 1,13%, Al = 1,09%, y otros siete elementos (Na, K, Cr, Co, Mn, P y Ti) cada uno con un porcentaje variable de 0,1 al 1 %. Obsérvese que, los elementos anteriores correspondientes al valor medio calculados en relación con su abundancia son también los mismos elementos principales en la corteza terrestre a excepción del Ni y S [13].

Ahora, que se tiene el conocimiento de la composición de la corteza terrestre, se puede escalar a otro punto de vista donde se desarrolla una estructura en niveles superpuestos, conocida como el perfil de un suelo [14] (ver figuras 4). De este modo, los suelos están compuestos por igual volumen de partículas sólidas y de poros. La mitad de los poros está compuesta por agua y la otra mitad por aire.

Entonces, para conocer los constituyentes minerales del suelo, su naturaleza e inferir en sus propiedades a partir de su composición mineralógica; se debe de conocer los minerales de la fracción arena y limo y, a los minerales de la fracción arcilla. Su clasificación según su tamaño se puede observar en la figura 5.

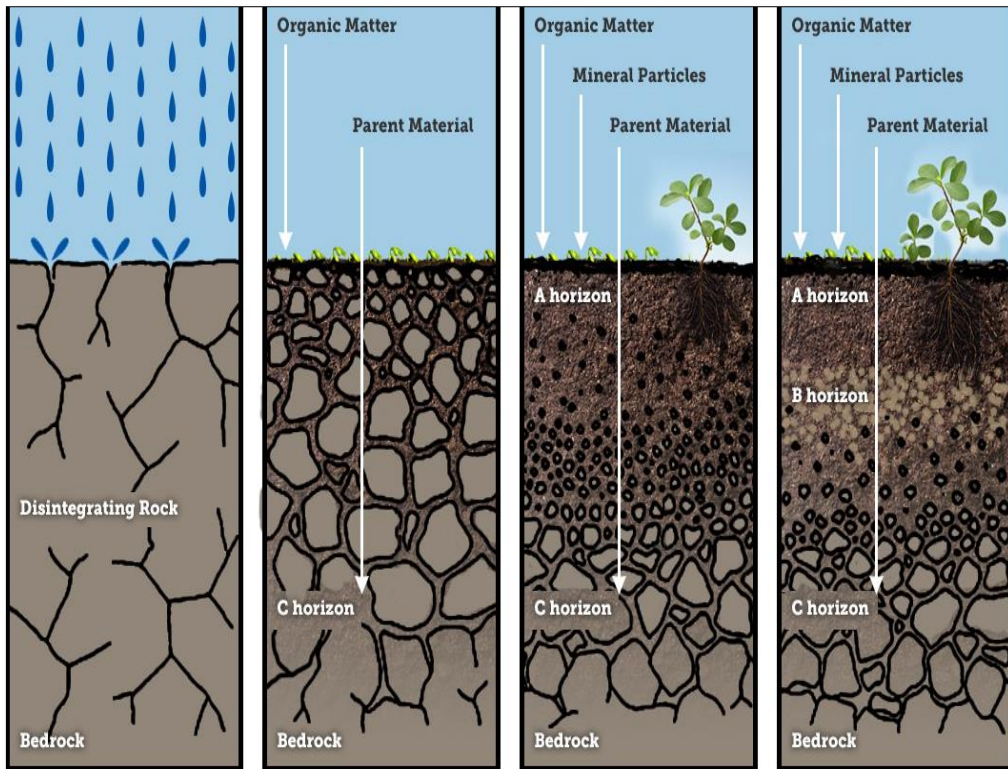


Figura 4 Formación del suelo (Fuente: Adaptado de <https://learn.weatherstem.com/modules/learn/lessons/85/06.html>)

Se dice que la meteorización de las rocas a lo largo de millones de años y con la intervención del agua, aire y ácidos dan lugar a sustancias de *materiales edáficos* (componentes del suelo) conocidos como *minerales de arcilla*.

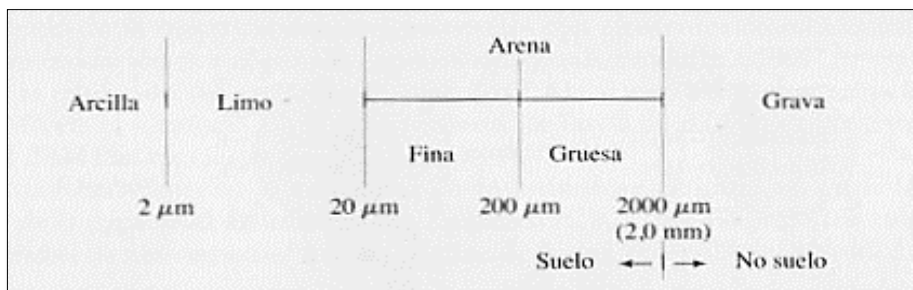


Figura 5 Clasificación de los minerales de arcilla según su tamaño. (Fuente: Colin, Baird; Michael, Cann. *Química Ambiental*; Barcelona: Reverte, 2014)

Minerales de la fracción arena y limo:

La fracción arena y limo se distinguen en subclases como los silicatos, nesosilicatos, sorosilicatos y ciclosilicatos, inosilicatos y filosilicatos. Es importante saber que, solo los silicatos ocupan un 95% de la corteza terrestre [15].

A nivel atómico, estos minerales están constituidos por polímeros inorgánicos, en las que la unidad fundamental es el átomo de silicio rodeados tetraédricamente por cuatro átomos de oxígeno, solo en las fases de alta presión, como en la estisovita que es un polimorfo de SiO_2 , el Si se presenta en coordinación 6 con el oxígeno. El $(SiO_4)^{4-}$ es una unidad de empaquetamiento fundamental de los silicatos. Hay muchas variaciones de redes estructurales de silicato.

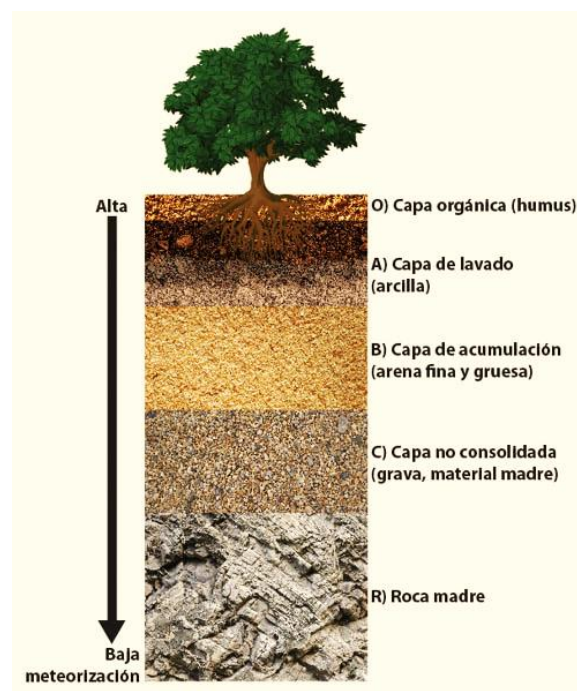


Figura 6 Perfil del suelo. Se presenta la ordenación vertical de todos los horizontes y de su proceso de meteorización. (Fuente: <https://sites.google.com/site/formaciondesuelo/perfil-de-suelo>)

Algunas redes tienen el doble de átomos de oxígeno que de silicio y corresponde a los polímeros eléctricamente neutros de SiO_2 , en otras redes, algunos de los lugares tetraédricos están ocupados por iones aluminio, Al^{3+} , en lugar de silicio, Si^{4+} , el excedente de carga negativa es neutralizada en estas redes por otros cationes, como H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^+ y Fe^+ .

Todas estas maneras de formaciones minerales no puras radican por la sustitución de un ion o grupo iónico por otro ion o grupo iónico. Este tipo de relación se denomina *sustitución iónica o solución sólida*⁴ y se presentan entre los minerales que son isoestructurales [13].

Asimismo, los factores principales que determinan la proporción de solución sólida que tiene lugar en una estructura cristalina son:

1. Los tamaños relativos de los iones, átomos o grupos iónicos que sustituyen entre sí, (manera limitada).
2. Las cargas de los iones que intervienen en una sustitución. Pueden ser neutras si las cargas son iguales, pero, si son distintas, se realizarán otras sustituciones adicionales para alcanzar su neutralización.
3. La temperatura, puede favorecer la unión de iones con dimensiones distintas, cuando las vibraciones térmicas son más intensas y los tamaños de las posiciones atómicas disponibles son más grandes.

⁴ Estructura mineral en la cual las posiciones atómicas específicas están ocupadas en proporciones variables por dos o más diferentes elementos (o grupos) químicos.

De la gráfica se puede observar que los materiales que están por debajo de $2\mu\text{m}$ es un componente de la fracción arcillosa. Los otros tipos de suelo depende también de su tamaño. Debido al gran tamaño de la arena, esta tiene una densidad baja, de manera que el agua circula fácilmente a través de ella. Por el contrario, los suelos compuestos de arcilla son densos y tienen un drenaje y una aereación pobres, ya que las partículas de arcilla cuando están húmedas forman una masa pegajosa, en contraste con el limo y la arena. Las partículas de arcilla participan como coloides en el agua.

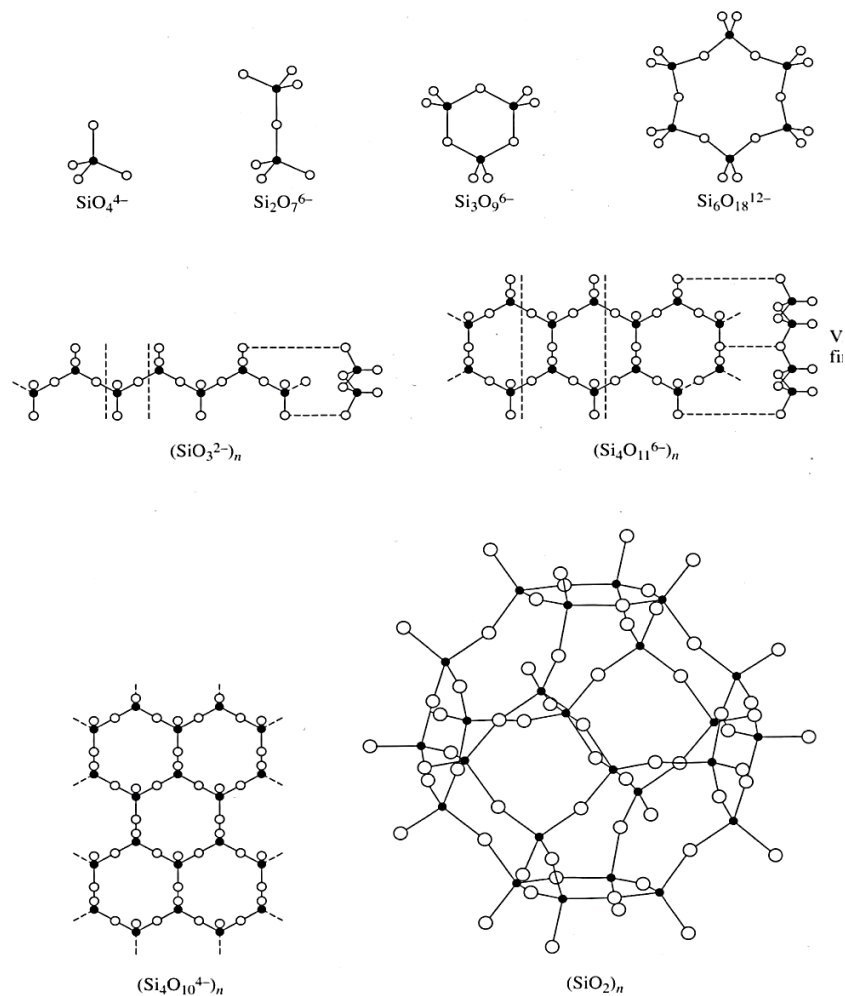


Figura 7 Unidades estructurales comunes de los silicatos minerales. Los círculos oscuros representan átomos de silicio; los círculos claros son átomos de oxígeno. (Fuente: R. W. Raiswell, P. Brimblecombe, D. L. Dent, y P. S. Liss, *Environmental Chemistry*; Londres: Edward Arnold Publishers, 1980)

Puesto que las partículas de arcilla son mucho más pequeñas que las de arena o limo, su superficie total por gramo es miles de veces mayor. Por consiguiente, los mecanismos más saltantes del suelo se sitúan en la superficie de las partículas coloidales de arcilla [16].

Las partículas de arcilla poseen una capa externa de cationes que están unidos electrostáticamente a una capa interior eléctricamente cargada, tal como se ilustra en la figura 14. Los cationes más abundantes y comunes en el suelo son: H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} .

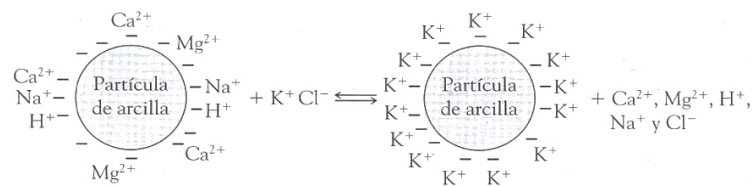


Figura 8 Asociación de cargas iónicas a las partículas de arcilla. El catión potasio desplaza a los otros cationes por ser más a fin a la carga negativa de la partícula. (Fuente: Colin, Baird; Michael, Cann. *Química Ambiental*; Barcelona: Reverte, 2014)

Finalmente, se dice que los componentes finales del suelo proceden del material originario, que sufren procesos de meteorización y edafogénesis. Según la serie de reacción de Bowen o llamado también *diagrama de Bowen*, los minerales se crean debido a la temperatura y presión de formación. Así, por ejemplo, el silicio o cuarzo, es el mineral predominante en la fracción arena, mientras que no es probable encontrar olvinos (creados con alta presión y temperatura) en suelos desarrollados de las llanuras aluviales [12]. La siguiente figura muestra la relación de la serie de Bowen:

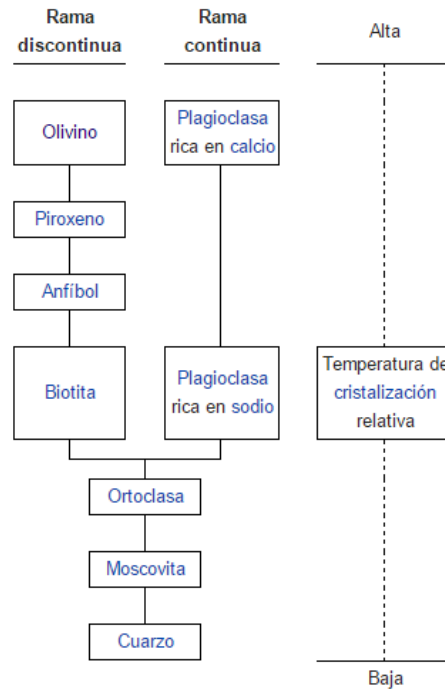


Figura 9 Series de Bowen. Muestra el orden de cristalización, determinado por dos factores principales: por su termodinámica y por su composición. (Fuente: https://es.wikipedia.org/wiki/Series_de_Bowen)

2.1.2 Toxicidad de los metales pesados

En la tabla periódica, los metales constituyen los dos tercios de los elementos conocidos. Los elementos, se definen en función de los neutrones, protones y electrones que forman sus átomos, ordenados de manera ascendente (de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha) según su número atómico, es decir, según el número de protones que tiene en su núcleo; asimismo, los factores del suelo que influyen sobre los metales con respecto a su movilidad y acumulación son: el índice de acidez o alcalinidad (pH) y el potencial redox (Eh) que se refiere a la ganancia o pérdida de electrones en una reacción química. Además, los metales pesados se pueden considerar a partir del número atómico veintiséis (Hierro) hasta el elemento natural más pesado, el uranio. Pero, desde el punto de vista ambiental, un metal pesado, es un elemento químico que a ciertas proporciones resulta perjudicial para los seres humanos, y, los principales metales pesados que se analizan en el presente trabajo

son: mercurio (Hg), plomo (Pb), arsénico (As), zinc (Zn) y cobre (Cu) por encontrarse en los resultados experimentales que se presentan más adelante.

La toxicidad de los metales pesados depende en gran medida de la forma química del elemento, es decir, de su especiación [16], lo que provoca que las sustancias asociadas a los metales pesados y que son prácticamente insolubles, pasan a través del cuerpo humano sin producir mucho daño. Las formas más devastadoras de dichos metales son:

- Aquellas que causan enfermedades severas o la muerte de manera inmediata (por ejemplo, una dosis de óxido de arsénico).
- Aquellas que pueden pasar por la membrana del cerebro (barrera hematoencefálica) o la placenta que es la membrana que protege al feto en desarrollo.

Además, la materia orgánica envejecida de las plantas se incorpora al suelo, junto con deyecciones y restos de animales. La evolución que siga en el suelo dependerá en gran manera de la actividad de los microorganismos. Las transformaciones bioquímicas de la materia orgánica del suelo por actividades enzimáticas de los microorganismos se deben a: (1) procesos de **mineralización** que supone la liberación de CO_2 , donde el carbono es recirculado a la atmósfera, y son puestos a disposición de las plantas y algunos micronutrientes, que pueden pasar a la cadena trófica a través de los cultivos; y (2) procesos de **inmovilización**. Parte de los nutrientes es asimilado por los microorganismos e incorporado al tejido microbiano (biota del suelo) y algunos componentes orgánicos son estabilizados a formas recalcitrantes formando parte del humus. Cada elemento sigue un ciclo

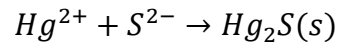
biogeoquímico con vías específicas separadas [17]. El mecanismo bioquímico de la acción tóxica, suele surgir de la fuerte afinidad electrónica de los cationes hacia el ion [16], en efecto, los grupos *sulfhidrilos*, $-SH$, que se encuentran habitualmente en las moléculas enzimáticas (proteínas) y que tienen como función el control de la velocidad de las reacciones metabólicas críticas en el cuerpo humano, se unen con facilidad a los cationes de los metales pesados o moléculas con dichos metales. Además, las enzimas del suelo que regulan el metabolismo y la fisiología a nivel macro y micro del hábitat microbiano es impactada porque no pueden actuar con normalidad, debido a que la energía de activación para la realización de una reacción química de manera natural no llegaría a realizarse con eficiencia.

2.1.3 Metales pesados tóxicos

El mercurio (Hg) y el ion mercúrico Hg^{2+} :

El mercurio es el metal más volátil y su vapor está formado por átomos libres y neutros de $Hg^0(g)$. Si se inhala los átomos se difunden desde los pulmones hasta el torrente sanguíneo y por ser eléctricamente neutros atraviesan con facilidad la membrana hematoencefálica, colocándose después en el cerebro. Por su configuración electrónica el átomo libre de tipo s^2p^0 pertenece a la especie Hg^{2+} , llamado ion mercúrico y, se encuentra presente en estado natural como el mineral Cinabrio, HgS (Ver figura 10). La mayor parte de mercurio en el medio ambiente es inorgánica y se encuentra en forma de ion Hg^{2+} .

Como la mayoría de los sulfuros, el cinabrio es muy insoluble en agua, pero en el tratamiento de aguas residuales de las plantas (cloro – álcali) se trata con una sal soluble de Na_2S que contiene el ion sulfuro, lo que hace precipitar al ion mercuríco en forma de Hg_2S .



Por otro lado, existen moléculas formadas por el anión metilo, CH_3^- , dando lugar al dimetilmercurio, $Hg(CH_3)_2$. En su mayoría de casos el dimetilmercurio se forma en sedimentos de ríos, lagos y zonas pantanosas en condiciones anaeróbicas que contengan bacterias anaerobias.

