



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍAS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL



TESIS

MOVILIDAD DE LOS METALES PESADOS Y SU INCIDENCIA CON LOS PARÁMETROS QUÍMICOS EN RELAVES MINEROS DE LA PLANTA CONCENTRADORA DE TIQUILLACA UNA-PUNO

PRESENTADA POR:

BENITO HUGO FERNANDEZ OCHOA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

**MAGISTER SCIENTIAE EN TECNOLOGÍAS DE PROTECCIÓN
AMBIENTAL**

PUNO, PERÚ

2022



Reporte de similitud

NOMBRE DEL TRABAJO

**MOVILIDAD DE LOS METALES PESADOS
Y SU INCIDENCIA CON LOS PARÁMETRO
S QUIMICOS EN RELAVES MINEROS DE L
A PLANTA CONCENTRADORA DE TIQUIL
LACA UNA-PUNO**

AUTOR

BENITO HUGO FERNANDEZ OCHOA

RECUESTO DE PALABRAS

23595 Words

RECUESTO DE CARACTERES

118148 Characters

RECUESTO DE PÁGINAS

98 Pages

TAMAÑO DEL ARCHIVO

3.5MB

FECHA DE ENTREGA

Jul 4, 2023 2:00 PM GMT-5

FECHA DEL INFORME

Jul 4, 2023 2:02 PM GMT-5

● **12% de similitud general**

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base c

- 11% Base de datos de Internet
- Base de datos de Crossref
- 6% Base de datos de trabajos entregados
- 2% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de contenido publicado de Crossref

● **Excluir del Reporte de Similitud**

- Material bibliográfico
- Material citado
- Coincidencia baja (menos de 10 palabras)



Firmado digitalmente por CORNEJO
OLARTE Dalmino Aurelio FAU
20145496170 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 05.07.2023 19:52:40 -05:00



Firmado digitalmente por GONZALES
ALJAGA Roger FAU 20145496170
soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 08.07.2023 17:24:32 -05:00

Resumen



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍAS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL

TESIS

**MOVILIDAD DE LOS METALES PESADOS Y SU INCIDENCIA CON LOS
PARAMETROS QUIMICOS EN RELAVES MINEROS DE LA PLANTA
CONCENTRADORA DE TIQUILLACA UNA-PUNO**



PRESENTADA POR:

BENITO HUGO FERNANDEZ OCHOA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

**MAGISTER SCIENTIAE EN TECNOLOGÍAS DE PROTECCIÓN
AMBIENTAL**

APROBADA POR EL JURADO SIGUIENTE:

PRESIDENTE

.....
Dr. HECTOR RAUL MACHACA CONDORI

PRIMER MIEMBRO

.....
Dr. PEDRO ALVARO EDWIN GALLEGOS PASCO

SEGUNDO MIEMBRO

.....
M.Sc. GEORGES FLORENCIO LLERENA PEREDO

ASESOR DE TESIS

.....
M.Sc. DALMIRO AURELIO CORNEJO OLARTE

Puno, 01 de junio del 2022

Área: Medio Ambiente
Línea: Medio Ambiente y Sociedad
Tema: Metales pesados en los relaves



DEDICATORIA

A Jehová mi Dios por ser un sendero iluminado y seguro para seguir y cumplir cualquier anhelo.

A todos mis hijos y familia, manantiales de inspiración para mi constante superación, por quienes seguiré adquiriendo conocimientos y ser su orgullo.

A Eliana por sus consejos y constante apoyo, sin su ayuda la presente no hubiera sido posible culminar.

BENITO HUGO FERNANDEZ OCHOA



AGRADECIMIENTOS

A ti Dios por iluminar mí camino y llegar a una de mis metas trazadas y con tu presencia permanente tomare decisiones correctas.

A la M.Sc. Eliana Mullisaca Contreras por sus aportes valiosos durante la elaboración del trabajo de investigación.

A los miembros integrantes del Programa Maestría “Tecnología de Protección Ambiental”.

Escuela de Postgrado de la Universidad Nacional del Altiplano, por aperturar la continuación con mis estudios de Postgrado.

Son muchos los amigos y colegas que han formado parte de mi vida profesional, a todos ellos y sin importar en donde estén quiero darles las gracias por formar parte de mí, por lo brindado y por todos sus parabienes.

Para ustedes muchas gracias y que Dios los bendiga.



ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	Pág. i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE ANEXOS	viii
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS	ix
RESUMEN	X
ABSTRACT	XI
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I REVISIÓN DE LITERATURA

1.1 Marco teórico	3
1.1.1 Relaves mineros	3
1.1.2 Biodisponibilidad de los metales pesados	5
1.1.2.1 Plomo (Pb)	5
1.1.2.2 Cádmió (Cd)	6
1.1.2.3 Arsénico (As)	7
1.1.3 Biodisponibilidad Fuentes naturales de metales pesados en el suelo	8
1.1.3 Mecanismos en la movilidad de metales	10
1.1.4 Factores que afectan la solubilidad, movilidad y transporte de metales en el suelo	12
1.1.5 Diagramas pH-Eh	14
1.1.6 La espectroscopia de emisión atómica	18
1.1.7 Factor de contaminación (Kc)	18
1.1.8 índice de geoacumulación (I_{geo})	19
1.1.9 Factor de enriquecimiento	20
1.2 Antecedentes	20
	iii



CAPÍTULO II PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1 Identificación del problema	28
2.2 Enunciados del problema	29
2.3. Justificación	30
2.4. Objetivos	31
2.5. Hipótesis	31

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Lugar de estudio	33
3.2 Población	37
3.3 Muestra	37
3.4 Método de investigación	38
3.5 Métodos por objetivos específicos	38
3.5.1 Variables Analizadas	38
3.5.2 Materiales y equipos	39
3.5.3 Recolección de la muestra	41
3.5.4 Aplicación de prueba estadística inferencial.	43

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Relación de movilidad del As, Cd y Pb con los parámetros químicos pH, E, CaCO ₃ y FeO en la cancha relavera	49
4.2 Análisis de relación estadística de la movilidad del As, Cd y Pb con los parámetros químicos pH, E, CaCO ₃ y FeO.	56
4.3 Evaluación del nivel de riesgo ambiental en las concentraciones del As, Cd y Pb y su movilidad	60
4.4 Discusión	71
CONCLUSIONES	73
RECOMENDACIONES	75
BIBLIOGRAFÍA	76
ANEXOS	82



ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
1. Normativa de concentración del As, Cd y Pb en el estado peruano.	4
2. Normativa de concentración del As, Cd y Pb en el estado canadiense.	4
3. Normativa de concentración del As, Cd y Pb en el estado brasilero.	5
4. Caracterización y clasificación de los diferentes tipos de rocas.	9
5. Concentración de metales en plantas, animales y tipos de aguas.	9
6. Movilización de elementos metales pesados con respecto al potencial rédox	13
7. Concentración de los metales pesados	48
8. Correlación de Pearson entre As, Cd, pH, potencial redox, carbonato de calcio (CaCO ₃) y óxido de hierro (FeO)	58
9. Correlación de Spearman entre As, Cd, Pb, pH, potencial rédox, carbonato de calcio (CaCO ₃) y óxido de hierro (FeO)	60
10. Factor de contaminación (Kc) del As, Cd y Pb	61
11. Índice de geoacumulación (Igeo) del As, Cd y Pb	61
12. Factor de enriquecimiento (EF) del As, Cd y Pb	62
13. Concentración del As, Cd y Pb en diferentes suelos	63
14. Concentración de los parámetros químicos de la muestra.	65
15. Parámetros del pH en el medio ambiente	65

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
1. Compuestos de Cd en los suelos y las aguas subterráneas.	7
2. Dinámica de los metales pesados en el suelo	11
3. Diagrama de ph-E para el As-O-H a 25°C, 1 bar y Σ As es establecido a 10^{-6} M. 15	15
4. Diagrama de E-pH para Cd. Las concentraciones de especies disueltas son $[Cd^{2+}] = 10^{-8}$, $[HCO_3^-] = 10^{-3}$, $[SO_4^{2-}] = 10^{-3}$	16
5. Diagrama de pH-E para el Pb a 25°C, 1 bar, total de carbonatos $=10^{-3}$ mol/L y total azufre disuelto $=10^{-2}$ mol/L.	17
6. Ubicación Geográfica de la planta concentradora de Tiquillaca	34
7. Ruta de la planta concentradora de Tiquillaca	35
8. Zona de la planta concentradora de Tiquillaca	36
9. Alrededores de la planta concentradora de Tiquillaca	36
10. fraccionamiento de la cancha de relave	42
11. Obtención de la muestra en la cancha de relave	42
12. Comportamiento de la correlación de Spearman	47
13. Comportamiento de la concentración de As entre pH	49
14. Comportamiento de la concentración de As entre E	50
15. Comportamiento de la concentración de As entre $CaCO_3$	50
16. Comportamiento del As entre óxido de hierro (FeO)	51
17. Comportamiento de la concentración de Cd entre pH	52
18. Comportamiento de la concentración de Cd entre E	52
19. Comportamiento de la concentración de Cd entre $CaCO_3$	53
20. Comportamiento de la concentración de Cd entre óxido de hierro (FeO)	54
21. Comportamiento de la concentración de Pb entre pH	54
	vi



22. Comportamiento de la concentración de Pb entre E	55
23. Comportamiento de la concentración de Pb entre CaCO_3	55
24. Comportamiento de la concentración de Pb entre FeO	56
25. Gráficos cuantiles-cuantiles (Q-Q) del As y Cd	56
26. Gráficos Q-Q del pH, potencial redox, carbonato de calcio (CaCO_3) y óxido de hierro (FeO)	57
27. Diagrama de dispersión del As, Cd, pH, potencial redox, carbonato de calcio (CaCO_3) y óxido de hierro (FeO)	59
28. Concentración de As en las muestras in-situ	63
29. Concentración de Cd en las muestras in-situ	64
30. Concentración de Pb en las muestras in-situ	64
31. Diagrama de pH-E para el As-O-H a -3°C , 0.62 bar y ΣAs es establecido a 10^{-6}M	66
32. Diagrama de pH-E para el As-O-H a 17°C , 0.62 bar y ΣAs es establecido a 10^{-6}M .	67
33. Diagrama de pH-E para el Cd-C-S- H_2O a -3°C , 0.62 bar y ΣCd es establecido a 10^{-7}M de Cd, 10^{-3}M de C y 10^{-3}M de S.	68
34. Diagrama de pH-E para el Cd-C-S- H_2O a 17°C , 0.62 bar y ΣCd es establecido a 10^{-7}M de Cd, 10^{-3}M de C y 10^{-3}M de S.	69
35. Diagrama de pH-E para el Pb-S-C- H_2O a -3°C , 0.62 bar y ΣPb es establecido a 10^{-6}M de Cd, 10^{-3}M de C y 10^{-3}M de S.	70
36. Diagrama de pH-E para el Pb-S-C- H_2O a 17°C , 0.62 bar y ΣPb es establecido a 10^{-6}M de Cd, 10^{-3}M de C y 10^{-3}M de S.	70



ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
1. Informe de resultados del laboratorio	82
2. Fotos del lugar del muestreo	84



ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

D.S.	: Decreto Supremo.
ECA	: Estándar de calidad ambiental.
DAM	: Drenaje ácido de mina.
DAR	: Drenaje ácido de roca
EDPXRf	: Fluorescencia de rayos X de dispersión en energía.
EPA	: Agencia de Protección Ambiental.
ICP-OES	: Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo.
LMP	: Límites Máximos Permisibles.
MINAM	: Ministerio del Ambiente
MINEM	: Ministerio de Energía y Minas.
PAM	: Pasivo Ambiental Minero
PPM	: Partes por millón
PPB	: Partes por Billón
UNA	: Universidad Nacional del Altiplano.
TE	: Trazados de elementos

RESUMEN

La actividad minera a nivel industrial puede tener consecuencias negativas en el medio ambiente, especialmente en la calidad del suelo y degradación, esta liberación de metales puede producir movilidad hacia aguas profundas, a consecuencia de la alteración en los parámetros físico-químicos. El objetivo de la presente investigación es identificar el nivel de movilidad de los metales As, Cd y Pb entre los parámetros químicos pH, potencial redox, óxidos de hierro y carbonatos, en la cancha relavera de la Planta Concentradora de Tiquillaca en el departamento de Puno. La obtención de las muestras fueron 4 puntos distribuidos en la cancha relavera a 80cm de profundidad, siendo homogenizado y cuarteado. Resultando la superación de concentración del Pb a la máxima medición de del instrumento ICP-OES y la movilidad de los metales As y Cd son susceptibles principalmente a los cambios de pH y Eh, con correlación de Pearson positiva entre As y pH de 0.958 y negativa entre As y Eh de -0.95; Además, el Factor de Contaminación, Índice de Geoacumulación (Igeo) y el Factor de Enriquecimiento (EF) son sumamente alarmantes, existiendo niveles significativos de contaminación extrema y movilización a aguas subterráneas, con la proporción de $Pb \gg As > Cd$, estos valores superan los ECAs y normas internacionales, considerándose riesgo ambiental con diferentes grados de toxicidad y movilidad en el suelo durante la época de lluvia.

Palabras clave: Arsénico, cádmio, movilidad, plomo, relaves mineros



ABSTRACT

Industrial mining activity can have negative consequences on the environment, especially on soil quality and degradation. This release of metals can produce mobility towards deep waters, as a consequence of the alteration in the physical-chemical parameters. The objective of this research is to identify the level of mobility of the metals As, Cd and Pb between the chemical parameters pH, redox potential, iron oxides and carbonates, in the tailings field of the Tiquillaca Concentrator Plant in the department of Puno. . The samples were obtained from 4 points distributed in the tailings field at 80cm depth, being homogenized and quartered. Resulting in exceeding the concentration of Pb at the maximum measurement of the ICP-OES instrument and the mobility of the metals As and Cd are susceptible mainly to changes in pH and Eh, with a positive Pearson correlation between As and pH of 0.958 and a negative one. between As and Eh of -0.95; Besides, the Pollution Factor, Geoaccumulation Index (Igeo) and the Enrichment Factor (EF) are extremely alarming, with significant levels of extreme contamination and mobilization to groundwater, with the proportion of $Pb \gg As > Cd$, these values exceed the ECAs and international standards, considering environmental risk with different degrees of toxicity and mobility in the soil during the rainy season.

Keywords: Arsenic, cadmium, lead, mining mobility, tailings

INTRODUCCIÓN

En el departamento de Puno, la actividad minera de micro y pequeña escala son las industrias más prominentes en su desarrollo. Sin embargo, después de su abandono, estas zonas quedan altamente degradadas debido a la emisión de residuos mineros; estos relaves o jales al estar dispuestos en el ambiente sin ningún control, producen el drenaje ácido de mina, caracterizada por alta acidez, rica en sulfato y concentraciones altas de metales pesados; ocasionando la biodisponibilidad y movilidad de los metales presentes en los relaves. La planta concentradora de Tiquillaca realiza actividades con material minero polimetálico, tratado en campañas, siendo sus residuos mineros constituido por: pirita, pirrotina, galena, blenda, arsenopirita y otros; la pirita (FeS_2) es el mineral con más problemas ambientales, generando DAM al oxidarse por el contacto del aire y agua, estas características ácidas provocaría la movilidad del As, Cd y Pb en los lixiviados, debido a la saturación de la relavera generado por las precipitaciones fluviales que son intensos en los meses de enero a marzo, esto ocasiona una alteración paisajista por su coloración emitida, considerando el material minero utilizado no constante en el procesamiento, lo que significa una composición mineralógica de la cancha relavera variada.

La movilidad de metales pesados, como el As, Cd y Pb, hacia aguas profundas puede ocurrir a través de diferentes procesos. Cuando estos metales alcanzan las aguas subterráneas o las aguas superficiales, pueden ser transportados por el flujo de agua, lo que puede afectar la calidad del agua y la biodiversidad del ecosistema: Por lo tanto, es importante monitorear o tomar medidas de mitigación en la calidad del agua y suelo. Esta movilidad en aguas profundas está influenciada por múltiples factores químicos, como el pH, el potencial redox, la presencia de FeO y CaCO_3 , la disminución o aumento de movilidad depende de sus concentraciones.

En general, para evaluar y determinar el grado de contaminación en el suelo, se utilizan diversos métodos y técnicas, entre los cuales se encuentran el Factor de Contaminación, Índice de Geoacumulación (Igeo) y Factor de Enriquecimiento (EF). El Índice de Geoacumulación (Igeo) es un parámetro que se utiliza para evaluar la concentración de un elemento en un suelo, el cual se calcula a partir de la relación entre la concentración del elemento en el suelo y una concentración de referencia. Por otro lado, el Factor de Enriquecimiento (EF) se utiliza para evaluar el grado de enriquecimiento de un elemento en un suelo en comparación con otro suelo de referencia, y se calcula a partir de la relación



entre la concentración del elemento en el suelo y la concentración en el suelo de referencia. Estos parámetros son capaces de evaluar la calidad del suelo y determinar el grado de contaminación del mismo, lo que permite tomar medidas para evitar la exposición a sustancias tóxicas y minimizar los riesgos de la salud humana y ecosistemas.

La presente investigación, llevo a cabo muestreos al azar de la cancha relavera a una profundidad de 80 cm, seguido de la homogenización y cuarteado de las muestras tomadas en varios puntos. Luego, las muestras se recogieron siguiendo el protocolo de muestreo y se enviaron al laboratorio correspondiente.

En el capítulo I, se detalla el marco teórico del relave minero, factores que afectan la acumulación y disponibilidad de los metales en el suelo. En antecedentes se describen las investigaciones con referencia a la movilización de metales pesados en relaves, también la repercusión de los parámetros químicos en metales pesados. En el capítulo II, se describen la identificación, enunciación y justificación del problema de estudio analizado, así como el objetivo e hipótesis planteados. En el capítulo III, se detalla el lugar de estudio, procedimiento de muestreo, e instrumentos utilizados para obtener la muestra de la investigación y la descripción para su análisis. En el capítulo IV, se analizan los resultados de caracterización de metales pesados As, Cd y Pb y parámetros químicos: pH, potencial redox, CaCO_3 y FeO; así como el resultado estadístico entre las variables.

CAPÍTULO I

REVISIÓN DE LITERATURA

1.1 Marco teórico

1.1.1 Relaves mineros

Las actividades antropogénicas como la minería generan un impacto en el suelo, agua y biota, donde los relaves mineros provienen de los procesos de beneficio, donde se someten a minerales y productos químicos a operaciones metalúrgicos (Rodríguez et al., 2019). Los procesos de beneficio que generan los relaves, tienen como finalidad regular el tamaño de los fragmentos, remover minerales asociados sin valor económico y así incrementar la pureza o contenido del producto final (Raimondi, 2014).

Contaminación por metales pesados

La contaminación en el suelo (comercial/industrial/extractivo, residencial/parques, agrícola) por metales pesados está fundamentalmente relacionada con diferentes tipos de actividades humanas, estos metales son dispersadas por la acción de erosión eólica o hídrica, el cual puede alcanzar a la flora y fauna (Rodríguez et al., 2019). Para determinar la concentración de un metal en el suelo y se considere libre de contaminación es tema de constante debate científico, tecnológico e incluso legal. Los niveles de calidad para metales pesados están en función de: condiciones climáticas actuales y futuro, tipo de suelo, geología, hidrogeología, la especiación del metal, los aspectos toxicológicos, etc (García et al., 2002; Moreira, et al., 2008; Díez Lázaro, 2008). En las tablas 1, 2 y 3 se detallan las concentraciones del As, Cd y Pb en diferentes tipos de suelos dispuestos en los países de Perú, Canadá y Brasil.

Los metales pesados tienden a acumularse en la superficie del suelo siendo accesibles al consumo de raíces de la flora. La flora contaminada absorbe en general más oligoelementos y la concentración de éstos en los tejidos vegetales, las excesivas concentraciones de metales en el suelo podrían impactar la calidad de los alimentos, la seguridad de la producción de cultivos o cosechas, y la salud del medio ambiente siendo por animales y luego por los humanos (Puga et al., 2006).

Tabla 1

Normativa de concentración del As, Cd y Pb en el estado peruano.

	As <i>(mg/Kg)</i>	Cd <i>(mg/Kg)</i>	Pb <i>(mg/Kg)</i>
Suelo Agrícola	50	1.4	70
Suelo Residencial/Parques	50	10	140
Suelo Comercial/Industrial/ Extractivo	140	22	1200

Fuente: MINAM (2017)

Tabla 2

Normativa de concentración del As, Cd y Pb en el estado canadiense.

	As <i>(mg/Kg)</i>	Cd <i>(mg/Kg)</i>	Pb <i>(mg/Kg)</i>
Suelo Agrícola	12	1.4	70
Suelo Residencial/Parques	12	10	140
Suelo Comercial	12	22	260
Suelo Industrial	12	22	600

Fuente: Canadian Council of Minister of the Environment (1999).

Tabla 3

Normativa de concentración del As, Cd y Pb en el estado brasilero.

	As	Cd	Pb
	<i>(mg/Kg)</i>	<i>(mg/Kg)</i>	<i>(mg/Kg)</i>
Suelo Agrícola	35	3	180
Suelo Residencial	55	8	300
Suelo Industrial	150	20	900

Fuente: CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2009)

Generación de drenaje ácido

Drenaje Ácido de Mina (DAM) se puede definir como la solución ácida que se genera cuando los minerales sulfurados presentes en los residuos mineros (relaves o estériles) se oxidan en presencia de agua. La solución actúa como agente de lixiviación de los minerales presentes en el residuo mineral, produciendo un percolado rico en metales disueltos y ácido sulfúrico (Oyarzun, Higuera, y Lillo, 2011; Moreira, Yokoyama, y Carvalho, 2008). Si el lixiviado llega a cuerpos de agua cercanos, puede contaminar sus aguas haciéndolas inservibles para su uso durante mucho tiempo después de que hayan cesado las actividades mineras

Pasivos Ambientales Mineros (PAMs)

Son instalaciones, restos, depósitos, emisiones, efluentes, entre otros provenientes de residuos de operaciones mineras, los cuales están inactivas y son consideradas riesgos permanentes para el ecosistema y la sociedad circundante (Chappuis, 2019).

1.1.2 Biodisponibilidad de los metales pesados

1.1.2.1 Plomo (Pb)

El Pb está presente en los suelos en concentraciones inferiores a 20 mg.kg⁻¹, pero a lo largo de los años se han reportado concentraciones mayores como consecuencia de las actividades antrópicas. No es un elemento esencial y no es beneficioso para las plantas y animales, se encuentra naturalmente en la corteza terrestre en bajas concentraciones, siendo la Galena (PbS, 87%Pb en peso) el

principal mineral de Pb, la anglesita (PbSO_4) y la cerusita (PbCO_3) (Astete et al., 2009; Solano, 2005). Además el pH es uno de los factores más importantes que afectan la solubilidad, movilidad y biodisponibilidad del Pb, el aumento del pH del suelo disminuye la movilidad y absorción del Pb en los organismos (Raimondi, 2014). La exposición al Pb puede ser perjudicial para la salud humana, en particular para el sistema nervioso, y se ha relacionado con la depresión de muchas funciones endócrinas. Sin embargo, no hay evidencia que sugiera que el Pb cause efectos teratogénicos (anomalías congénitas en el feto) o carcinogénicos (cáncer).

1.1.2.2 Cádiz (Cd)

El Cd es relativamente raro como material natural y se puede encontrar en depósitos arcillosos y de esquisto como sulfuros y carbonatos, generalmente se asocia con las formas de sulfuro de Zn, Pb o Cu. A pesar de tener propiedades similares al Zn, el Cd es más móvil que Zn a valores bajos de pH entre 4,5 - 5,5. Por encima de pH 7,5, la movilidad de Cd cae drásticamente (Raimondi, 2014). Según Rodríguez et al. (2019) la contaminación antropogénica del Cd queda restringida en la capa superficial del suelo.

Además de la contaminación directa del subsuelo, la deposición atmosférica de ácidos y oligoelementos como el Cd, puede provocar una contaminación generalizada de los suelos y las aguas subterráneas. Al ingresar a la zona vadosa y al acuífero subsiguiente, la actividad microbiana puede alterar la composición del agua al agotar o aumentar las concentraciones de nutrientes, materia orgánica y metales pesados. La evolución hidroquímica depende de la profundidad y la edad del agua, que está controlada por las propiedades del acuífero y las interacciones agua-roca, como la sorción. Siendo el Cd uno de los elementos más tóxicos y móviles del medio ambiente (Kubier, 2019). En la figura 1, se detallan los compuestos de Cd en los suelos y las aguas subterráneas por fuentes geogénicas y antropogénicas.

El rango de contribución de las fuentes de contaminación a la cantidad de Cd presente en los suelos que está disponible para lixiviar a las aguas subterráneas es de 10 a 25 % del estiércol del ganado, del 15 a 50 % de la deposición

atmosférica, de 30 a 55 % de los fertilizantes minerales y de 2 a 5 % de lodos y compost. La variabilidad natural de las rocas y los minerales puede ser una razón para los niveles elevados de Cd en los suelos asociados. Dado que Cd se moviliza fácilmente, siendo el suelo un almacenamiento temporal significativo de Cd que afecta fácilmente las concentraciones de aguas subterráneas (Kubier, 2019). Frecuentemente se presenta en pequeñas cantidades asociado a minerales como la esfalerita (ZnS), minerales propios como greenockita o blenda de cadmio (CdS) (que es el único importante), la otavita (CdCO₃) y la monteponita (CdO) (Solano, 2005). En la solución del suelo, la variedad predominante de Cd se presenta en forma de Cd²⁺ y diversos iones complejos, tales como CdCl⁺, CdCl₃⁻, CdCl₄²⁻, Cd(OH)₃⁻, Cd(OH)₄²⁻, CdOH⁺, CdHCO₃⁺, y también complejos orgánicos.

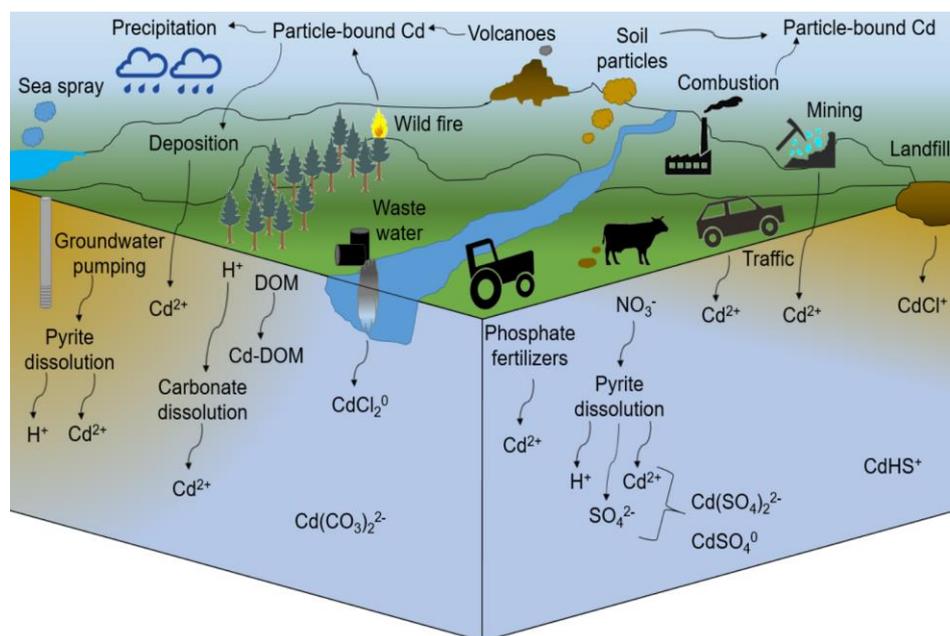


Figura 1. Compuestos de Cd en los suelos y las aguas subterráneas.

Fuente: Kubier (2019) , Brookins (1988) y Lu y Zhu (2011)

1.1.2.3 Arsénico (As)

La concentración de As en los suelos es problema medioambiental en la actualidad para los humanos y organismos vivos, debido a la elevada toxicidad, en bajas concentraciones. Las características físicas y químicas en el suelo influyen en la disponibilidad del arsénico. El potencial redox en el suelo afecta a su especiación y movilidad; por otro lado, el pH afecta la capacidad de

adsorción y disponibilidad del As (Fernández, 2012). Según Loaiza (2016), la concentración de arsénico disuelto disminuye en condiciones reductoras.

El arsénico es constituyente principal de 200 minerales entre óxidos, arseniuros, sulfuros y arseniatos, los cuales se concentran principalmente en áreas mineralizadas. La arsenopirita (FeAsS) donde el As es común en la minería (Solano, 2005). La liberación de As e las rocas mineralizadas ocurre mediante la oxidación de la arsenopirita por O_2 o Fe^{3+} , a través de procesos inorgánicos o bióticos.

La solubilización de oxianiones de As presentes en la superficie oxidada de la arsenopirita da lugar a los ácidos arsénico (H_3AsO_3) y arsénico (H_3AsO_4) y sus especies desprotonadas como H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-} . Diferencia de otros elementos químicos que también son capaces de formar oxianiones (Se, Sb, Mo, V, Cr, U y Re), tiene una alta movilidad en los valores de pH que normalmente se encuentran en aguas superficiales y subterráneos, tanto en condiciones oxidantes como reductoras (Manoel, 2014).

Los estados de oxidación más frecuente del As son -3, 0, +3 y +5. Siendo As^0 y As^{3+} características en ambientes reductores. Los aniones complejos AsO_2^- , AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} y H_2AsO_3^- son las formas móviles más comunes del As, por otro lado la movilidad del As en el suelo es proporcional a la cantidad de As existente e inversamente proporcional al tiempo y a los contenidos en óxidos hidratados de Fe y Al (Solano, 2005).

1.1.3 Biodisponibilidad Fuentes naturales de metales pesados en el suelo

La composición química de las rocas puede variar significativamente dependiendo de su origen geológico y del ambiente en el que se formaron. De esta forma, los metales pesados pueden encontrarse en diferentes concentraciones en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, y su presencia puede ser determinante en la caracterización y clasificación de los diferentes tipos de rocas, visualizada en la tabla 4 (Dinelli, 2012). Por otro lado, las plantas, peces, mamíferos son capaces de absorber y acumular metales pesados en su organismo, visualizada en la tabla 5.

Tabla 4

Caracterización y clasificación de los diferentes tipos de rocas.

Metales pesados	Rocas ígneas			Rocas sedimentarias		
	Granitos	Básicas	Ultra básicas	Caliza	Arenisca	Esquisto
Cd	0.09-0.2	0.13-0.2	0.12	0.028-0.10	0.05	0,20
Co	1	35-50	110-150	0.1-4	0.30	19-20
Cr	4	200	2000 - 2980	10-11	35.00	90-100
Cu	10-13	90-100	10-42	5.5-15	30.00	39-50
Pb	45-52	100	50-58	20-25	16-30	100-120

Fuente: Levinson y Alloway (citado en Dinelli, 2012)

Tabla 5

Concentración de metales en plantas, animales y tipos de aguas.

Elemento	Plantas $mgkg^{-1}$	Mamíferos $mgkg^{-1}$	Peces Marinos $mgkg^{-1}$	Aire (Polo Sur) $mgkg^{-1}$	Agua marina ugl^{-1}	Agua Continental ugl^{-1}	Lluvia ugl^{-1}
Ag	0.01-0.8	0.01-0.44	0.04-0.1	-	0.04	0.3	0.006
Al	90-530	0.7-28	20	0.67	2	300	2.1-105
As	0.2-7	<1.6	0.2-10	0.006	1.3-2.5	0.5	-
Cd	0.1-2.4	0.1-3.2	0.1-3	<0.4	<0.025	0.1	0.02-0.06
Co	<1	<1	0.02	<0.03	0.02	0.2	0.17-0.95
Cr	0.03-10	0.01-33	0.03-2	<0.03	0.09-0.55	1	-
Cu	5-1	1-26	0.7-15	0.51	0.01	3	0.01-15
Pb	1-13	0.2-30	0.01-2	3.6	<0.02	3	-

Fuente: García et al. (2002).

1.1.3 Mecanismos en la movilidad de metales

La movilidad de los metales en el suelo se dan por procesos físicos, químicos y biológicos, siendo el proceso fisicoquímico que promueve y regula los mecanismos de solubilización, absorción, precipitación, complejación, y oclusión/encapsulación; y el proceso biológico limitante de toxicidad de los metales (Carrillo-Gonzalez et al., 2006).

La lixiviación de metales en los suelos ha sido el resultado del uso intensivo de fungicidas, la aplicación de lodos depurados, el derrame de soluciones de tratamiento de madera y los desechos ácidos de las minas. La movilidad refleja la facilidad de un metal para ser liberado en el agua y depende de los enlaces químicos por los cuales el metal se une a las diferentes fases químicas en el sedimento (Gutiérrez et al., 2019).

La determinación de la presencia y cantidad de metales pesados en el suelo según Wickhorst (2013), depende en particular de dos procesos: la adsorción y solubilidad. La adsorción se refiere a la unión de los metales pesados a las partículas del suelo, lo que mantiene constante.

Lixiviación: La lixiviación ocurre en el subsuelo (por debajo de los 0,3 m de profundidad), donde el contenido de materia orgánica y la retención de metales son menores concentraciones, la probabilidad de movimiento de estos elementos aumenta con su concentración, afectada principalmente por el pH del suelo. La liberación de metales de áreas mineras abandonadas genera drenaje ácido de mina, así como la erosión de los vertederos de desechos y depósitos de relaves. La presencia o ausencia de vegetación, las características topográficas y los patrones de lluvia pueden afectar fuertemente los procesos de erosión. (Carrillo - Gonzalez et al., 2006; Raimondi, 2014).

Dinámica de los metales pesados en el suelo

En la disolución del suelo, los metales pesados se hallan en forma de iones libres que se adhieren a las partículas coloidales y originan la formación de complejos organominerales solubles o precipitados en la fracción sólida del suelo. Por otro lado, la existencia de formas diferentes que queda un metal pesado en el suelo genera un

equilibrio dinámico mostrada en la figura 2, del cual influyen condiciones del medio y tipo de planta o microorganismos existentes (García et al., 2002).

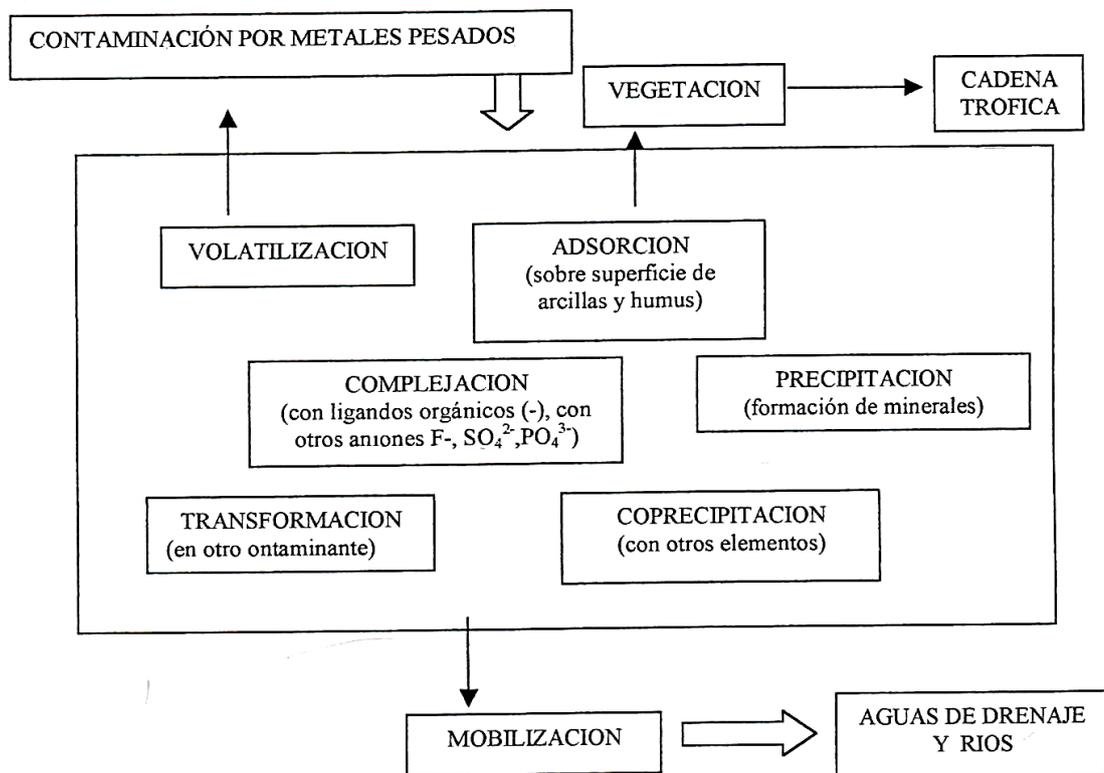


Figura 2. Dinámica de los metales pesados en el suelo

La contaminación ambiental causada por metales es un problema común y estos elementos se encuentran de manera natural en rocas, suelos, agua y aire. La tabla 5 muestra que, en su mayoría, los metales están presentes en concentraciones bajas que no son perjudiciales para la salud humana. No obstante, la actividad humana ha provocado un aumento en las concentraciones de estos metales en el medio ambiente.

La disponibilidad de metales como Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb y Zn en el suelo luego de la aplicación del residuo se limita principalmente a los primeros 10 cm de profundidad, y se encuentra que la mayor cantidad de estos elementos permanece en los primeros 5 cm. La movilidad dependía del tipo de suelo obteniendo por ejemplo en un suelo franco-arenoso $Cu > Zn > Mo > Cd > Ni > Pb > Cr$ y para un suelo franco-calcareo de $Mo > Cd = Cu = Pb > Cr = Ni = Zn$ (García et al., 2002).

1.1.4 Factores que afectan la solubilidad, movilidad y transporte de metales en el suelo

La movilidad de los metales pesados en los suelos depende de sus interacciones entre las fases sólida y líquida, estos son principales factores que afectan la acumulación y disponibilidad de los metales. De acuerdo a Dinelli (2012), las principales características químicas y físicas que afectan la presencia y movilidad de los metales en el suelo son: pH, eh, contenido y naturaleza de la materia orgánica humificada, contenido y naturaleza de la fracción arcillosa, contenido de óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, y capacidad de intercambio catiónico; y como características físicas la textura y estructura. (p.15)

a. pH

El pH del suelo es una variable que influye significativamente en la solubilidad, movilidad y transporte de los elementos presentes en el mismo, es un factor determinante para la disponibilidad de nutrientes y otros compuestos en el suelo (Sintorini et al., 2021). En Wickhorst (2013) este valor aumenta la movilidad de los metales pesados en el suelo. Para Carrillo-Gonzalez et al. (2006) la solubilidad en compuestos como el hidróxido metálico, carbonato y fosfato en el suelo son afectados por el pH. El cadmio según Scokart et al. (citado en Dinelli, 2012) aumenta su movilidad cuando los valores de pH es menor a 6.(p.15)

Además, afecta la formación de pares de iones y complejos, la carga superficial y la solubilidad de la materia orgánica. La solubilidad de los metales y su actividad iónica disminuyen con un pH más alto (Carrillo-Gonzalez et al., 2006). La dependencia del pH de la solubilidad de los cationes de metales pesados fuertemente complejados con la materia orgánica natural disuelta (ejemplo como Cu y Pb) es similar a la de los aniones cuando la solubilidad del metal está controlada por la solubilidad de la materia orgánica (Bourg y Loch, 1995).

El suelo ácido retarda muchas actividades importantes llevadas a cabo por los microbios ó microorganismos del suelo, incluida la fijación de nitrógeno, nitrificación y la descomposición de la materia orgánica, Los organismos del suelo crecen mejor en un medio casi neutro, según la EPA y el IGAC, el carácter salino

está propenso a la movilización y no retención de metales pesados (Guerrero y Pineda, 2016).

b. Condiciones redox

El potencial redox es otro factor considerado, que afecta la movilidad y disponibilidad de metales potencialmente tóxicos en el suelo. En condiciones reductoras se forman sulfuros de elementos como: Zn, Pb, Hg, Cd, Co y Ni. Estos sulfuros son bastante insolubles, por lo que pueden considerarse menos móviles que en condiciones oxidantes; el Fe y Mn son excepciones, y la disminución de Eh conduce a la reducción de estas especies a formas más solubles (Raimondi, 2014; Wickhorst, 2013). Los procesos redox están controlados por la actividad acuosa de electrones libres, pero ciertos microorganismos pueden modificar y mediar en la mayoría de las reacciones redox en ambientes acuáticos y terrestres (Carrillo - Gonzalez et al., 2006). El efecto del pH es más significativo que el potencial redox en la movilización de elementos traza (Isern y Martínez, 2011).

La movilidad de As según Dinelli (2012) aumenta si el Eh es más reductor y si el pH es más ácido, mientras que el Cd, Hg y Pb son más móviles si el Eh es más oxidante y el pH más ácido.

Tabla 6

Movilización de elementos metales pesados con respecto al potencial redox

Movilidad	Oxidante	Acido	Neutro y alcalino	Reductor
Alta	Zn	Co, Ni, Hg, Ag, Au, Zn, Cu		
Media	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd	Cd	Cd	
Baja	Pb	Pb	Pb	
Muy baja	Fe, Mn, Pt, Cr, Al, Sn,, Zr	Al, Sn, Pt, Cr	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Al, Sn, Cr, Zn	Hg, Ag, Au, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Pb

c. Contenido de arcilla y estructura del suelo

Los suelos ricos en arcilla generalmente tienen una mayor capacidad de retención que los suelos con poca o ninguna arcilla. La sorción de cationes en minerales de arcilla varía según la naturaleza de la arcilla y las propiedades de los cationes (Isern y Martínez, 2011;Loaiza, 2016).

d. Materia Orgánica

La materia orgánica desempeña un papel doble en la solubilidad de los elementos, como el absorbimiento eficaz de los elementos y su eliminación. También se ha observado que las moléculas orgánicas insolubles disminuyen la disponibilidad de algunos elementos, como el Cu o el Pb, por la formación de complejos insolubles (Reyez y Barreto, 2011; Loaiza, 2016).

e. Fertilizantes y modificaciones del suelo

Los fertilizantes afectan las propiedades del suelo relacionadas con la disponibilidad de metales; la existencia de plantas no aumentan significativamente la absorción de estos elementos. El Cd es más susceptible a reaccionar en el suelo por los fertilizantes, y varía desde cero hasta más de 150 mg/kg .

f. Carbonatos:

Un alto contenido de carbonato contrarresta la lluvia ácida, pero complica la movilidad de metales pesados esenciales como Fe o Mn en plantas (Wickhorst, 2013, p.21)

La existencia de carbonatos condiciona el pH en el suelo. El CaCO_3 mantiene alrededor de 8,0 - 8,2 y el Na_2CO_3 entre 10 y 10,5. Sobre estos rangos de pH la mayoría de los metales pesados tienden a precipitar (Loaiza, 2016).

1.1.5 Diagramas pH-Eh

Varias reacciones en la naturaleza envuelven la oxidación y reducción. Para construir diagramas Eh-pH se analiza un conjunto de propiedades termodinámicas internamente consistentes para especies, complejos acuosos, óxidos, sulfuros y minerales férricos que contienen arsénico, cádmio y plomo (Lu y Zhu, 2011).

Diagramas pH-Eh del Arsénico

La compilación del arsénico en los diagramas Eh-pH se construyen a 25 °C y 1 bar para una serie de sistemas químicos relevantes para el medio ambiente. El rango de concentraciones de As que se encuentra en las aguas naturales desde menos de $0.5 \mu\text{gL}^{-1}$ (6.7×10^{-9} M) y más de $5,000 \mu\text{gL}^{-1}$ (6.7×10^{-5} M) (Lu y Zhu, 2011). En la figura 3, se detalla el diagrama Eh–pH para el sistema As–O–H a 25°C, 1 bar, ΣAs se establece en 10^{-6} y el área sombreada en gris denota la fase sólida.

En el sistema As-O-H, el arsénico es bastante móvil en condiciones oxidantes y levemente en condiciones reductoras. En condiciones fuertemente reductoras, cerca del límite inferior del campo de estabilidad del agua, el arsénico nativo es estable dentro del campo de estabilidad H_2O y limita la movilidad del arsénico, solo ocurren en actividades extremadamente altas de especies de arsénico acuosa (Lu y Zhu, 2011). La Figura 3 esta dado para el sistema As -O -H con $\Sigma\text{As} = 10^{-6}\text{M}$.

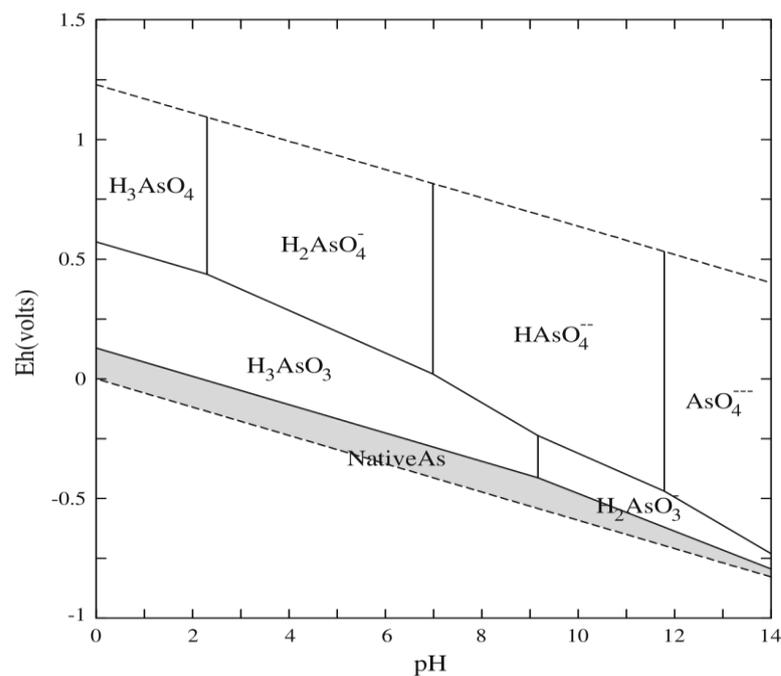


Figura 3. Diagrama de *ph-E* para el As-O-H a 25°C, 1 bar y ΣAs es establecido a 10^{-6} M.

Fuente: Brookins (1988); Lu y Zhu (2011)

En la figura 4, el diagrama de pH-Eh para el Pb sirve para expresar la relaciones cuantitativamente, de los cuatro minerales la galena es el más estable a valores bajos de Eh, independientemente de la actividad. Cuando las condiciones son oxidantes, la

anglesita es más estable en un ambiente ácido y la cerusita en la mayoría de las condiciones alcalinas (Krauskopf y Bird, 1994).

Diagramas pH-Eh del Cadmio

El Cd en solución acuosa se presenta en la mayoría de los casos, como el catión divalente Cd^{2+} . En lo que respecta a la movilidad del Cd, esta es influenciada por el pH de la solución, debido a la hidrólisis del metal y la formación de pares de iones, la solubilidad de la materia orgánica, la carga superficial de los oxihidróxidos, la materia orgánica y los bordes de la arcilla.

El Cd permanece preferentemente en solución a un pH inferior a 6.5 y en condiciones de oxigenación. El ion Cd^{2+} en sí mismo no es sensible a redox, pero está indirectamente ligado a las condiciones redox debido a la formación de complejos acuosos sensibles a redox, como CdHS^+ , que ocurre en condiciones anóxicas y sulfurosas, y precipitados estables, como esfalerita (ZnS), galena (PbS) y calcopirita (CuFeS_2). Dependiendo de la concentración de Cd, los campos de estabilidad de las especies de Cd pueden expandirse o contraerse (Kubier, 2019).

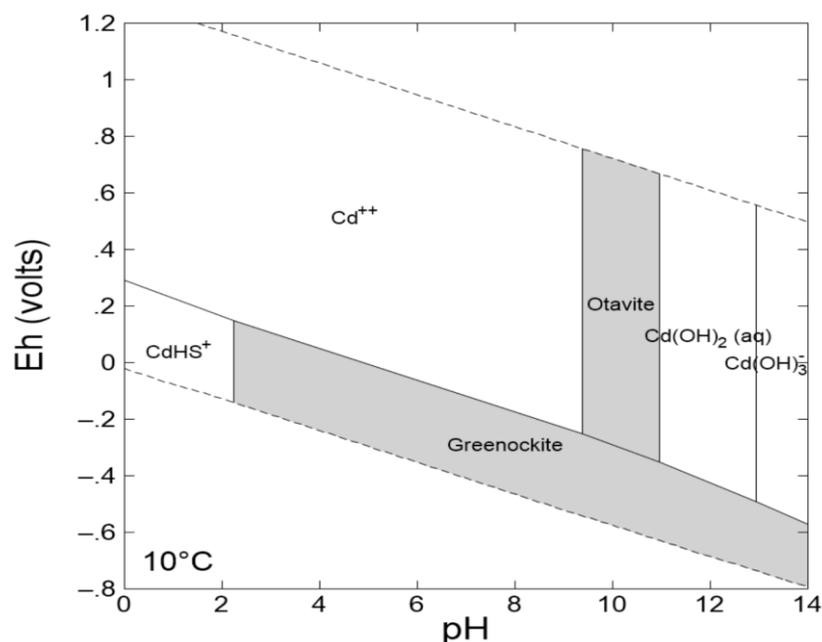


Figura 4. Diagrama de E - pH para Cd. Las concentraciones de especies disueltas son $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-8}$, $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3}$

Fuente: Kubier (2019).

El nivel de movilidad en los metales pesados en solución en términos de variación de pH y fuerza iónica es del siguiente orden: $\text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$.

Aunque Cd y Zn comparten un comportamiento geoquímico similar, el pH límite de la movilidad del Cd es 6.5 , por tanto, es más alto que el del Zn (5.5-6.0) y otros metales pesados (Ni 5.5; Co 5.5; Cu 4.5; Cr 4.0-4.5; Pb < 4).

Diagramas pH-Eh del Plomo

Este elemento metálico se obtiene principalmente de tres minerales: galena (PbS), anglesita (PbSO₄) y cerusita (PbCO₃), visualizada en la figura 5. Sin embargo, debido a su toxicidad, su uso en la industria y otros campos ha disminuido significativamente en las últimas décadas. Este elemento presenta dos estados de oxidación diferentes: +2 y +4. En particular, la forma de oxidación del Pb (II) es la más frecuente y posee una gran reactividad en diversos procesos químicos y ambientales (Rincón, 2014).

De acuerdo Herms y Brimmer (citado en Hermann y Neumann-mahlkau, 1985) el S entorno a la movilidad de Pb apenas está influenciada en la variación de Eh , cuando la especie móvil, Pb 2⁺, es estable solo en pH < 2 y condiciones oxidantes. Los valores de pH más altos de PbSO⁺ y PbS será estable de acuerdo con el potencial redox.

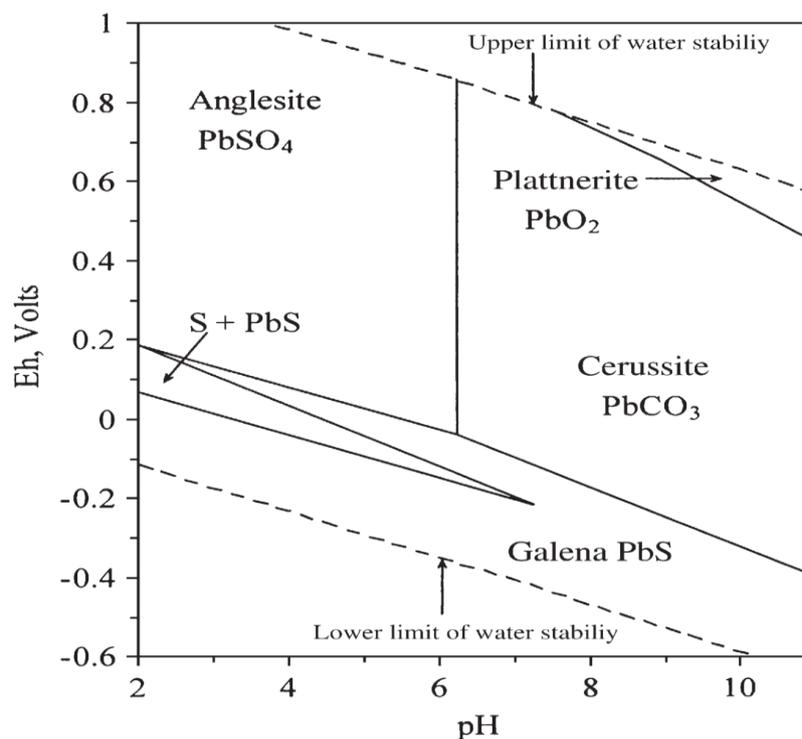


Figura 5. Diagrama de *pH-E* para el Pb a 25°C, 1 bar, total de carbonatos =10⁻³ mol/L y total azufre disuelto =10⁻² mol/L.

Fuente: Krauskopf y Bird (1994).