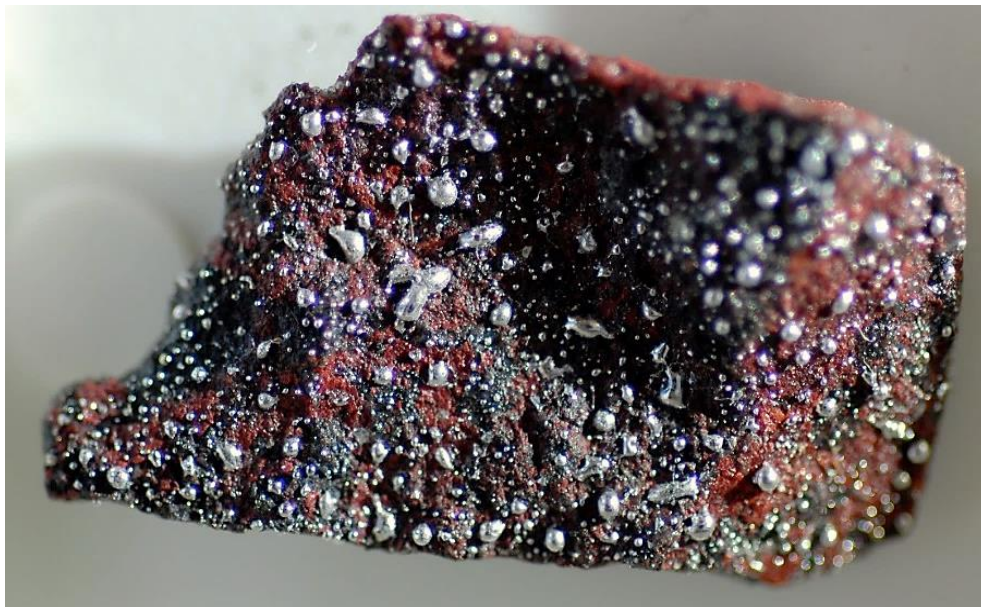


Figura 10 Mineral cinabrio, puede apreciarse que el mercurio está asociado como diminutas partículas de color plateado y en el fondo una pigmentación rojiza, propia, del sulfuro de mercurio HgS . (Fuente: <http://almadenysusrincones.com/blog/cinabrio/>)

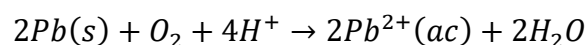
Existen otras moléculas covalentes menos volátiles y que aparecen con mayor facilidad, estos compuestos son llamados metilmercurio, CH_3HgCl y CH_3HgOH .

Estas moléculas son predominantes en sistemas acuosos ácidos o neutros. En términos de movilidad, el metilmercurio es una toxina más potente que las sales compuestas con Hg^{2+} debido a su solubilidad y bioacumulación en los tejidos grasos de los animales. Por este hecho, el metilmercurio es la forma más peligrosa de mercurio y el principal tipo de toxicidad en el ser humano tiene lugar en el sistema nervioso.

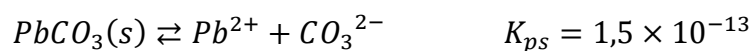
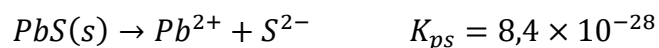
El Plomo (Pb):

Aunque en su forma natural no se supone que sea un riesgo ambiental en la mayoría de los organismos vivos, la preocupación más saltante, es cuando el plomo se presenta en su estructura iónica de configuración electrónica de valencia, s^2p^2 . Los iones más comunes del plomo son Pb^{2+} y Pb^{4+} .

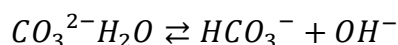
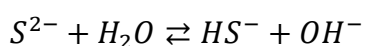
La causa principal de la formación de estos iones de plomo no se debe al contacto entre el estado natural del plomo con ácidos diluidos como se da en las pilas de plomo o inclusive cuando están en contacto con el ácido sulfúrico, H_2SO_4 , muy concentrado. La principal razón, es cuando se encuentra en un medio ácido y cuando está expuesto al aire libre como se presenta en la siguiente reacción química:



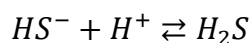
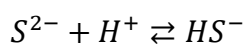
Por otro lado, el contacto del agua natural con las sales de sulfuro de plomo, PbS , o con su carbonato, $PbCO_3$, son altamente insolubles, pero los aniones de cada sal son bases bastante fuertes lo que provocaría una reacción con el agua.



En consecuencia, las solubilidades de ambas sales de plomo en estado sólido sobre el agua se incrementan de forma sustancial abriendo paso a la producción del ion de plomo 2+



Esto sucede porque el ion sulfuro producido inicialmente se transforma a continuación, y casi por completo. En el caso del ion **bisulfuroso**, HS^- , por estar en medio ácido se convierte en el sulfuro de hidrógeno de gas disuelto, H_2S , puesto que tanto el S^- como el HS^- actúan como bases:



Al añadir estas dos ecuaciones a la disolución del PbS en Pb^{2+} y S^{2-} , la reacción global es:

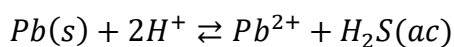




Figura 11 Mineral galena que viene a ser un tipo de sulfuro compuesto con plomo (PbS), destacan formaciones de cristales cúbicos debido a su sistema cristalino.

En consecuencia, la solubilidad del PbS se incrementa linealmente con la concentración de H^+ en el agua ácida. Por lo tanto, se puede dar concentraciones peligrosas de plomo en masas de agua altamente ácidas que entran en contacto con minerales de plomo insolubles [16].

Arsénico (As):

En su forma natural no es muy habitual encontrar el arsénico, pero es muy frecuente encontrar sulfuro de arsénico, AsS . En realidad, el arsénico no se considera un metal, si no, un metaloide (sus propiedades son intermedias entre metales y no metales). Es un elemento altamente tóxico para las plantas y los animales [12]. Puede encontrarse en suelos contaminados por actividad minera o por uso de algunos

agroquímicos pasando a ser absorbidos por las plantas y formar parte de la cadena alimenticia.

El arsénico es un elemento nativo de fracturación desigual y frágil, tiene una configuración electrónica de tipo s^2p^3 en su capa de valencia, si el arsénico comparte sus 3 electrones estaríamos frente al arsénico trivalente, $As(III)$. Comúnmente, el arsénico (III) se encuentra en disoluciones acuosas y en sólidos en forma de **ion arsenito**, AsO_3^{3-} (que se podría considerar como el ion As^{3+} enlazado a tres iones de oxígeno O^{2-} a su alrededor), o como una de sus formas protonadas⁵ $HAsO_3^{2-}$, $H_2AsO_3^-$ o H_3AsO_3 .

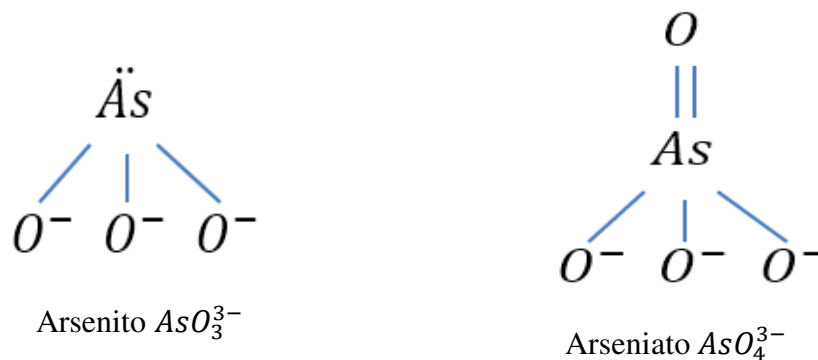


Figura 12 Protonación del ion arsenito.

En la mayoría de los casos, estos enlaces tienden a ser iónicos y no covalentes como es el caso del fósforo PO_3^{3-} y PO_4^{3-} ya que el arsénico es más parecido a un metal.

Pero como sus propiedades son muy parecidas los compuestos de arsénico coexisten

⁵ En química, la protonación viene a ser la adición de un protón (H^+) a un átomo, molécula, o ion. La protonación es posiblemente la reacción química más fundamental y es un paso en muchos procesos catalíticos y estequiométricos. Algunos iones y moléculas pueden sufrir más de una protonación, y son denominados polibásicos.

con el fosfato⁶ y el fosfato comercial. El efecto letal del arsénico cuando es consumido en grandes dosis es el daño gastrointestinal [16].

Cabe resaltar que otras fuentes naturales de arsénico se encuentran en aguas subterráneas o pozos de consumo masivo, por desgracia, este metal pesado es insípido, inodoro e invisible, o sea, difícil de detectar por la población. Un ejemplo de esta fuente y de su impacto, es la catástrofe ambiental originado en Bangladesh y en la región del oeste de Bengala (India); donde beben agua envenenada por arsénico. La Organización Mundial de Salud (OMS) ha llamado a esto “el mayor envenenamiento en masa de una población de la historia”.



Figura 13 Elemento nativo arsénico (As). Su coloración gris oscuro corresponde al arsénico oxidado ya que su color original es de blanco-estaño (muy poco frecuente). Generalmente asociado a antimonio, plata, cobalto, o minerales con níquel. (Fuente: <http://www.irocks.com/minerals/specimen/42278>)

⁶ Sal formada por combinación del ácido fosfórico con una base; se encuentra en estado natural y se utiliza como abono o en la obtención del ácido fosfórico y de los superfosfatos (los fosfatos son constituyentes esenciales de los seres vivos).

Zinc (Zn):

El zinc se encuentra principalmente en el estado de oxidación 2+ y se produce en los minerales metalíferos como el sulfuro de zinc (ZnS; esfalerita). En general, el zinc tiene aproximadamente la misma abundancia en la corteza terrestre como el cobre y níquel, pero tiende a ser más soluble en la mayoría de los tipos de agua naturales [18] de los metales pesados. Las concentraciones de zinc en el suelo son las más altas. El zinc está sujeta a la adsorción específica en el suelo y los sedimentos.

Además, es un nutriente traza esencial y forma parte de muchas enzimas necesarias para el crecimiento, desarrollo y síntesis de ADN. Su presencia en el organismo biológicos da lugar a un compuesto llamado metaloenzima⁷ participando en el metabolismo celular, reparación, síntesis de proteínas y el metabolismo energético. En animales y humanos, también desempeña un papel importante en las funciones neurosensoriales, la síntesis de insulina y la inmunidad mediada por células, se requiere en niveles suficientes para asegurar y mantener la inmunidad del cuerpo, la fuerza y el bienestar general.

El consumo normal de zinc promedio para seres humanos adultos a través de los rangos de la dieta es de 7 mg/d. Los alimentos pueden contener niveles de zinc que van de 6 mg/kg de materia seca como las papas, o, 24 mg/kg en la carne, pescado, y

⁷ Un metaloenzima es una proteína enzimática que tiene un fuerte vínculo entre la parte proteica y un metal, donde el metal está incrustado dentro de la molécula. El metal, por lo general, es un ion, y su función principal es que funcionen las reacciones enzimáticas. El metal a veces juega un papel directo en la unión de los átomos; en otro momento, trabaja para ayudar a estabilizar la proteína después de la reacción enzimática. Muchas enzimas que regulan los procesos biológicos en el cuerpo son metaloenzimas.

aves de corral. Sin embargo, en el contexto de la contaminación, el zinc es más una causa de fitotoxicidad en lugar de ser tóxicos para los animales y los seres humanos. Si la concentración de zinc en el suelo excede de alrededor de 300 mg/kg, el zinc puede ser tóxico para varias especies de microorganismos del suelo. Esto afecta a la descomposición de la hojarasca. Las bacterias fijadoras de nitrógeno en los nódulos de las raíces de las leguminosas como el trébol que son especialmente susceptibles a la toxicidad de zinc [19]. Como consecuencia, la contaminación del suelo por el zinc puede causar un cambio notable en la composición de las especies de plantas.

La contaminación más grave por el zinc se encuentra generalmente en las áreas de minería y fundición, los fragmentos de sulfuros de la mina se oxidan en la intemperie. La reacción de oxidación de esfalerita se puede escribir en forma simplificada como:

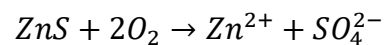


Figura 14 Metal de transición Zinc (Fuente: <https://es.wikipedia.org/wiki/Cinc>).

Esta reacción se acompaña de la oxidación de la pirita y crea soluciones ácidas que tienden a disminuir la adsorción y por lo tanto aumentar la movilidad del zinc y otros metales.

Cobre (Cu):

El cobre puede aparecer en la corteza terrestre como metal nativo libre o como en sus estados de oxidación 1+ o 2+. Asimismo, el cobre puede estar en disolución como Cu^{2+} o Cu^+ , pero el óxido más predominante debido a las reacciones redox, en aguas aireadas, tienden a iones de Cu^+ para desproporcionarse:



Los iones de cobre son propensos a la complejación⁸, especialmente con hidróxidos y carbonatos. En el agua, por encima del pH neutro, se forma el complejo $Cu(OH)_3^-$ y en las aguas naturales aireadas que contienen especies de carbonato disuelto predominan los fuertes pares de iones $CuCO_3(aq)$. Estos complejos son ligeramente solubles y pueden mantener la concentración de cobre en el agua por debajo de 10ng/l. Además, la adsorción y coprecipitación con oxihidróxidos férricos pueden causar concentraciones de cobre aún más pequeñas [18]. Pero, en condiciones reducidas y minerales rocosos, el cobre está contenido en minerales sulfuros bastantes estables. Algunos de los minerales comunes de sulfuro de cobre que son importantes y que contienen hierro es la calcopirita $CuFeS_2$.

⁸ Los complejos químicos, son formados por una asociación de dos o más componentes que están unidos por un enlace químico.

Al igual que el Zinc, el Cobre es un micronutriente esencial que es un constituyente de muchos sistemas enzimáticos. La deficiencia de Cobre puede deprimir los rendimientos de los cultivos, especialmente en los cereales. Los animales y los seres humanos necesitan cobre para poder usar el hierro adecuadamente. La hierba con menos de 5 mg/kg de cobre puede causar deficiencia en el crecimiento de las ovejas y ganado. Los resultados más comúnmente observados de la deficiencia de cobre en el ganado son diarrea, huesos rotos, infertilidad, anemia, y respuesta inmune reducida. Los seres humanos necesitan entre 1 mg y 3 mg cada día. El cobre tarda varios días en salir del cuerpo.

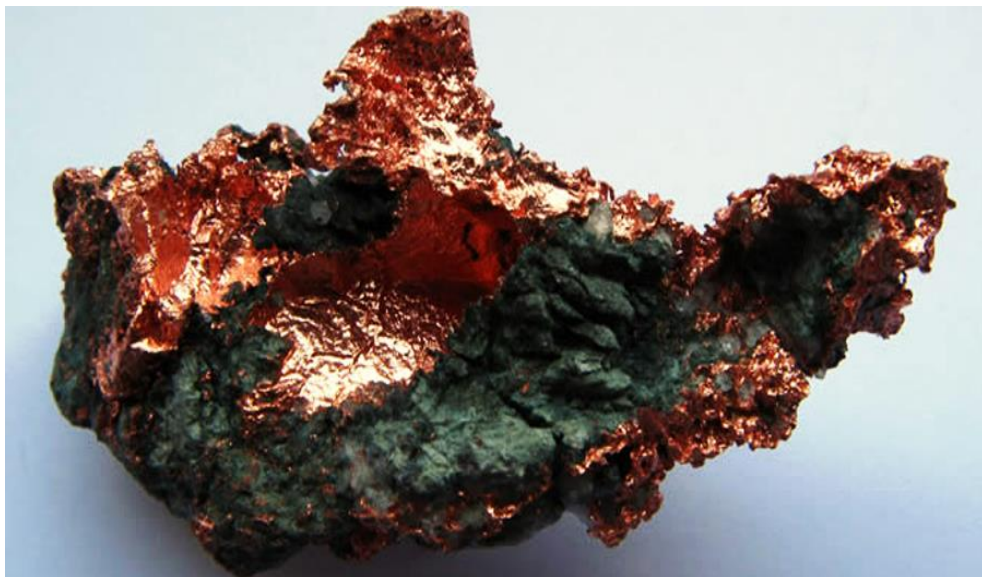


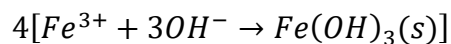
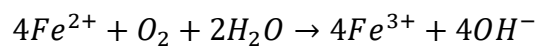
Figura 15 Elemento nativo Cobre de coloración rojo cobrizo a pardo, compuesto por un sistema cristalino cúbico (Fuente: www.latercera.com)

La contaminación con cobre en los suelos puede causar fitotoxicidad. La biodisponibilidad del cobre disminuye con el aumento de pH, por lo que la toxicidad para las plantas puede ser mitigada por el calado del suelo contaminado con cobre,

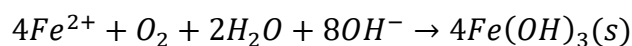
para llevar el Ph hasta 7. Además, el cobre es altamente tóxico para los microorganismos del suelo.

2.1.4 Drenaje ácido de mina en suelos agrícolas

El término *drenaje* (aplicado al suelo), hace referencia, al concepto, sobre la eliminación del agua que recibe [12]. Cuando el agua subterránea que no se encontraba muy aireada por pasar mucho tiempo encerrada, es liberada a la atmósfera espontáneamente, donde el oxígeno tiende a disolverse y, el ion ferroso Fe^{2+} presente en la mina con una concentración elevada y soluble, se convierte en el ion férrico Fe^{3+} insoluble, transformando su color a un color naranja-marrón de $Fe(OH)_3$ [16]. Lo que significa, que el suelo tiene un buen drenaje y, si fuese el caso contrario los colores serían grises, verdosos o moteados. Las reacciones de estos procesos se dan de la siguiente manera:



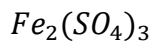
Donde la reacción general es



En consecuencia, si se desea entender el proceso de oxidación de sulfuros y que deje como consecuencia la generación de ácidos; es común que en la literatura se presente el proceso químico de la piritita FeS_2 (oro de los tontos) por ser habitual en las reacciones de drenajes mineros, como es el caso de algunas de minas subterráneas de

carbón y de metales, sobre todo de las minas abandonadas (al ser abandonadas las minas subterráneas se inundan de manera espontánea debido al agua subterránea que circunda) una parte de este mineral queda expuesto al agua, el oxígeno y a ciertas bacterias, disolviéndose parcialmente debido a su oxidación [16].

En resumen, la oxidación de la pirita produce sulfato de hierro (III) soluble,



y ácido sulfúrico, como se muestra en la siguiente ecuación:

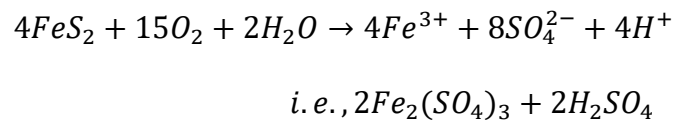


Figura 16 Drenajes ácidos de minas en El Salvador (Fuente: <http://www.informatvx.com/advierten-danos-regionales-a-causa-de-la-mineria/>)

De esto, se puede decir que el ion férrico, Fe^{3+} se diluye en el agua cuando su pH en promedio esta entre 0 a 2. Sin embargo, cuando el agua muy ácida se diluye, queda

un precipitado amarillo-marrón de $Fe(OH)_3$, a partir del Fe^{3+} , lo que provoca el aumento del pH y, por consiguiente, el asfixio de la vida animal y vegetal [16]. Estas reacciones químicas desencadenan la liberación de metales tóxicos en forma de hidróxidos insolubles, de los minerales de las rocas de las minas e incrementan el impacto ambiental en el curso de las aguas ácidas. En caso contrario, el drenaje ácido de mina se puede neutralizar rápidamente si el suelo contiene caliza.

2.2 FUNDAMENTOS FÍSICOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Un factor muy importante para la caracterización de los metales pesados en suelo agrícola o relave minero ha sido el perfeccionamiento de sistemas de instrumentación antiguas, por lo tanto, la caracterización del material nos va a permitir relacionar la composición química, a nivel elemental y mineralógica. En la presente sección se explican los principios físicos que rigen las operaciones de algunos de estos sistemas, así como sus capacidades.

2.2.1 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (FRX – ED)

Esta técnica analítica no destructiva, es utilizada para estudiar la química de las sustancias inorgánicas, pero también se utiliza rutinariamente en un amplio sector de aplicaciones industriales como son la minería, la industria de vidrio y cerámica y, en aplicaciones de control de la polución y protección medio ambiental [20].

Para esta técnica, se utiliza una fuente de rayos X para excitar una muestra. La energía de rayos X que se absorbe en la muestra da lugar a la generación de un *espectro de emisión de rayos X característico* de cada elemento de la muestra.