1.1.6 La espectroscopia de emisión atómica

La espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es una herramienta analítica eficaz para la detección de elementos metálicos encontrados en muestras sólidas y líquidas, se utiliza los principios de emisión óptica de átomos e iones excitados para encontrar la concentración de elementos. Para realizar los experimentos, las muestras líquidas y gaseosas se inyectan directamente en el plasma, en cambio para muestras sólidas se digieren en el disolvente adecuado (normalmente ácido) para preparar la solución para el análisis.

La espectrometría de masa de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una herramienta analítica muy útil para la detección de concentraciones de metales y no metales en la solución por debajo de partes por billón. Esta técnica separa la muestra en sus átomos básicos o iones con el uso de una fuente de plasma de argón.

Ambos instrumentos muestran muy bajos los límites de detección (LOD), de acuerdo Singh (2019) la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) para Mn, Zn, Pb, U, Hg, Ag, Sn, Cu, Cr, Co, As y espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para Al, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, U y Ni se utilizaron para determinar la concentración, resultando muy bajos los límites de detección de metales.

1.1.7 Factor de contaminación (Kc)

Este factor menciona el cociente entre el nivel de contaminación en la biota o medio ambiente, respecto a un valor de referencia representativo de un estado natural .

$$CF = \frac{C_b}{N_f}$$

Donde CF, es el factor de contaminación, C_b la concentración del contaminante en el medio, N_f el nivel de fondo o valor natural del elemento del medio (Martí, 2003).

Este valor sigue una escala, para conocer el tipo de contaminación en el medio unifoco o multifoco, detallada a continuación:

CF	contaminación
<1	No existe
1-2	Sospechosa
2-3.5	debil
3.5-8	moderada
8-27	Severa
>27	Extrema

1.1.8 índice de geoacumulación (I_{geo})

El índice de geoacumulación es una herramienta útil en la evaluación de la contaminación del suelo por sustancias inorgánicas y orgánicas . Proporciona un valor numérico que indica el nivel de contaminación de un elemento en comparación con su concentración natural en el suelo. De esta manera, se pueden tomar medidas preventivas y correctivas para minimizar el riesgo de exposición a sustancias tóxicas y proteger la salud humana y el medio ambiente (Del Aguila et al., 2005; Dinelli, 2012). Cuya expresión matemática es la siguiente

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 B_n} \right)$$

Al calcular el índice de geoacumulación, se obtiene un valor numérico que indica si los niveles de contaminación de un elemento químico en el suelo, están por encima de sus niveles naturales de fondo. Las clases de índice de geoacumulación se detalla a continuación:

Valor de I_{geo}	Clases de I_{geo}	Grado de contaminación
0	$I_{geo} < 0$	No contaminado
1	$0 < I_{geo} < 1$	No contaminado a moderadamente contaminado
2	$1 < I_{geo} < 2$	Moderadamente contaminado
3	$2 < I_{geo} < 3$	De moderado a fuertemente contaminado
4	$3 < I_{geo} < 4$	Fuertemente contaminado
5	$4 < I_{geo} < 5$	De fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
6	$5 < I_{geo}$	Extremadamente contaminado

1.1.9 Factor de enriquecimiento

El factor de enriquecimiento es útil para evaluar el nivel de contaminación por metales pesados y otros elementos tóxicos en el medio ambiente. Este factor considera como referencia a elementos muy comunes en la corteza terrestre, como el Aluminio (Al), Silicio (Si) y Hierro (Fe), y los compara con los niveles de concentración del elemento químico que se está evaluando.

$$FE = \frac{\left(\frac{X}{Fe}\right)_{muestra}}{\left(\frac{X}{Fe}\right)_{corteza}}$$

Clases de factores de enriquecimiento de un metal pesado

Clases de FE	Origen del elemento X (metal pesado)
1-10	De la roca madre
10-500	Moderadamente enriquecido, e indica otra fuente de enriquecimiento adicional a la roca madre
>500	Indica un alto enriquecimiento y muestra que existe una grave contaminación de origen antropogénico

1.2 Antecedentes

Los antecedentes referentes a la movilidad de metales en sedimentos contaminados a nivel internacional, nacional y regional se detallan a continuación:

Kubier (2019), proporcionó una mejor comprensión sobre la fuente, el transporte y el destino del Cd en las aguas subterráneas a través de la evaluación de un gran conjunto de datos hidrogeoquímicos, ubicado al norte de Alemania este proyecto de investigación gubernamental para identificó las fuentes, reacciones y el comportamiento de transporte de Cd basado en datos de 6300 lugares de muestreo. Resultando las concentraciones de Cd por encima del umbral se relacionaron con composiciones específicas del agua subterránea causadas por los bosques en relación con la acidificación o el nitrato inducido

por las tierras de cultivo. Los principales parámetros que afectaron la movilidad del Cd fueron el pH y el potencial redox, que estaban relacionados con la sorción de Cd en las superficies minerales y la liberación de Cd de carbonatos y sulfuros. El cadmio puede permanecer en solución como complejos solubles en agua con ligandos inorgánicos, como cloruro y sulfato, así como materia orgánica disuelta, mientras que la adsorción y la precipitación disminuyen la concentración acuosa de otros metales pesados como Pb y Cu.

Campos (2010), discute los aspectos del suelo y la relación con el comportamiento de los metales pesados y posibles riesgos de lixiviación. Siendo que los metales pesados se comportan en el suelo en función al pH, cantidad de materia orgánica, potencial redox, tipología y cantidad de arcilla. Por otro lado, se estudia ecosistemas tropicales, donde los suelos son altamente meteorizados, y está gobernado principalmente por el régimen hídrico, la capacidad de retención del suelo y la posición del suelo en el paisaje.

Fernández (2012), estudia la movilidad y biodisponibilidad del arsénico en diferentes suelos y escombreras mineras con elevadas concentraciones de As y los principales factores que afectan a su movilidad en emplazamientos como: pH, análisis químico de elementos mayoritarios, análisis mineralógico, determinación de las fracciones granulométricas, contenido en carbonatos y materia orgánica. Las muestras analizadas proceden de diferentes zonas afectadas por la minería dentro de Andalucía y trabajos realizados en esta Comunidad Autónoma. Concluyendo que la presencia de piritita, la disolución oxidativa libera el arsénico, o precipitar como arseniato férrico. La movilidad del arsénico depende de la fase mineral, si está adsorbido o incorporado en su estructura. Un cambio en las condiciones físico-químicas del medio puede afectar a la estabilidad de las fases y provocar la liberación de As a corto o largo plazo.

García et al. (2002), estudian los metales pesados en el suelo y los efectos de las condiciones del suelo como: pH contenidos de carbonatos, materia orgánica, etc, así como la calidad y sostenibilidad del suelo.

Enkhzaya et al. (2016), estudiaron la movilidad de los metales pesados mediante el análisis de extracción secuencial en relaves mineros alrededor de áreas de extracción de oro en Boroo y Zuunkharaa-Mongolia. Analizaron las muestras de relaves mineros, resultando el pH de las muestras de relaves mineros entre 6,10 y 7,37, y la textura se

clasificó en tipo limo (Si) y franco limoso (SiL). En el análisis de correlación de Pearson en las muestras de relaves mineros, una fuerte correlación positiva entre metales [$Pb = f(pH)$], [$Fe = f(Mn, Al)$], [$Al = f(Mn)$] y [$EC = f(As)$]. Este indica que el contenido de Mn y Al están relacionados con las cantidades de Fe en las muestras de relaves mineros. También existe fuerte correlación negativa entre Cd [$Cd = f(Fe, Mn)$], siendo participe el cádmio disminución del contenido de hierro y manganeso.

Madzin et al. (2015), estudiaron la movilidad de los metales pesados en relaves mineros activos y abandonados en Bestari ex minera de Jaya en Malasia. Resultando que las concentraciones de metales pesados de relaves mineros abandonados estaban por debajo de los límites permisibles de salud. Fe y Mn se encontraron en concentraciones por encima de los límites de las normas del Ministerio de Salud. También existe una relación inversa entre el Fe y Mn en el agua y en el sedimento a medida del pH. Las concentraciones de metales pesados en agua y sedimento fueron $Fe > Mn > Zn > Pb > Cu$.

Jabłońska et al. (2014), determinaron el impacto a largo plazo de los residuos mineros, con contenido de metales pesados en el fondo del río Bytomka Hałda-Polonia, con cambios en 2 años. Los contenidos totales de elementos se determinaron con una técnica EDPXRF (fluorescencia de rayos X de dispersión en energía) para obtener Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd y Pb en los sedimentos del fondo del río. Dando como resultado los residuos almacenados influyen significativamente en el contenido de metales pesados en los sedimentos.

Prieto (1997), estudio el comportamiento geoquímico de los elementos de Cu, Pb, Zn, Ag, As, Hg, Sb, y Cd en el lugar minero de Marmato, el cual llevan drenaje de ácido mina generado por la erosión de residuos anteriormente, realizó un muestreo en invierno y verano, midiendo temperatura, pH, conductividad, turbidez y vacíos. También fueron analizados cianetos, entre otros. Resultando principalmente la mayor movilidad del Bi, Pb y As.

Los antecedentes con referente a la biodisponibilidad de metales en sedimentos contaminados, y su lixiviación a nivel internacional, nacional y regional se detallan a continuación:

Santos (2019), evaluó la disponibilidad de elementos químicos del Gualaxo debido a la falla de la contención de Fundão, Mariana-Brasil, generando que 34 millones de metros

cúbicos de relave minero se desborde al medio ambiente, alcanzando una extensión de 55 km del río, se recolectaron muestras de sedimentos en tres puntos estratégicos del tramo del río. Se utilizó análisis granulométricos, mineralógicos (difracción de rayos X), químicos (ICP-OES e ICP-MS) y ensayos cinéticos de lixiviación columnas, para evaluar el comportamiento de lixiviación del suelo contaminado, además de la extracción secuencial, resultando que las concentraciones máximas de As, Ba, Cd, Pb, Co, Cr, Ni, Se, V y Zn estuvieron por debajo de los límites establecidos por la legislación brasileña.

Navarro et al. (2005) analizaron la movilización de Hg en suelos contaminados por actividades mineras, así la alta concentración del As que influye en la disolución del rejalgar. Para la caracterización de la contaminación en el suelo se realizó muestreo desde 1992-2004 en yacimientos de mercurio en Almería-España.

Ramos-Gomes et al (2012), estudiaron el movimiento de metales en jales naturales del distrito minero de Guanajuato, México, en los depósitos de relaves del distrito de Guanajuato con 20 años de antigüedad; los resultados de los análisis mostraron pH básicos en medios aerobios, humedad, capacidad limitada de intercambio catiónico y disposición de materia orgánica, siendo estas condiciones indicadoras de la limitación en la lixiviación de metales. Los análisis mineralógicos muestran presencia de cuarzo, calcita y magnetita; además mostraron concentraciones totales en (mg/kg) de Mn (1042.8), Al (12919.8), Fe (23911.3), Cr (71.3), Pb (24.6) y Cu (19.8); además de concentraciones insignificantes de Cd y Zn.

Corrales (2013), evaluó la peligrosidad de jales de zonas mineras de Nicaragua y México y alternativas de solución. El objetivo de la investigación fue determinar la peligrosidad ambiental de los jales en los distritos mineros de Nicaragua y México. Los jales en estudio mostraron presencia de pequeñas concentraciones (mg/kg) de elementos potencialmente tóxicos, como Pb (9 - 871), As (16 - 35), Ba (97 - 263), Zn (50-1060) y Cu (50-125) y Fe (1.8 % a 3.4 %) en los jales de México tuvieron concentraciones relativamente bajas (198 mg/kg) de Ag (41-70), Ni (114-133), Cd (16-50) y Fe (7.0 % a 15.9 %). En cuanto a peligrosidad, los jales de México son altamente peligrosos por la generación del DAM ya que sus lixiviados presentan pH ácido (2.0-2.6) y gran concentración de $(SO_4^{-2} = 3509-12249\text{mg/L})$, además de elementos potencialmente tóxicos disueltos (mg/L), como As (0.7 - 1.3), Cd (2.8 - 12.3), Cu (6.1 - 23.7), Fe total

(459.3 - 1505.0), Zn (334.5 - 1262.5). Por el contrario los jales de Nicaragua no generan DAM considerándolos como no peligrosos porque los lixiviados poseen carácter básico (pH=8.0-8.8) además de concentraciones bajas de sulfatos (2.8-265.6) mg/L, careciendo de elementos potencialmente tóxicos en solución.

González y Rivero (2011), evaluaron la movilidad de Ag, As, Cu, Pb y Zn en muestras compuestas superficiales de lodos piríticos de la provincia de Huelva. Las muestras fueron sometidas a una caracterización físico-química y mineralógicamente y para evaluar la movilidad se aplica la extracción secuencial y el ensayo TCLP. Resultando residuos muy ácidos (4.97), con concentración de metales cuyos valores son: 1.89-11.2 ppm de Ag, 72-610 ppm de As, 245-1194 ppm de Cu, 220-11933 ppm de Pb, y 41-706 ppm. Los valores de pH se conservaron tamponados (cerca de 4.97); en cuanto a la movilidad se concluye que, debido a la presencia de minerales específicos del ion acetato por algunos elementos el ensayo TCLP resulta cuestionable.

Isern y Martínez (2011), estudiaron el estado de los sedimentos en la cuenca del Jequetepeque, principalmente el origen, movilidad y riesgo que afecta su ecosistema acuático, mediante el proceso de extracción secuencial y digestión por microondas en los metales analizados de la cuenca del Jequetepeque, se concluye que las épocas del año no influyen en la movilidad de los sedimentos de la cuenca y los metales con elevada movilidad es Cd superior a 90% seguido del Pb, Zn y Ni.

Huamán y Paredes (2020), caracterizaron las arenas negras provenientes de la minería aluvial en la región Madre de Dios. mediante el espectrofotómetro se identificó el metal mercurio, los parámetros físicos y las fases usando la metodología internacional y la difracción de rayos X. Los resultados revelaron que las arenas negras poseían un contenido de mercurio total de 275 mg/Kg de residuo, mientras que en Inambari se registraron valores de 13.1 mg/Kg. En cuanto a su composición mineralógica, se identificaron varias fases como cuarzo, moscovita, caolinita, ilmenita y goethita. Además, el pH varió entre 7 y 6.5, y las conductividades alcanzaron hasta 0.01092 S.m^{-1} .

Gonzales (2007), evaluó contaminantes en residuos sólidos mineros metalúrgicos aplicando el método de extracciones secuenciales y modelos de movilidad y transporte. La investigación está basada en la extracción secuencial y la cinética de lixiviación.

Ambos proporcionan información respecto a la movilidad y disponibilidad de los metales en determinadas condiciones ambientales. Por otra parte, los modelos matemáticos juegan un papel muy importante en el desplazamiento fácil a una y fracción de un elemento y estimar como estos contaminantes impactan y se distribuyen a otras zonas a través de las diferencias de concentración. Concluyendo que la extracción secuencial, la cinética de lixiviación y los modelos matemáticos, constituyen herramientas para una rápida proyección y evaluación del potencial de contaminación.

Jara (2011), estudió la extracción y alteración química secuencial de metales pesados en la relavera de mina Ticapampa-Huaraz-Perú. La actividad minera en la parte alta del río Santa es agresiva por la pequeña y micro minería que desarrollan labores en áreas bien definidas de las cordilleras Blanca y Negra respectivamente, con asientos mineros ubicados en Ricuay y Ticapampa. Los resultados obtenidos muestran movilidad de Pb y Cd, movilidad intermedia del Cu, Zn y As y fuertes inmovilizaciones de Ag, Cr y Co. Así también resalta el potencial riesgo ambiental derivado por la movilidad del Pb, Cd y As.

Concas et al. (2005), identificaron las relaciones entre los relaves y la contaminación de la cuenca hidrológica del Río Piscinas-Italia donde se observa un área con 50 Km² con actividades mineras en abandono la misma que presenta relaves almacenados y abandonados, causando contaminación de: aguas subterráneas, suelos y biota con metales pesados en la zona se observaron fenómenos de drenaje ácido de minas. La metodología implica un muestreo representativo de relaves y la recolección de muestras de sedimentos de los arroyos. Para caracterización mineralógica se hace uso del método XRD, para determinar el contenido de metales y su movilidad se realiza la prueba de lixiviación secuencial por lotes, seguida de una digestión ácida. Los resultados obtenidos permiten comprender el efecto de los relaves en la contaminación del agua, contribuyendo así a la predicción cualitativa de la evolución de la contaminación sobre la base de la movilidad de los metales.

Pari (2017), evaluó la calidad del agua contaminada del río Ananea por metales pesados producto del derrame de los relaves mineros comparadas con los estándares de calidad de aguas. La metodología implica la toma de 5 muestras de agua en épocas de avenida y estiaje. Las muestras se analizaron por el método de Espectrometría de Emisión Atómica EPA METHOD 2007. Los resultados en época de estiaje muestran las siguientes

concentraciones: Aluminio y Hierro 96.780mg/L y 131.900mg/L respectivamente; en época de avenidas las concentraciones son las siguientes: Aluminio y Hierro 41.416mg/L y 63.785mg/L respectivamente. Al comparar estas evidencias con los ECAs, resultan muy por encima, demostrando al punto de muestreo M-1 como la zona contaminada más crítica.

Muñoz (2017), estudió el relave abandonado Anita, comuna de Tiltil y sus posibles implicancias a la comunidad. Tiltil, donde se tomo 7 puntos de muestreo. Las muestras recolectadas se sometieron a una serie de análisis físicos, químicos y mineralógicos, que incluyeron la granulometría, la observación a través de una lupa binocular, la medición del pH y el Eh, el análisis por difracción de rayos X y la realización de un test específico para determinar la producción de drenaje ácido. Los resultados muestran la presencia de arsenopirita y arsenalito, así también la relavera presenta gran potencial para generar drenaje ácido, por ende, provocar la movilidad y biodisponibilidad de los metales a los ecosistemas adyacentes.

Alegre (2014), caracterizó los relaves minero-metalúrgicos coloniales localizados sobre la microcuenca del río San Miguel (tributario de una de las principales vertientes hidrográficas del lago Titicaca), y propuso posible tratamiento, utilizando técnicas metalúrgicas eficientes y responsables. Estos relaves, fueron depositados en el mismo lugar en donde se procesaron los minerales, causando daños ambientales en los seres vivos. Según los resultados de la caracterización, se han encontrado altos niveles de elementos potencialmente perjudiciales como Arsénico, Mercurio, Plomo y Antimonio, con concentraciones de 7207ppm, 492ppm, 54905ppm y 3323ppm, respectivamente.

Vilca (2014), caracterizó la mineralogía y geoquímica del pasivo ambiental minero existente, en el marco de la posibilidad de generación de DAR, para la toma de medidas de protección ambiental. Para llevar a cabo la caracterización mineralógica y geoquímica, así como la evaluación de la generación potencial de drenaje ácido de roca (DAR), se emplearon diversos métodos analíticos, tales como la microscopía, la digestión con tratamiento multiácido, la difractometría de rayos X y la espectrometría. En cuanto a la determinación de la posibilidad de generación de DAR, se utilizó un método estático. El resultado obtenido tras la evaluación indica que el material presenta un bajo potencial ácido ($PA=0.31$) y un alto potencial neutro ($PN=18.13$), lo que sugiere una baja presencia de azufre en relación a los carbonatos existentes, lo cual favorece la neutralización del

contenido ácido en drenaje. En consecuencia, se concluye que no es generador de ácido (PN/PA=58.48), ya que la relación de potencial neutro respecto al potencial de acidez es mayor a 3.

Si bien existe una cierta incertidumbre acerca de la posible generación de ácido (PNN=17,82), debido al valor del potencial neto de neutralización que se sitúa entre -20 y +359, se determina que el riesgo ambiental asociado a esta muestra es bajo en las condiciones actuales de exposición y no representa una amenaza para el entorno natural circundante. Juárez (2020), evaluó el riesgo ambiental del relave minero metalúrgico de la planta de beneficio Tiquillaca, UNA –Puno, siendo el resultado de los metales pesados y metaloide (As), valores altos en ppm de (As), 474.74; 177.72; 306.99 y 203.54; (Cd), 120.29; 31.96; 36.56 y 114.11; (Cr), 16.83; 11.99; 55.88 y 41.69; (Cu), 495.4; 238.8; 1449 y 1815; (Pb), 7636; 2446; 10000 y 10000; (Zn), 8791; 3556; 5377 y 9185, todos ellos sobrepasan los ECAs suelos y norma holandesa. Finalmente el Stakeholders (vínculos y grupos de interés) un promedio de Riesgo Ambiental de 57,3 % (moderado).

Los antecedentes de los factores de enriquecimiento e índices de geoacumulación con referente a los metales en sedimentos contaminados, y su lixiviación a nivel internacional, nacional y regional se detallan a continuación:

Quevedo y Meneses (2014), llevaron a cabo un estudio en el sector San Alfonso en Machachi para determinar los factores de enriquecimiento e índices de geoacumulación de plomo, cadmio y níquel en suelos agrícolas mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados mostraron que el plomo y el cadmio son los principales contaminantes presentes. En un 90% de los lotes se encontraron concentraciones de plomo superiores a 25 mg/kg, mientras que el 100% de los lotes presentaron valores de concentración de cadmio superiores a 0.5 mg/kg. Los valores del factor de enriquecimiento para el plomo variaron entre 10.3 y 12.9, lo que sugiere un enriquecimiento moderado de este mineral, diferente al de la roca madre.

Trujillo-González y Torres-Mora (2015), identificaron la contaminación de los metales pesados (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, Zn) en tres sectores con la aplicación del índice de geoacumulación (I-geo), mediante espectrofotometría de absorción atómica. Resultando que las mayores concentraciones de estos metales, especialmente el plomo está asociada a la actividad de mecánica automotriz.

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1 Identificación del problema

La industria minera es una de las actividades más importantes y de mayor impacto en la economía peruana, permitiendo ocupar el segundo lugar en la producción de cobre, plata y zinc a nivel mundial, generando divisas económicas cuantiosas; sin embargo, las labores mineras abandonadas permiten la formación de pasivos ambientales mineros (PAMs), en el último inventario consta de 8794 de los cuales solo el 24% está siendo gestionado para su remediación (Chappuis, 2019). Siendo los relaves mineros que presentan altas concentraciones de metales como Cu, Pb, Zn, Cd, Cr y As según Yang et al. (2016) generalmente se encuentran en forma de sulfuros como: pirita (FeS_2), pirrotina (Fe_{1-x}S), arsenopirita (Fe As S), galena (PbS), greenockite (CdS), CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, etc. La mala disposición de los relaves mineros genera la oxidación de los sulfuros, formando el drenaje ácido de mina (DAM), el cual posee una coloración amarillo-naranja debido a la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ observable en la superficie de los relaves mineros. Este carácter ácido del drenaje de mina promueve la biodisponibilidad y movilidad de metales como As, Cd y Pb en la relavera, representando un riesgo para el ser vivo, plantas y animales, debido a su alta toxicidad (Londoño et al., 2016; Méndez et al., 2008). La movilidad de los metales está condicionado a numerosos factores siendo el drenaje de mina uno de ellos, ya que promueve la movilidad de los metales en medio de la relavera; entre otros factores a considerar para la movilidad de los metales pesados está el pH, potencial redox, salinidad, presencia de óxidos de hierro y carbonatos, los parámetros antes mencionados influirán para que los metales se movilicen o sufran procesos de neutralización, precipitación, complejación y sorción (García-Giménez y Jiménez-

Ballesta, 2017; Nordstrom y Alpers, 1991), estos procesos estarán influenciados por las especies químicas gobernantes del medio y a su vez promoverán en carácter ácido o básico del medio, impidiendo la solubilidad y movilidad de los metales, siendo la mayoría de los metales solubles a pH ácido con excepción de Mo, As y Se que son móviles en pH alcalinos (Shavin et al., 1978).

El grado de peligrosidad de estos metales está vinculado a su movilidad, es decir, a la capacidad de migrar a capas profundas del suelo, con riesgos de contaminación de los acuíferos, y a su biodisponibilidad, siendo absorbido por la vegetación, con el riesgo directo de entrada en la cadena alimentaria (Dinelli, 2012, p.14).

La planta concentradora de Tiquillaca se dedica al beneficio y concentración de minerales primarios de Ag, Pb, Zn; los cuales son procesados principalmente por flotación, además los residuos generados se vertien en los depósitos de relaves sin control alguno, encontrándose en abandono desde el año 1990. Por otro lado, se tiene riesgo de la presencia de contaminación en el río Condorire y sus alrededores.

2.2 Enunciados del problema

Los relaves generados por las actividades mineras polimetálica representan un riesgo para el medio ambiente por la liberación de metales potencialmente tóxicos. Las características fisicoquímicas y mineralógicas de los relaves, como las concentraciones totales de elementos químicos, el pH, la temperatura y las precipitaciones fluviales en los meses de enero a marzo, son factores que promueven la liberación de metales al medio ambiente y lixiviación; por lo expuesto la presente investigación busca responder a las siguientes interrogantes:

Pregunta General

¿El nivel de movilidad de los metales As, Cd y Pb es elevado en condiciones de los parámetros químicos pH, Eh, CaCO₃ y FeO en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca?

Preguntas Específicas

¿Los parámetros químicos pH, Eh, CaCO₃ y FeO se relacionan con la movilidad del As, Cd y Pb en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca?

¿Cuanto es la relación estadística entre los metales As, Cd y Pb y parámetros químicos pH, Eh, CaCO₃ y FeO en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca?

¿En que nivel de riesgo ambiental se encuentran las concentraciones del As, Cd y Pb en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca?

2.3. Justificación

La industria minera dedicada a la extracción de los recursos mineros polimetálicos procesa los minerales, sin importar la procedencia y sus operaciones generan residuos mineros (relaves), estos materiales están compuestos por minerales sulfurados y sustancias químicas utilizadas en los procesos de extracción (ácidos, metales ionizados, cianuro de sodio y reactivos químicos como ácidos, álcalis, espumas, floculantes y coagulantes). El impacto que generan estos materiales dispuestos en el suelo sin control alguno es significativamente severo, pues ocasionan contaminación en los ecosistemas aire, agua y suelo destruyendo así el paisaje afectando la salud de los pobladores, todo ello debido a la mala disposición y mal manejo de los depósitos de relaves.