En el proceso de absorción de la energía de rayos X en la muestra, los electrones se desalojan de las capas más internas (llamadas K, L, M) [13]. Este proceso crea una nueva vacante que es cubierta por otro electrón de la capa siguiente y así sucesivamente. Estos electrones que pasan a capas internas se desplazan de altos a bajos niveles energéticos y como resultado de ello emiten energía en forma de radiación X característica (fig.17).

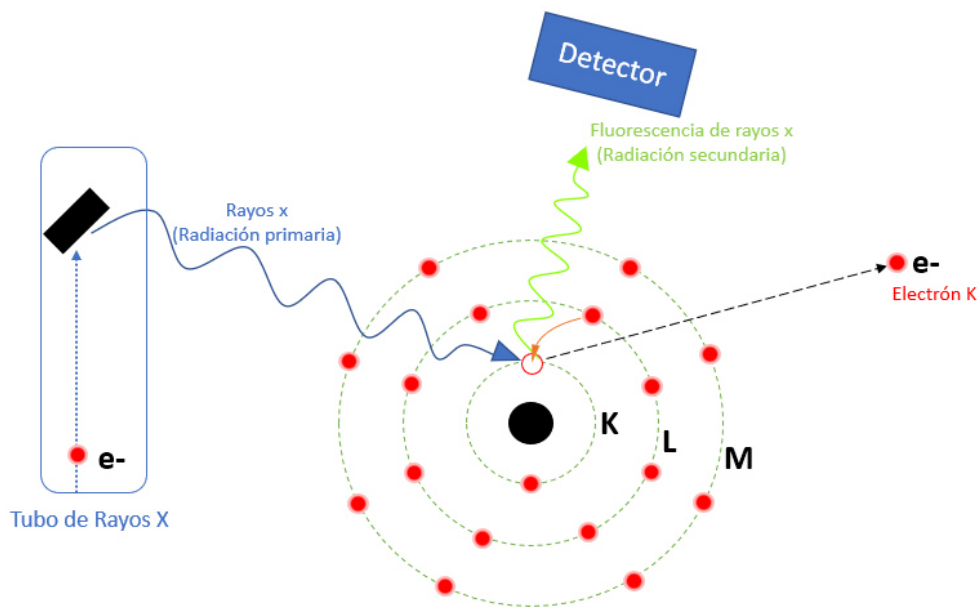


Figura 17 Fluorescencia de Rayos X.

Estos rayos X característicos se denominan *rayos X secundarios o fluorescentes*, el fenómeno de emisión se conoce como *fluorescencia de rayos X*. Cada elemento posee líneas espectrales características, con longitudes de ondas específicas, superpuestas a un espectro de fondo continuo de baja intensidad.

En la figura 18, se muestran los espectros K característicos de dos elementos distintos y el espectro continuo de baja intensidad.

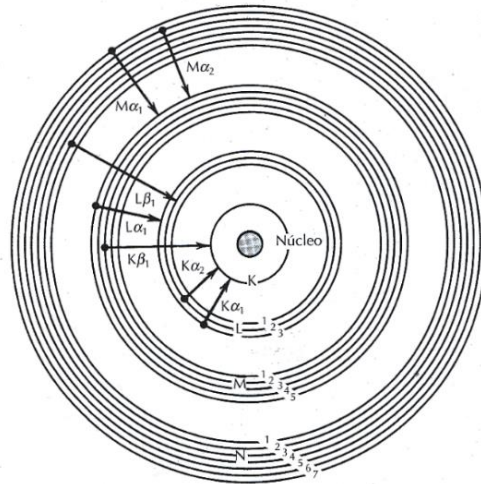


Figura 18 Ilustración esquemática de la producción de los espectros característicos K y L como resultado de los electrones que caen en cascada desde niveles de mayor a menor energía en la estructura atómica. Las líneas de emisión de rayos X se representan con una letra mayúscula que indican la capa cuya vacante se cubre. (Adaptado de J.D. Dana, 2011, Manual of Mineralogy, New York, pag. 250)

El espectro de rayos X de fluorescencia o secundario, puede estar formado por un gran número de líneas espectrales características, de una muestra constituida por uno o más elementos. La interpretación de tal espectro, pueden resolverse, de modo que las rayas sean identificadas por longitudes de onda (en nm o Å) específicas de los elementos responsables de su producción. La luz visible tiene longitudes de onda comprendidas entre 7200 y 4000 Å , más de mil veces mayor que la de los rayos X, lo que la hace menos penetrante y de menor energía que éstos [13].

El análisis cualitativo por fluorescencia de rayos X se limita a identificar las diversas líneas espectrales observadas con los elementos responsables de su generación. El análisis cuantitativo es más laborioso, pues cada intensidad de rayos X debe compararse cuantitativamente con la de una muestra estándar (de

composición conocida) de la misma estructura elemental. Tanto la intensidad del pico como la intensidad del fondo situado en los alrededores de aquél deben tenerse en cuenta para estimar la altura del pico.

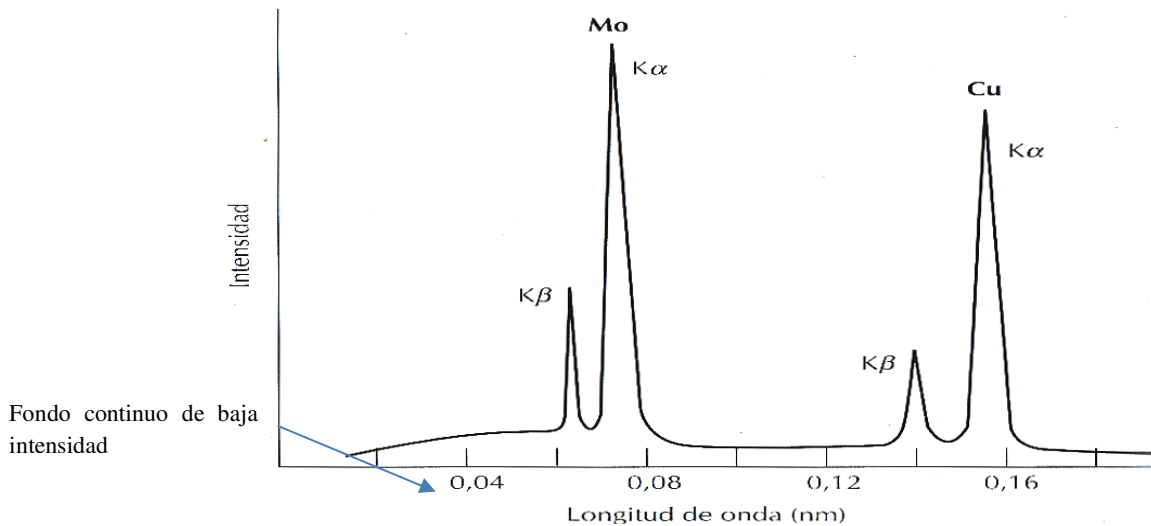


Figura 19 Espectros K característicos de los elementos Mo y Cu, superpuestos a un espectro continuo. Se considera que este espectro continuo es parte de la intensidad de los rayos X de fondo en las técnicas analíticas (Adaptado de J.D. Dana, 2011, Manual of Miner.

La fluorescencia de rayos X pueden utilizarse para la determinación de elementos en abundancia (de una a varias decenas en el porcentaje), pero también es muy sensible en la determinación exacta de elementos traza (por ej. Y, Zr, Sr, Rb en el intervalo de ppm), debido al fondo prácticamente nulo [20].

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersada (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (MEB), o también llamada por sus siglas en inglés como *Scanning Electron Microscopy* (SEM), es una técnica que se utiliza con

un haz de electrones, a diferencia, de un microscopio óptico convencional que utiliza un haz de luz.

Esta técnica proporciona imágenes en alta resolución sobre la superficial de la muestra, debido a los electrones secundarios que son arrancados de dicha superficie, además, permite la caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Dicho de otra manera, el conjunto del montaje experimental está comprendido por una cámara de vacío, con una fuente de radiación (cañón de electrones), lentes ópticos y una fuente de voltaje para el control de la aceleración de electrones (10 a 40 KV). El haz de la fuente es condensado con ayuda de campos electromagnéticos y un sistema de lentes, en una zona de la superficie de la muestra para exploración (Ver la fig. 18), que posteriormente se analizará por medio de imágenes.

El MEB está equipado con diversos detectores, entre ellos está, el detector de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar análisis de tipo semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie.

Para obtener un análisis cualitativo o semicuantitativo con EDS, se toma en cuenta previamente que esta técnica es una variante de la fluorescencia de rayos X, basándose en la interacción de la muestra y los electrones que salen de la fuente, lo cual, permite la emisión de radiación electromagnética de rayos X para su detección e identificación elemental de la muestra.

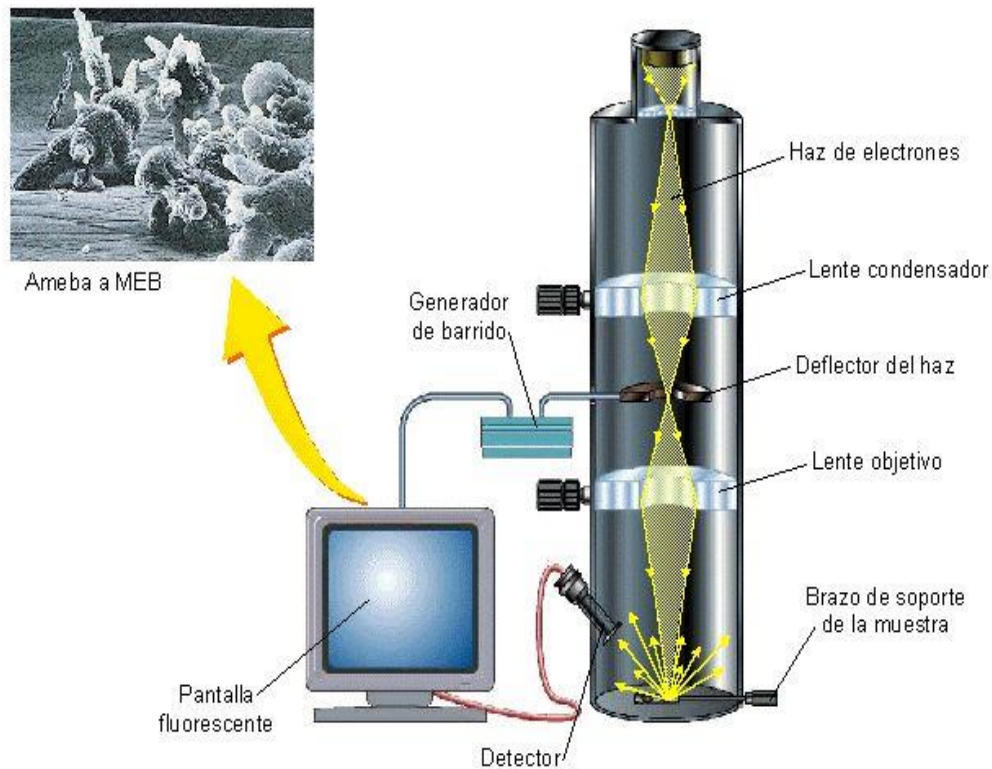


Figura 20 Esquema de un MEB. (Fuente: <http://es.slideshare.net/JonathanSavion/1414-1-prctica-3-microscopa-electrnica-sem-tem-fib-afm>)

2.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, consiste cuando la radiación X interaccionan principalmente con los electrones de los átomos de un material, cuando los rayos X chocan con los electrones, algunos fotones del haz incidente son desviados lejos de la dirección en la que viajaban inicialmente, algo parecido a lo que le ocurre a las bolas de billar al chocar entre sí, cuando la longitud de onda de los rayos dispersados no cambia, es decir, los fotones no pierden energía el proceso se conoce como dispersión elástica; esos son los rayos X que medimos en un experimento de difracción, porque esos rayos dispersados transportan información sobre la

distribución electrónica de los materiales, o sea, los átomos del material dispersan la radiación en todas direcciones y esta radiación dispersada interfiere entre sí, en la mayor parte de las direcciones la interferencia es destructiva y se cancelan, sin embargo, si los átomos están dispuestos de una manera periódica como en los “cristales” aparecen máximos de interferencia, que vienen a ser unos picos con la misma simetría que en la distribución de átomos. Por tanto, medir el patrón de difracción nos permite deducir indirectamente la distribución de átomos en un material, los picos de difracción en un patrón están relacionados con las distancias atómicas.

Consideremos, un haz de rayos X que interaccionan con los átomos ordenados de forma periódica como se muestra en el esquema en dos dimensiones (ver figura 21), los átomos representados por esferas de color rojo pueden considerarse que forman diferentes conjuntos de planos en el cristal. Para un conjunto de planos dado con un inter-espaciado interplanar d la condición para que se produzca un pico de difracción puede expresarse como

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Los átomos dispersan la radiación en todas las direcciones, pero solo en las direcciones en las que se cumple esta condición, se produce un fenómeno de interferencia constructiva, esta ecuación se conoce como la “Ley de Bragg”, en ella λ es la longitud de los rayos X, θ es el ángulo de dispersión y n es un número entero que se conoce como orden de difracción. Esta Ley, es una de las más importantes en la interpretación de los datos de Difracción de Rayos X, sin duda es un tratamiento

elegante que permite considerar la difracción de una forma muy sencilla e intuitiva como si fuera un proceso de reflexión en los planos del cristal.

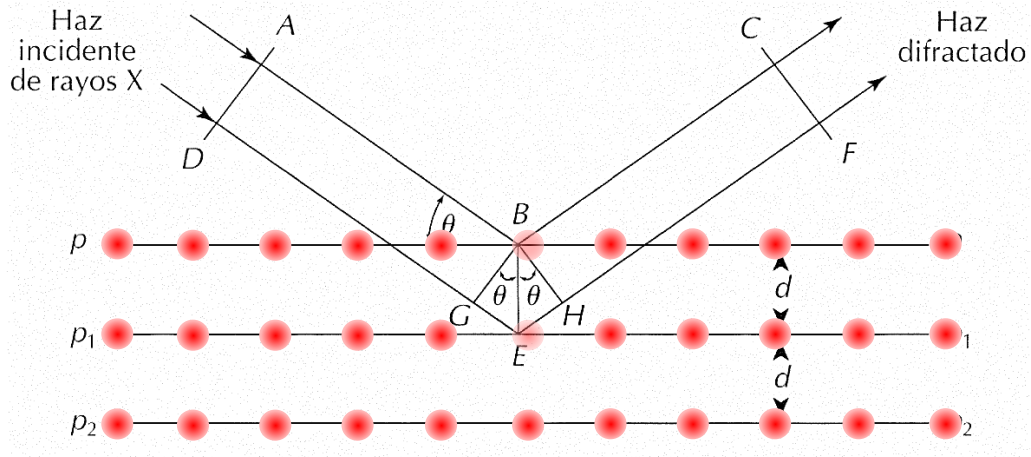


Figura 21 Geometría de la reflexión de los rayos X. Los rayos X inciden sobre los planos del cristal (p , p_1 , y p_2) que están separados por una distancia interplanar d (Adaptado de J.D. Dana, 2011, *Manual of Mineralogy*, New York, pag. 308)

Es importante señalar que en esta teoría se ha utilizado átomos como punto de dispersión, pero la *Ley de Bragg* también es válida si utilizamos otros centros de dispersión, entendido por esto, cualquier distribución tridimensional, periódica, específica y con distribución electrónica también puede ser válida. En otras palabras, esta ley se puede utilizar no solo en configuraciones atómicas, si no también, en moléculas como pueden ser proteínas, polímeros, coloides o partículas de virus.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA DEL TRABAJO Y DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO

METODOLOGÍA

Para poder cumplir con los objetivos del presente trabajo de investigación, se procedió con la metodología siguiente, el cual se desglosa en dos partes principales:

3.1 EXTRACCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS:

(A.1) Se extrajeron muestras de 3 lugares diferentes a profundidades de 10, 15 y 20 cm, ubicados dentro del perímetro del centro poblado “Los Huertos de Río Seco” del distrito de Carabayllo, Lima.



Figura 22. (a) Corte transversal y extracción de las muestras de las zonas N°1. (b) Relave minero “Rio Seco”
(Fotografía: Autoría Propia)

En cada lugar de estudio se cavaron calicatas de 20x10x25 cm en forma de cuña (estos cortes transversales en el suelo dan facilidad de extracción porque previene la contaminación de capas de suelo adyacente que podrían modificar los resultados del estudio presente). En la tabla siguiente se presenta la ubicación y la rotulación de las muestras.

Zona N°	Ubicación	Rotulación de las muestras
1	Periferia del “Centro Poblado Rio Seco”	P-10, P-15 y P-20
2	Campamento “Rio Seco”	M1-10, M1-15 y M1-20
3	Relave minero	R1 y R2

Tabla 1. Ubicación y rotulación de las muestras respectivamente. (Fuente: Autoría Propia)

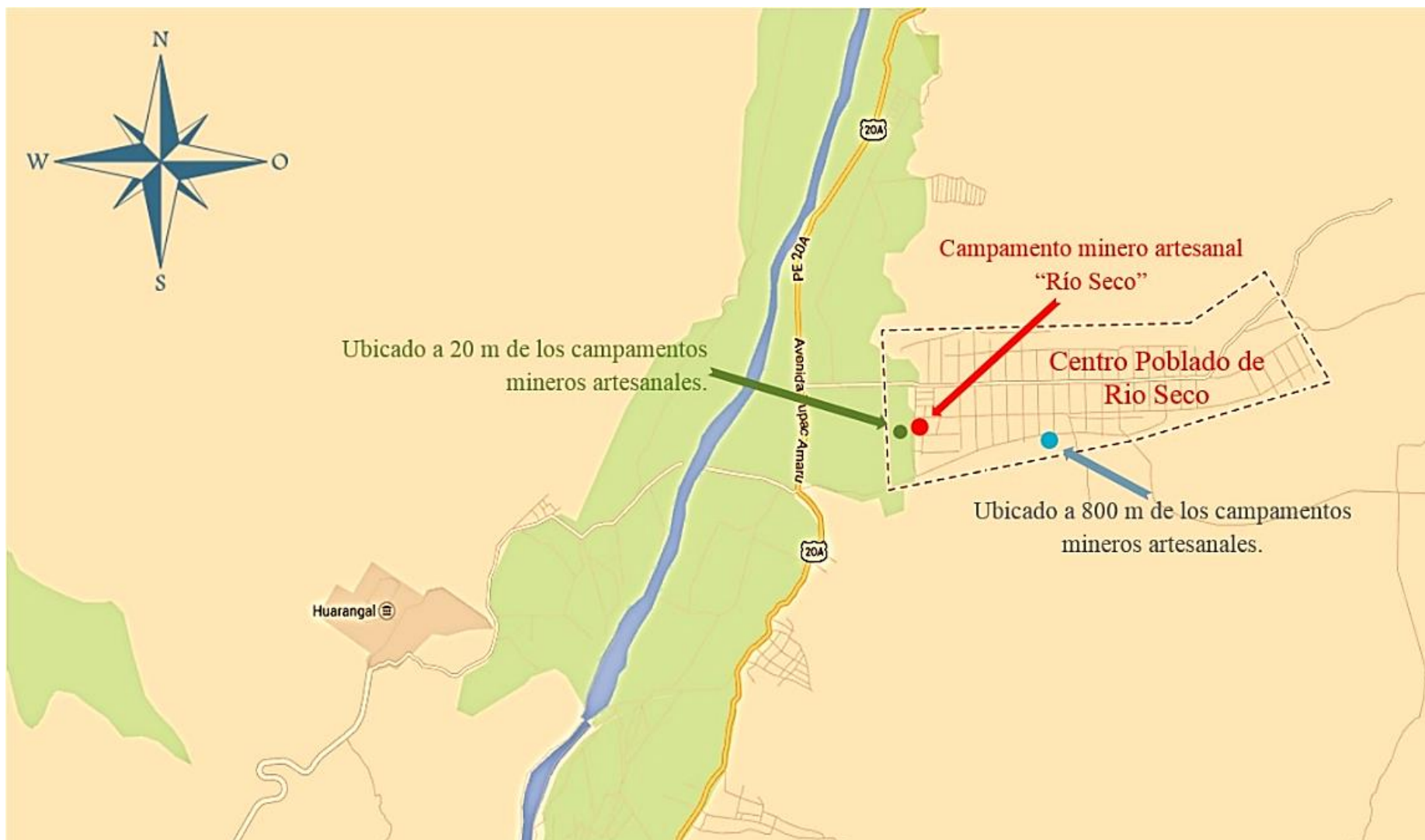


Figura 23. Se muestran los puntos donde se obtuvieron las muestras de suelo y relave minero. El punto azul es la zona de recolección N°1, el punto rojo es la zona de recolección N°2 y el punto anaranjado es la zona de recolección N°3.

(A.2) Por cada muestra se recolectaron y sellaron en frascos de vidrio para su rotulación exterior evitando que se humedezca y destruya la etiqueta.

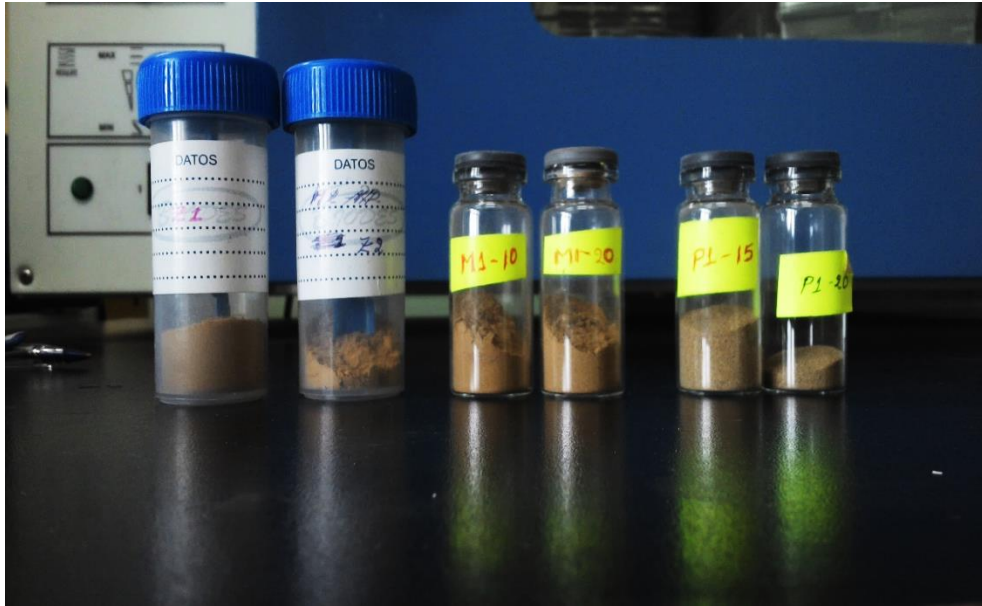


Figura 24. Muestras rotuladas. (Autoría propia)

(A.3) Todas las muestras se trasladaron a los laboratorios de suelos de la FCF de la UNMSM.



Figura 25. Muestras selladas y etiquetadas en la FCF de la UNMSM. (Fotografía: Autoría Propia)

(A.4) En el laboratorio, se secaron las muestras en una mufla a 50 °C por 48 horas (según lo indica el Ministerio del Ambiente) evitando perder el agua de cristalización y, se tamizaron con un tamizador de 300 mesh sobre papel aluminio (no se recomienda papel periódico o cualquier material que absorba el agua y las sales).



Figura 26. Muestras húmedas en la estufa para ser secadas a una temperatura de 40°C (Fotografía: Autoría Propia)

(A.5) Posteriormente, se realizó el proceso de molienda con un mortero, hasta el punto de llegar a un polvo fino o fracción de suelo (requisito para los análisis mineralógicos).



Figura 27. Un mortero de ágata donde se realizó la pulverización de las muestras.

3.2 ARREGLO EXPERIMENTAL:

(B.1) Así mismo, en una porta muestra de acrílico se colocó el polvo fino para su inmediata medición (este último proceso se realizó uno después del otro hasta terminar con todas las muestras) con las técnicas de fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X.



Figura 28 . Porta muestra de 15 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor. (Fotografías: Autoría propia)

(7) Finalmente, los resultados obtenidos fueron analizados con el mismo programa que trae el equipo de FRX-ED de marca AMPTEK llamado Pmca [21].

(8) Para corroborar el análisis anterior y saber con mayor precisión los porcentajes de concentración elemental que tiene cada muestra se realizó un estudio con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) que fue tomado en la Facultad de Biología de la UNMSM. Así mismo, el análisis mineralógico se realizó con la técnica de Difracción

de Rayos X (DRX) y el difractómetro de marca BRUKER ubicado en el laboratorio de Rayos X de la FCF.

Para obtener los difractogramas respectivamente, dichas muestras ya tamizadas se colocaron en una porta muestra de 2 cm de diámetro (Método del polvo), cuya geometría está determinada por la configuración del difractómetro de rayos X. Dentro del equipo de DRX cada muestra pasaron por un arreglo de 4 a 75 grados en 2θ , teniendo en cuenta un tiempo de 6 segundos y el paso será de 0.02. Los resultados obtenidos en los difractogramas serán analizados con el programa Match 2 de procedencia alemana [22].

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 RESULTADOS DE FRX-ED

Los resultados de FRX-ED obtenidos de las muestras de suelo y relave minero, se indican en 16 gráficas y 8 tablas. De las cuales 8 gráficas están en escala lineal con el propósito de observar y diferenciar de mejor manera las proporciones entre elementos mayoritarios y trazas. De otro lado, se analizaron otras 8 gráficas en escala logarítmica, lo que permite apreciar todos los elementos presentes en la muestra y que estén en el rango de detección del equipo de fluorescencia AMPTEK. La diferencia entre elementos traza y elementos mayoritarios están indicados cualitativamente en sus respectivas tablas por cada muestra. Más adelante, para mayor seguridad, estos resultados son corroborados con la técnica de Microscopía de Energía Dispersiva (EDS). Todas las tablas e imágenes presentadas en este capítulo son de autoría propia.

A continuación, se detalla cada uno de los resultados del presente trabajo de investigación obtenidas en escala lineal y logarítmica:

Muestra P1 – 10

La figura 17 señala que en escala lineal el elemento de mayor proporción presente en la muestra P1 -10 es el hierro; seguido del calcio, silicio y titanio. En la figura 18 se representa con mayor precisión los elementos presentes en dicha muestra, en el cual se puede notar la presencia del cobre, zinc y estroncio.

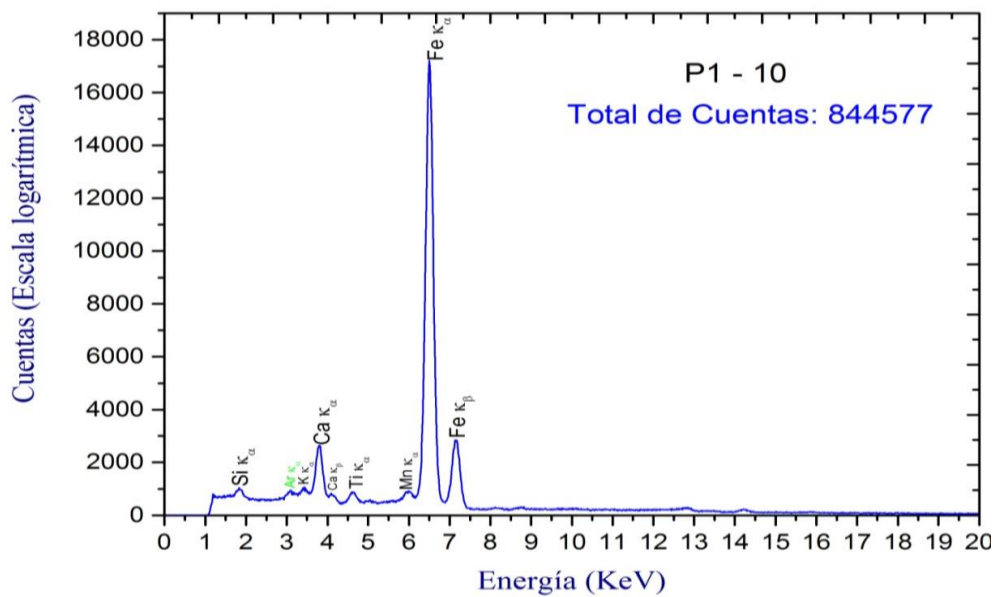


Figura 29. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra P1 - 10.

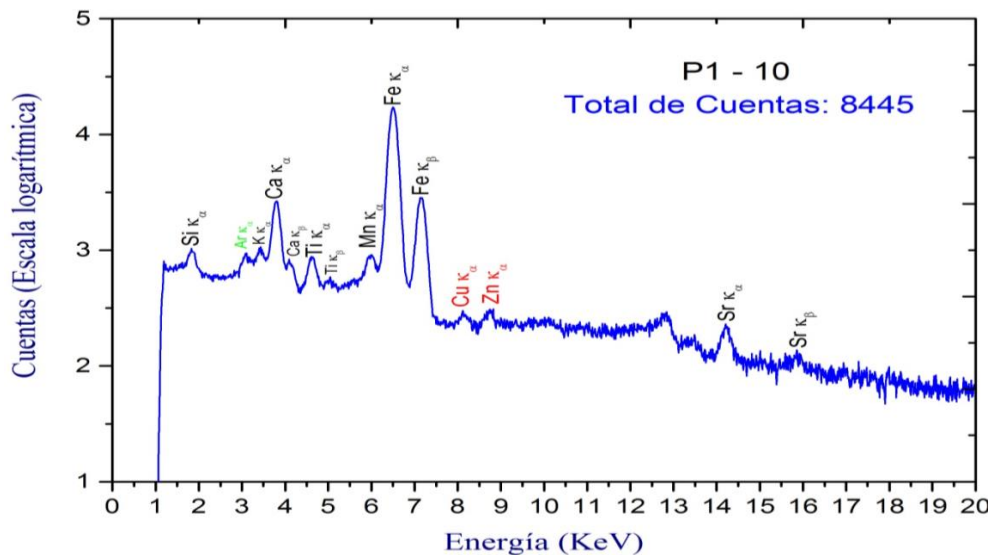


Figura 30. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra P1 - 10.

En la tabla 2 se identificaron 12 elementos químicos, de los cuales, el argón (color verde) se identifica como un elemento perteneciente al medio ambiente. Los elementos de silicio, potasio, calcio, titanio, manganeso, hierro y estroncio (color azul) son propios de la muestra y son clasificados como elementos no contaminantes. Por último, el análisis revela que existe también, la presencia de posibles elementos contaminantes a modo de traza como son el cobre y zinc (color anaranjado).

La identificación elemental se ha hecho sobre la base de los rayos-X característicos $K\alpha$ y $K\beta$ de cada elemento químico identificado.

N°	Elementos	κ_{α}	κ_{β}	Elemento mayoritario	Elemento Traza
1	Si	1.74		X	
2	Ar	3.01	3.09		X
3	K	3.35	SOLAPADO	X	
4	Ca	3.73	4.01	X	
5	Ti	4.53	4.96		X
6	Mn	5.91	SOLAPADO	X	
7	Fe	6.41	7.09	X	
8	Cu	8.03			X
9	Zn	8.67			X
10	Pb				
11	Rb				
12	Sr	14.12	15.77		X

Tabla 2. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra P1 – 10. Los espectros de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} y κ_{β} , respectivamente.

Muestra P1 – 15

La figura 18 muestra que en escala lineal el elemento de mayor proporción presente en la muestra P1 -10 es el hierro; seguido del calcio, silicio y titanio. En la figura 19 aparecen con mayor precisión los elementos presentes en dicha muestra en el cual se puede notar la presencia del cobre, zinc, plomo, rubidio, estroncio y zirconio.

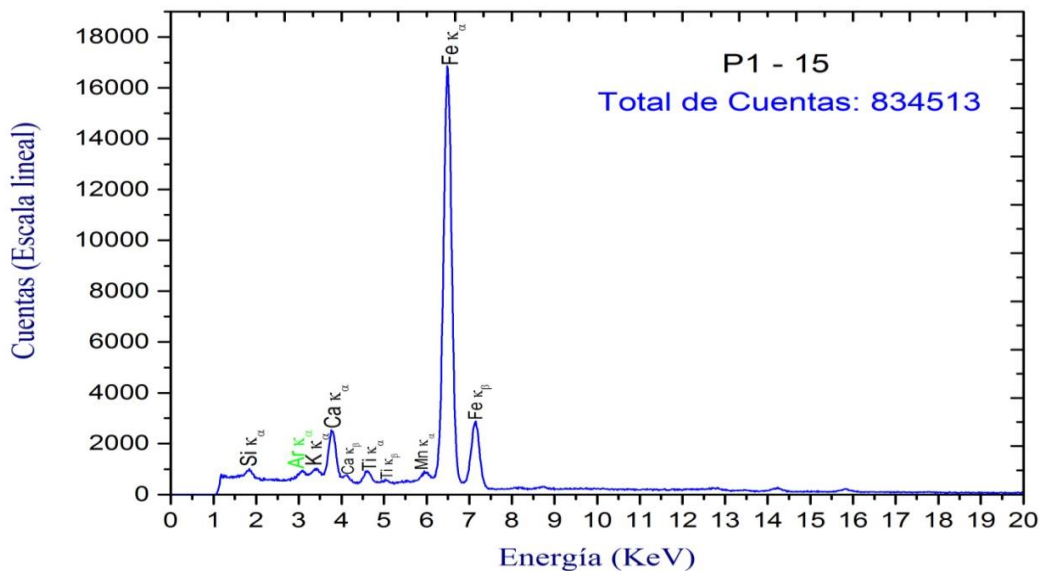


Figura 31. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra P1 - 10.

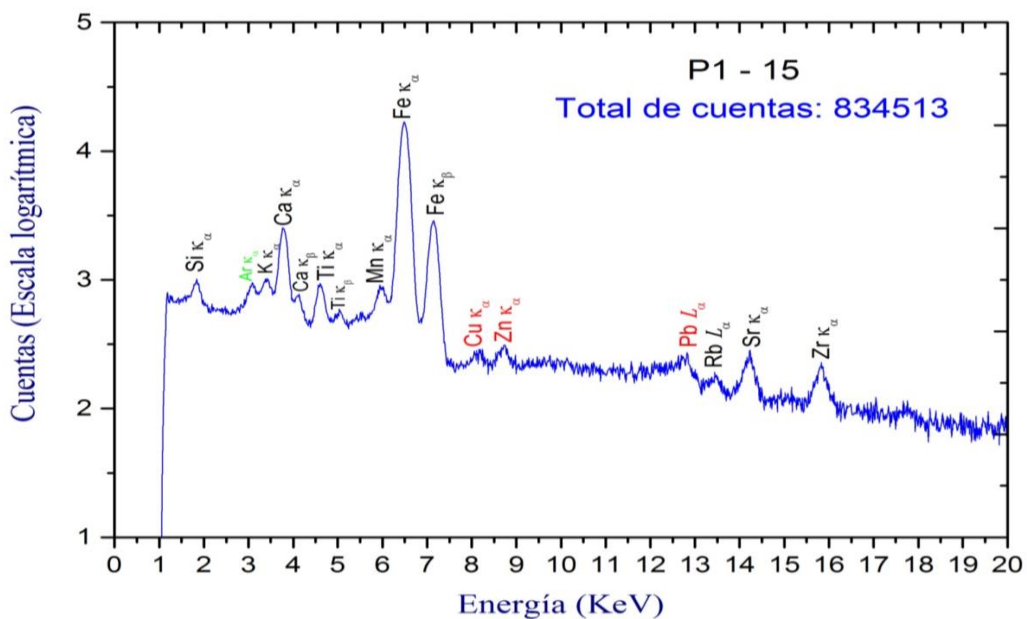


Figura 32. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra P1 - 15.

En la tabla 3 se identificaron 13 elementos químicos, de los cuales, el argón (color verde) se identifica como un elemento perteneciente al medio ambiente. Los elementos de silicio, potasio, calcio, titanio, manganeso, hierro, rubidio, estroncio y zirconio (color azul) son propios de la muestra y son clasificados como elementos no contaminantes. Por último, el análisis revela que existe también, la presencia de posibles elementos contaminantes a modo de traza como son el cobre, zinc y plomo (color anaranjado).

La identificación elemental se ha hecho sobre la base de los rayos-X característicos $K\alpha$ y $K\beta$ de cada elemento químico identificado.

N°	Elementos	κ_{α}	κ_{β}	Elemento mayoritario	Elemento Traza
1	Si	1.77		X	
2	Ar	3.01			X
3	K	3.35		X	
4	Ca	3.69	4.06	X	
5	Ti	4.53	4.96		X
6	Mn	5.87			X
7	Fe	6.41	7.07	X	
8	Cu	8.09			X
9	Zn	8.66			X
10	Pb				X
11	Rb				X
12	Sr	14.18			X
13	Zr	15.75			X

Tabla 3. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra P1 – 15. Los espectro de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} y κ_{β} respectivamente.

Muestra P1 – 20

Los resultados obtenidos en las figuras 20 y 21 muestra lo siguiente: La figura 20 muestra que en escala lineal el elemento de mayor proporción presente en la muestra P1 -20 es el hierro; seguido del calcio, silicio manganeso y titanio. En la figura 21 aparecen con mayor precisión los elementos presentes en dicha muestra en el cual se puede notar la presencia del cobre, zinc, plomo, rubidio, estroncio y zirconio.

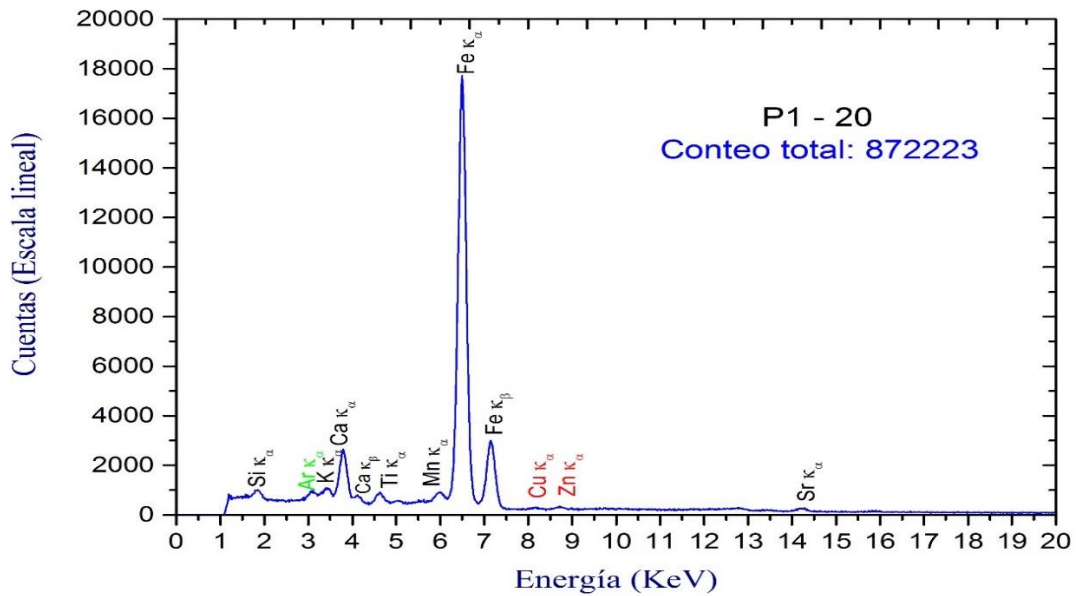


Figura 33. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra P1 - 20.