En la planta concentradora de Tiquillaca los residuos mineros están depositados en el talud de la quebrada Paccha desde el año 1995 hasta la actualidad, estos materiales otorgan un mal aspecto paisajístico ya que poseen una coloración amarillo-naranja producto de los procesos de oxidación del material dispersos en la zona, además en época de lluvia se observa escorrentías de color rojo naranja, el mismo que es indicativo de la generación de drenaje ácido de mina y por ende la lixiviación de metales pesados como el As, Pb, Cd entre otros, los que posiblemente estén movilizándose hacia aguas subterráneas y cuerpos de agua adyacente por escorrentía.

La movilización de metales pesados como Cd, Pb y As a aguas profundas puede tener graves efectos en el medio ambiente y la salud humana. Estos metales pueden ser tóxicos incluso a bajas concentraciones y pueden persistir en el ambiente durante largos períodos de tiempo. Por lo tanto, es importante monitorear constantemente la calidad del agua y suelo para detectar posibles contaminantes. Por lo anterior expuesto la presente investigación busca identificar el nivel de contaminación de los metales mencionados en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, a fin de determinar si parámetros como el pH, potencial redox, carbonatos y la concentración de óxidos de

hierro estarían limitando la movilidad de los metales As, Pb y Cd , puesto que estos parámetros químicos influyen en su movilización.

2.4. Objetivos

Objetivo general

Identificar el nivel de movilidad de los metales As, Cd y Pb entre los parámetros químicos pH, Eh, CaCO₃ y FeO en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, 2021.

Objetivos específicos

- a. Establecer la relación de movilidad del As, Cd y Pb con los parámetros químicos pH, Eh, CaCO₃ y FeO en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, 2021.
- b. Calcular la relación estadística de la movilidad del As, Cd y Pb con los parámetros químicos pH, Eh, CaCO₃ y FeO en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, 2021.
- c. Evaluar el nivel de riesgo ambiental en la concentraciones del As, Cd y Pb y su movilidad en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, 2021.

2.5. Hipótesis

Hipótesis general

Los parámetros químicos pH, Eh, CaCO₃ y FeO influyen con un nivel alto de movilidad en los metales pesados As, Cd y Pb presentes en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, 2021.

Hipótesis específicas

- a. Las concentraciones del As, Cd y Pb tienen alto nivel de movilidad con los parámetros químicos pH, Eh, CaCO₃ y FeO en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, 2021.



- b. Los parámetros químicos pH, Eh, CaCO_3 y FeO tienen alta relación estadística de influenciar en la movilidad de los metales pesados del As, Cd y Pb inmersos en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, 2021.
- c. Las concentraciones As, Cd y Pb y su movilidad tienen alto nivel de riesgo ambiental en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, 2021.

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Lugar de estudio

En el departamento Puno ubicado en la región altiplánica del sur del Perú, a una altitud media de 3,800 metros sobre el nivel del mar, destacada por su impresionante paisaje natural, como montañas, lagos y vastas llanuras; con un lago navegable más alto del mundo, se encuentra la planta concentradora de Tiquillaca situada en la quebrada de la comunidad de Paxa, mostrada en la figura 6, cuya extensión superficial del área es de 3.5283 Has con un radio de acción de 65 km, con temperatura promedio anual de 17°C y presión atmosférica promedio de 0.62bar. Esta planta concentradora tiene la iniciativa de procesar y aprovechar los minerales extraídos de las plantas cercanas al distrito de Tiquillaca, además en la optimización del procesamiento de minerales, generando beneficios económicos para la región Puno y sus habitantes.

Ubicación de la planta concentradora de Tiquillaca:

Departamento : Puno
Provincia : Puno
Distrito : Tiquillaca,
Lugar : Sorsori

Coordenadas de la planta concentradora de Tiquillaca:

WGS84 : Latitud -15.855° , Longitud -70.189°
UTM : Este 372733.56 , Norte 8246700.59

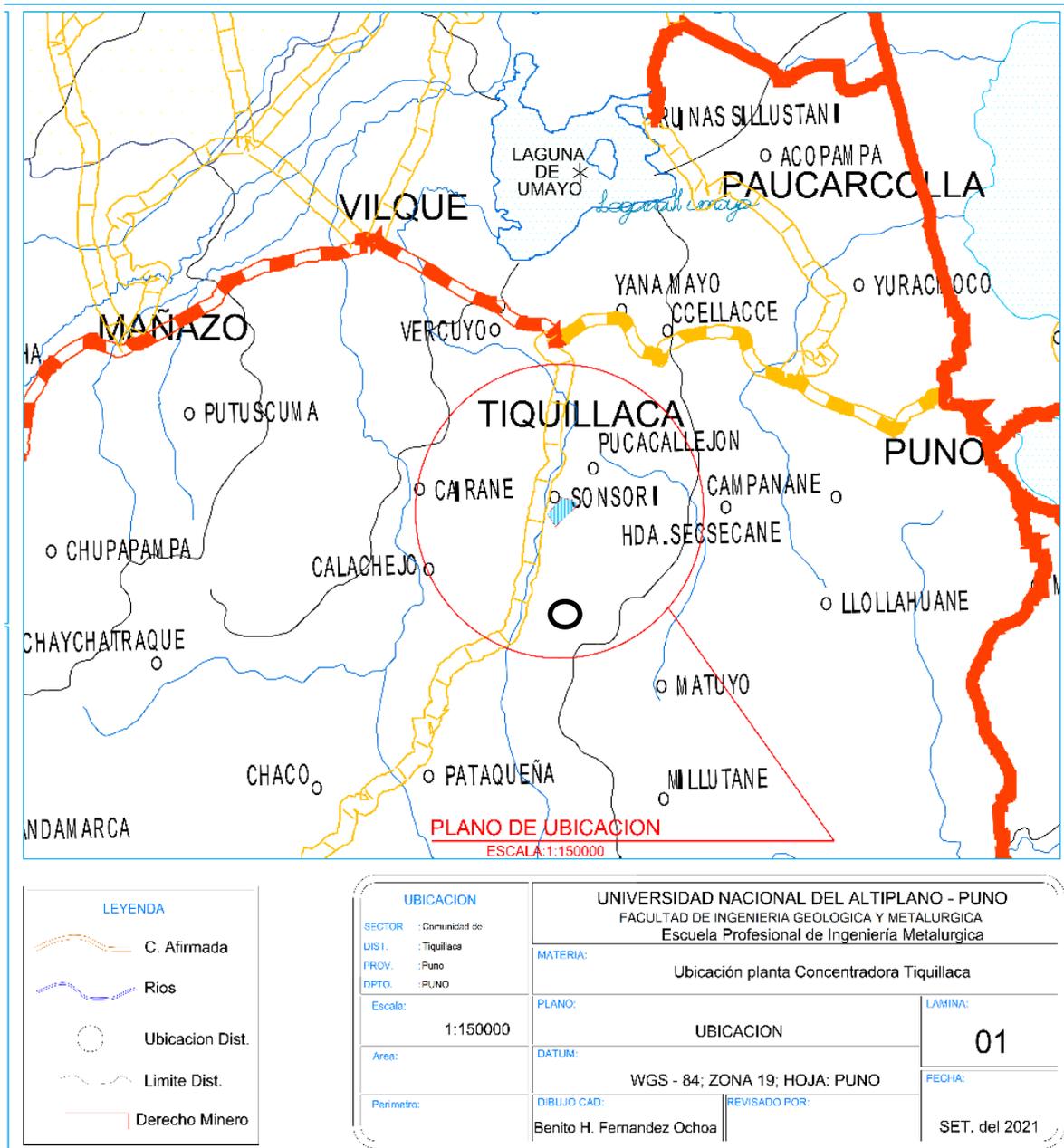


Figura 6. Ubicación Geográfica de la planta concentradora de Tiquillaca

Ruta hacia de la planta concentradora de Tiquillaca

La forma de llegar a la planta concentradora es a través de la carretera asfaltada que conecta Puno con Arequipa. Luego, ir en dirección al centro poblado Sorsori, que dispone con una vía trocha carrozable, recorriendo 7.5 Km desde la pista mostrada en la figura 7.

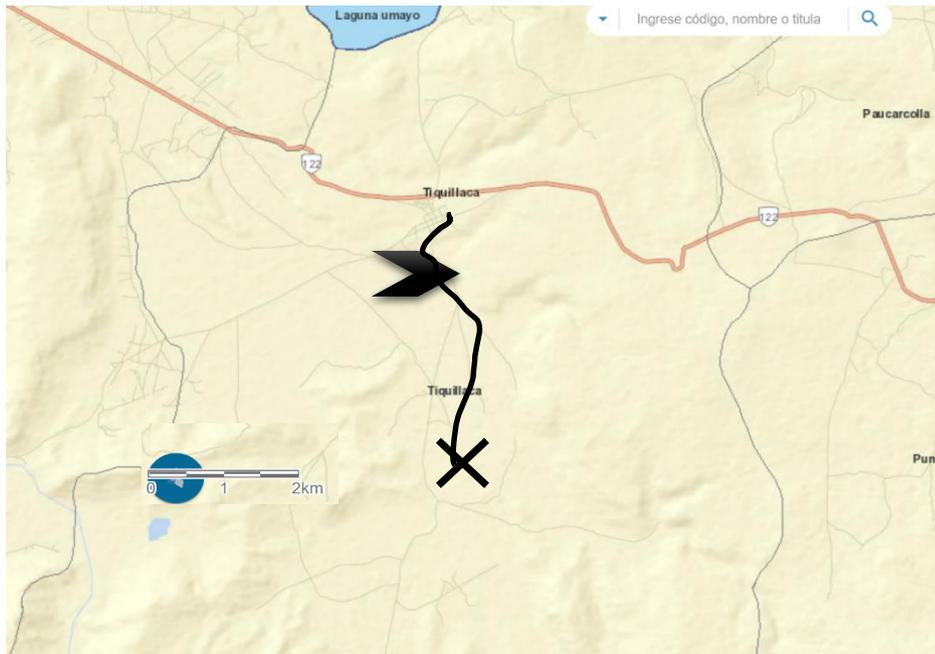


Figura 7. Ruta de la planta concentradora de Tiquillaca

Características del lugar

Clima

La zona posee un clima frígido y lluvioso, además la existencia de cambios climáticos frecuentes de temperatura durante el día y la noche.

Entre los meses abril y agosto la temperatura alcanza hasta los 3°C bajo cero y en los meses de agosto a marzo la temperatura se encuentra entre 6 - 10°C. La temporada de lluvias abarca desde diciembre hasta marzo, y la temporada seca, se extiende desde abril hasta noviembre. Además, la temperatura media anual en esta región es de alrededor de 9°C.

Fauna y Flora

En lo que respecta a la fauna de Tiquillaca, se pueden encontrar una gran variedad de especies animales, como las alpacas, llamas, vicuñas y ovejas, que son animales típicos de la región andina. Así mismo, se observan diversas aves, como la perdiz, el cóndor y el flamenco andino.

En cuanto a la flora, es importante mencionar que la vegetación de Tiquillaca es bastante limitada debido a su clima y altitud. Sin embargo, aún es posible encontrar con la presencia de diferentes ríos y lagunas, crecimiento de pastos en mayor

cantidad y pastos silvestres chillihua, ichu que son típicos de las alturas ,esta hierba alta que se utiliza como forraje para los animales. También es posible encontrar plantas medicinales y aromáticas, como la muña, la ruda y la menta, que se utilizan con fines terapéuticos y culinarios, así como especies de cactus y suculentas adaptadas al clima seco de la región altiplánica, visualizadas en la figura 8 y 9.



Figura 8. Zona de la planta concentradora de Tiquillaca



Figura 9. Alrededores de la planta concentradora de Tiquillaca

Características de la planta concentradora de Tiquillaca

La planta concentradora de Tiquillaca realiza procesos de extracción de minerales polimetálicos por el proceso de flotación, se obtienen concentrados de Ag, Cu, Pb, Zn y otros.

En la planta concentradora se procesan minerales destacando:

- Sulfuros: cuyo mineral más representativo es la galena (SPb), en menor cantidad se tiene Geocronita ($5\text{PbS}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$).
- Óxidos: cuyos minerales oxidados se presentan como carbonatos: Cerusita (CO_3Pb), Anglesita (SO_4Pb), Minto (Pb_3O_4) entre otros (Maynas, 2018).

El relave de la planta concentradora es derivado por gravedad por una tubería, depositándose en la cancha de relave, de área 1200m^2 teniendo dos subdiciones: una central (donde existe espejo de agua, que es recolectada) y otra exterior conformado por material grueso que forma el talud de reposo. La cancha de relave está diseñada como una estructura de retención de agua, relaves recientes, relaves anteriores que son compactados en el recinto. Al lado de la cancha de relavera existen cochas de concentrado y pozas de sedimentación para decantar el agua, y ser utilizado nuevamente en el proceso de flotación de la planta concentradora (Maynas, 2018).

3.2 Población

En relación a la definición de población, existen diversas interpretaciones. De acuerdo a Hernández et al (2016), la población puede ser entendida como “el conjunto completo de individuos, objetos o eventos que comparten ciertas características observables o medibles y que son el objeto de estudio en una investigación”. La población de esta investigación son los relaves mineros producidos por la planta concentradora de Tiquillaca. Específicamente, la composición y características de los relaves mineros generados y encontrados en la cancha relavera de esta planta, son residuos producidos al procesar el mineral.

3.3 Muestra

La muestra es una selección de elementos de una población que se estudia para obtener información sobre la misma, y su selección debe ser realizada de manera cuidadosa y

estratégica para asegurar que los resultados sean representativos y generalizables. La muestra representativa de la presente investigación está conformada por los metales As, Cd y Pb, teniendo en consideración sus parámetros químicos pH, potencial rédox, concentración de óxidos de hierro y carbonatos in situ, encontrada en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca. Esta muestra es no probabilística caracterizada por ser a decisión del investigador (subjetiva). Se tomaron muestras a profundidad de 80 cm haciendo uso de barreno como instrumento de muestreo (Perez, 2005).

3.4 Método de investigación

La investigación es un proceso riguroso y crítico que se aplica para estudiar y resolver un problema o fenómeno en particular. En este caso, la presente investigación es de tipo científica aplicada, lo que significa es producir conocimiento útil y aplicable en un contexto práctico. Por otro lado, el enfoque adoptado es cuantitativo, según Hernández et al (2016) este enfoque recolecta los datos y analiza con métodos estadísticos para probar las hipótesis dadas, estableciendo el comportamiento y demostrando las bases teóricas de determinados fenómenos.

El tipo de diseño estadístico utilizado en esta investigación es transversal, lo que implica la recolección de datos en un solo momento o período de tiempo específico. Este diseño se utiliza para describir, determinar y demostrar las relaciones entre las variables y sus posibles efectos, que permite observar una muestra de la población en un momento determinado y analizar las relaciones entre las variables en ese momento.

3.5 Métodos por objetivos específicos

3.5.1 Variables Analizadas

Variables independientes

Las variables independientes para el estudio en su efecto están constituidas por una o varias variables dependientes, que se van a medir y son el pH, el potencial rédox (Eh), la concentración de carbonato de cálcico (CaCO_3) y la concentración de óxido de hierro (FeO).

-El pH es una medida de la acidez o basicidad de una solución y puede influir en la solubilidad de los componentes como minerales y metales pesados.

-El potencial rédox se refiere a la capacidad de una solución para aceptar o donar electrones y puede influir en la velocidad de reacciones químicas que implican transferencia de electrones. Este parámetro es importante en la oxidación o reducción de sustancias presentes en una muestra.

-La concentración de carbonato cálcico (CaCO_3) es una medida de la cantidad de carbonato de calcio presente en una muestra y puede influir en la alcalinidad o dureza del agua. En los suelos, el carbonato de calcio puede influir en la solubilidad y movilidad de metales como el Pb, Cd y Zn, entre otros, pues está presente en la naturaleza en diferentes variedades de minerales y rocas carbonáticas como la calcita, aragonito, caliza y sus variaciones, como el travertino, la creta y la carniola.

- La concentración de óxido de hierro influye en la coloración y la presencia de partículas en una muestra de agua o suelo. El Pb reacciona con el óxido de hierro para formar Pb tetraóxido, un compuesto altamente tóxico. En el Cd forma compuestos como el Cd ferrita, que puede ser tóxico para la vida acuática y terrestre.

Variables dependientes

En este estudio, se ha definido la variable dependiente como la capacidad de desplazamiento o movilidad de tres elementos químicos específicos: As, Cd y Pb. Estos elementos son considerados contaminantes y representan un riesgo potencial para la salud humana y el medio ambiente.

3.5.2 Materiales y equipos

Con el propósito de recolectar las muestras necesarias, se emplearon una serie de herramientas y dispositivos, entre los cuales se utilizó los siguientes materiales y equipos:

- Flexómetro



- Saco de rafia



- Paleta de albañería



- Pico



- Lampa



- Bolsas de cierre hermético



- Muestreador tubular



- EPPs



- GPS



Marca: Garmin Gpsmap 64s

3.5.3 Recolección de la muestra

Para obtener una muestra representativa del terreno, se realizó la recolección de muestras del área de relaves. Con el fin de cubrir la mayor cantidad posible de la superficie, se dividió la cancha de relave en cuatro partes, mostrada en la figura 10. Luego, se seleccionaron de forma aleatoria cinco muestras de cada fracción, para tener una muestra más amplia y asegurar la representatividad de los resultados. Este proceso de selección de muestras se llevó a cabo con sumo cuidado, siguiendo las técnicas y protocolos estandarizados para garantizar la precisión y fiabilidad de los datos obtenidos. En la obtención de la muestra se perforó en cada fracción a una profundidad de 80cm con el muestreador tubular, visualizada en la figura 11.

Después de realizar el proceso de cuarteo para obtener muestras representativas de cada parte de la cancha de relave, se llevó a cabo la homogenización manual en cada uno. Posteriormente, se seleccionaron 4 muestras que se consideraron como representativas y se almacenaron adecuadamente para su posterior análisis.

Para el embasamiento de las muestras, se siguió el protocolo de muestreo correspondiente y se utilizaron envases de plástico (PET) con una capacidad de 1000 ml. Se aseguró que las muestras estuvieran a una temperatura de 5° C para preservar su integridad y minimizar la posible degradación de los componentes químicos presentes en ellas. Este proceso de embasamiento garantiza la conservación adecuada de las muestras y su disponibilidad para su análisis en laboratorio.

Al remitir las muestras al laboratorio "Laboratorios Analíticos del Sur", es importante proporcionar información precisa y detallada en la ficha de entrega. Entre los datos que se deben incluir se encuentran los códigos asignados a cada muestra, que permiten identificarlas de manera única y evitar confusiones durante el análisis.

Asimismo, es necesario indicar el lugar de procedencia de cada muestra, lo que puede resultar relevante para su posterior análisis y interpretación. Además, es importante indicar los métodos de preservación empleados en cada muestra. Esto es especialmente relevante cuando se trata de muestras que pueden sufrir cambios químicos en un corto período de tiempo, lo que podría afectar los resultados de los análisis.

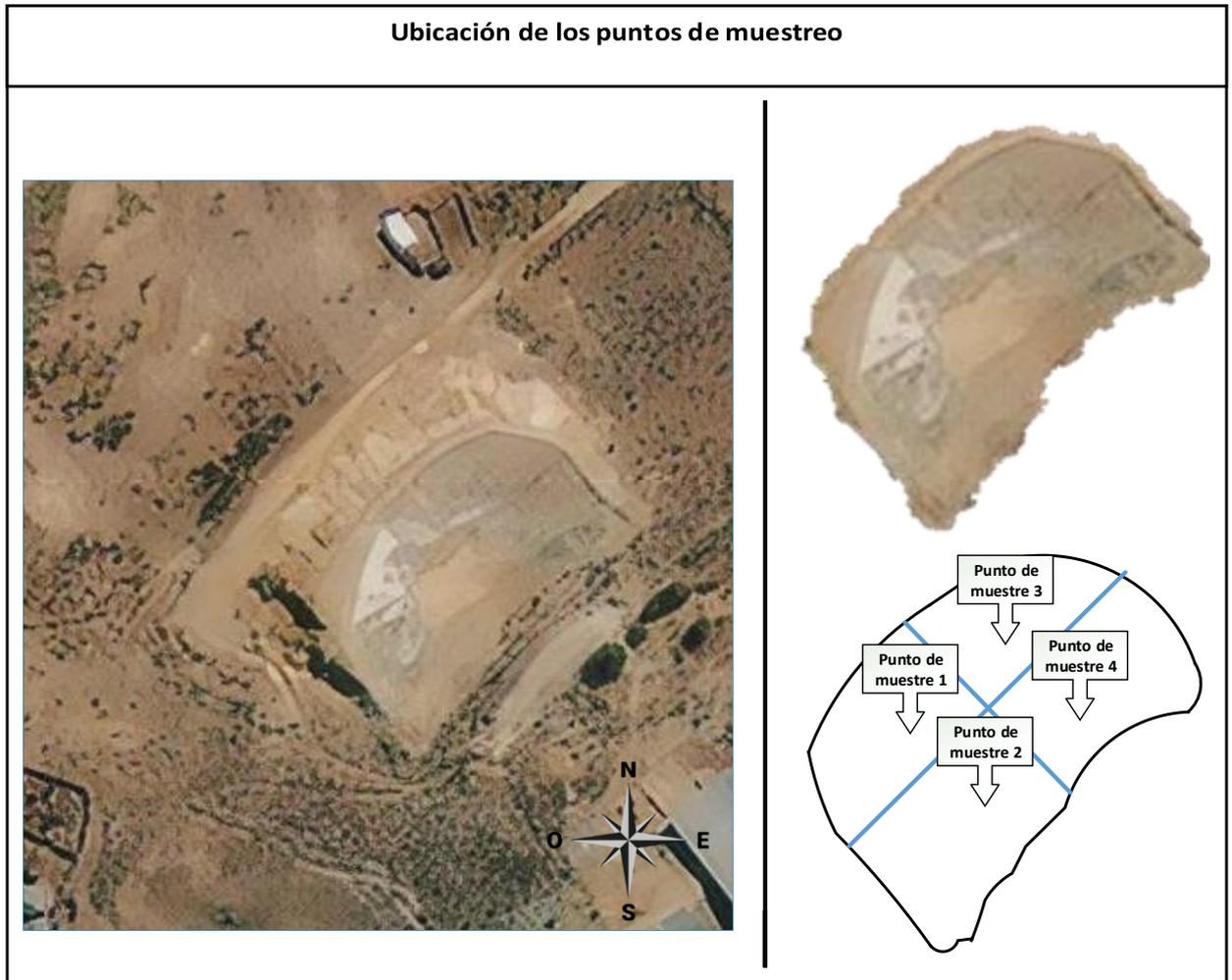


Figura 10. fraccionamiento de la cancha de relave



Figura 11. Obtención de la muestra en la cancha de relave

3.5.4 Aplicación de prueba estadística inferencial.

Con relación al análisis estadístico para examinar la posible relación entre las variables de pH, potencial redox, concentración de óxidos de hierro y carbonatos entre la presencia de los metales pesados As, Cd y Pb. Para evaluar esta relación estadísticamente, se empleó la aplicación de pruebas estadísticas inferenciales, para determinar las diferencias observadas entre las variables.

Las hipótesis que se plantearon se centraron en determinar si existe una relación significativa entre las variables mencionadas y la presencia de los metales pesados, planteando las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula (H_0): Existe asociación ó relación entre las variables pH, potencial redox, concentración de óxido de hierro, $CaCO_3$ entre los metales pesados As, Cd, y Pb.

Hipótesis alterna H_1 : No existe asociación entre las variables pH, potencial redox, concentración de óxido de hierro, $CaCO_3$ entre los metales pesados As, Cd, y Pb.

3.5.4.1 Prueba de normalidad

En el campo de la estadística inferencial, cuando se realizan análisis bivariados, utilizando dos tipos de métodos o pruebas para evaluar la relación entre dos variables: los métodos paramétricos y los no paramétricos.

Los métodos paramétricos se basan en la suposición de que los datos se distribuyen de manera normal y tienen una varianza homogénea. Entre estos métodos se encuentran la prueba t de Student, el análisis de varianza (ANOVA), correlación de Pearson, la regresión lineal, entre otros. Estos métodos son más precisos y poderosos cuando se cumplen estas suposiciones, pero pueden ser menos precisos y confiables si los datos no siguen una distribución normal.

Por otro lado, los métodos no paramétricos se basan en la comparación de los rangos de los datos y no requieren que se cumplan las suposiciones sobre la distribución de los datos. Entre estos métodos destacan la prueba de Wilcoxon, prueba de Mann-Whitney, correlación de Spearman, prueba de Kruskal-Wallis,

entre otros. Estos métodos son más adecuados cuando los datos no siguen una distribución normal.

Evaluación de la normalidad

El proceso de evaluación de normalidad es una técnica estadística utilizada para determinar si un conjunto de datos sigue una distribución normal o gaussiana, conocida por su forma de campana y que se utiliza ampliamente en el campo de la estadística debido a muchos fenómenos naturales y sociales siguen esta distribución.

Existen varias técnicas estadísticas para evaluar la normalidad de un conjunto de datos, como los gráficos de probabilidad normal (cuantiles-cuantiles normales QQ-plots), pruebas de normalidad (por ejemplo, la prueba de Kolmogorov-Smirnov, la prueba de Shapiro-Wilk, entre otras) y métodos de estimación de densidad.

- **Gráfica cuantiles-cuantiles normales (normal Q-Q)**

La evaluación de la normalidad a través de la gráfica cuantiles-cuantiles normales (normal Q-Q) es una técnica utilizada para determinar si una muestra de datos sigue una distribución normal. Esta técnica consiste en trazar los cuantiles de la variable numérica en una gráfica contra los cuantiles de una distribución normal teórica. Si los datos siguen una distribución normal, entonces los puntos en la gráfica deberían estar aproximadamente alineados en una línea recta (Walpole et al., 2012).

La línea recta en la gráfica representa la distribución normal teórica, y los puntos representan los cuantiles de los datos. Si la distribución de los datos es normal, entonces los puntos en la gráfica deberían estar cerca de la línea recta. Si los puntos se alejan de la línea recta, entonces indica que los datos no siguen una distribución normal.

- **Contraste de normalidad de Shapiro-Wilk**

La prueba de Shapiro-Wilk es especialmente útil para evaluar la normalidad de datos que no se ajustan fácilmente a una distribución normal, lo que puede

sucedir cuando se trata de muestras pequeñas o datos con una distribución asimétrica. Este método se basa en la medida del ajuste de los datos a una recta probabilística normal, que se define mediante la siguiente ecuación (Guisande et al., 2006).

$$W = \frac{1}{\sum_{j=1}^n (x_j - \mu)^2} \left[\sum_{j=1}^h a_{j,n} (x_{n-j+1} - x_j) \right]^2$$

En donde n es el número de datos, μ es la media, x_j es el dato en orden ascendente de muestra que ocupa el lugar j , h es $n/2$ si n es par o $(n-1)/2$ si n es impar y $a_{j,n}$ es un valor tabulado.