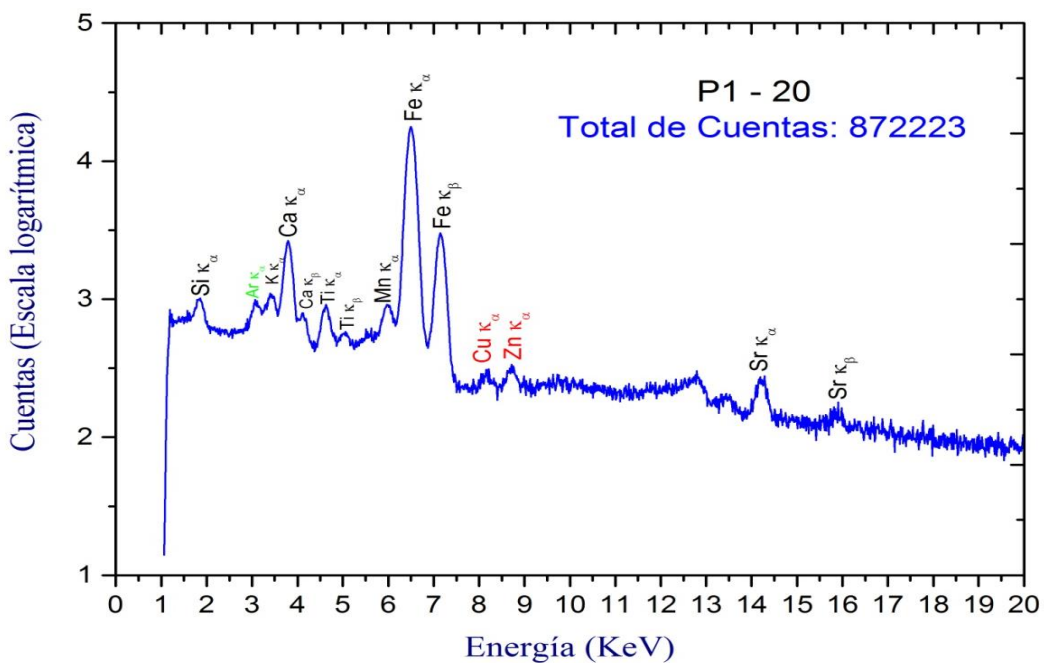


Figura 34. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra P1 - 20.

En la tabla 4 se identificaron 12 elementos químicos, de los cuales, el argón (color verde) se identifica como un elemento perteneciente al medio ambiente. Los elementos de silicio, potasio, calcio, titanio, manganeso, hierro, rubidio, estroncio y zirconio (color azul) son propios de la muestra y son clasificados como elementos no contaminantes. Por último, el análisis revela que existe también, la presencia de posibles elementos contaminantes a modo de traza como son el cobre, zinc y plomo (color anaranjado).

La identificación elemental se ha hecho sobre la base de los rayos-X característicos $K\alpha$ y $K\beta$ de cada elemento químico identificado.

N°	Elementos	κ_{α}	κ_{β}	Elemento mayoritario	Elemento Traza
1	Si	1.77		X	
2	Ar	2.99			X
3	K	3.31			X
4	Ca	3.71	4.02		X
5	Ti	4.54	4.97		X
6	Mn	5.88			X
7	Fe	6.41	7.06	X	
8	Cu	8.07			X
9	Zn	8.67			X
10	Pb				
11	Rb				
12	Sr	14.20	15.82		X

Tabla 4. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra P1 – 20. Los espectro de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} y κ_{β} respectivamente.

Muestra M1 - 10

La figura 22 muestra que en escala lineal el elemento de mayor proporción presente en la muestra M1 -10 es el hierro; seguido del calcio, zinc, plomo, arsénico, cobre. En la figura 23 aparecen con mayor precisión los elementos contaminantes mayoritarios como el cobre, zinc, plomo, arsénico, y azufre.

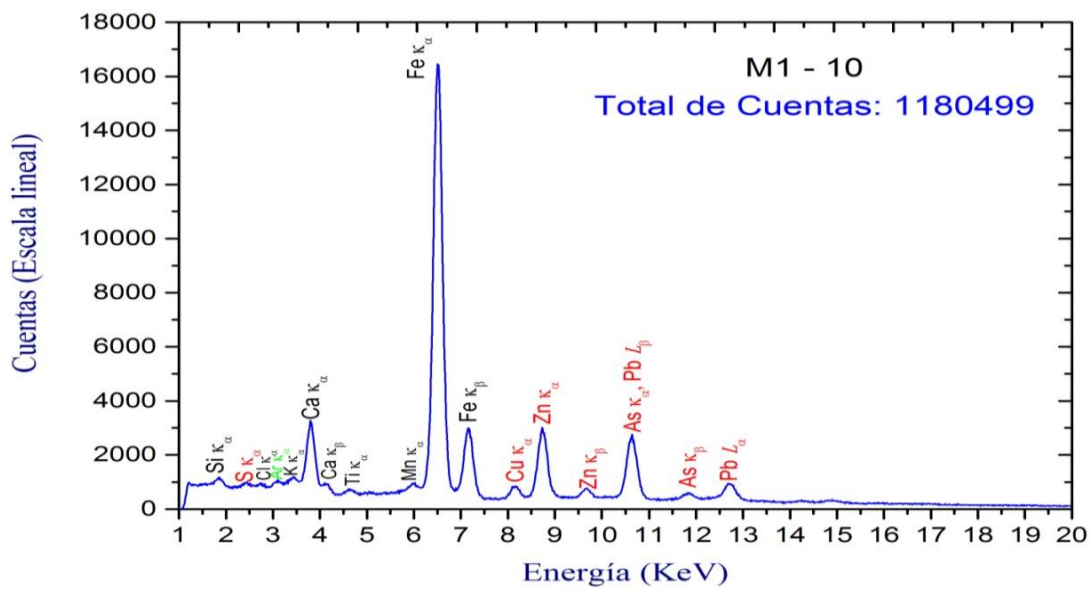


Figura 35. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra M1 - 10.

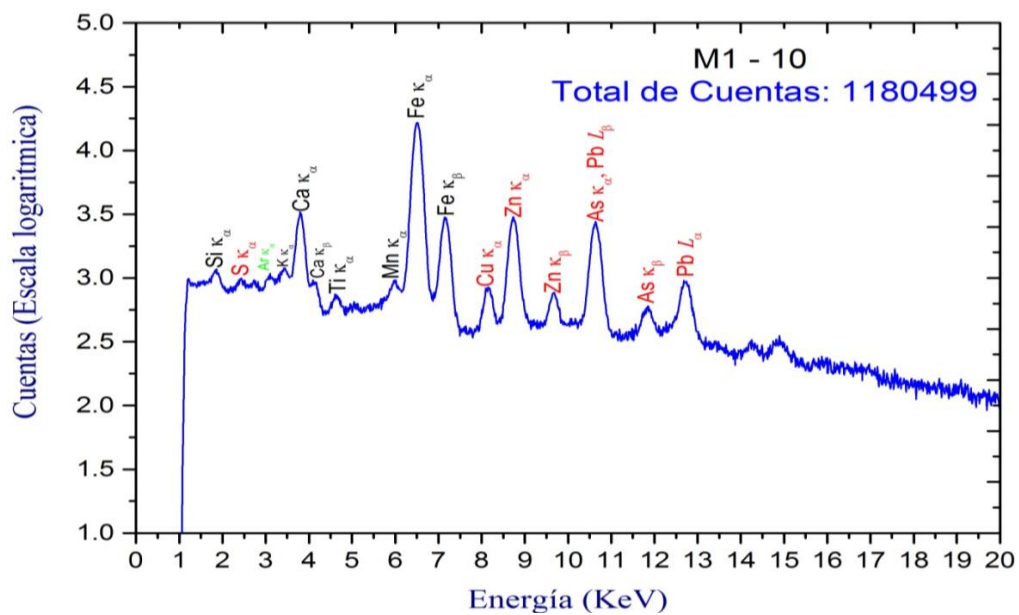


Figura 36. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra M1 - 10.

En la tabla 5 se identificaron 13 elementos químicos, de los cuales, el argón (color verde) se identifica como un elemento perteneciente al medio ambiente. Los elementos de silicio, potasio, calcio, titanio, manganeso, hierro, rubidio, estroncio y zirconio (color azul) son propios de la muestra y son clasificados como elementos no contaminantes. Por último, el análisis revela que existe también, la presencia de elementos contaminantes como son el zinc, plomo y arsénico.

La identificación elemental se ha hecho sobre la base de los rayos-X característicos $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ y $L\beta$ de cada elemento químico identificado.

N°	Elementos	κ_{α}	κ_{β}	L_{α}	L_{β}	Elemento mayoritario	Elemento Traza
1	Si	1.78				X	
2	S	2.38					X
3	Cl	2.64					X
4	Ar	3.01	3.17				X
5	K	3.35					X
6	Ca	3.71	4.01			X	
7	Ti	4.52					X
8	Mn	5.93					X
9	Fe	6.41	7.06			X	
10	Cu	8.07					X
11	Zn	8.64	9.59				X
12	As	10.55	11.77				X
13	Pb			solapado	12.60		X

Tabla 5. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra M1 – 10. Los espectros de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} , κ_{β} , L_{α} y L_{β} respectivamente.

Muestra M1 – 15

Los resultados obtenidos en las figuras 24 y 25 muestran lo siguiente: La figura 24 muestra que en escala lineal el elemento de mayor proporción presente en la muestra M1 -15 es el hierro; seguido del calcio, zinc, plomo y arsénico. En la figura 25 aparecen con mayor precisión los elementos contaminantes mayoritarios como el cobre, zinc, plomo, arsénico y azufre.

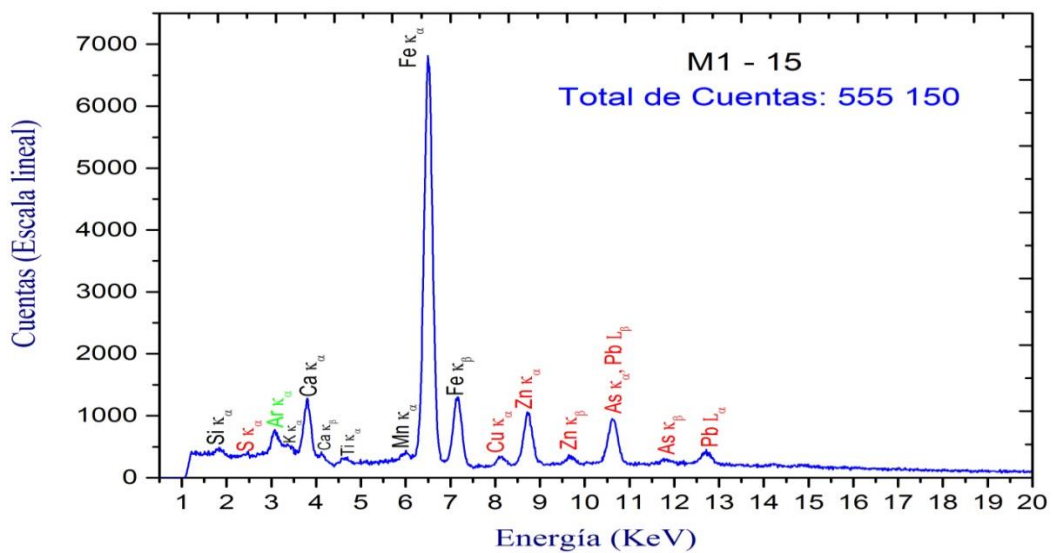


Figura 37. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra M1 - 15.

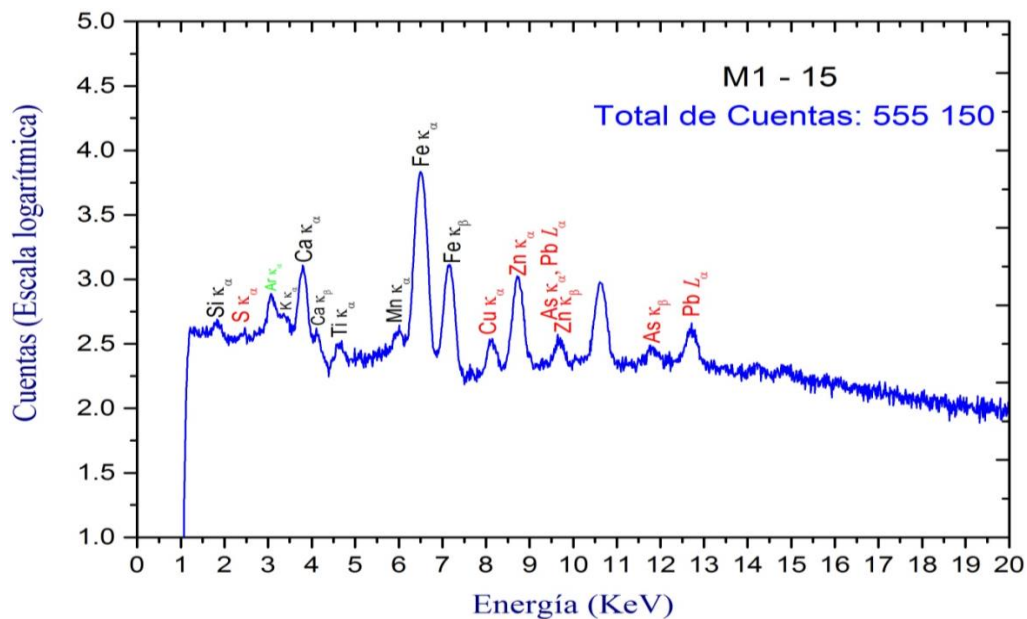


Figura 38. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra M1 - 20.

En la tabla 6 se identificaron 13 elementos químicos, de los cuales, el argón y cloro (color verde) se identifica como un elemento perteneciente al medio ambiente. Los elementos de silicio, potasio, calcio, titanio, manganeso y fierro (color azul) son propios de la muestra y son clasificados como elementos no contaminantes. Por último, el análisis revela que existe también, la presencia de elementos contaminantes mayoritarios como son el zinc, plomo, arsénico y cobre.

La identificación elemental se ha hecho sobre la base de los rayos-X característicos $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ y $L\beta$ de cada elemento químico identificado.

N°	Elementos	κ_{α}	κ_{β}	L_{α}	L_{β}	Elemento mayoritario	Elemento Traza
1	Si	1.74					X
2	S	2.39					X
3	Cl	2.6					X
4	Ar	2.99	3.18			X	
5	K	3.36					X
6	Ca	3.71	4.02			X	
7	Ti	4.56	4.91				X
8	Mn	5.92					X
9	Fe	6.41	7.09			X	
10	Cu	8.06					X
11	Zn	8.63	9.56			X	
12	As	10.52	11.67			X	
13	Pb			solapado	12.63	X	

Tabla 6. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra M1 – 15.

Los espectros de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} , κ_{β} , L_{α} y L_{β} , respectivamente.

Muestra M1 – 20

Los resultados obtenidos en las figuras 26 y 27 muestran lo siguiente: La figura 26 muestra que en escala lineal el elemento de mayor proporción presente en la muestra M1 -20 es el hierro; seguido del calcio, zinc, plomo y arsénico. En la figura 27 aparecen con mayor precisión los elementos contaminantes mayoritarios como el cobre, zinc, plomo, arsénico y azufre.

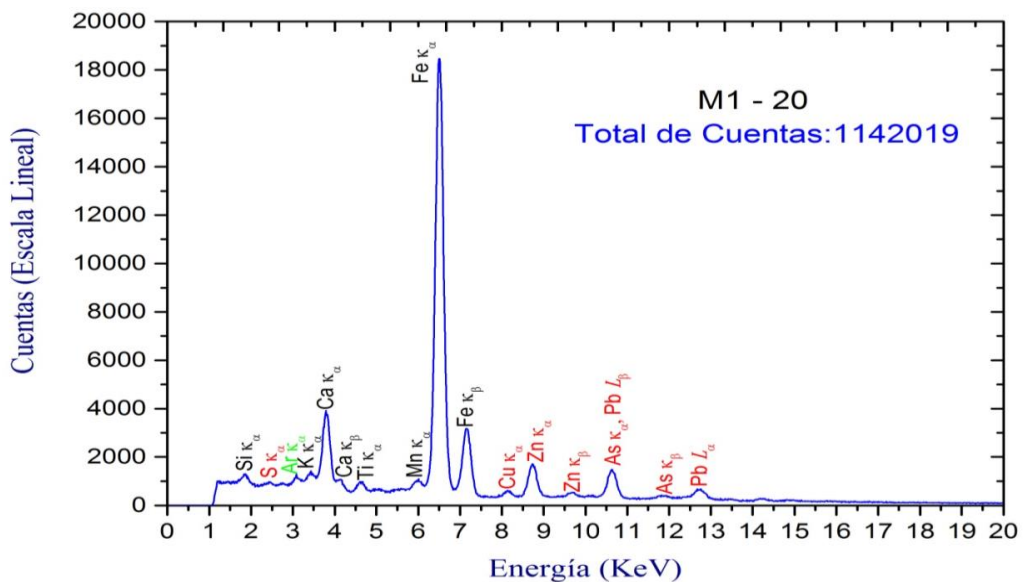


Figura 39. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra M1 - 20.

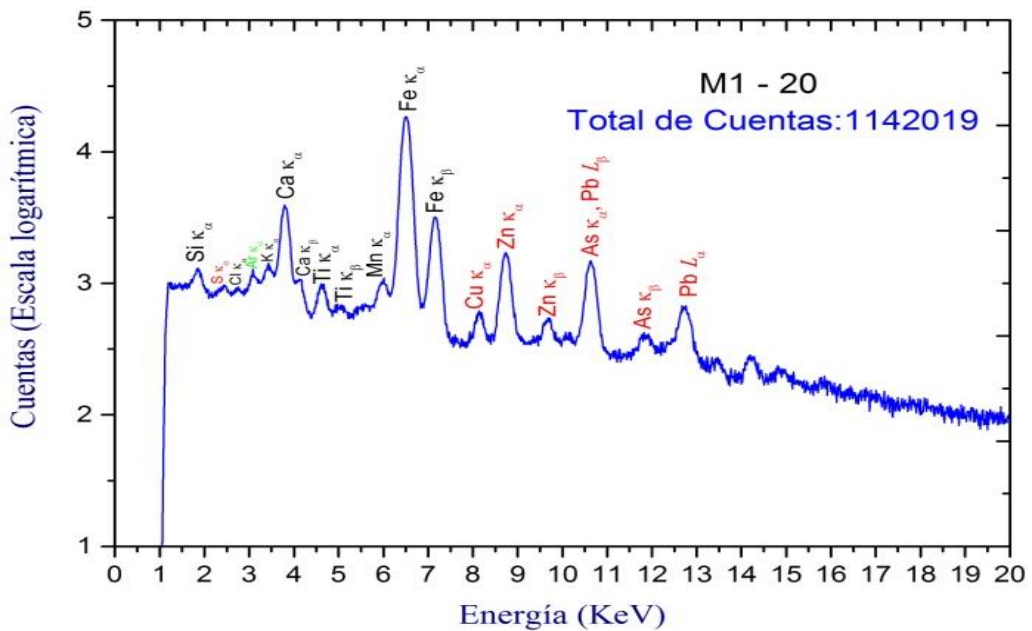


Figura 40. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra M1 - 20.

En la tabla 7 se identificaron 13 elementos químicos, de los cuales, el argón y cloro (color verde) se identifica como un elemento perteneciente al medio ambiente. Los elementos de silicio, potasio, calcio, titanio, manganeso y fierro (color azul) son propios de la muestra y son clasificados como elementos no contaminantes. Por último, el análisis revela que existe también, la presencia de elementos contaminantes mayoritarios como son el zinc, plomo, arsénico y cobre.

La identificación elemental se ha hecho sobre la base de los rayos-X característicos $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ y $L\beta$ de cada elemento químico identificado.

N°	Elementos	κ_{α}	κ_{β}	L_{α}	L_{β}	Elemento mayoritario	Elemento Traza
1	Si	1.78					X
2	S	2.38					X
3	Cl	2.66					X
4	Ar	3	3.13				X
5	K	3.35					X
6	Ca	3.7	4.05			X	
7	Ti	4.52	4.88				X
8	Mn	5.92					X
9	Fe	6.41	7.06			X	
10	Cu	8.5					X
11	Zn	8.64	9.59			X	
12	As	10.55	11.71			X	
13	Pb			SOLAPADO	12.59	X	

Tabla 7. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra M1 – 20. Los espectros de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} , κ_{β} , L_{α} y L_{β} respectivamente.