3.5.4.2 La correlación de Pearson

El coeficiente de correlación de Pearson es una medida estadística que se utiliza para evaluar la relación entre dos variables, una independiente (x_i) y otra dependiente (y_i). El coeficiente de correlación de Pearson es un valor abstracto que puede variar entre -1 y 1, y se utiliza para determinar el grado de asociación y dirección de la relación entre las dos variables (Cordova, 2003).

El coeficiente de correlación de Pearson positivo indica que las dos variables tienen una relación directa, lo que significa que cuando una variable aumenta, la otra también lo hace. Por otro lado, el coeficiente de correlación negativo indica que las dos variables tienen una relación inversa, lo que significa que cuando una variable aumenta, la otra disminuye. Para la presente investigación se analiza la correlación entre variables de los metales pesados As, Cd y Pb (variables dependientes) y pH, potencial redox, concentración de óxido de hierro y carbonato de calcio (variables independientes).

La correlación de Pearson es un método paramétrico calculado mediante la siguiente fórmula:

$$r = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \sqrt{n \sum y^2 - (\sum y)^2}}$$

El valor del índice de correlación varía en el intervalo $[-1,1]$, indicando el signo el sentido de la relación: donde el signo negativo indica el sentido de la relación

- Si $r=1$, existe una correlación positiva perfecta.
- Si $0 < r < 1$ entonces existe una correlación positiva.
- Si $r=0$ entonces no existe relación lineal, pero esto no necesariamente implica que las variables son independientes; pueden existir todavía relaciones no lineales entre las dos variables.
- Si $-1 < r < 0$, existe una correlación negativa.
- Si $r=-1$, existe una correlación negativa perfecta.

3.5.4.3 La correlación de Spearman (ρ)

La correlación de Spearman (ρ) es una técnica que se utiliza para calcular la relación entre dos variables aleatorias de manera cuantitativa, mediante la medición de la correlación de rangos (Conover, 1999). A diferencia del coeficiente de correlación de Pearson, este método no asume normalidad en los datos, es decir, no requiere que los datos sigan una distribución de probabilidad específica. Esta correlación es un método no paramétrico dado por la siguiente ecuación:

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n (R(X_i) - R(Y_i))^2}{n(n^2 - 1)}$$

Siendo n el tamaño de la muestra bidimensional $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_n, Y_n)$, y $R(X_i)$ el rango de X_i y $R(Y_i)$ rango de Y_i . La figura 12, muestra el comportamiento de correlación de Spearman por rangos entre la permutación identidad de los números enteros del 1 al n (variable X ordenada según U) y una permutación de estos enteros (variable Y ordenada según V), y la línea recta sugerida es sólo una guía.

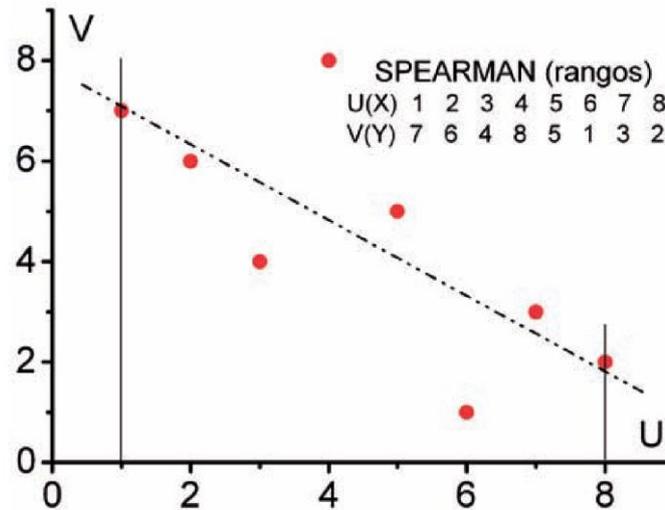


Figura 12. Comportamiento de la correlación de Spearman

El valor de correlación de Spearman varía $[-1,1]$, cuando $\rho = 0$ no existe relación lineal, si $\rho = 1$ existe una correlación positiva perfecta, si $0 < \rho < 1$ entonces existe una correlación positiva, si $-1 < \rho < 0$ existe una correlación negativa, si $\rho = -1$ existe una correlación negativa perfecta (Conover, 1999; Siegel, 1998).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Realizada la recolección de muestras del área de relaves cada fracción a una profundidad de 80cm, aplicado el proceso de cuarteo y homogenización manual, del cual se seleccionaron cuatro muestras significativas en la cancha relavera, para luego ser remitidas al laboratorio "Laboratorios Analíticos del Sur". En la tabla 7, se muestran los metales pesados y concentraciones químicas de acuerdo al resultado de laboratorio (anexo I), en el Plomo (Pb) su concentración es mayor a 10000 mg/Kg, debido a la concentración máxima de medición del instrumento Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) en el ensayo. Las concentraciones de los metales pesados analizados en el relave tienen $Pb \gg As > Cd$. De acuerdo a Campos (2010) la variación de concentración de los metales pesados está regido por: precipitaciones, la capacidad de retención de agua, tipo de suelo y posición del suelo en el paisaje.

Tabla 7

Concentración de los metales pesados

Puntos	Concentración						
	metales			Parámetros			
	As	Cd	Pb	pH	Eh	CaCO ₃	FeO
	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg		mV	%	%
Punto 1	1001	5.01	10000	7.67	-68	9.45	4.29
Punto 2	513.35	16.028	10000	7	-29.6	2.3	8.66
Punto 3	280.16	40.122	10000	6.72	-13.6	5.6	5.56
Punto 4	482.12	9.721	10000	7.21	-42.5	8.9	5.3

Fuente: Informe realizado del Laboratorio Analítico del Sur

A continuación, se detallan los análisis correspondientes a los objetivos específicos planteados, en identificar el nivel de movilidad de los metales As, Cd y Pb entre los parámetros químicos pH, Eh, CaCO_3 y FeO en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, 2021.

4.1 Relación de movilidad del As, Cd y Pb con los parámetros químicos pH, Eh, CaCO_3 y FeO en la cancha relavera

Arsenico (As)

Los resultados del análisis de comparación de concentración de los metales pesados del As, Cd y Pb con respecto a los parámetros químicos pH, Eh, CaCO_3 y FeO en la cancha relavera en la planta concentradora de Tiquillaca, se detalla a continuación.

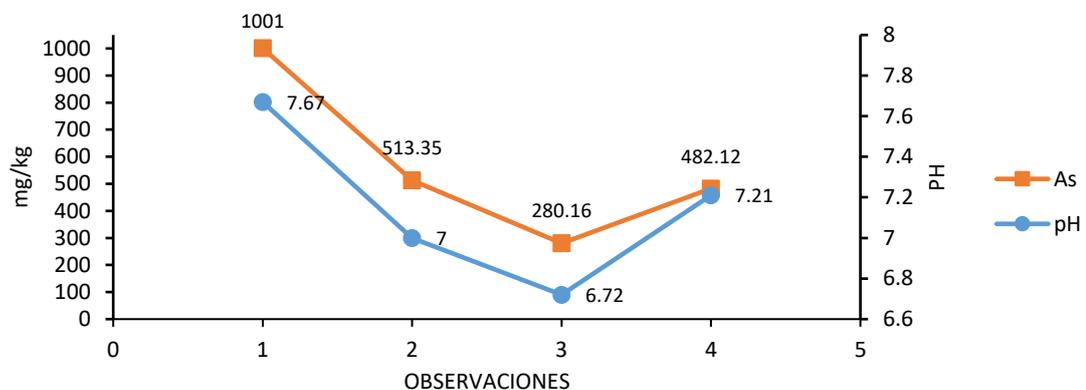


Figura 13. Comportamiento de la concentración de As entre pH

En la figura 13, se puede observar que existe una relación proporcional entre el pH y el As, lo que significa que cuando uno de ellos aumenta/disminuye el otro también lo hace en la misma concentración. Esto sugiere que el pH puede ser un factor importante en la concentración de As en la muestra, y posiblemente cambios durante la época de lluvia afectando significativamente a los niveles de As en la cancha relavera. Según Fernández (2012), la presencia y disponibilidad del As en el suelo están influenciadas por su pH. En general, se observa un incremento en la disponibilidad de As cuando el pH del suelo es mayor a 7. Por otro lado, cuando el pH del suelo es menor a 5.5, el movimiento del As en el suelo se ve limitado.

Es importante destacar que el pH del suelo es un factor crítico que puede afectar significativamente la movilidad y disponibilidad de As en el suelo. Por encima del pH

5.5, el As puede movilizarse más fácilmente en el suelo y, por lo tanto, aumentar su disponibilidad (García et al., 2002).

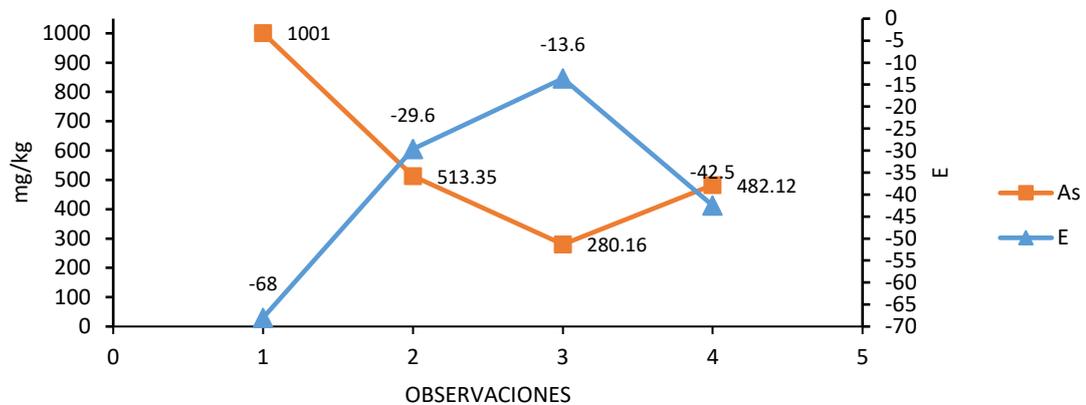


Figura 14. Comportamiento de la concentración de As entre Eh

El comportamiento del As con el estado de Eh en la figura 14, muestra una relación inversa del As con respecto al estado de Eh, estos valores se encuentran ambientes reductores (-200 mV a +300 mV), en el cual está presente el As en su forma trivalente (As(III)) altamente móvil y soluble en agua y fácilmente lixiviado hacia aguas subterráneas. Según Campos (2010) el cambio de Eh se ve afectado por los metales pesados como el As, Ag, Cu, Cr, Hg y Pb.

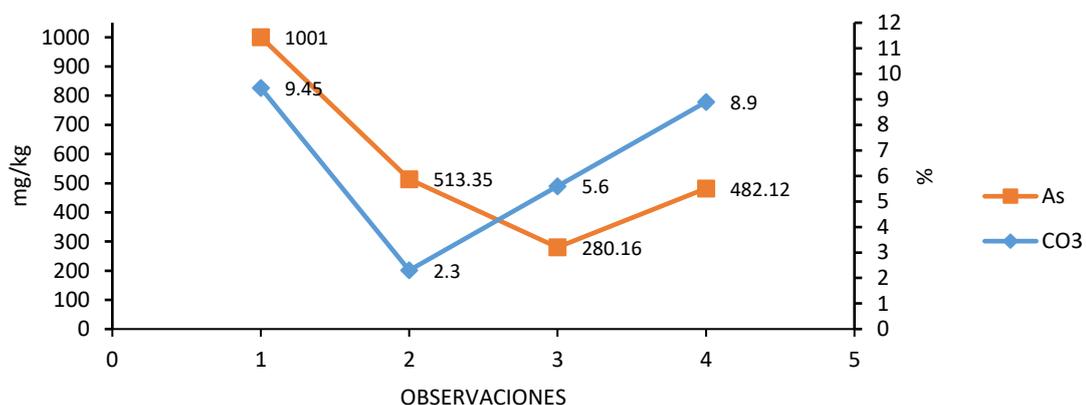


Figura 15. Comportamiento de la concentración de As entre CaCO₃

El comportamiento del As con el CaCO₃ en la figura 15, tienen la relación que a mayor concentración de CaCO₃ la adsorción de As disminuye, formando arsenato de calcio (Ca₃(AsO₄)₂), arseniato de sodio (Na₂HAsO₄) y el arseniato de potasio (K₂HAsO₄), por tales razones se encuentra mayor concentración de Pb en el punto de muestreo 1 y 4. De

acuerdo a Campos (2010), se refiere a que el As tiene una baja tendencia a unirse o interactuar con los carbonatos en el suelo. Esto se debe a que los carbonatos en el suelo suelen tener una carga neta negativa y el As en su forma oxidada (arseniato) una carga negativa.

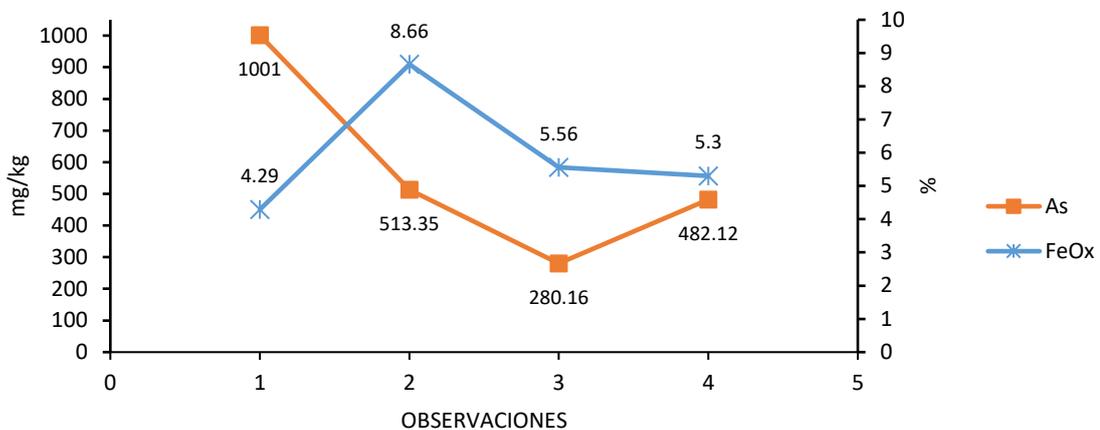


Figura 16. Comportamiento del As entre óxido de hierro (FeO)

Las concentraciones FeO y As visualizadas en la figura 16, mantiene menor la movilización del As en el punto de las muestras 2, 3 y 4; sin embargo, en la muestra 1 la concentración FeO es menor lo que genera mayor movilización del As en el suelo hacia las aguas subterráneas. Según Hartley et al. (2021) demostraron que la adición de óxidos de hierro a suelos contaminados con As y otros metales puede reducir significativamente sus concentraciones. Además, sus estudios de lixiviación demostraron que los óxidos de hierro son altamente eficaces en la inmovilización del As soluble en suelos contaminados.

Cadmio (Cd)

El comportamiento del Cd y pH, visualizada en la figura 17, muestra una relación inversa en el incremento y disminución de sus valores. En suelos alcalinos el pH por encima de 7.0, el Cd puede formar compuestos insolubles con iones como el fosfato y el carbonato, lo que disminuye su movilidad y disponibilidad en el suelo. Por otro lado, en suelos ácidos con pH por debajo de 5.5, el Cd forma complejos solubles con iones como el cloruro y el sulfato, lo que aumenta su movilidad en el suelo y aumenta la lixiviación a aguas subterráneas. La concentración poco ácida del pH en el punto 3 (pH=6.72) a una profundidad de 80cm, genera una mayor movilidad del Cd. La concentración poco alcalina del pH en el punto 1 (pH=7.67), genera una mayor movilidad del Cd.

En los resultados de Campos (2010), cuando el pH del suelo es menor a 5.5, se produce una mayor movilización de concentración de Cd en comparación con un pH más alto. Además en García et al. (2002), el Cd es más móvil en el suelo cuando el pH es bajo o ácido, esto se debe a compuestos que retienen el Cd, como los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, se disuelven con mayor facilidad, lo que aumenta la concentración de Cd en la solución del suelo y facilita su movilización.

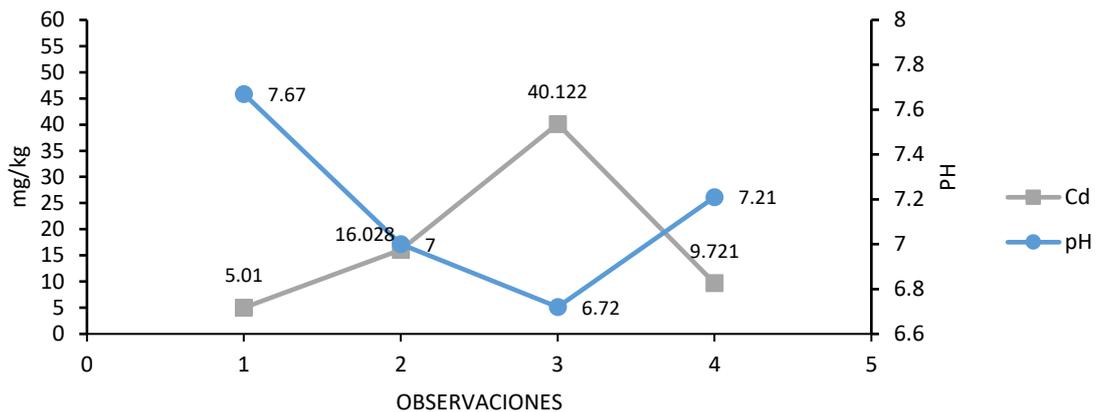


Figura 17. Comportamiento de la concentración de Cd entre pH

En el comportamiento del Cadmio (Cd) con el estado de potencial redox (Eh), en la figura 18, las concentraciones del Cd están relacionados proporcionalmente con Eh, y encontrándose en un estado reductor. En suelos con condiciones reductoras (generalmente -100 a -200 mV), el Cd tiende más soluble y móvil. Por otro lado, en suelos con condiciones oxidantes (altos potenciales redox), el Cd tiende a estar más inmovilizado.

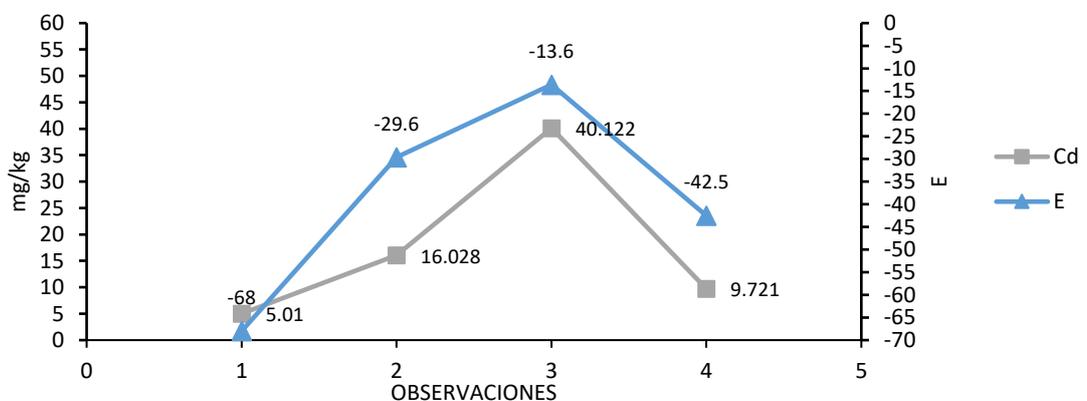


Figura 18. Comportamiento de la concentración de Cd entre Eh

En el comportamiento del Cadmio (Cd) con el Carbonato de calcio (CaCO_3), visualizada en la figura 19, a mayor concentración CaCO_3 menor concentración de Cd son en los puntos de muestreo 1 y 4 a 80 cm de profundidad. El CaCO_3 puede actuar como un neutralizador de ácidos en el suelo, aumentando el pH del suelo y reducir la disponibilidad y movilidad del Cd. Por lo tanto, la adición de CaCO_3 al suelo ácido puede ser una estrategia efectiva para reducir la disponibilidad y movilidad del Cd

En general, el CaCO_3 adsorbe el Cd y reducir su disponibilidad en el medio, especialmente a pH cercanos a la neutralidad. Pero, a pH bajos (ácidos), la solubilidad del CaCO_3 aumenta, lo que reduce su capacidad de adsorber al Cd. Además, a concentraciones de Cd muy altas, la capacidad del CaCO_3 para adsorber el Cd esta limitada.

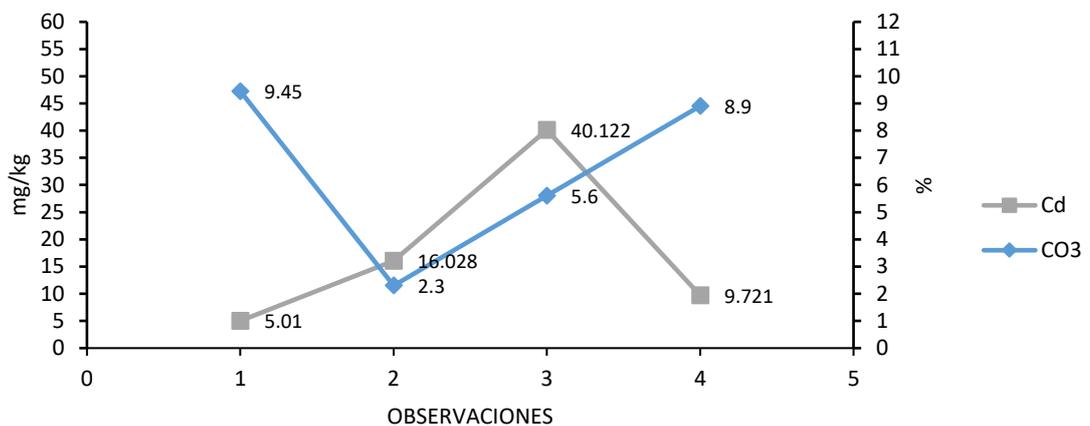


Figura 19. Comportamiento de la concentración de Cd entre CaCO_3

Las concentraciones del óxido de hierro (FeO) es un componente importante y puede influir en la disponibilidad y movilidad del Cd en el suelo. En la figura 20, las concentraciones de FeO en los puntos 1,2 y 4 en la cancha relavera, redujo la disponibilidad y movilidad del Cd en el suelo teniendo poca concentración a 80 cm de profundidad. Por otro lado, las altas concentraciones de FeO y la disminución del pH, aumenta adecuadamente la adsorción del Cd.

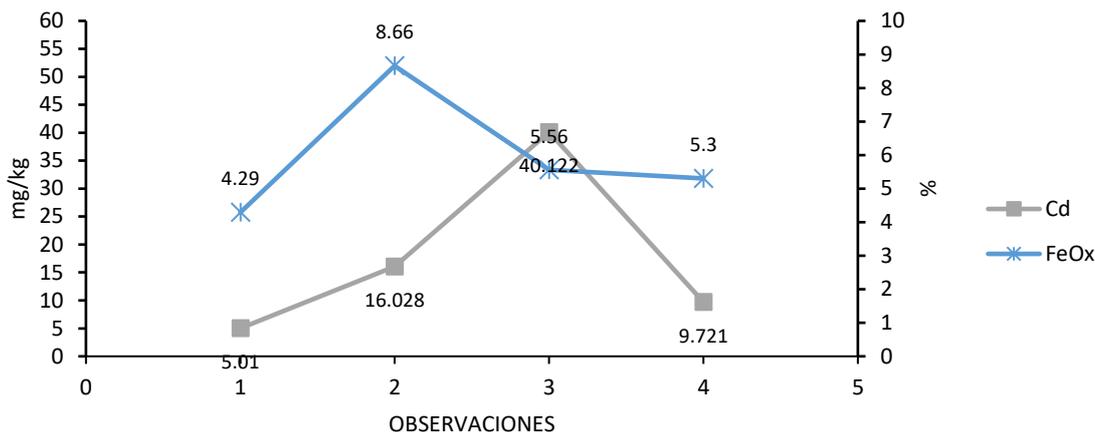


Figura 20. Comportamiento de la concentración de Cd entre óxido de hierro (FeO)

Plomo (Pb)

El Pb puede unirse a los componentes del suelo, como los ácidos húmicos y fúlvicos, lo que dificulta su movilización, reduciendo su disponibilidad. En el comportamiento del Pb y pH, visualizada en la figura 21, muestra una elevada concentración de Pb superiores a 10000 mg/kg, con un pH ligeramente ácido (5.5 - 6.5) y pH neutro ligeramente alcalino (6.5-8), lo que genera un aumento en su movilidad y disponibilidad del Pb.

En los resultados de Wickhorst (2013), los niveles de plomo son aproximadamente diez veces más altos en comparación con los niveles de Cd, lo que es considerado poco común. Se observó que los valores de pH tienen una influencia significativa en todos los puntos de medición. Por lo general; el Cd se asocia con el Pb y el Zn, debido a causas antropogénicas. Según García et al. (2002) con un pH mayor a 5.5 resulta inmóvil la concentración del Pb.

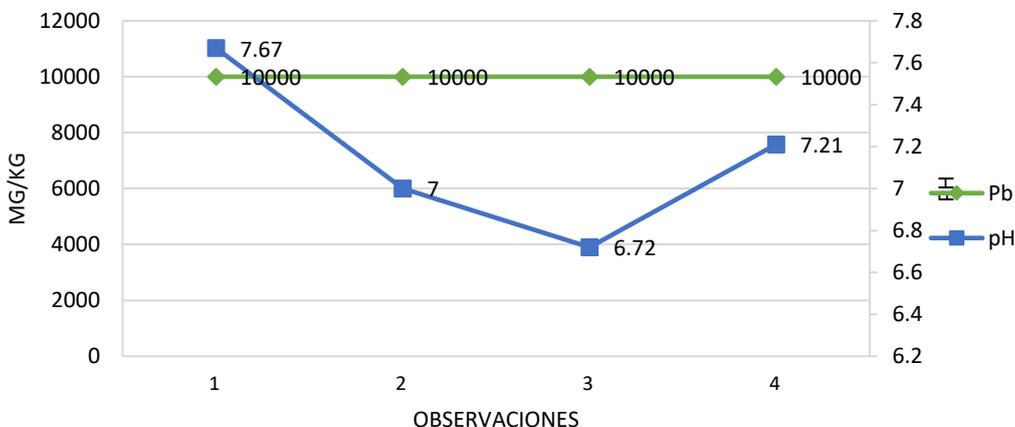


Figura 21. Comportamiento de la concentración de Pb entre pH

En condiciones de reducción, el Pb se puede encontrar en una forma altamente soluble, convirtiéndose en su forma reducida de Pb(II), y en condiciones de oxidación el Pb se convierte en su forma oxidada Pb(IV), siendo menos soluble y menos disponible, tales detalles se visualizan en la figura 22.

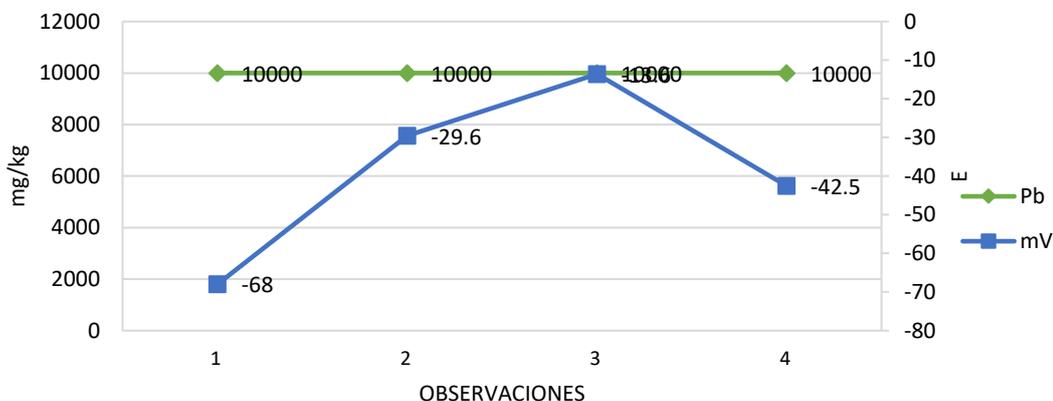


Figura 22. Comportamiento de la concentración de Pb entre Eh

La combinación del Pb con el CaCO₃, forma una sal insoluble y menos tóxica que se retiene en la matriz del suelo, lo que disminuye su disponibilidad y movilidad. En la figura 23, las concentraciones de CaCO₃, son insuficientes para la reducción de solubilidad y movilidad del Pb.

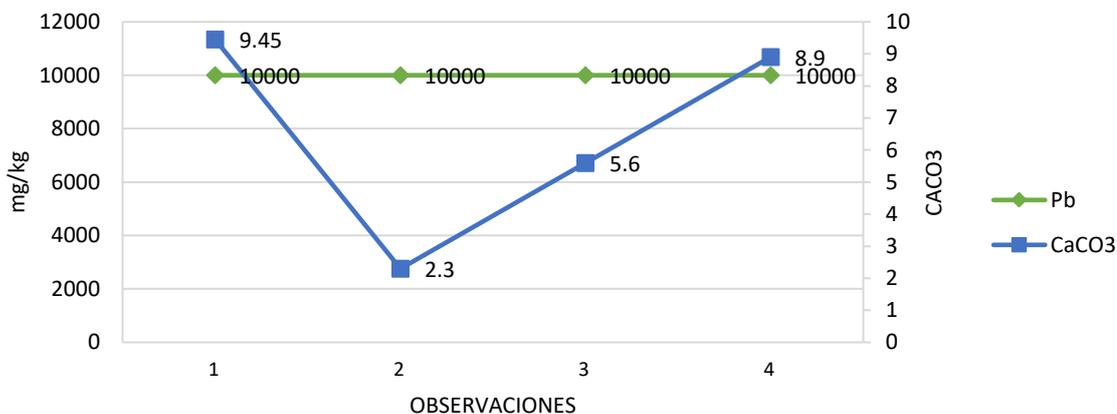


Figura 23. Comportamiento de la concentración de Pb entre CaCO₃

El FeO es un mineral común en el suelo que tiene propiedades adsorbentes debido a su superficie cargada negativamente, lo que le permite adsorber iones metálicos como el Pb. El FeO es un componente importante que adsorbe y retiene metales pesados de Pb, disminuyendo su movilidad y disponibilidad. En la figura 24, las concentraciones de FeO

son menores para la retención del Pb a 80 cm de profundidad, debido a la concentración del mineral Galena en la planta concentradora de Tiquillaca.

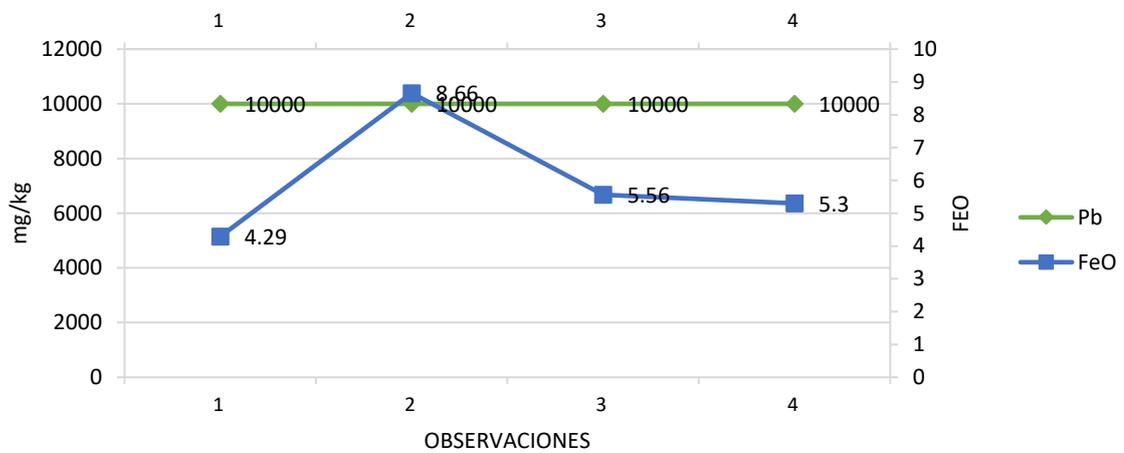


Figura 24. Comportamiento de la concentración de Pb entre FeO

4.2 Análisis de relación estadística de la movilidad del As, Cd y Pb con los parámetros químicos pH, Eh, CaCO₃ y FeO.

Prueba de la normalidad

Se procede a realizar el análisis de la normalidad para determinar si los metales pesados As y Cd y los parámetros químicos como el pH, potencial rédox, carbonato de calcio y concentración de óxido de hierro siguen una distribución normal o gaussiana. Es importante verificar la normalidad de estos datos, para optar las técnicas estadísticas paramétricas o no paramétricas.

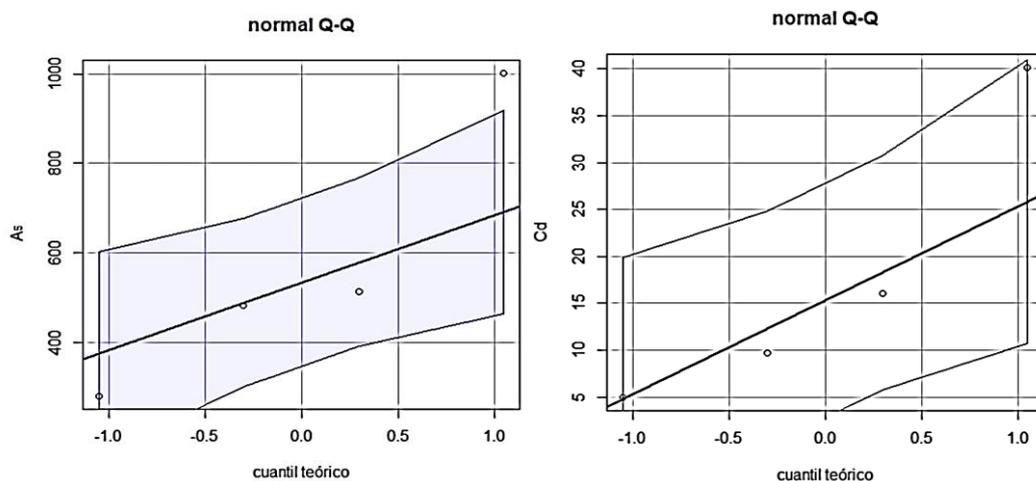


Figura 25. Gráficos cuantiles-cuantiles (Q-Q) del As y Cd

En la figura 25, del gráfico cuantiles-cuantiles normales (normal Q-Q), el As muestra una distribución normal estándar entre sus concentraciones. De acuerdo a la prueba de normalidad de Shapiro- Wilk, el valor del As es $W = 0.89279$, siendo mayor al valor teórico de Shapiro- Wilk (W_t) de 0.748, por consiguiente, los datos del As tienen una distribución normal, para un análisis paramétrico. De igual manera el gráfico normal Q-Q de Cd muestra una distribución normal y el valor Shapiro- Wilk de Cd es 0.8683, menor a 0.748 (W_t), por consiguiente los datos del Cd también tienen una distribución normal, para un análisis paramétrico. Sin embargo, el Pb sus valores son repetitivos. Cuando un conjunto de datos son repetitivos, no es posible aplicar técnicas de evaluación de normalidad que se basan en supuestos de distribución de probabilidad, como la normalidad de Shapiro-Wilk o los gráficos QQ-plot, puesto que implica presencia de variabilidad en los datos.

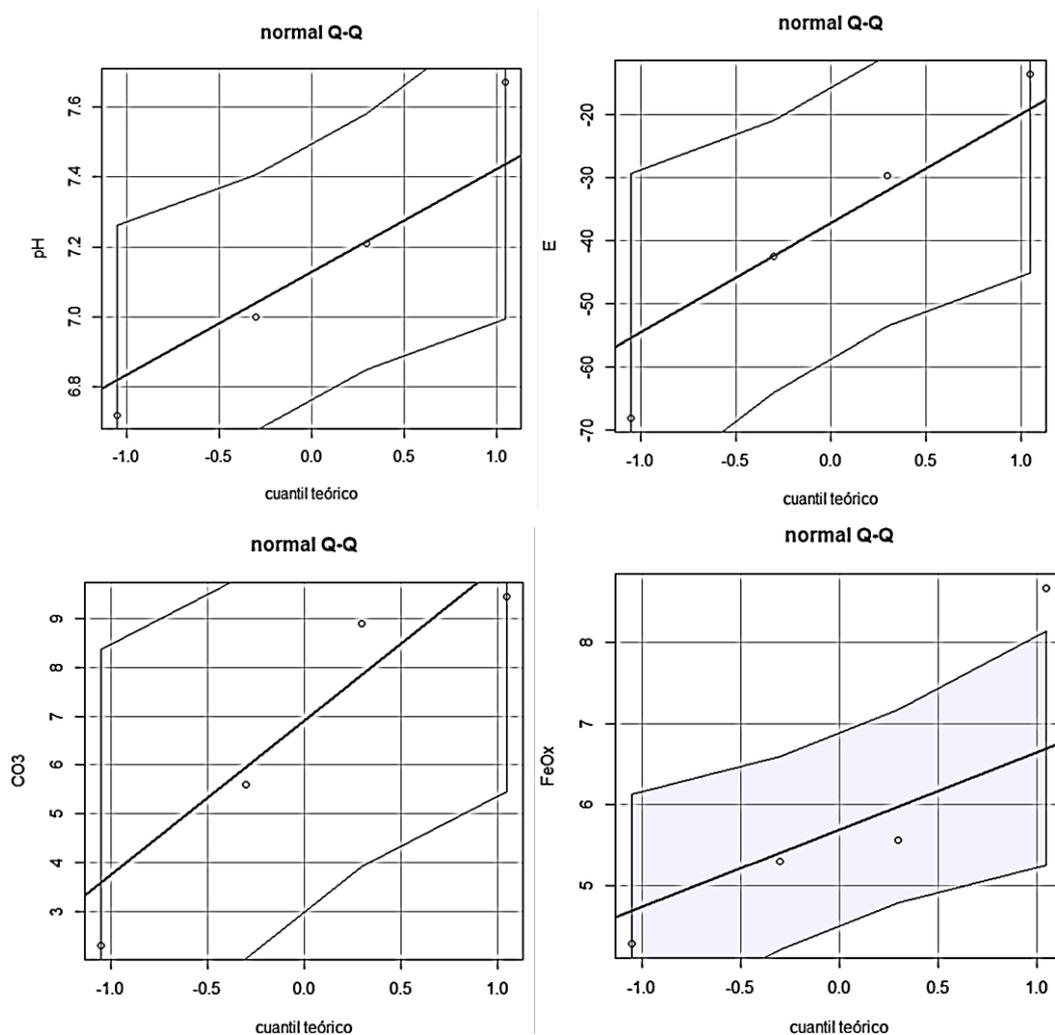


Figura 26. Gráficos Q-Q del pH, potencial redox, carbonato de calcio (CaCO_3) y óxido de hierro (FeO)

En el gráfico normal Q-Q de los parámetros químicos: pH, potencial redox, carbonato de calcio (CaCO_3) y hierro oxidado (FeO), visualizada en la figura 26, muestran una distribución normal estándar entre sus concentraciones.

En los valores de prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, el pH es 0.98278; 0.9857 del potencial redox (Eh); 0.90716 del carbonato de calcio (CaCO_3) y 0.86954 del óxido de hierro (FeO); todos estos valores son mayores al valor teórico de Shapiro- Wilk (W_t) de 0.748, por consiguiente los datos tienen una distribución normal, para un análisis paramétrico.

Correlación de Pearson

En este análisis, se calcula la correlación de Pearson entre las muestras de As y Cd de la cancha relavera y los parámetros químicos. Esta correlación es una medida estadística que se utiliza para evaluar la relación entre estas variables continuas y determinar si hay una correlación significativa entre ellas.

Tabla 8

Correlación de Pearson entre As, Cd, pH, potencial redox, carbonato de calcio (CaCO_3) y óxido de hierro (FeO)

	As	Cd	pH	Eh	CaCO_3	FeO
As	1					
Cd	-0.78	1				
pH	0.958	-0.88	1			
Eh	-0.95	0.883	-1	1		
CaCO_3	0.513	-0.45	0.677	-0.68	1	
FeO	-0.4	0.147	-0.5	0.507	-0.93	1

En la tabla 8, la correlación de Pearson en las muestras de relaves mineros, tienen mayor correlación positiva entre el As y pH de 0.958, y correlación negativa entre el As y potencial redox (Eh) de -0.95 [As = f(pH,Eh)]. En el Cd existe una correlación negativa con el pH de -0.88 y correlación positiva entre el Cd y pH de 0.883 [Cd = f(pH,Eh)].

El diagrama de dispersión de Pearson

A continuación se identifica patrones en los datos, como una relación lineal positiva y negativa o curvilínea entre las dos variables, y la fuerza de correlación y puntos en el gráfico de la línea de regresión, indicando una correlación más fuerte entre variables vistos gráficamente.

En la figura 27, las correlaciones con puntos en el gráfico está muy cerca de la línea de regresión del pH y Eh con respecto al As y Cd.

Y los valores atípicos que no siguen el patrón general en los datos son As, Cd, pH y Eh con respecto al FeO

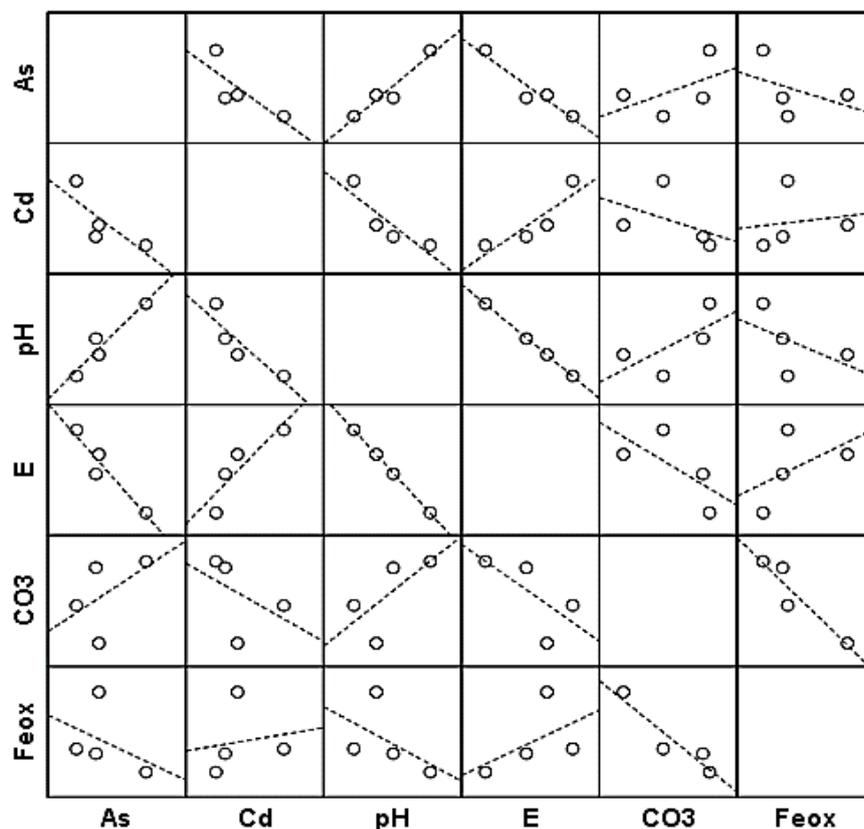


Figura 27. Diagrama de dispersión del As, Cd, pH, potencial rédox, carbonato de calcio (CaCO_3) y óxido de hierro (FeO)

Correlación de Spearman (ρ)

Debido a que se recomienda un mínimo de 30 observaciones para la correlación de Pearson y 10 observaciones para la correlación de Spearman. Se procede a evaluar las 4 observaciones de las variables continuas con la correlación de Spearman, para un análisis

completo. La ventaja de utilizar ambos métodos de correlación es que pueden proporcionar diferentes perspectivas sobre la relación entre dos variables, especialmente cuando los datos son pocos. Combinar los resultados de ambos métodos puede ayudar a obtener una comprensión más completa de la relación entre las variables.

En la tabla 9, la correlación negativa perfecta es Cd-pH, indicando que a medida que una variable aumenta, la otra disminuye; también la correlación positiva perfecta es Cd-Eh, indicando que a medida que una variable aumenta, la otra también lo hace. Finalmente el valor de Spearman igual a 0.4 menciona que existe poca correlación entre sus variables.

Tabla 9

Correlación de Spearman entre As, Cd, Pb, pH, potencial rédox, carbonato de calcio (CaCO₃) y óxido de hierro (FeO)

	As	Cd	Pb	pH	Eh	CaCO ₃	FeO
As	1	-0.8	NA	0.8	-0.8	0.4	-0.4
Cd	-0.8	1	NA	-1	1	-0.8	0.8
Pb	NA	NA	1	NA	NA	NA	NA
pH	0.8	-1	NA	1	-1	0.8	-0.8
Eh	-0.8	1	NA	-1	1	-0.8	0.8
CaCO ₃	0.4	-0.8	NA	0.8	-0.8	1	-1
FeO	-0.4	0.8	NA	-0.8	0.8	-1	1

Nota: Sin respuesta (NA)

4.3 Evaluación del nivel de riesgo ambiental en las concentraciones del As, Cd y Pb y su movilidad

La evaluación de la cantidad de contaminantes y riesgos ambientales presentes en la cancha relavera, se detalla a continuación. Mencionando el tipo de roca sedimentaria Lutita (Shale rock), tiene los valores de Pb de 20 ppm, Cd de 0.3ppm y As de 13 ppm.

Tabla 10

Factor de contaminación (Kc) del As, Cd y Pb

factor de contaminación (Kc)			
	As	Cd	Pb
Punto 1	77.0	16.7	500.0
Punto 2	39.5	53.4	500.0
Punto 3	21.6	133.7	500.0
Punto 4	37.1	32.4	500.0
promedio	43.8	59.1	500.0

En la tabla 10, el factor de contaminación del As en los puntos de muestreo 1, 2 y 4 se halla en contaminación extrema, y el punto 3 se considera contaminación severa, indicando que la concentración del As es contaminante en la relavera. En el Cd, los puntos 2, 3 y 4 se encuentran en contaminación extrema y el punto 1 se considerada contaminación severa. Además en el Pb todos los valores se hallan en contaminación extrema.

Tabla 11

Índice de geoacumulación (I_{geo}) del As, Cd y Pb

índice de geoacumulación (I_{geo})			
	As	Cd	Pb
Punto 1	5.7	3.5	8.4
Punto 2	4.7	5.2	8.4
Punto 3	3.8	6.5	8.4
Punto 4	4.6	4.4	8.4
promedio	4.9	5.3	8.4

Los valores de índice de geoacumulación (I_{geo}) del As, Cd y Pb, se visualizan en la tabla 11, donde el punto 1 se encuentra fuertemente contaminado por As y Cd y extremadamente contaminado por Pb; en el punto 2 se encuentra fuertemente

contaminado a extremadamente contaminado de As y extremadamente contaminado por Cd y Pb; en el punto 3 está fuertemente contaminado por As y extremadamente contaminado por Cd y Pb; finalmente en el punto 4, fuertemente contaminado a extremadamente contaminado por As y Cd y extremadamente contaminado por Pb. En los resultados presentados por Quevedo y Meneses (2014), se observó que el pH tuvo un rango ligeramente de ácido a neutro con valores oscilando entre 6,0 y 6,8, con índice de geoacumulación del Pb entre 0,7 y 1,1 y el Cd entre 6,4 a 6,6. Estos resultados son altamente preocupantes, porque indican la presencia de contaminación de origen antropogénico.

Tabla 12

Factor de enriquecimiento (EF) del As, Cd y Pb

factor de enriquecimiento (EF)			
	As	Cd	Pb
Punto 1	80.8	0.4	806.8
Punto 2	41.4	1.3	806.8
Punto 3	22.6	3.2	806.8
Punto 4	38.9	0.8	806.8
promedio	45.9	1.4	806.8

El factor de enriquecimiento (EF) del As, Cd y Pb, mostrado en la tabla 12, indica que el As se encuentra moderadamente enriquecido ($EF > 20$), por una fuente de enriquecimiento adicional a la roca madre; en el Cd, indica un enriquecimiento moderado del metal pesado en el suelo; finalmente en el Pb, indica un alto enriquecimiento y muestra que existe una grave contaminación de origen antropogénico ($EF > 500$).

Los resultados encontrados en Del Aguila et al., 2005 al Pb se consideró como el metal que contamina de manera moderada el ambiente, indicando enriquecimiento adicional a la roca madre por antropogénico. En Dinelli (2012), el enriquecimiento de Pb se encontró mayor a 3 (clase altamente contaminada) debido a la zona industrial cercana o próxima. Los valores de EF para Pb están entre 10,3 y 12,9; para

el caso del Cd, los valores van de 484,8 a 568,1 este enriquecimiento proviene de fuentes antropogénica

Evaluación normativa en las concentraciones

La concentración de As visualizada en la figura 28, presenta un valor máximo de 1001 mg/kg y mínimo de 280 mg/kg, siendo estos valores mayores a los ECAs para un suelo agrícola (50 mg/kg) de acuerdo con Torres (2018), el As no debe superar los valores establecidos por los ECAs, conllevando un suelo no apto para la siembra y pastoreo de animales, cuyos valores se visualizan en la tabla 13.

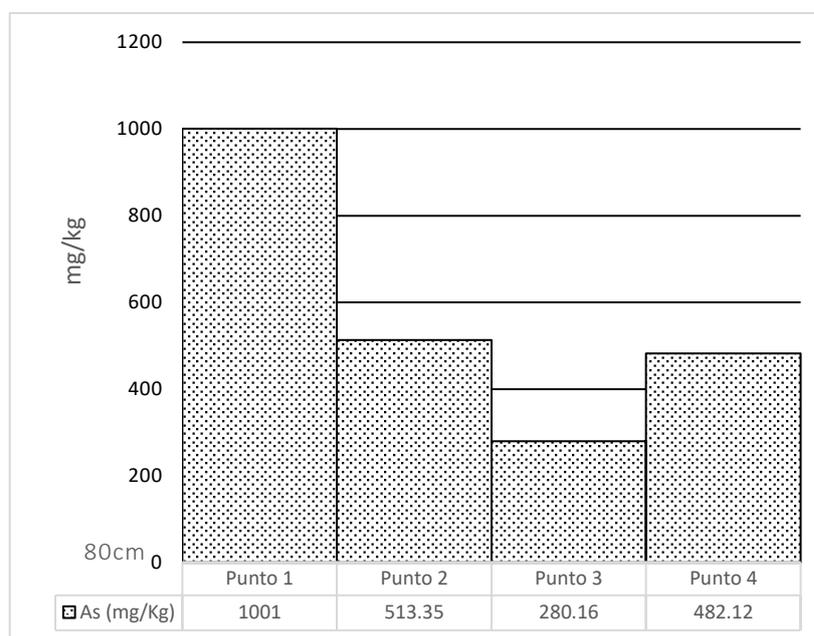


Figura 28. Concentración de As en las muestras in-situ

Tabla 13

Concentración del As, Cd y Pb en diferentes suelos

	As (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Suelo Agrícola	50	1.4	70
Suelo Residencial/Parques	50	10	140
Suelo Comercial/Industrial/ Extractivo	140	22	1200

Fuente: ECA suelo

Los niveles de concentración del Cd mostrados en la figura 29, presenta como valor máximo de 40 mg/kg y valor mínimo de 5 mg/kg, siendo estas concentraciones mayores a los ECAs en suelos agrícolas (1.12 mg/kg). Según los resultados del autor Falcón (2016), los niveles de Cd superaron los ECAs en suelos agrícolas, debido que estas concentraciones se encuentran con un pH entre 5 - 5,1; causando el incremento del Cd.

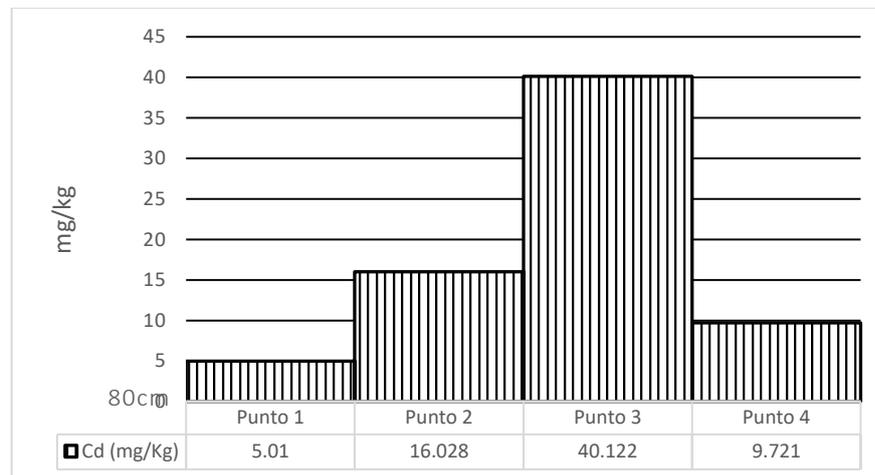


Figura 29. Concentración de Cd en las muestras in-situ

La concentración de Pb visualizada en la figura 30, presenta valores superiores a 10000 mg/kg, siendo estos valores mayores a los ECAs para un suelo agrícola (70 mg/kg) Torres (2018). De acuerdo a las normativas canadienses el Pb en el suelo se debe encontrar 70 mg/Kg en la agricultura y un máximo 600 mg/Kg en las industrias; el incremento del Pb se debe al movimiento o biodisponibilidad en el suelo (Canadian Council of Minister of the Environment, 1999).