Muestra R1 – 05

Los resultados obtenidos en las figuras 28 y 29 muestran lo siguiente: La figura 28 muestra que en escala lineal el elemento de mayor proporción presente en la muestra R1 -05 es el hierro; seguido del calcio, zinc, plomo y arsénico. En la figura 29 aparecen con mayor precisión los elementos contaminantes mayoritarios como el cobre, zinc, plomo, arsénico y azufre.

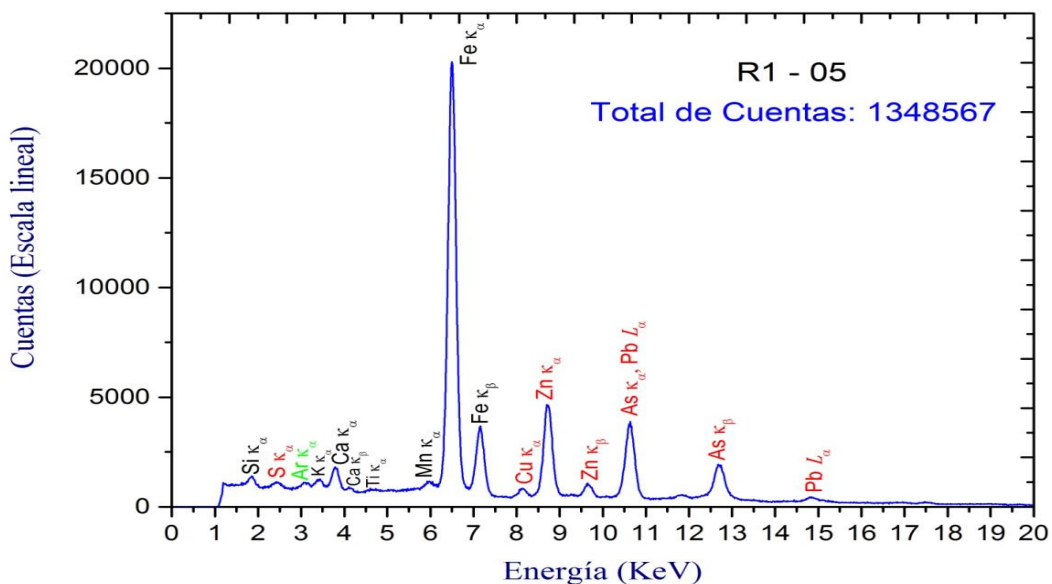


Figura 41. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra R1 - 05.

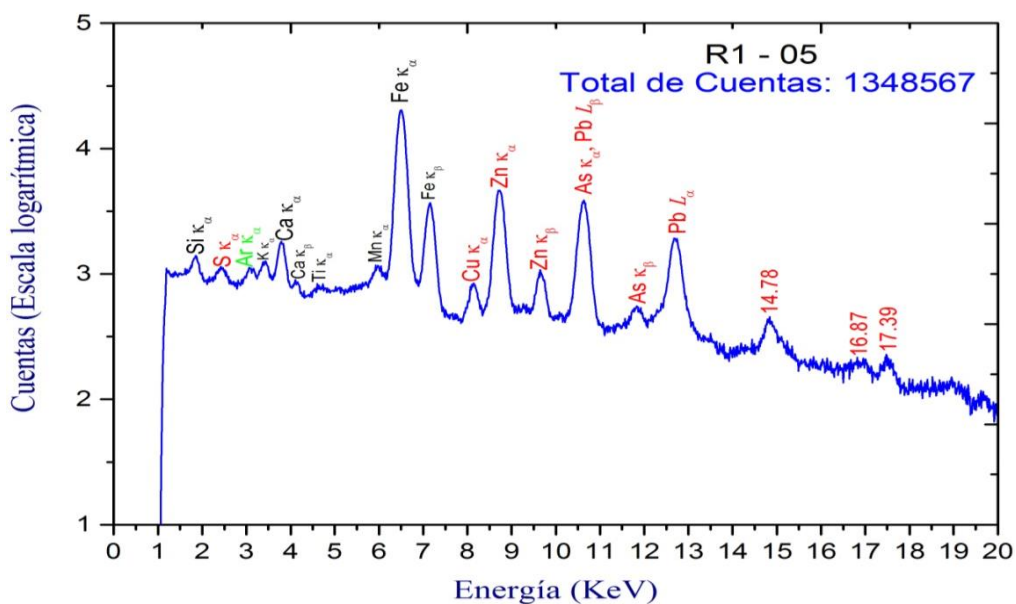


Figura 42. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra R1 - 05.

En la tabla 8 se identificaron 13 elementos químicos, de los cuales, el argón y cloro (color verde) se identifica como un elemento perteneciente al medio ambiente. Los elementos de silicio, potasio, calcio, titanio, manganeso y fierro (color azul) son propios de la muestra y son clasificados como elementos no contaminantes. Por último, el análisis revela que existe también, la presencia de elementos contaminantes mayoritarios como son el zinc, plomo, arsénico y cobre.

La identificación elemental se ha hecho sobre la base de los rayos-X característicos $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ y $L\beta$ de cada elemento químico identificado.

N°	Elementos	κ_{α}	κ_{β}	L_{α}	L_{β}	Elemento mayoritario	Elemento Traza
1	Si	1.77					X
2	S	2.34					X
3	Ar	2.99					X
4	K	3.35					X
5	Ca	3.7	4.02			X	
6	Ti	4.52	4.93				X
7	Mn	5.84					X
8	Fe	6.41	7.07			X	
9	Cu	8.06					X
10	Zn	8.62	9.56			X	
11	As	10.55	11.74			X	
12	Pb			SOLAPADO	12.59	X	

Tabla 8. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra RI – 05. Los espectros de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} , κ_{β} , L_{α} y L_{β} respectivamente.

Muestra R1 – 10

Los resultados obtenidos en las figuras 7 y 8 muestran lo siguiente: La figura 7 muestra que en escala lineal el elemento de mayor proporción presente en la muestra R1 -05 es el hierro; seguido del calcio, zinc, plomo y arsénico. En la figura 2 aparecen con mayor precisión los elementos contaminantes como el cobre, zinc, plomo, arsénico y azufre.

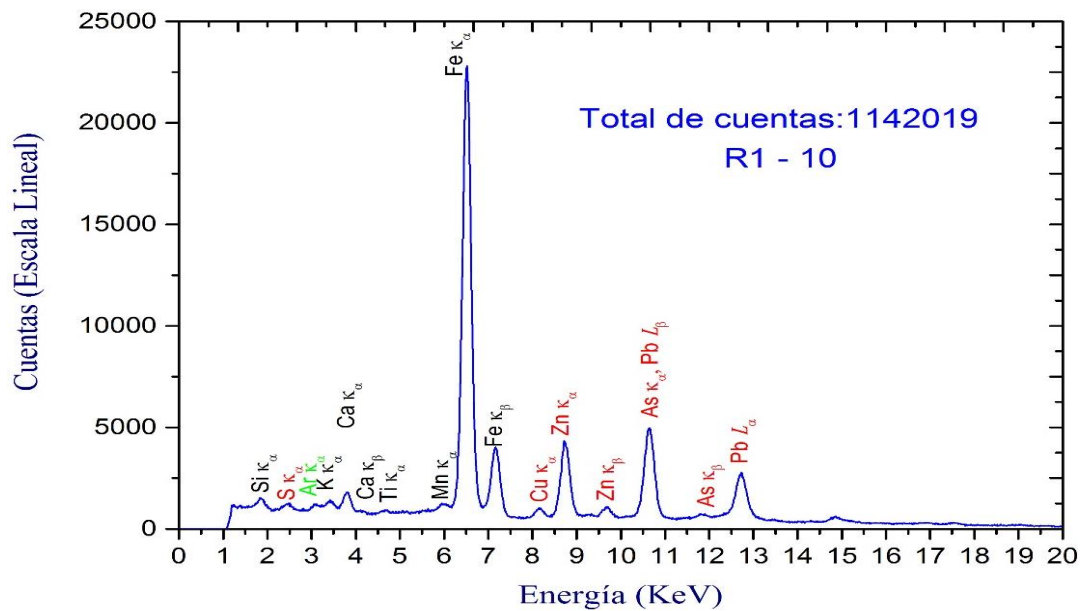


Figura 43. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala lineal de la muestra R1 - 10.

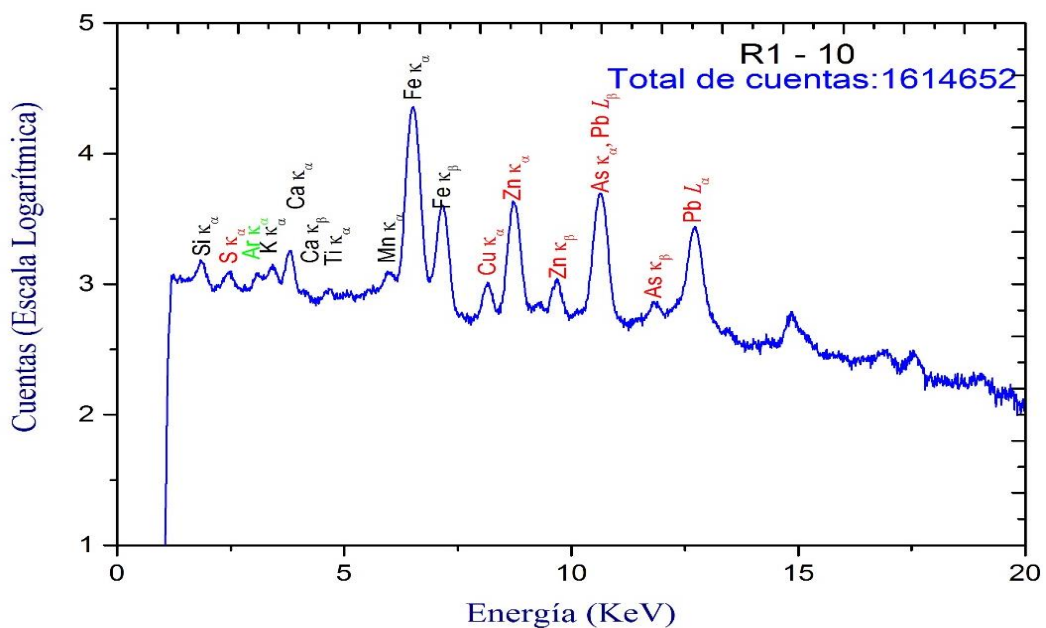


Figura 44. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en escala logarítmica de la muestra R1 - 10.

En la tabla 9 se identificaron 13 elementos químicos, de los cuales, el argón y cloro (color verde) se identifica como un elemento perteneciente al medio ambiente. Los elementos de silicio, potasio, calcio, titanio, manganeso y fierro (color azul) son propios de la muestra y son clasificados como elementos no contaminantes. Por último, el análisis revela que existe también, la presencia de elementos contaminantes como son el zinc, plomo, arsénico y cobre.

La identificación elemental se ha hecho sobre la base de los rayos-X característicos $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ y $L\beta$ de cada elemento químico identificado.

N°	Elementos	κ_{α}	κ_{β}	L_{α}	L_{β}	Elemento mayoritario	Elemento Traza
1	Si	1.77					X
2	S	2.34					X
3	Ar	2.99					X
4	K	3.35					X
5	Ca	3.7	4.02			X	
6	Ti	4.52	4.93				X
7	Mn	5.84					X
8	Fe	6.41	7.07			X	
9	Cu	8.06					X
10	Zn	8.62	9.56			X	
11	As	10.55	11.74			X	
12	Pb			SOLAPADO	12.59	X	

Tabla 9. Elementos mayoritarios y trazas, encontrados en la muestra R1 – 10. Los espectros de FRXED sólo indicaron sus energías características κ_{α} , κ_{β} , L_{α} y L_{β} respectivamente.

4.2 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Los resultados obtenidos por el MEB ayudan a explicar el *proceso de análisis elemental*⁹ mediante EDS y, se puede visualizar mediante imágenes. El EDS reconoce niveles de energía menores a los 3Kev, el cual, sirve como técnica complementaria a la técnica de fluorescencia de rayos X; se pueden obtener resultados cuantitativos con respecto a su porcentaje en peso (Wt%), además, el elemento argón ya no está presente en ninguna muestra porque todos los procesos son hechos al vacío.

A continuación, se detalla los resultados de las muestras siguientes:

Muestra P1 – 10

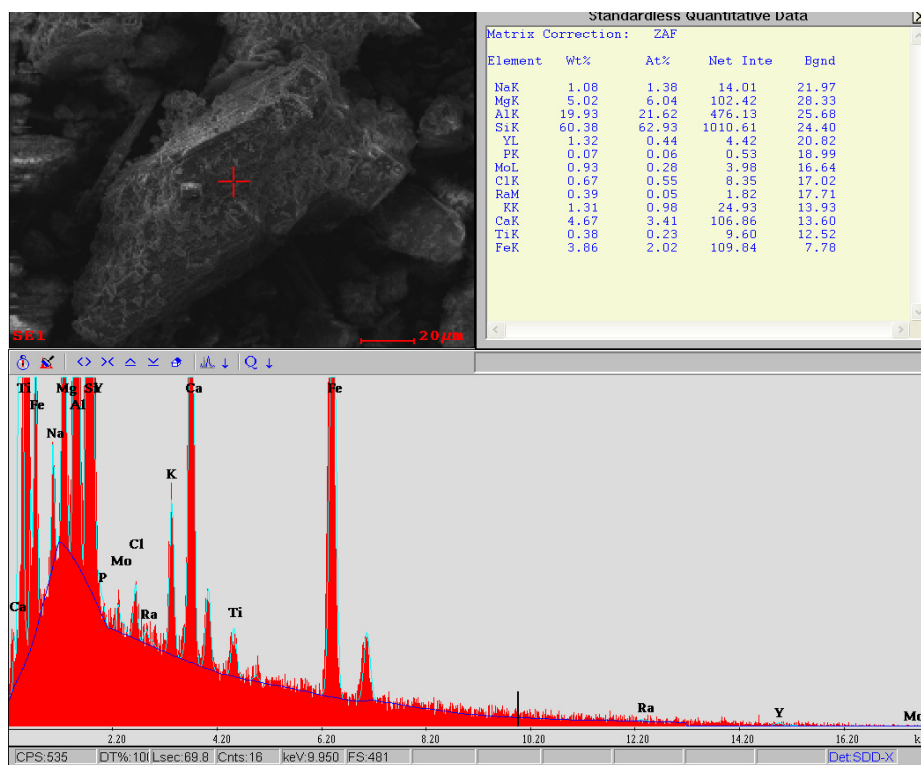


Figura 45 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra M1-10 analizado a una dimensión de 20 micrómetros

⁹ El proceso de análisis elemental hecho por EDS se realizó identificando un grano bien definido donde, se trazaron 4 puntos para asegurar que el promedio de los elementos que contienen las muestras no registran grandes diferencias.

Aparecen nuevos elementos como el sodio (Na), magnesio (Mg) y aluminio (Al) como elementos mayoritarios, además, el silicio (Si) ahora es el elemento más relevante a comparación de los resultados con FRX donde el hierro (Fe) era el elemento con mayor abundancia.

Muestra P1 – 15

En la muestra P1 – 15 se detecta el oxígeno (O) como el elemento más abundante y en proporción de 2:1 contra el silicio. Provocando dramáticamente indicios de la presencia de silicatos (Si_xO_y) conocidos también con el nombre de cuarzo y que es propio de estas tierras.

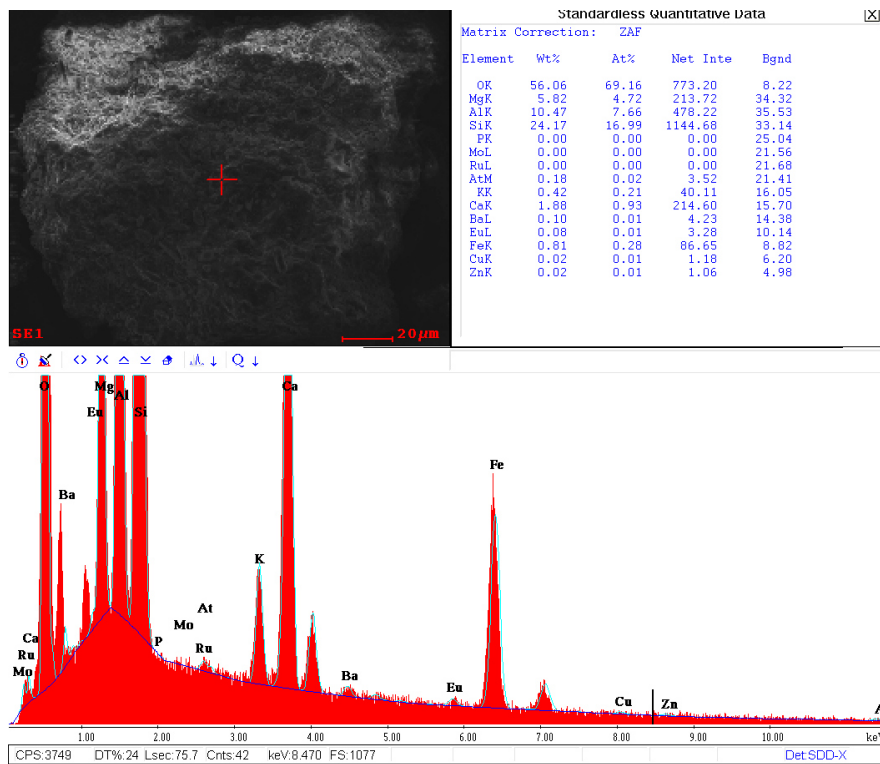


Figura 46 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra P1-15, analizado a una dimensión de 20 micrómetro

Muestra P1 – 20

Otra vez, el oxígeno es el elemento más abundante. Pero, se asume que el porcentaje del talio (Ta) le pertenece al del silicio, de esta manera, conservaría la proporción 2:1 para la formación de silicatos. Además, se sigue observando la presencia de elementos nutrientes como el carbono, nitrógeno, sodio, magnesio, aluminio entre otros que se encuentran por debajo del 1% con respecto al porcentaje en peso y se pueden considerar como elementos traza.

Se observa la presencia del metal pesado zinc (Zn) en porcentajes menores al 1%.

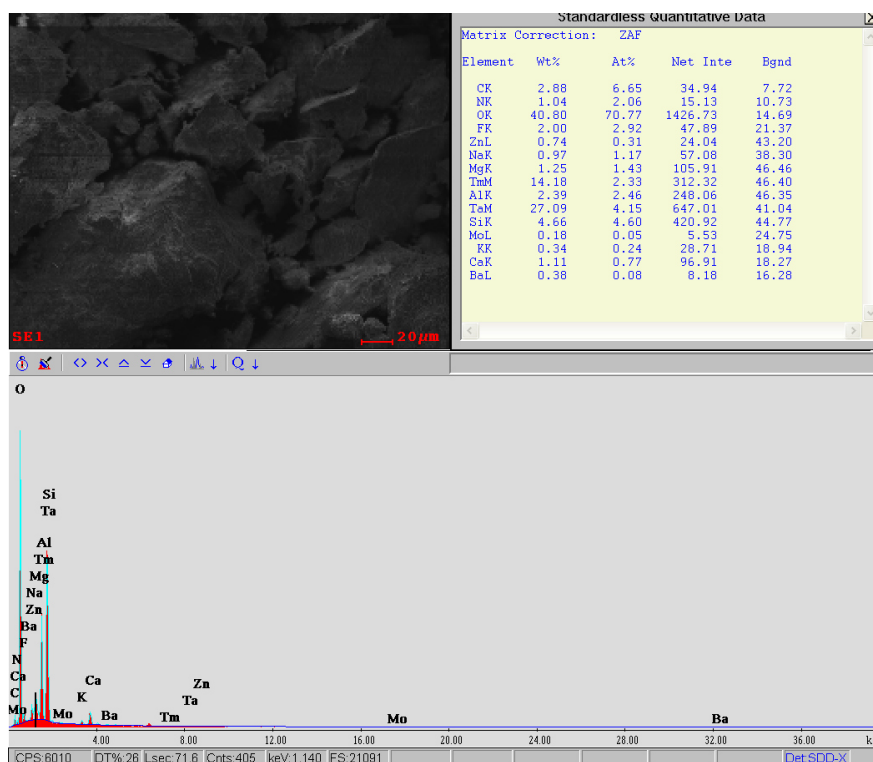


Figura 47 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra P1-20, analizado a una dimensión de 20 micrómetro

Muestra M1 – 10

A partir de la muestra M1 -10 en adelante, se tomaron en zonas posiblemente impactadas con metales pesados. Asimismo, en comparación con los resultados anteriores de MEB y EDS, para este caso, se realizó una modificación en el tamaño de la escala nanométrica (100µm) para averiguar algún cambio significativo en relación con los demás resultados. Esta comparación se realiza con las muestras M1 – 10, M1 – 15 y M1 – 20.