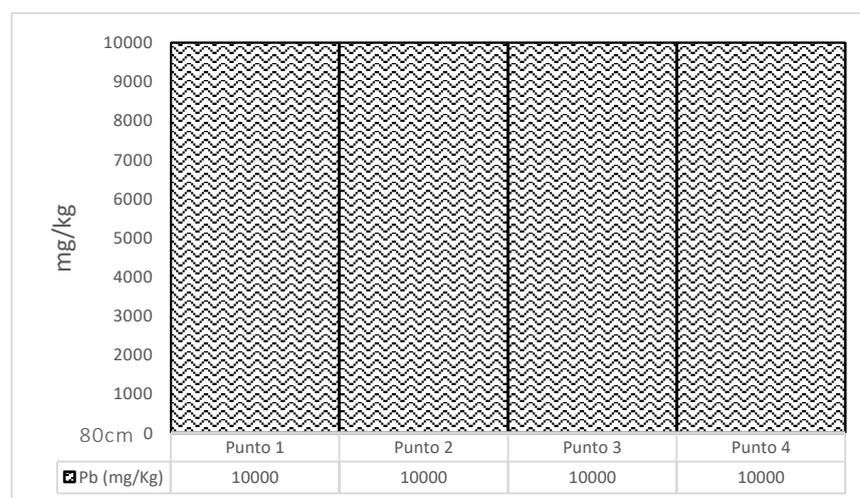


Figura 30. Concentración de Pb en las muestras in-situ

La concentración de pH se encuentra mayormente en estado alcalino, y el potencial rédox se halla en reducción en todos los puntos. La lixiviación en el relave minero se incrementa por las precipitaciones fluviales, generando la alteración del pH y concentración del agua en la cancha relavera. Su desborde causa las mezclas con el suelo alrededor y el río Condorire, según Ministerio Ambiente en el Perú los valores del pH en el medio ambiente se encuentran entre 6.5-9, detallada en la tabla 15. De acuerdo a Santos (2019) los factores que controlan la lixiviación en los suelos son: pH, potencial de oxidación, conductividad eléctrica, temperatura y elementos químicos.

Tabla 14

Concentración de los parámetros químicos de la muestra.

Puntos	Concentración			
	pH	Eh	CaCO ₃	FeO
		<i>mV</i>	<i>mg/Kg</i>	<i>mg/Kg</i>
Punto 1	7.67	-68	9.45	4.29
Punto 2	7	-29.6	2.3	8.66
Punto 3	6.72	-13.6	5.6	5.56
Punto 4	7.21	-42.5	8.9	5.3

Fuente: Informe realizado del laboratorio

En Gutiérrez et al. (2019) los niveles de pH fueron mayores a 7 siendo rango alcalino, limitando la movilidad principalmente del Pb y Cd. Con respecto a la figura 16, el Cd vs pH disminuye la concentración del Cd a valores menores de 7.

Tabla 15

Parámetros del pH en el medio ambiente

Parámetros del pH	pH
Agua superficial destinada para potabilizar	5.5-9
Agua riego de vegetales	6.5-8.5
Agua de bebida animales	6.5-8.4
Lagunas y lagos	6.5-9

Análisis del diagrama pH-Eh

Los valores de potencial rédox obtenidos en las muestras de la relavera están dentro del rango de -13 mV a -68 mV, con valores del pH en estado alcalino, a excepción del punto 3.

Diagrama pH-Eh del As

Para entender la disponibilidad del As en el agua subterráneas de la relavera, se realizó una simulación en base a los valores de pH y Eh medido en diferentes puntos, donde se busca analizar el equilibrio químico de As desde el punto de vista termodinámico en cada muestreo. En las figuras 31 y 32, los diagramas de *pH-Eh* para el As-O-H con las condiciones termodinámicas a -3°C , 17°C , 0.62 bar y ΣAs es establecido a 10^{-6} M , son simulados con respecto a las condiciones in-situ de la investigación. Siendo la especie H_3AsO_3^- predominante, según el modelo del As disuelto en el agua subterránea se encuentra en forma de una especie inorgánica neutra con un estado de oxidación de +3 y sin carga. Este valor favorece la movilidad del As en la relavera, siendo la especie sin carga no es retenido por atracción electrostática, como los hidróxidos de Fe.

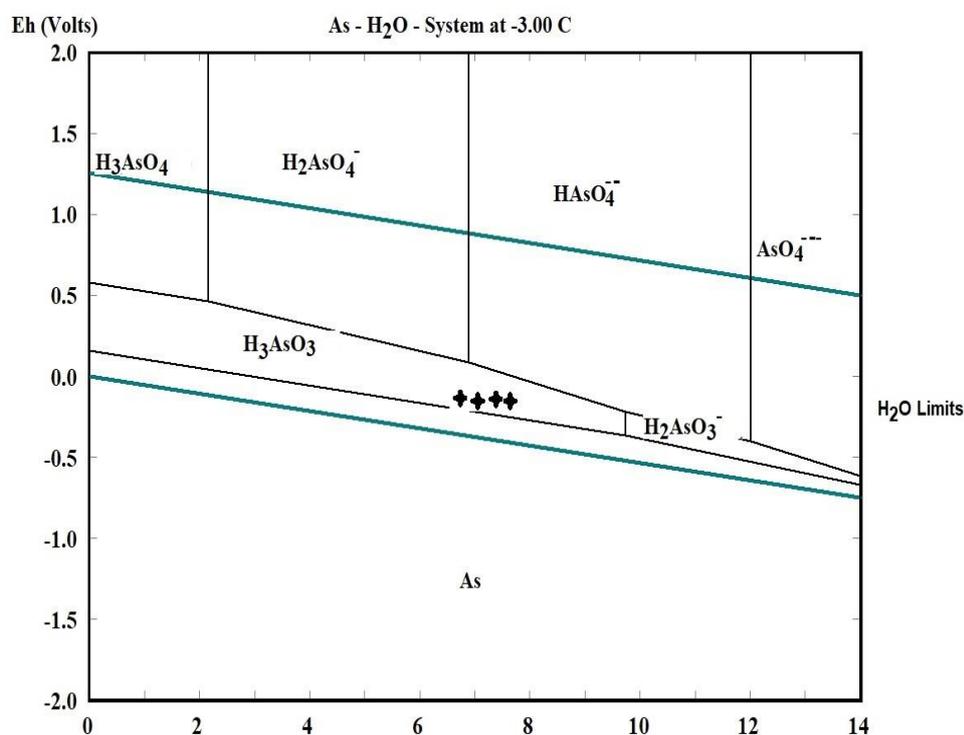


Figura 31. Diagrama de *ph-Eh* para el As-O-H a -3°C , 0.62 bar y ΣAs es establecido a 10^{-6} M

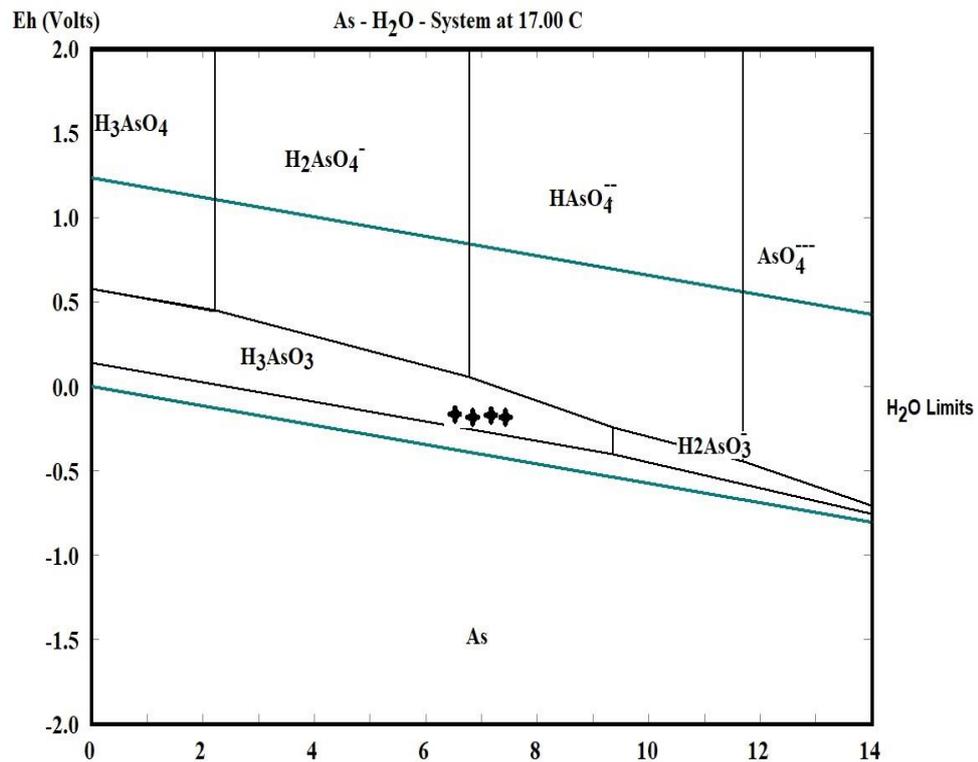


Figura 32. Diagrama de pH - Eh para el As-O-H a 17°C , 0.62 bar y ΣAs es establecido a 10^{-6} M.

La presencia mayoritaria de los minerales sulfurados según Figueiredo (citado en Manoel, 2014) se encuentran asociados al Fe, S y As en aguas, suelos y sedimentos. en el proceso de oxidación. En estas condiciones de pH neutro a alcalino, son favorables para la formación de escorodita, lo que lleva a la formación de arsenatos de hierro con baja cristalinidad; así como, la oxidación natural de la arsenopirita y de la piritita encontradas en rocas auríferas sulfatadas. De acuerdo Matthes (citado en Hermann y Neumann-mahlkau, 1985) detalla que el estudio en agua subterránea contaminada con As, observó las concentraciones en niveles alto, las cuales producen aguas "reducidas" con valores negativos de Eh.

Diagrama pH - Eh del Cd

La simulación en base a los valores de pH y Eh medido en diferentes puntos en el Cd, se muestran las figuras 33 y 34, donde los diagramas de pH - Eh para el Cd-O-H con las condiciones termodinámicas a -3°C , 17°C , 0.62 bar y ΣCd es establecido a 10^{-7} M de Cd, 10^{-3} M de C y 10^{-3} M de S (según Hermann y Neumann-mahlkau, 1985), estos son simulados con respecto a las condiciones in-situ de la investigación.

Resultando la especie Cd^{++} predominante. Es decir, según el modelo, el Cd disuelto en el agua subterránea se encuentra en forma de una especie inorgánica neutra con un estado de oxidación de +2. Este valor favorece poco en la movilidad del Cd en la relavera. Según sus resultados en Silva (2019), el potencial rédox que se midió varió de 618 a 396 mV y el pH se encontró en un rango ácido de 0.8 a 2.2. Estos valores sugieren que el ambiente, en el que se llevó a cabo la medición se encontraba en una condición parcial oxidante a oxidante, encontrándose fuera del rango del sulfuro de cadmio.

De acuerdo con Rincón (2014), se ha observado que en condiciones oxidantes y en un rango de pH de 4 a 10, el Cd presenta una buena solubilidad y estabilidad en forma de compuestos como CdSO_4 , CdS(c) y $\text{CdCO}_3(\text{c})$. Esta solubilidad y estabilidad pueden llevar a una atenuación natural del Cd en el medio ambiente.

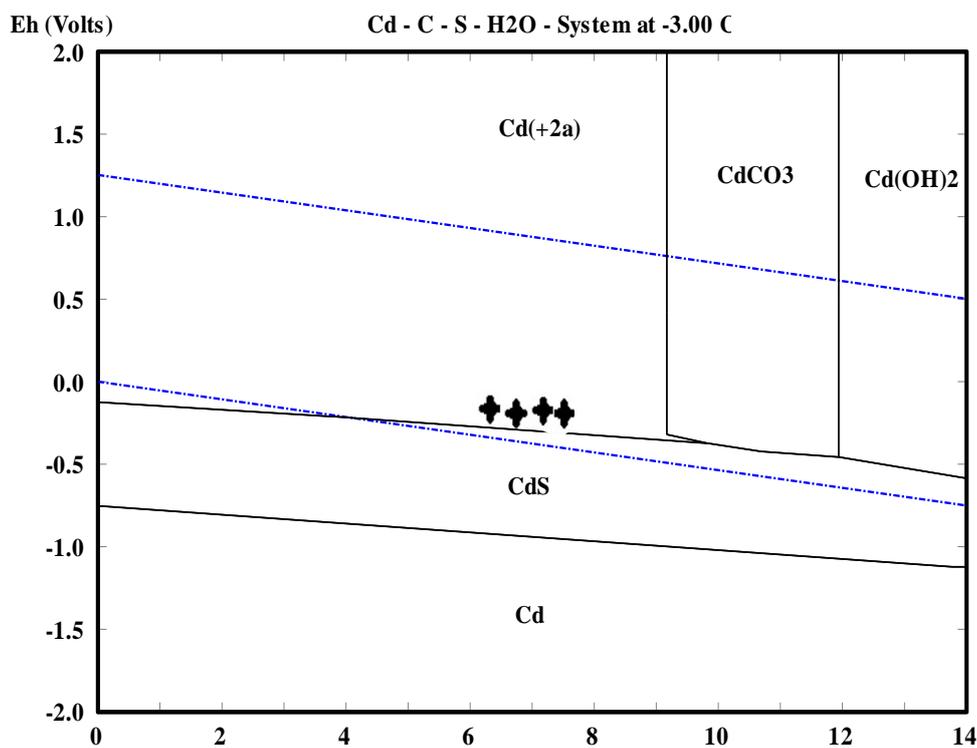


Figura 33. Diagrama de pH - Eh para el Cd-C-S-H₂O a -3°C , 0.62 bar y ΣCd es establecido a 10^{-7} M de Cd, 10^{-3} M de C y 10^{-3} M de S.

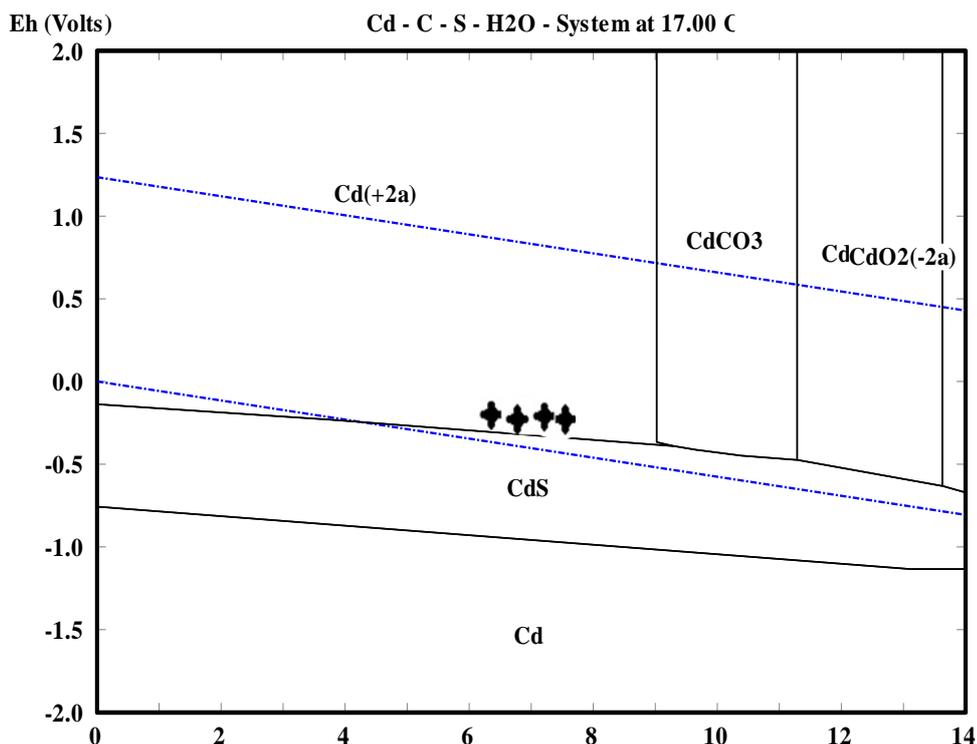


Figura 34. Diagrama de pH - Eh para el Cd-C-S-H₂O a 17°C, 0.62 bar y ΣCd es establecido a 10^{-7} M de Cd, 10^{-3} M de C y 10^{-3} M de S.

Diagrama pH - Eh del Cd

La simulación en base a los valores de pH y Eh medido en diferentes puntos en el Pb, se muestran las figuras 35 y 36, donde los diagramas de pH - Eh para el Pb-O-H con las condiciones termodinámicas a $-3^{\circ}C$, $17^{\circ}C$, 0.62 bar y ΣPb es establecido a 10^{-6} M de Pb, 10^{-3} M de C y 10^{-3} M de S (según Hermann y Neumann-mahlkau,1985), estos son simulados con respecto a las condiciones in-situ de la investigación. Resultando la especie Pb^{++} y $PbCO_3$ predominante. Según West et al. (1999), los iones Pb^{2+} son relativamente inmóviles por encima de aproximadamente pH 5-6 debido a la precipitación, a menos que se encuentre con ácidos húmicos.

En los resultados de Hermann y Neumann-mahlkau (1985) los intervalos de Eh entre + 49 mV a + 347 mV, y pH entre 6,4 y 6,9 son relativamente bajas para la movilidad de Pb, siendo Pb^{2+} disuelto estable con el S en el ambiente.

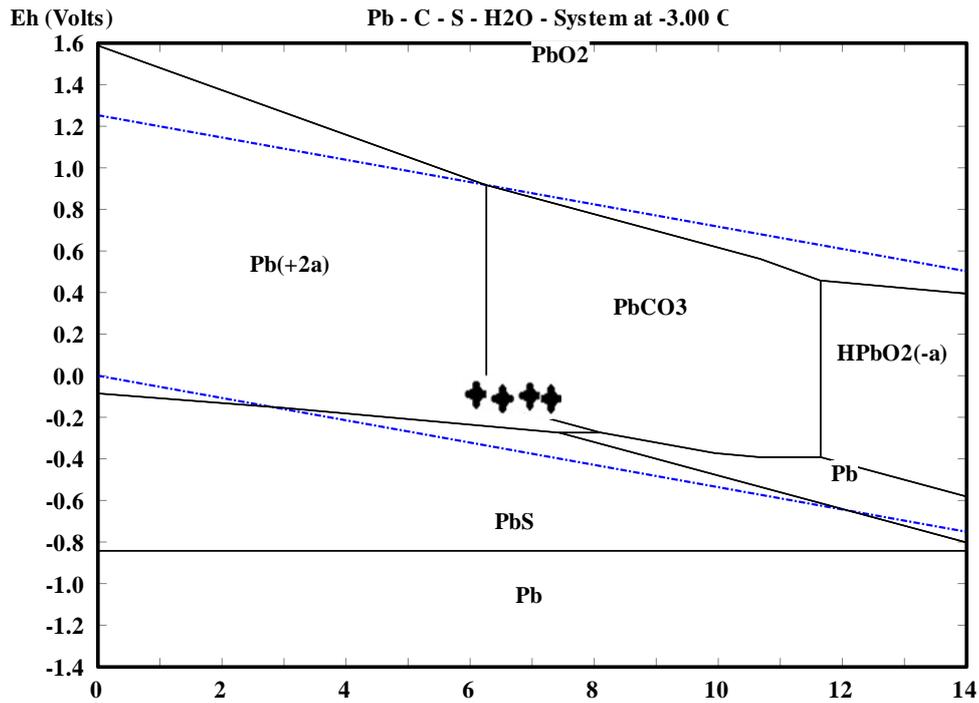


Figura 35. Diagrama de pH - Eh para el Pb-S-C-H₂O a -3°C, 0.62 bar y ΣPb es establecido a 10^{-6} M de Cd, 10^{-3} M de C y 10^{-3} M de S.

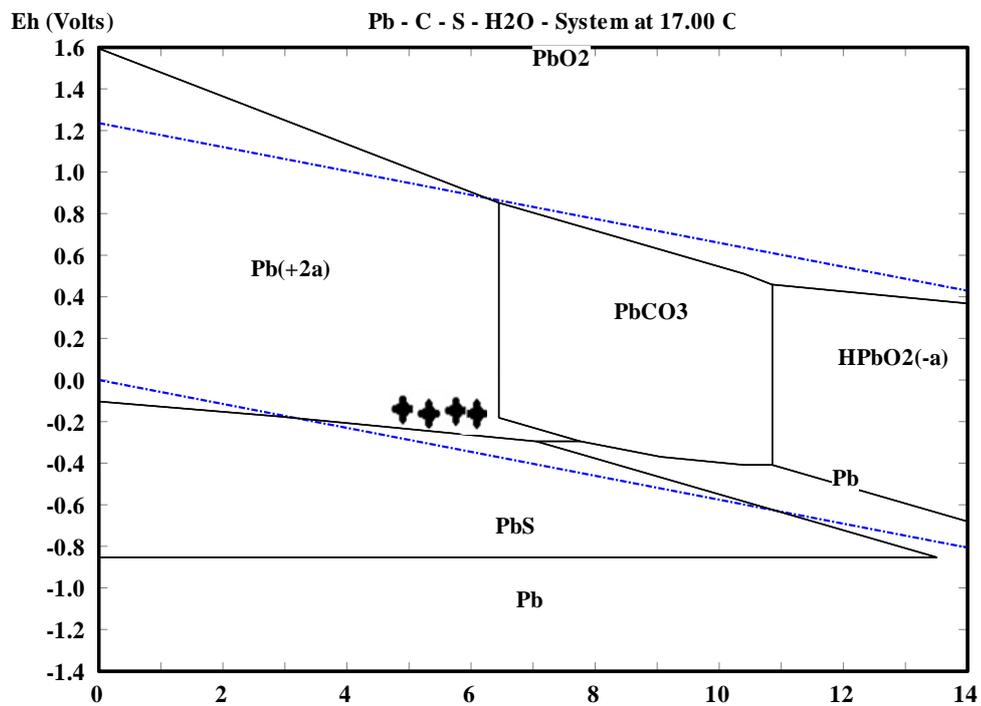


Figura 36. Diagrama de pH - Eh para el Pb-S-C-H₂O a 17°C, 0.62 bar y ΣPb es establecido a 10^{-6} M de Cd, 10^{-3} M de C y 10^{-3} M de S.

4.4 Discusión

Las condiciones del pH neutro a ligeramente ácido (7 y 6.72) en la movilidad del As, pueden retener la adsorción en óxidos de hierro y minerales arcillosos o por coprecipitación con óxidos de hierro. Comparando Fernández (2012) y García et al. (2002) cuando el pH es menor a 5.5, el movimiento del As en el suelo se ve limitado, en Quevedo y Meneses (2014), se observó que el pH tuvo un rango ligeramente de ácido a neutro con valores oscilando entre 6,0 y 6,8, además según Santos (2019) el As solubilizado retiene por adsorción los óxidos de hierro y minerales arcillosos o por coprecipitación con óxidos de hierro. Por otro lado, en los períodos lluviosos se modifica el pH investigado en Costa (2001) cuando las concentraciones de As en el agua estaban por debajo de 0.3mg/L, pero en el período seco hubo un incremento en su movilidad, manteniéndose por encima del límite. En los valores obtenidos del Eh de + 49 mV (en el reductor ambiente del horizonte inferior del suelo) a + 347 mV (en el entorno oxidante-horizonte superior) infieren en la movilización del As, Cd y Pb, comparando con Hermann y Neumann-mahlkau (1985) sus valores de Eh de +49 mV (entorno reductor) a +347 mV (entorno oxidante); son significativos en la movilización de las concentraciones de Zn, Cd, Cu, Fe y As, sin embargo en el comportamiento de Pb no parece verse afectado significativamente, en Campos (2010) el cambio de Eh se ve afectado por los metales pesados como el As, Ag, Cu, Cr, Hg y Pb.

La presencia de altas concentraciones de Pb en niveles superiores a 10000 mg/kg es más común en suelos con un pH ligeramente ácido, que se sitúa entre 5.5 y 6.5, y en suelos neutros o ligeramente alcalinos, que se sitúan entre 6.5 y 8 de pH, este aumento en la acidez y alcalinidad del suelo puede incrementar la movilidad y la disponibilidad del Pb, lo que puede resultar en un mayor riesgo de contaminación. Comparando en Wickhorst (2013) obtuvo diez veces los niveles de plomo en comparación con los niveles de Cd, lo que es considerado poco común. Para García et al. (2002) los valores de pH mayor a 5.5 resulta inmóvil la concentración del Pb.

La relación de la concentración entre As y pH, fue proporcional y una relación inversa entre el comportamiento del Cd y pH, lo que significa que cuando el pH aumenta, los niveles de Cd disminuyen y viceversa. Este fenómeno se puede observar en suelos alcalinos que tienen un pH por encima de 7.0. En este tipo de suelos, el Cd puede reaccionar con iones como el fosfato y el carbonato para formar compuestos insolubles,

lo que reduce la movilidad y la disponibilidad del Cd en el suelo. Por lo general, el Cd se asocia con el Pb y el Zn debido a causas antropogénicas. Y los factores controlan la lixiviación en los suelos de acuerdo Santos (2019) son: pH, potencial de oxidación, conductividad eléctrica, temperatura y elementos químicos. Sin embargo, en Hartley et al. (2021) se demuestra que la adición de óxidos de hierro a suelos contaminados con As y otros metales puede reducir significativamente sus concentraciones.

En la correlación de Pearson en las muestras de relaves mineros, se observa una relación entre la concentración de As y el pH con una correlación positiva bastante fuerte de 0.958. Por otro lado, una correlación negativa con el potencial redox (Eh) y As de -0.95, lo que sugiere una influencia importante del ambiente redox en la distribución del As. En cuanto al Cd, se ha observado una correlación negativa entre su concentración y el pH de -0.88, lo que indica que a medida que el pH disminuye, la concentración de Cd aumenta. Asimismo, se ha encontrado una correlación positiva moderada entre el Cd y el pH de 0.883. Estos hallazgos sugieren que tanto el pH como el potencial redox son factores importantes a considerar al estudiar la distribución y concentración de metales en los relaves mineros.

La correlación de Spearman, encontró una correlación negativa perfecta en el Cd-pH, lo que significa que cuando una variable aumenta, la otra disminuye en una proporción perfecta. Por otro lado, se ha encontrado una correlación positiva perfecta en el Cd-Eh, lo que significa que a medida que una variable aumenta, la otra también lo hace en una proporción perfecta.

Las concentraciones de los metales de As y Pb en las muestras son alarmantes, pues se ha detectado concentraciones superiores. Estos valores son significativamente mayores que los niveles considerados seguros para un suelo destinado a fines agrícolas (50 mg/kg) o comerciales (140 mg/kg), según los Estándares de Calidad Ambiental (ECAs). Para Torres (2018) y Falcón (2016), la presencia de As y Cd en el suelo puede representar un riesgo para la salud humana y el medio ambiente, puesto que en García et al. (2002) existe mayor facilidad en ser absorbido por las plantas y desembocamiento en ríos. Por otro lado, los valores de factor de enriquecimiento (EF) del As, Cd y Pb fueron suelos de clases contaminados, comparando con Dinelli (2012) y Del Aguila et al., 2005 en el Pb, se encontró clase moderada y altamente contaminada debido a la zona industrial cercana o próxima.

CONCLUSIONES

En la presente investigación se identificaron, que el nivel de movilidad en el As fue mayor en el punto 1 con una concentración de 1001 mg/kg, afectada principalmente a los cambios de pH y Eh; en el Cd obtuvo una liviana movilidad en el punto 3 de 40.12 mg/kg, debido a los cambios de pH y Eh; sin embargo, el Pb obtuvo una severa movilidad en todos los puntos, sobrepasando los 10000mg/Kg, estos valores son sumamente alarmantes con respecto al Factor de Contaminación, Índice de Geoacumulación y Factor de Enriquecimiento; así como los Estándares de Calidad Ambiental (ECAs) y normas internacionales, encontradas en la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, 2021.

- a. Las relaciones de movilidad entre As y pH se obtuvieron valores proporcionales, de igual manera entre As y Eh con valores de relación inversa; sin embargo entre As y CaCO_3 , FeO y As mantienen una relación incierta, debido a otras concentraciones de metales en la cancha relavera y elementos químicos utilizados. En la movilidad del Cd entre los parámetros químicos mantuvieron la relación del As. Con respecto al Pb, supero la máxima medición de concentración en el instrumento ICP-OES (valor máximo 10000mg/Kg), debido al pH u otros minerales procesados en planta concentradora de Tiquillaca. Los valores principales en la movilidad del Cd fue la concentración poco acida del pH en el punto 3 (pH=6.72), y la movilidad del As fue la concentración poco alcalina del pH en el punto 1 (pH=7.67), además las concentraciones de carbonato de calcio (CaCO_3); y óxido de hierro (FeO) infieren poco en las concentraciones del As y Cd, logrando establecer la relación entre metales de $\text{Pb} \gg \text{As} > \text{Cd}$ en la cancha relavera.
- b. Las relaciones estadísticas de Pearson en las muestras de relaves mineros, se obtuvo entre el As y pH una correlación positiva de 0.958 y As entre Eh una correlación negativa de -0.95, siendo significativos para el As. En cuanto al Cd y pH, se obtuvo una correlación negativa de -0.88, asimismo, se halló una correlación positiva moderada entre el Cd y Eh de 0.883. Estos hallazgos sugieren que tanto el pH como el potencial redox son factores importantes a considerar al estudiar la distribución y concentración de metales en los relaves mineros. Además, en la correlación de Spearman, se encontró una correlación negativa perfecta en el Cd-pH y una

correlación positiva perfecta en el Cd-Eh. En los análisis de relaciones estadísticas del Pb fueron nulas, debido a sus valores de concentración inciertas.

- c. El nivel de riesgo ambiental en las concentraciones de As, Cd y Pb fueron niveles críticos, superando los límites de concentración para un suelo destinado a fines agrícolas o comerciales, según los Estándares de Calidad Ambiental (ECAs) y normas internacionales. Estos valores son preocupantes a consecuencia de precipitaciones fluviales y el desprendimiento de la capa superficial por los vientos. En las muestras analizadas, se encontraron varias especies químicas de metales pesados presentes en el suelo. Además, la especie predominante del As fue H_3AsO_3^- , mientras que para el Cd se encontró la especie Cd^{++} como la más abundante. En cuanto al Pb, se detectó la presencia de las especies Pb^{++} y PbCO_3 en las muestras, estas especies químicas pueden tener diferentes grados de toxicidad y movilidad en el suelo durante la época de lluvia a aguas subterráneas.



RECOMENDACIONES

En base a las conclusiones se recomiendan:

1. Monitoreos periódicos, con el propósito de evaluar las dispersiones a que pueden direccionarse los metales pesados en épocas de lluvia y estiaje y muestreos con mayor número de puntos en la relavera de la planta concentradora de Tiquillaca.
2. Analizar los parámetros químicos y metales en los contornos de la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca, ó lugares donde se generen lixiviados de los metales en determinados periodos y la realización de la especiación química de los elementos metálicos a fin de contribuir con la evaluación más certera en la movilidad.
3. Analizar el fraccionamiento de metales pesados en los sedimentos de la cancha relavera de la planta concentradora de Tiquillaca.

BIBLIOGRAFÍA

- Alegre, H. (2014). *Caracterización de Relaves Minero-Metalúrgicos Coloniales localizados sobre la Microcuenca del Río Sanmiguel, una de las vertientes del Lago Titicaca*. Tesis pregrado. Universidad Nacional del Altiplano.
- Astete, J., Cáceres, W., Gastañaga, M. C., Lucero, M., Sabastizagal, I., Oblitas, T., Pari, J., & Rodríguez, F. (2009). Lead intoxication and other health problems in children population who live near mine tailing | Intoxicación por plomo y otros problemas de salud en niños de poblaciones aledañas a relaves mineros. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Publica*, 26(1), 15–19.
- Bourg, A. C. M., & Loch, J. P. G. (1995). Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions. *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments, Stigliani 1993*, 87–102. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79418-6_4
- Brookins, D. (1988). *Eh-pH diagrams for geochemistry*. Springer, Berlin.
- Campos, M. (2010). Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. *Ambiência Guarapuava (PR)*, v.6 n.3, 547-565 ISSN: 1808-0251.
- Canadian Council of Minister of the Environment. (1999). Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health-Lead. *Canadian Environmetal Quality Guidelines*, 10. ISBN 1-896997-34-1.
- Carrillo-Gonzalez, R., Simunek, J., Sauvé, S., & Adriano, D. (2006). *Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils* (Elsevier, Vol. 91, Number 06). [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(06\)91003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(06)91003-7)
- Chappuis, M. (2019). Remediación y activación de pasivos ambientales mineros (PAM) en el Perú. In *Medio Ambiente y Desarrollo* (Number 168).
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2009). *Qualidade de solos*. 20. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>
- Concas, A. ; Arda, A., Cristini, A., Zuddas, P., & Cao, G. (2005). Movilidad de metales pesados de relaves a aguas de arroyos en un sitio contaminado por actividad minera. *Chemosphere*, 63(2006), 1–10.

- Conover, W. (1999). *Practical nonparametric statistics* (3ra ed. Jo).
- Cordova, Z. M. (2003). *Estadística descriptiva e inferencial* (Quinta).
- Corrales. (2013). Evaluación de la peligrosidad de jales de zonas mineras de Nicaragua y México y alternativas de solución. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*.
- del Aguila, P., Lugo, J., & Vaca, R. (2005). *Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma*.
- Diez, J. (2008). *Fitocorrección de suelos contaminados con metales pesados*. Universidad de Santiago de Compostela. Departamento de Edafología e Química Agrícola Fitocorrección.
- Dinelli, E. (2012). *Arricchimento e biodisponibilità di metalli in relazione all'uso del suolo: il caso del comune di Ravenna [Enriquecimiento y biodisponibilidad de metales en el suelo: municipio de Rávena]*. Università degli Studi di Bologna.
- Enkhzaya, S., Ohe, K., Shiomori, K., Oyuntsetseg, B., Bayanjargal, O., & Watanabe, M. (2016). Assessment of heavy metals in mining tailing around boroo and zuunkharaa gold mining areas of Mongolia. *Journal of Environmental Science and Technology*, 9(5), 379–389. <https://doi.org/10.3923/jest.2016.379.389>
- Fernández, I. (2012). *Factores que afectan la movilidad del arsénico en ls suelos. Propuesta de protocolo de actuación para valorar la contaminación de suelos por arsénico*. 261.
- García, C., Moreno, J. L., Teresa, M., & Polo, A. (2002). Metales pesados y sus implicaciones en la calidad del suelo. *Ciencia y Medio Ambiente*, 125–138.
- González, J., & Rivero, V. (2011). Evaluación de la movilidad de metales pesados en residuos mineros de flotación de minería metálica en la provincia de huelva. *Boletín Geológico y Minero*, 122(2), 203-220. ISSN: 0366–0176.
- Guerrero, M., & Pineda, V. (2016). Contaminación del suelo en la zona minera de Rasgatá Bajo (Tausa). Modelo conceptual. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 26(1), 57. <https://doi.org/10.18359/rcin.1664>

- Guisande, C., Barreiro, A., Maneiro, I., Riveiro, I., Vergara, A., & Vaamonde, A. (2006). Tratamientos de los datos. In *Springer-Verlag* (Ediciones, Vol. 1, Number 1).
- Gutiérrez, M., Collette, Z. J., McClanahan, A. M., & Mickus, K. (2019). Mobility of metals in sediments contaminated with historical mining wastes: Example from the tri-state mining district, USA. *Soil Systems*, 3(1), 1–11. <https://doi.org/10.3390/soilsystems3010022>
- Hartley, W., Edwards, R., & Lepp, N. W. (2021). *Movilidad de arsénico y metales pesados en óxido de hierro modificado suelos contaminados según la evaluación de corto y pruebas de lixiviación a largo plazo*. 131(2004), 1–9.
- Hermann, R., & Neumann-mahlkau, P. (1985). the mobility of Zinc, Cadmium, Copper, Lead, Iron and Arsenic in ground water as a function of redox potential and ph. *The Science of the Total Environment*, 43, 1–12.
- Hernández, R., Fernandez, C., & Baptista, P. (2016). *Metodología de la investigación* (sexta edic). Mc Graw Hill.
- Huamán-Paredes. (2020). *Caracterización preliminar de residuos de minería aluvial en la región Madre de Dios-Perú*. ISSN 2224-5421.
- Isern, R., & Martínez, M. del M. (2011). *Estudio sobre metales pesados en sedimentos en la cuenca del Jequetepeque, Perú*. 1–90.
- Jabłońska, M., Szopa, S., & Rosik, C. (2014). Impact of mining dump on the accumulation and mobility of metals in the Bytomka river sediments. *Archives of Environmental Protection*, 40(2), 3–19. <https://doi.org/10.2478/aep-2014-0013>
- Jara, M. (2011). Extracción química secuencial de metales pesados en el estudio de alteración química de relaves de mina en Ticapampa (Huaraz, Perú). *Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico*, 221–234.
- Juarez, B. (2020). *Evaluación de riesgo ambiental del relave minero- metalúrgico de la planta de beneficio Tiquillaca, UNA - Puno*. Tesis pregrado. Universidad Nacional del Altiplano.

- Krauskopf, K., & Bird, D. (1994). *Introduction to Geochemistry*. 3rd edition. McGraw-Hill International Editions, New York, USA.
- Kubier, A. (2019). *Occurrence, reaction and transport behavior of cadmium in groundwater*. 14, undefined-125.
- Loaiza, L. (2016). *PH_Evaluación del riesgo ambiental por metales pesados , generados por la actividad minera artesanal en los ríos Quiroz y Chira – Piura por el método de especiación secuencial*. Tesis posgrado.
- Lu, P., & Zhu, C. (2011). Arsenic Eh-pH diagrams at 25°C and 1 bar. *Environmental Earth Sciences*, 62(8), 1673–1683. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0652-x>
- Madzin, Z., Shai-in, M. F., & Mohd, F. (2015). Comparing heavy metal mobility in active and abandoned mining sites at Bestari Jaya , Selangor. *Procedia Environmental Sciences*, 30, 232–237. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.10.042>
- Manoel, M. (2014). *Estudo da mobilidade e da biodisponibilidade do Arsênio em solos e sedimentos de Paracatu-MG*.
- Martí, A. (2003). *Clima y calidad ambiental*. Ed. 4.
- Maynas, O. (2018). *Determinación de los efluentes del proceso de flotación y diseño del proceso de tratamiento en la planta concentradora de Tiquillaca*. Tesis Posgrado. Universidad Nacional del Altiplano. Puno. Peru.
- MINAM. (2017). *Estándares de Calidad Ambiental para el suelo*. 12–15.
- Moreira, P., Yokoyama, L., & Carvalho, D. (2008). *Transporte de Metais Pesados no Solo no Contexto da Disposição de Resíduos Sólidos (SÉRIE TECN)*.
- Muñoz, G. (2017). *Estudio del relave abandonado Anita, comuna de Tiltil y sus posibles implicancias a la comunidad*. Universidad Andres Bello. Chile.
- Navarro, A., Mendoza, J., & Doménech, L. (2005). Movilización del Hg en suelos contaminados por actividades mineras. *Universitat Politècnica de Catalunya*, September, 10.

- Oyarzun, R., Higuera, P., & Lillo, J. (2011). *Minería Ambiental, Una introducción a los Impactos y su Remediación* (Ediciones).
- Pari, D. (2017). Efectos de los relaves mineros en la calidad del agua del río Ananea - Puno. In *Tesis*. <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/7074?show=full>
- Perez, C. (2005). *Muestreo estadístico* (Pearson Pr).
- Prieto, G. (1997). *Mobilidade geoquímica de metais pesados e impacto ambiental em área de mineracao aurifera sulfetada (Marmato, Caldas, Colombia)*. Universidad Federal do Pará.
- Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., & Quintana, C. (2006). Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera. *Ecología Aplicada*, 5((1-2)), 1–7.
- Quevedo, J., & Meneses, L. (2014). *Determinación de factores de enriquecimiento e índices de geoacumulación de plomo, cadmio y níquel en suelos agrícolas del sector San Alfonso en Machachi*.
- Raimondi, I. (2014). *Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração – Adrianópolis*. Universidad de Sao Paulo.
- Ramos-Gomes, M., Avelar, J., & Medel-Reyes, A. (2012). *Movilidad de metales en jales procedentes del distrito minero de Guanajuato*. 49–59.
- Reyez, M., & Barreto, L. (2011). *Efecto de la materia orgánica del suelo en la retención de contaminantes*. 1(16).
- Rincón, E. (2014). *Determinación de metales pesados en sedimentos del arroyo de San Pedro en San Luís Potosí*. Universidad Autónoma Agraria. Mexico.
- Rodriguez, N., McLaughlin, M., & Pennock, D. (2019). La contaminación del suelo: una realidad oculta. In *Organizacion de las Naciones Unidas para la alimentacion y la agricultura FAO*. <http://www.fao.org/3/I9183ES/i9183es.pdf>

- Santos, E. (2019). *Mobilização de metais pesados em sedimentos de rio provenientes da região impactada pelo rompimento da barragem de rejeitos de fundão, Mariana, MG*. Tesis maestría. Departamento de Geología. Universidade Federal de Ouro Preto.
- Siegel, S. (1998). *Estadística no paramétrica* (Trillas. 4).
- Silva, O. (2019). Thermodynamic study of Cadmium precipitation of contaminated solutions. *International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology, 17th*, 24–26.
- Sinche Gonzales, M. (2007). Evaluación del comportamiento ambiental de los contaminantes en residuos sólidos mineros metalúrgicos (RSMM) por el método de extracciones secuenciales y aplicación de modelos de movilidad y transporte. *Revista Del Instituto de Investigación de La Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalurgica y Geográfica, 10(19)*, 78–86.
- Singh, A. (2019). *Commercial surfactants for remediation*. Springer, Berlin.
- Sintorini, M., Widyatmoko, H., Sinaga, E., & Aliyah, N. (2021). Effect of pH on metal mobility in the soil. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 737(1)*. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/737/1/012071>
- Solano, A. (2005). *Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del Cinc*. Tesis doctoral. Universidad de Murcia.
- Trujillo-González, J., & Torres-Mora, M. (2015). *Niveles de contaminación en tres sectores de Villavicencio, a través del índice de geo-acumulación(I-geo)*. Vol. 19, N.
- Walpole, R., Myers, S., & Myers, K. (2012). Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias. In *Termodinámica* (Novena edi).
- West, J., Stewart, D., Duxbury, R., & Johnston, R. (1999). Toxic metal mobility and retention at industrially contaminated sites. *Chemical Containment of Waste in the Geosphere*, 241–264.
- Wickhorst, J.-P. (2013). *Belastungen des Bodens mit Schwermetallen in Siegen [Contaminación del suelo con metales pesados en Siegen]*. Universität Leipzig.

ANEXOS

ANEXO 1: INFORME DE RESULTADOS DEL LABORATORIO



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado – Arequipa – Perú
www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

+51 (054) 443294
+51 (054) 444582
+51 958 961 254
+51 958 961 253

INFORME DE ENSAYO LAS01-SD-21-00042

Hoja de datos

Pág: 1/4

Señores: HUGO FERNANDEZ OCHOA
Dirección: PJE. LAS AMERICAS MZ-G2 LT-14 JULIACA - PUNO
Atención: HUGO FERNANDEZ OCHOA
Proyecto: -

Producto(s) Declarado(s): Sedimento
Nro de muestras: 4
Muestreo a cargo de(): HUGO FERNANDEZ OCHOA
Registro de muestreo: 019-21
Fecha de recepción: 2/08/2021
Fecha de ensayo: 2/08/2021
Fecha de emisión: 11/08/2021
Condiciones de recepción de la muestra: Adecuadas
Observaciones : -----

Método de ensayo aplicado

- *7003 EPA 200.7 Determinación de metales y elementos traza en suelos y sedimentos por ICP-OES, Revisión 4.4.
- *7002 EPA 200.7 Determinación de Arsénico en Suelos y Sedimentos (Lixiviación Ácida) por ICP-OES, Revisión 4.4.
- *7023 Determinación de pH 1:2 potenciometría en suelos
- *7072 Determinación del potencial Oxido Reducción en suelos y sedimentos
- *7030 Método de Ensayo para Capacidad de intercambio catiónico en suelos (C.I.C.)
- *7073 Método de Ensayo para Carbonatos como carbonato de calcio por Retro Titulación Acido-Base
- *523 Método de Ensayo para Hierro Oxidado por Absorción Atómica

Cod Int. #	Nombre de muestra	Zona, Urb, AAHH / Dist. / Prov. / Depart.	Punto de muestreo y/o coordenadas Coordenadas UTM Este / Norte	Fecha de muestreo	Hora de muestreo
SD21000055	PUNTO 1	COMUNIDAD PACSA / DIST. TIQUILLACA / PUNO / PUNO	Relavera - planta concentradora	30/07/21	11:20 a. m.
SD21000056	PUNTO 2	COMUNIDAD PACSA / DIST. TIQUILLACA / PUNO / PUNO	Relavera - planta concentradora	30/07/21	11:20 a. m.
SD21000057	PUNTO 3	COMUNIDAD PACSA / DIST. TIQUILLACA / PUNO / PUNO	Relavera - planta concentradora	30/07/21	11:20 a. m.
SD21000058	PUNTO 4	COMUNIDAD PACSA / DIST. TIQUILLACA / PUNO / PUNO	Relavera - planta concentradora	30/07/21	11:20 a. m.

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicario Juárez Neira
Gerente General
Ing. Químico C.I.P. 19474

(*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INACAL-DA.

**«Valor numérico»=Límite de detección del método, *«Valor Numérico»=Límite de cuantificación del método

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada. Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Web: <https://www.laboratoriosanaliticosdelsur.com> Parque Ind. Río Seco C-1 C. Colorado-Arequipa-Perú (054 443294 - (054) 444582.



Laboratorios Analíticos del Sur

Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado – Arequipa – Perú
www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

+51 (054) 443294
+51 (054) 444582
+51 958 961 254
+51 958 961 253

INFORME DE ENSAYO LAS01-SD-21-00042

Hoja de resultados

11/08/2021

Pág.: 2/4

Código Interno #	Nombre de Muestra	*7002	*7003	*7003	*7023		*7072	*7073	*523
		As	Cd	Pb	pH	Temp.	E	CO3= R-Tit	Fe Ox
		MT	MT	MT			mV	%	%
		mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg		C			
SD21000055	PUNTO 1	1 001	5,010	>10 000	7,67	21,6	-68,6	9,45	4,29
SD21000056	PUNTO 2	513,35	16,028	>10 000	7,00	21,4	-29,6	2,30	8,66
SD21000057	PUNTO 3	280,16	40,122	>10 000	6,72	21,7	-13,6	5,60	5,56
SD21000058	PUNTO 4	482,12	9,721	>10 000	7,21	21,6	-42,5	8,90	5,30

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Químico C.I.P. 19474

(*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INACAL-DA.

"*"-Valor numérico"-Límite de detección del método, "%"-Valor Numérico"-Límite de cuantificación del método

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada. Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Web: <https://www.laboratoriosanaliticosdelsur.com> Parque Ind. Río Seco C-1 C. Colorado-Arequipa-Perú. (054)443294 - (054)444582.

ANEXO 2: FOTOS DEL LUGAR DEL MUESTREO



Foto 1. Altura del relave



Foto 2. Relave unido con áreas agrícolas



Foto 3. Parte de la planta concentradora y la relavera



Foto 4. Ubicación del punto muestreo



Universidad Nacional
del Altiplano Puno



Vicerrectorado
de Investigación



Repositorio
Institucional

DECLARACIÓN JURADA DE AUTENTICIDAD DE TESIS

Por el presente documento, Yo BENITO HUGO, FERNANDEZ OCHOA,
identificado con DNI 01342251 en mi condición de egresado de:

Escuela Profesional, Programa de Segunda Especialidad, Programa de Maestría o Doctorado
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍAS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL

informo que he elaborado el/la Tesis o Trabajo de Investigación denominada:
“MOVILIDAD DE LOS METALES PESADOS Y SU INCIDENCIA CON LOS
PARAMETROS QUIMICOS EN RELAVES MINEROS DE LA PLANTA
CONCENTRADORA DE TIQUILLACA UNA - PUNO”

Es un tema original.

Declaro que el presente trabajo de tesis es elaborado por mi persona y **no existe plagio/copia** de ninguna naturaleza, en especial de otro documento de investigación (tesis, revista, texto, congreso, o similar) presentado por persona natural o jurídica alguna ante instituciones académicas, profesionales, de investigación o similares, en el país o en el extranjero.

Dejo constancia que las citas de otros autores han sido debidamente identificadas en el trabajo de investigación, por lo que no asumiré como tuyas las opiniones vertidas por terceros, ya sea de fuentes encontradas en medios escritos, digitales o Internet.

Asimismo, ratifico que soy plenamente consciente de todo el contenido de la tesis y asumo la responsabilidad de cualquier error u omisión en el documento, así como de las connotaciones éticas y legales involucradas.

En caso de incumplimiento de esta declaración, me someto a las disposiciones legales vigentes y a las sanciones correspondientes de igual forma me someto a las sanciones establecidas en las Directivas y otras normas internas, así como las que me alcancen del Código Civil y Normas Legales conexas por el incumplimiento del presente compromiso

Puno 26 de junio del 2023

FIRMA (obligatoria)



Huella



Universidad Nacional
del Altiplano Puno



Vicerrectorado
de Investigación



Repositorio
Institucional

AUTORIZACIÓN PARA EL DEPÓSITO DE TESIS O TRABAJO DE INVESTIGACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL

Por el presente documento, Yo BENITO HUGO FERNANDEZ OCHOA, identificado con DNI 01342251, en mi condición de egresado de:

Escuela Profesional, Programa de Segunda Especialidad, Programa de Maestría o Doctorado

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍAS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL

informo que he elaborado el/la Tesis o Trabajo de Investigación denominada:

“ MOVILIDAD DE LOS METALES PESADOS Y SU INCIDENCIA CON LOS PARAMETROS QUIMICOS EN RELAVES MINEROS DE LA PLANTA CONCENTRADORA DE TIQUILLACA UNA-PUNO ”

para la obtención de Grado, Título Profesional o Segunda Especialidad.

Por medio del presente documento, afirmo y garantizo ser el legítimo, único y exclusivo titular de todos los derechos de propiedad intelectual sobre los documentos arriba mencionados, las obras, los contenidos, los productos y/o las creaciones en general (en adelante, los “Contenidos”) que serán incluidos en el repositorio institucional de la Universidad Nacional del Altiplano de Puno.

También, doy seguridad de que los contenidos entregados se encuentran libres de toda contraseña, restricción o medida tecnológica de protección, con la finalidad de permitir que se puedan leer, descargar, reproducir, distribuir, imprimir, buscar y enlazar los textos completos, sin limitación alguna.

Autorizo a la Universidad Nacional del Altiplano de Puno a publicar los Contenidos en el Repositorio Institucional y, en consecuencia, en el Repositorio Nacional Digital de Ciencia, Tecnología e Innovación de Acceso Abierto, sobre la base de lo establecido en la Ley N° 30035, sus normas reglamentarias, modificatorias, sustitutorias y conexas, y de acuerdo con las políticas de acceso abierto que la Universidad aplique en relación con sus Repositorios Institucionales. Autorizo expresamente toda consulta y uso de los Contenidos, por parte de cualquier persona, por el tiempo de duración de los derechos patrimoniales de autor y derechos conexos, a título gratuito y a nivel mundial.

En consecuencia, la Universidad tendrá la posibilidad de divulgar y difundir los Contenidos, de manera total

o parcial, sin limitación alguna y sin derecho a pago de contraprestación, remuneración ni regalía alguna a favor mío; en los medios, canales y plataformas que la Universidad y/o el Estado de la República del Perú determinen, a nivel mundial, sin restricción geográfica alguna y de manera indefinida, pudiendo crear y/o extraer los metadatos sobre los Contenidos, e incluir los Contenidos en los índices y buscadores que estimen necesarios para promover su difusión.

Autorizo que los Contenidos sean puestos a disposición del público a través de la siguiente licencia:

Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional. Para ver una copia de esta licencia, visita: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

En señal de conformidad, suscribo el presente documento.

Puno 26 de junio del 2023


FIRMA (obligatoria)



Huella