El porcentaje de Fe se incrementó dramáticamente (10.71%) y, con respecto a los metales pesados, el zinc duplicó su porcentaje y aparece un nuevo metal pesado que es el azufre (S) con 0.69%.

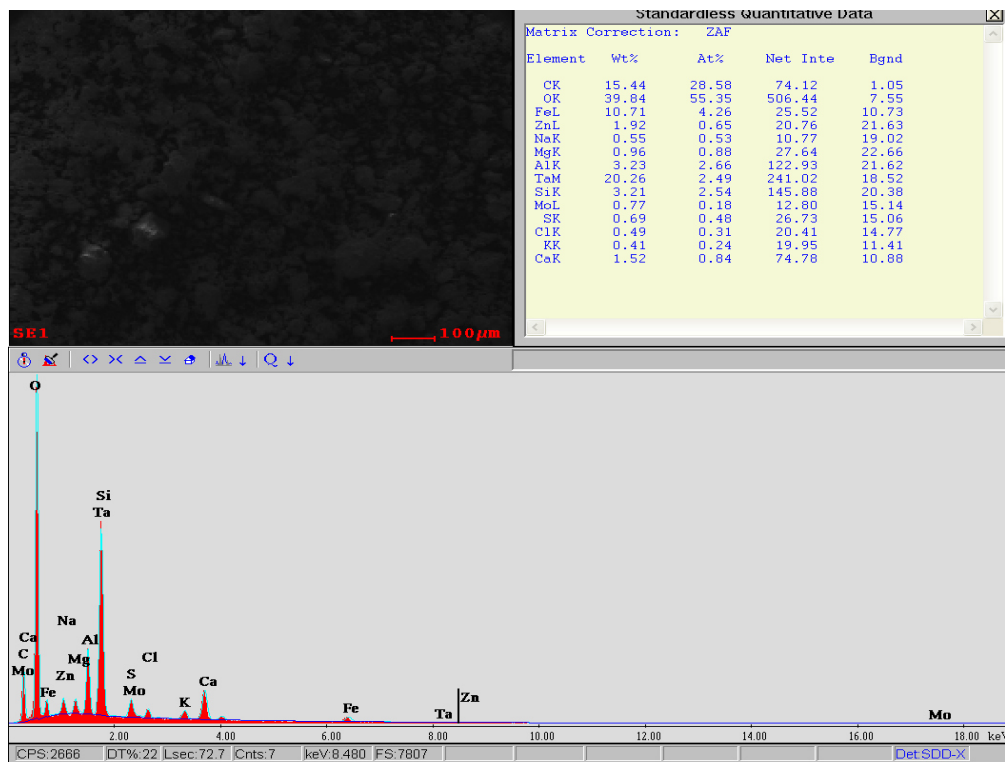


Figura 48 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra M1-10, analizado a una dimensión de 100 micrómetro

Muestra M1 – 20

A continuación, se realizó el estudio a una escala nanométrica de 20µm. Los resultados comparados con el M1 – 10 se volvieron más significativos. Aparece un tercer metal pesado: El arsénico (As).

Posible presencia de tierras raras como elementos traza (<1%). El oxígeno y el silicio mantienen aproximadamente su relación 2:1 y el hierro baja al 1.19 %.

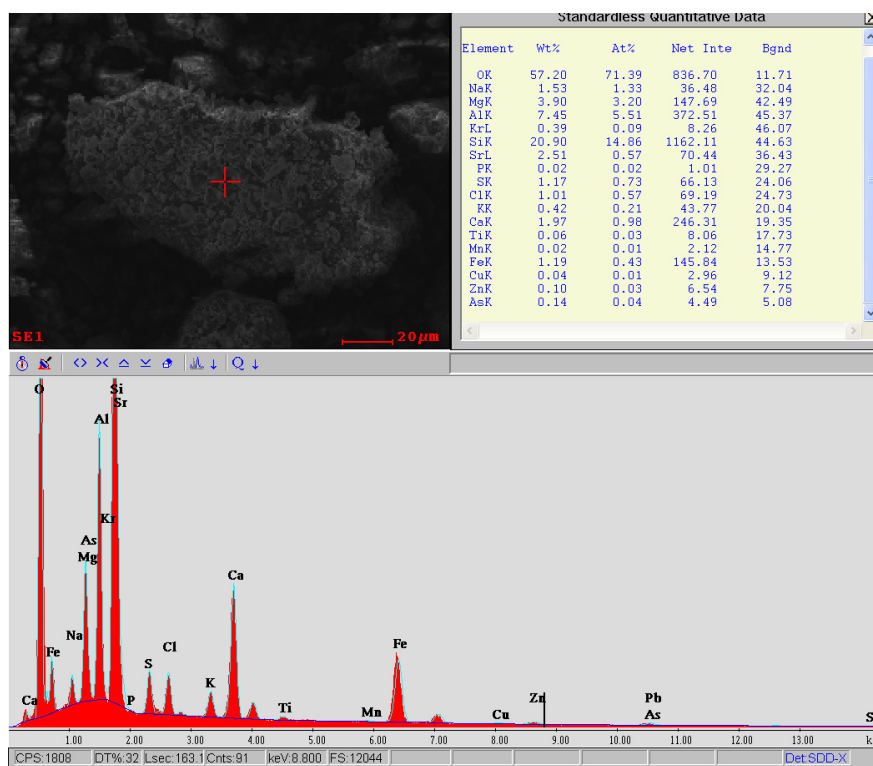


Figura 49 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra M1-20, analizado a una dimensión de 20 micrómetro

Muestra Z1

Se descubre la presencia de oro (Au) con un porcentaje en peso de 0.05% y de otro metal pesado llamado cobre (Cu) con un 0.03%.

Se mantiene la posibilidad de la existencia de tierras raras. La relación del oxígeno y silicio de 2:1 aproximadamente se mantiene.

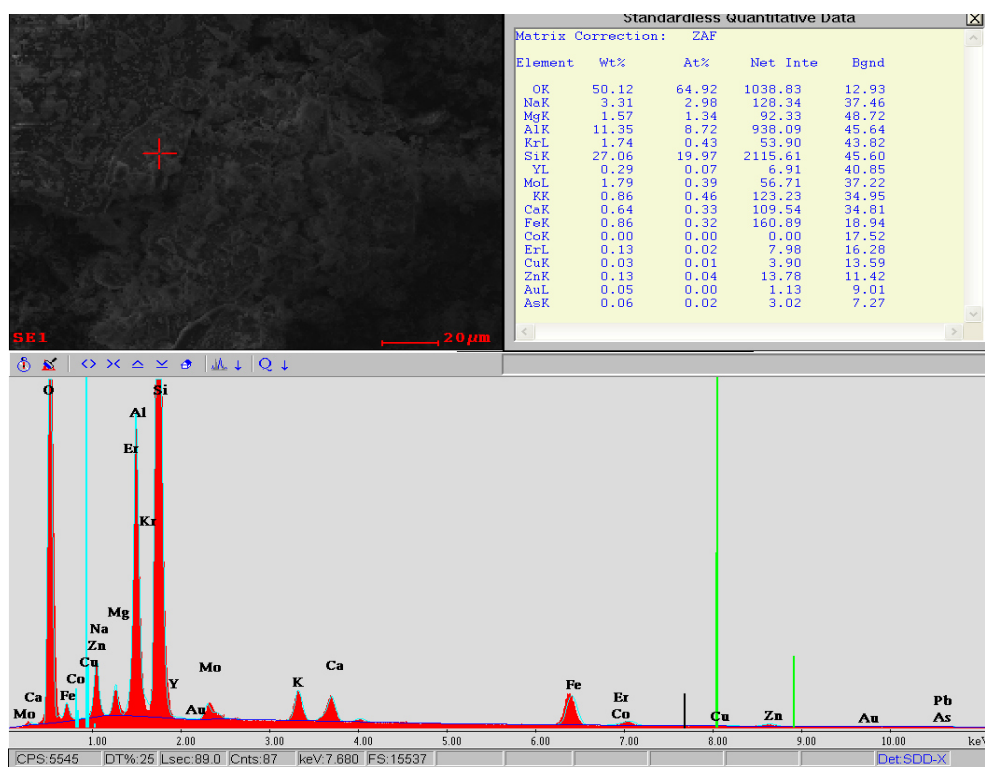


Figura 50 Imagen de MEB y espectro de EDS de la muestra M1-20, analizado a una dimensión de 20 micrómetro. Se observa la presencia del Oro.

4.3 RESULTADOS DE DRX

Para analizar las muestras por DRX se utilizó el programa *Match! 3*, donde se siguieron los siguientes pasos:

1. Inicio: Abrir el programa “*Match! 3*”
2. Buscar y seleccionar la data experimental en la opción “*Open Match! 3*” – esperar que cargue el archivo.
3. De manera automática aparecerá un difractograma de la muestra a analizar.
4. En caso de que las muestras sean policristalinas se puede utilizar la opción “Smooth raw data” para suavizar la curva del difractograma.
5. Después del paso 4, se puede digitalizar algunos picos que el programa no lo ha identificado de manera automática, presionando la tecla “Ctrl” + “botón izquierdo del mouse”. Esto permitirá tener una mejor aproximación en la búsqueda de los posibles candidatos (componentes del policristalino).
6. En la parte derecha se observa una tabla periódica que ayudará a identificar o restringir elementos químicos que contengan la muestra, las opciones son: All, None, Any y Opcional. Para poder saber cuál de estas opciones es la más recomendable, el investigador deberá tener información previa para dicha caracterización¹⁰.

¹⁰ El investigador deberá haber realizado pruebas previas a la(s) muestra(s) para tener información relevante, como es el caso de su caracterización elemental del compuesto, porcentajes y lugar de procedencia. Esto ayudará significativamente a tener mayor criterio para la elección de los candidatos que componen la muestra en estudio.

“*Match! 3*”, puede ser analizado de 3 maneras modo automático, avanzado o experto. Para esta investigación se analizó en el modo avanzado.

“*Match! 3*” puede analizar el difractograma con el método de Rietveld, pero no es recomendable utilizarlo cuando la muestra es policristalina.

7. Después de seleccionar las opciones que se crea conveniente (mencionadas en el paso 6) hacer click en los elementos de la tabla periódica.
8. Automáticamente el programa arrojará otros posibles candidatos para su posterior selección.
9. Cada candidato seleccionado se enlistará en la parte derecha inferior del programa.
10. El programa ordenará automáticamente a los candidatos enlistados, según porcentaje semi-cuantitativo calculado automáticamente por *Match! 3* (la selección es de mayor a menor).
11. Guardar el archivo e imagen del difractograma respectivamente.
12. Fin del proceso: Cerrar el programa.

A fin de finalizar con los objetivos del presente trabajo, se presentan a continuación los resultados de difracción de rayos X obtenidos del Laboratorio de Difracción de Rayos X de la FCF.

Muestra P1 – 10

Aunado a los estudios de Fluorescencia de Rayos X, fue necesario caracterizar las muestras de suelo contaminado y no contaminado, para saber si los metales pesados formaron minerales contaminantes con otros elementos y podrían estar encubiertos, el cual, en el futuro, podría dejar un efecto nocivo que impactaría con los cultivos, animales o poblaciones aledañas a las zonas en estudio. A continuación, se detalla el análisis de las muestras con difracción de rayos X. En la muestra PI – 10, se aprecia al óxido de silicio como el compuesto más abundante, correspondiente al 43.1 %, seguido del calcio, periclusa y hierro.

Se puede enfatizar que la periclusa es un mineral de forma natural llamado *óxido de magnesio* (MgO), la periclusa se forma normalmente del mármol como producto del metamorfismo de rocas sedimentarias dolomíticas.

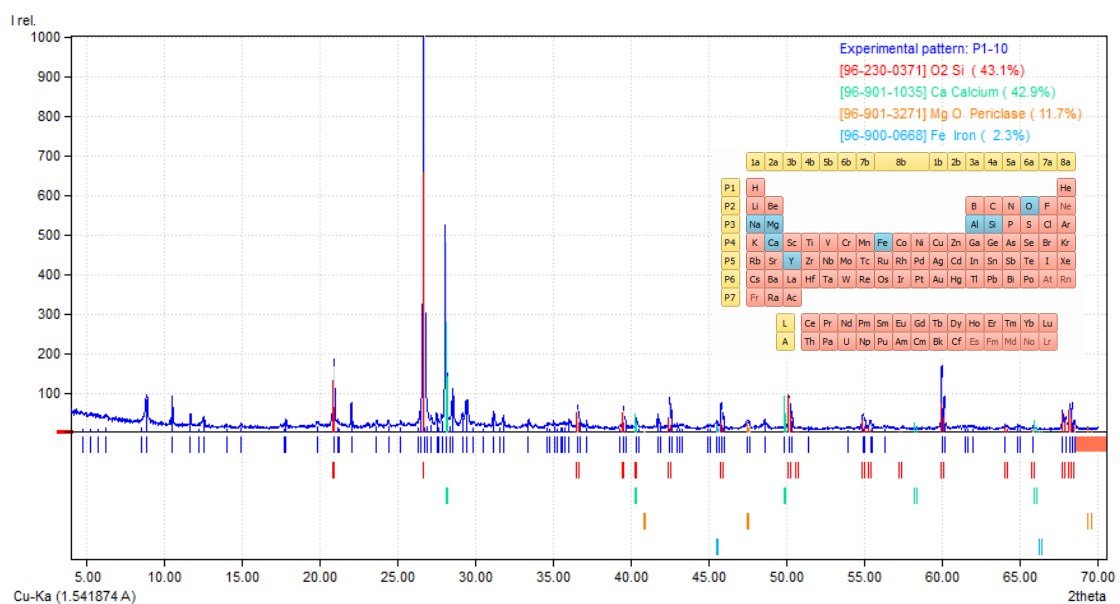


Figura 51. Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra P1 - 10.

Muestra P1 – 15

El difractograma obtenido por DRX para la P1 – 15 muestra a la anortita (aluminosilicato de calcio) como el primer candidato a un 88.2%, este mineral es uno de los más abundantes en la corteza terrestre y pertenece a uno de los principales grupos de silicatos llamado “feldespato”. Le siguen la periclasa (4.5%), calcio y oxido de silicio (1.5%).

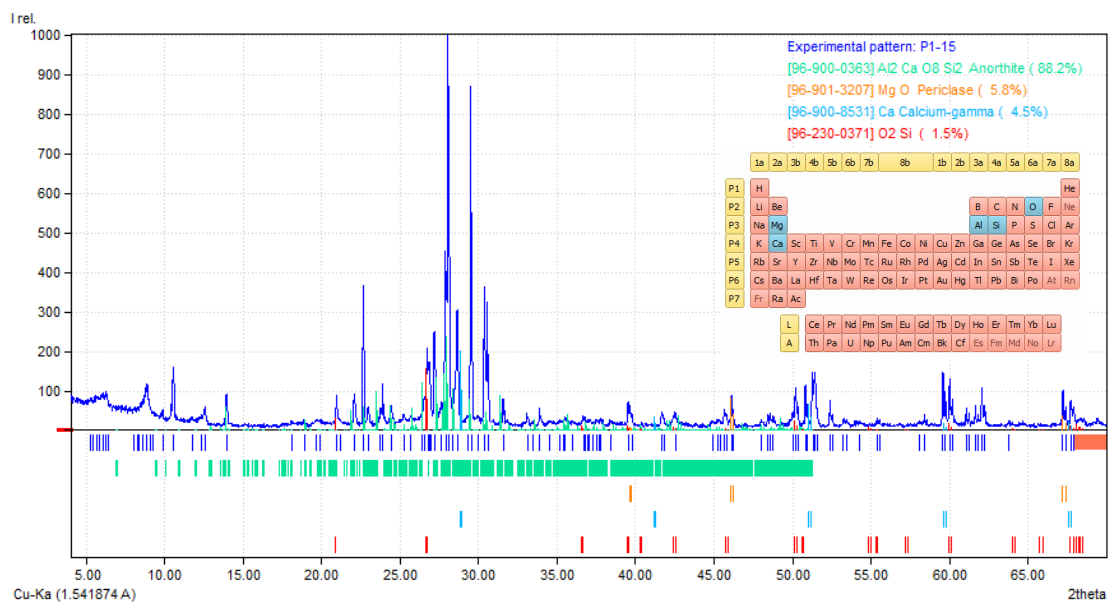


Figura 52 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra P1 - 15.

Muestra P1 – 20

En el análisis para la muestra P1 -20, aparece la anortita como el compuesto más predominante con un 54.9%, seguido de la cordialita a un 31.5%, calcio al 8.7% y, finalmente, al oxido de silicio con 4.9%.

A diferencia de la muestra anterior, la cordialita aparece en este difractograma, por consiguiente, se indica, que este mineral es parte de la zona de estudio porque proviene de rocas ígneas y de metamorfismo de contacto, del grupo de los silicatos compuestos por magnesio, aluminio, silicio y oxígeno $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$.

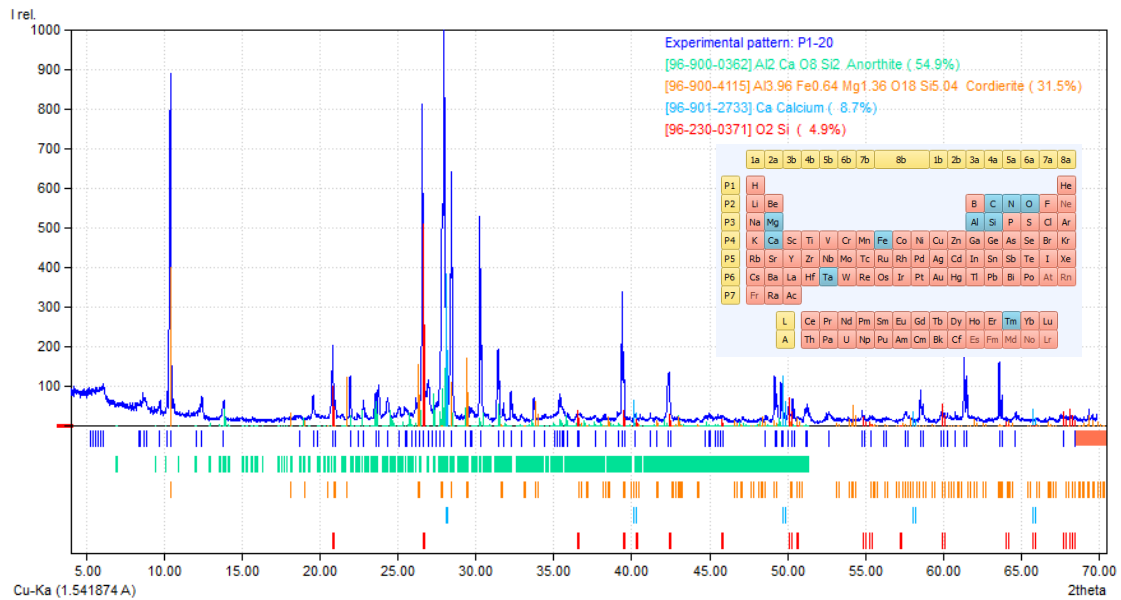


Figura 53 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra P1 - 20.

Muestra M1 – 10

Como se puede observar en el difractograma, el óxido de silicio es el mineral más abundante con un 49.3%, seguido del carbonato de calcio con un 27.3% y de los elementos de calcio al 21.1% y del fierro con 2.2%.

El carbonato de calcio es una sustancia muy abundante en la naturaleza, aparecen en conchas marinas o restos fósiles, el cual, indica que las muestras son sacadas de zonas cercanas a la costa.

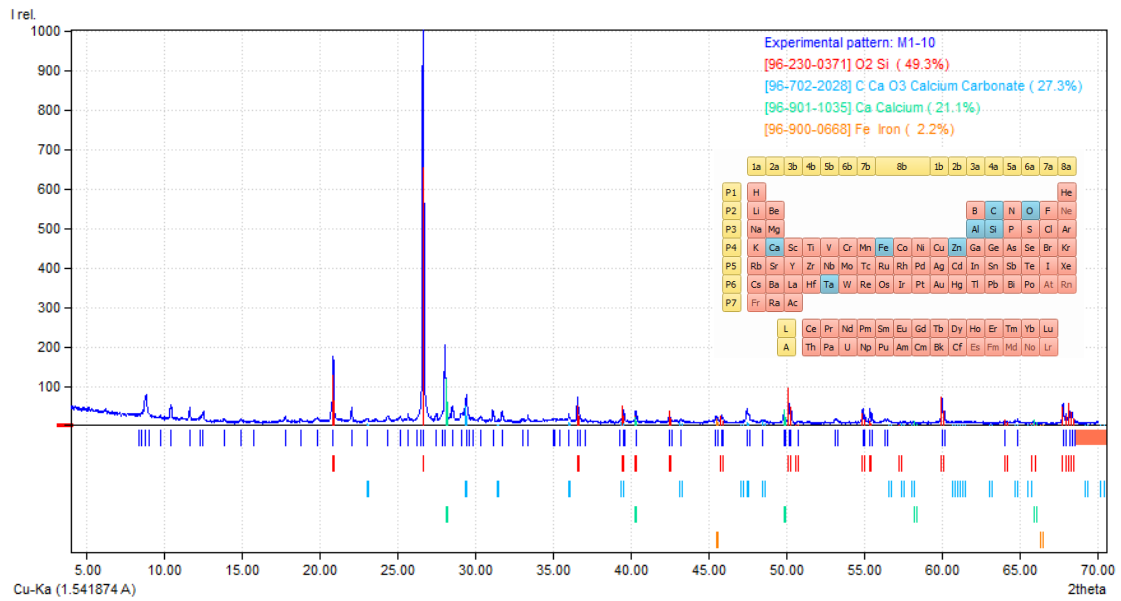


Figura 54 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra M1 - 10.

Muestra M1 – 20

En la presente muestra, la labradorita es el mineral más abundante, conjuntamente con la cordiarita, parteita y finalmente el óxido de silicio. Asimismo, no hay presencia significativa de compuestos con metales pesados.

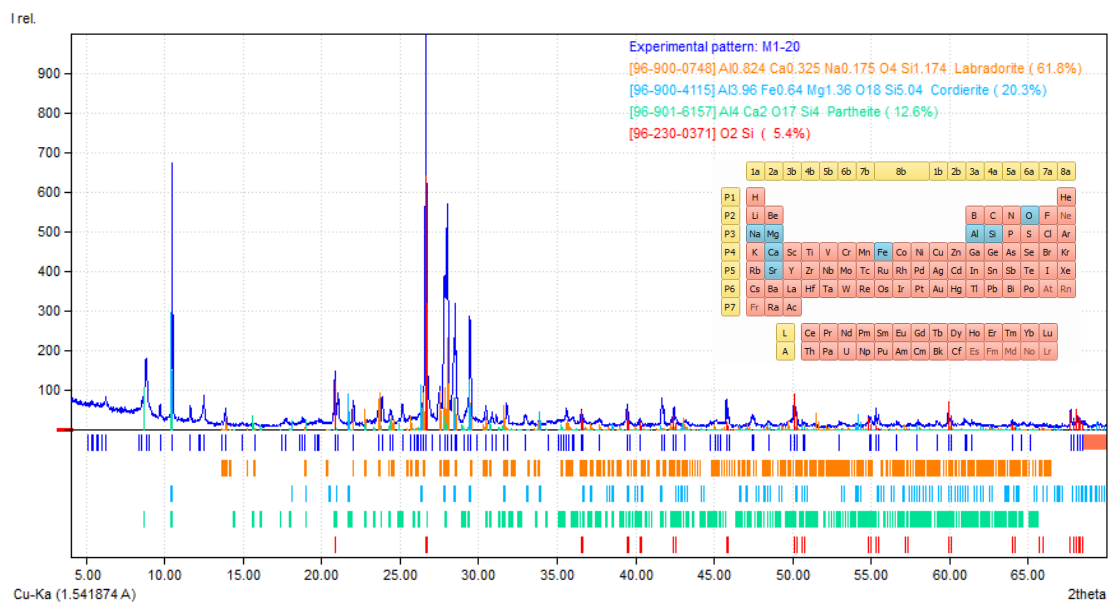


Figura 55 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra M1 - 20.

Muestra Z1

Finalmente, en la muestra Z1 no se encontró presencia de compuestos relevantes con metales pesados.

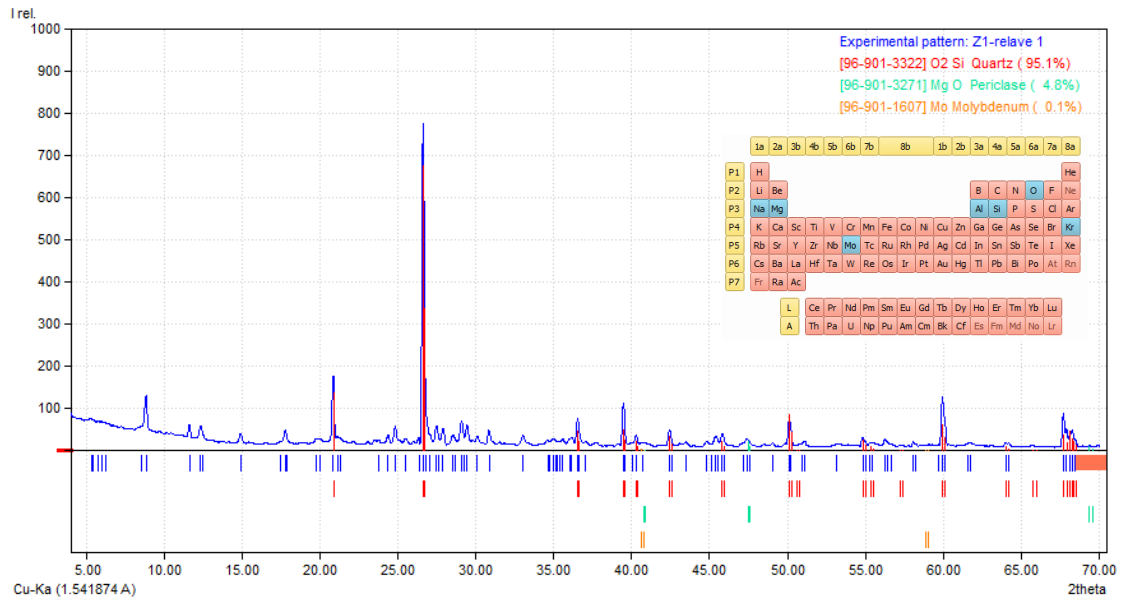


Figura 56 Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra Z1.

CONCLUSIONES

- Se caracterizaron y analizaron elemental y mineralógicamente las muestras extraídas de los relaves y suelo agrícola aledaños a la actividad minera del “Centro Poblado los Huertos de Río Seco”. Todas las muestras se caracterizaron con las técnicas de Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (FRX-ED), Microscopía de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX).
- Con la FRX se identificaron cualitativamente los siguientes metales pesados: cobre (Cu), arsénico (As), plomo (Pb), zinc (Zn) y azufre (S).
- Los resultados experimentales de EDS, indicaron cualitativamente y semi-cuantitativamente, la presencia de metales pesados que corrobora a los resultados de FRX. Los metales pesados son: cobre (Cu), arsénico (As), Zinc (Zn), azufre (S). Esta técnica no registro la presencia de plomo debido a que su mayor poder de análisis se encuentra en el rango de los metales menos pesados. Asimismo, se pudo observar en la muestra M1 – 20, la presencia de oro con un 0.05% en peso y que sería la prueba de que este estudio se realizó en las cercanías del centro de producción de la mencionada minería.
- Se analizaron también las muestras con la técnica de rayos X, donde se pudo apreciar minerales que son propios de la zona y, no se registra, minerales potencialmente peligrosos que impacten con la biodiversidad. Estos registros de resultados corroboran con las cantidades en peso de los metales pesados que indicaron los análisis de EDS.

RECOMENDACIONES

- Para tener una mejor exactitud en los resultados, se recomienda hacer evaluaciones como absorción atómica y compararlos con los estándares de calidad ambiental del suelo según la Resolución Ministerial N°307-2012 del MINAM.
- Para un mejor estudio edafológico, se recomienda seguir los pasos de la “Guía para el Muestreo de Suelos” del Ministerio del Ambiente, 2014.

REFERENCIAS

- [1] A. F. Castoldi, T. Coccini, S. Cecatelli y L. Manzo, «Neurotoxicity and molecular effects of methylmercury,» *Brain Research Bulletin*, vol. 55, n° 2, pp. 197-203, 2001.
- [2] J. Dolbec, D. Mergler, C. Sousa Passos, S. Sousa de Morais y J. Lebel, «Methylmercury exposure affects motor performance of a riverine population of the Tapajos river,» vol. 73, pp. 195-203, 2000.
- [3] J. Lebel, D. Mergler, M. Lucotte, M. Amorin, J. Dolbec, D. Miranda, G. Arantes, I. Rheault y P. Pichet, «Evidence of early nervous system dysfunction in Amazonian populations exposed to low-levels of methyl mercury,» *Neurotoxicology*, vol. 17, pp. 157-168, 1996.
- [4] K. Murata, P. Weihe, S. Araki, E. Budtz-Jorgensen y P. Grandjean, «Evoked potentials in Faroese children prenatally exposed to methylmercury,» *Neurotoxicol*, vol. 21, pp. 471-472, 1999.
- [5] T. W. Clarkson, «The toxicology of mercury,» *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.*, vol. 34, n° 4, pp. 369-403, 1997.
- [6] A. A. Boischio y D. S. Henshel, «Risk assessment of mercury exposure through fish consumption by the riverside in the madeira basin,» *Neurotoxicology*, vol. 17, n° 1, pp. 169-175, 1996.
- [7] G. J. Myers, P. W. Davidson, C. Cox, C. Shamlaye, M. Tenner, O. Choisy, J. Sloane-Reeves, D. Marsh, E. Cernichiari y A. Choi, «Neurodevelopmental outcomes of Seychellois children sixty-six months after in utero exposure to methylmercury from a maternal fish diet: pilot study,» *Neurotoxicology*, vol. 16, pp. 639-652, 1995.
- [8] R. Pezo D., H. Paredes A. y N. Y. Bedayán A., «Determinación de metales pesados bioacumulables en especies icticas de consumo humano en la amazonia peruana,» *Folia Amazónica*, vol. VOL. 4, n° 2, p. 2, 1992.
- [9] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR), «http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts46.html,» abril 1999. [En línea].
- [10] E. Galán Huerto y A. Romero Baena, «Contaminación de suelos por metales pesados,» *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, n° 48-60, pp. 48-60, 2008.
- [11] Wikipedia, «<http://es.wikipedia.org/wiki/Ars%C3%A9nico>,» [En línea].
- [12] J. Porta, M. López-Acevedo y R. M. Poch, *EDAFOLOGÍA*, 3ra ed., España, Madrid: Lavel Industria Gráfica, 2014.
- [13] J. D. Dana, *Manual of Mineralogy*, New York, USA: Jhon Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [14] The Wikimedia Foundation, Inc., «Wikipedia, la enciclopedia libre, Suelo,» The Wikimedia Foundation, Inc., 29 Abril 2013. [En línea]. Available: <https://es.wikipedia.org/wiki/Suelo>. [Último acceso: 15 Junio 2016].
- [15] J. Porta y M. L.-A. y R. M. Poch, *Edafología - Uso y protección de suelos.*, Cataluña, España: Ediciones Mundi - Prensa, 2013.

- [16] B. Colin y C. Michael, Química ambiental, Barcelona: Reverté, 2014.
- [17] J. Porta, M. López-Acevedo y R. M. Poch, Edafología, Madrid, España: Lavel Industria Gráfica, 2014.
- [18] J. D. Hem, «Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water,» *Science for a Changing World*, vol. 3era Edición, p. 2254, 1989.
- [19] B. J. Alloway and D. Ayres, Chemical Principles of Environmental Pollution, London: Blackie Academic & Professional, 1997.
- [20] J. D. Dana, «Fluorescencia de rayos X,» de *Manual de mineralogía*, vol. 1, New York, John Wiley & Sons, inc., 2011, p. 248.
- [21] Amptek, Inc., «AMPTEK Materials analysis division,» Amptek, 2015. [En línea]. Available: <http://www.amptek.com/>.
- [22] Crystal Impact GbR., «Crystal impact,» 23 Enero 1997-2015. [En línea]. Available: <http://www.crystalimpact.com/match/>. [Último acceso: 2014].
- [23] N. Jerome O., «Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas,» *The Science of the Total Environment* 149, pp. 1-15, 1994.
- [24] M. R.V., J. de Andrade, P. Pereira, H. Paraquetti y H. H. Paraquetti, «Sampling techniques for the assessment of anthropogenic vapour and particulate mercury in the Brazilian Amazon atmosphere.,» *J. Environ. Monit.* 2, 2000.
- [25] C. Hanisch, «Where is mercury deposition coming from Environ.,» *Environ Sci Technol*, pp. 32(7):176 A-179A., 1998.
- [26] W. F. Fitzgerald y T. W. Clarkson, «Mercury and monomethylmercury: present and future concerns.,» *Environmental Health Perspectives*, p. Dec; 96: 159–166., 1991.
- [27] Turizo, A., «Plan de manejo ambiental regional para la pequeña minería de oro de aluvión y filón en el Sur del Departamento de Bolívar.,» *Caldasia*, Vol. 35, 2013.
- [28] O. Malm, H. Akagi, J. Guimaraes y J. Torres, «Methylmercury in Fish and Hair Samples from the Balbina Reservoir, Brazilian Amazon,» *Environmental Research*, p. 84–90, 1988.
- [29] (. d. P. M. E. UPME, «Estadísticas minero energéticas,» Publicidad & Marketing, Bogotá, 2001.
- [30] R. M. Eisberg, Fundamentos de Física Moderna, Mexico D.F: Limusa, S.A., 2013.
- [31] Ministerio del ambiente de Japón, «Enseñanzas de la enfermedad de minamata y el manejo del mercurio en Japón,» División de salud y seguridad ambiental, departamento de salud ambiental, ministerio del ambiente de Japón, Minamata, Japón., 2013.
- [32] C. & P. D. Appelo, Geochemistry, Groundwater and Pollution, Rotterdam: Balkema, 1996.
- [33] N. H. Tarras - Wahlberg,, A. Flachier, S. N. Lane y O. Sangfors, «Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador.,» *Sci. Total. Environ.*, pp. 278(1-3):239-261., 2001.
- [34] J. Olivero Verbel y B. Johnson Restrepo, «El lado gris de la minería del oro: La contaminación del mercurio en Colombia,» Alpha impresores Ltda., Cartagena, 2002.
- [35] J. Fergusson, The Heavy Elements: Chemistry, environmental., Primera Edición ed., New

- York.: Pergamon Press., 1990.
- [36] Z. C. Castilhos y E. D. Bidone, «Hg biomagnification in the ichthyofauna of the Tapajos River Region, Amazonia, Brazil.,» *Bull. Environ. Contam. Toxicology.*, pp. 64(5):693-700., 2000.
- [37] Z. C. Castilhos, E. D. Bidone y S. M. Hartz, «Bioaccumulation of mercury by Tucunare (*Cichla ocellaris*) from Tapajos River region, Brazilian Amazon: a field dose-response approach.,» *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, pp. 66(5):631-637., 2001.
- [38] WHO., «Environmental Health Criteria 101 (IPCS),» World Health Organization. Geneva, Geneva., 1990.
- [39] B. J. Alloway y D. C. Ayres, *Chemical Principles of Environmental Pollution*, London: Blackie Academic & Professional, 1997.
- [40] P. L. Smedley y D. G. Kinniburgh, *Arsenic in groundwaters across the world.*, vol. 2, K. D.G. y P. L. Smedley, Edits., Bangladesh: British Geological Survey, 2001, pp. 3-16.
- [41] WHO, «Environmental Health Criteria 86 (IPCS). Mercury-Environmental Aspects,» World Health Organization, Geneva, 1986.
- [42] WHO, «Environmental Health Criteria 1:Mercury. Organization program on chemical safety.,» World Health Organization, Geneva, 1976.
- [43] M. Nordberg y G. F. Nordberg, «Toxicological aspects of metallothionein,» *Cell. Mol. Biol. (Noisy-le-grand)*, pp. 46(2):451-463, 2000.
- [44] S. K. Tandon, S. Singh, S. Prasad y N. Mathur, «Hepatic and renal metallothionein induction by an oral equimolar dose of zinc, cadmium or mercury in mice.,» *Food Chem. Toxicol.*, pp. 39(6):571-7, 2001.
- [45] J. Dufresne y D. G. Cyr, «Effects of short-term methylmercury exposure on metallothionein mRNA levels in the testis and epididymis of the rat.,» *J. Androl*, pp. 20(6):769-778., 1999.
- [46] A. Yasutake, A. Nakano y K. Hirayama, «Induction by mercury compounds of brain metallothionein in rats: Hg⁰ exposure induces long-lived brain metallothionein.,» *Arch. Toxicol.*, pp. 72(4):187-191., 1998.
- [47] Instituto de la amazonía peruana y el Ministerio del Ambiente, «Minería aurífera en Madre de Dios y contaminación con mercurio.,» Súper Gráfica E.I.R.L., Lima, 2011.
- [48] J. M. Gisbert Blanquer y S. Ibañez Asensio, *Génesis de suelos*, Valencia, España: Universitat Politècnica de Valencia, 2010.
- [49] Wikipedia, «Wikipedia,» 11 junio 2015. [En línea]. Available: https://es.m.wikipedia.org/wiki/Metales_pesados. [Último acceso: 08 julio 2015].
- [50] M. v. d. Perk, *Soil water contamination from molecular to catchment scale*, London, UK: Taylor & Francis Group plc., 2007.
- [51] P. Higuera y R. Oyarzun., «Curso de minería y medio ambiente,» 06 marzo 2012. [En línea]. Available: www.uclm.es/users/higuera/mam/MMAM10.htm. [Último acceso: 08 agosto 2015].
- [52] J. H. Duffus, «"Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report),» *Pure and*

- Applied Chemistry*, vol. 74, n° 5, pp. 793-807, 2002.
- [53] Wikipedia, «Wikipedia,» 02 junio 2015. [En línea]. Available: <http://es.m.wikipedia.org/wiki/Biomagnificación>. [Último acceso: 08 agosto 2015].
- [54] M. v. d. Perk, Soil water contamination, London, UK: Taylor & Francis Group plc., 2007.
- [55] ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACIÓN, «Guía para la descripción de suelos,» FAO, Roma, 2009.
- [56] C. Pellant, Rocas y minerales, C. Disseny, Ed., Barcelona: Ediciones Omega S.A., 2010.
- [57] P. Low, «Minería aurífera artesanal y en pequeña escala en Perú: ¿Una Bendición o una Condena?,» Perú Support Group, Londres, Reyno Unido (UK), 2012.
- [58] Wikipedia, «Wikipedia,» Setiembre 2015. [En línea]. Available: <https://es.m.wikipedia.or/wiki/Relave>.
- [59] J. Cembrero Cil, M. Perez Puig, E. Rayón Encinas, D. Busquets Mataix, P. Cembrero Coca, M. Pacual Guillamón y B. Marí Soucase, Introducción a la nanotecnología, Valencia: Universitat Plitécnica de València, 2013.
- [60] D. De la Rosa, Evaluación Agro-ecológica de Suelos, Madrid: Mundi-Prensa, 2008, p. 404.
- [61] E. Patrick, Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, 2009.
- [62] J. Orloff, Handbook of Charged Particle Optics, Taylor and Francis Group, 2009.

