

COMPORTAMIENTO CINETICO DEL ARSENICO, CADMIO Y PLOMO EN LOS RELAVES MINEROS DE LA PLANTA CONCENTRADORA DE TIQUILLACA-PUNO, POR EL METODO DE EXTRACCION SECUENCIAL

Autores

Titular

Benito Hugo Fernández Ochoa

Colaborador externo

Eliana Mullisaca Contreras

2.-PROBLEMA GENERAL

La industria minera, es una de las actividades industriales con mayor aporte a la economía del país, pero también es una de las actividades que mayor contaminación a provocado, por los relaves mineros emitidos al ambiente producto de los procesos de extracción de los minerales, los mismos que traen consigo metales pesados que al ser dispuestos al ambiente sin ningún control, provocan la contaminación del suelo, al ser considerados los relaves como sustancias tóxicas para los organismo con efecto en el crecimiento de las plantas (Puga et al., 2006).

La extracción de minerales a provocado alteraciones biogeoquímicas ello debido al aumento de la concentración de microelementos en el suelo afectando nocivamente la calidad del (Puga et al., 2006). Los metales pesados son los contaminantes mas importantes del suelo debido a su potencial toxicidad, persistencia ,bioacumulación e irreversibilidad los metales por ello son considerados contaminantes de control prioritariopor la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos(EPA), dentro de este grupo se encuentra el cromo (Cr), manganeso (Mn), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), cadmio (Cd) y plomo (Pb) y el arsénico (As) siendo este un metaloide esta considerado dentro del grupo de metales pesados debido a la similitud en sus propiedades físicas y al comportamiento ambiental que este presenta en los suelos (Méndez et al., 2008; Yanget al., 2019). Los metales pesados dispuestos en los relaves mineros no controlados pueden ser transportados por el viento a suelos aledañas con uso agrícola provocando la acidificación del mismo, con una consecuente movilización de metales pesados, lo que permitiría un aumento de su disponibilidad por las plantas(Bu et al., 2016; Wieczorek &Gambuś, 2012) .La movilidad y consecuente disponibilidad de los metales en el suelo, están

determinados por cuatro factores que incluyen los parámetros edafológicos (pH, potencial redox, capacidad de cambio), por su tendencia a reaccionar con las fases activas(arcilla y materia orgánica) (Guo et al., 2020; Kicińska & Wikar, 2021); y las propiedades de los metales en cuanto a su contenido total y la forma en la que se encuentra en el suelo , esta ultima permitirá reacciones antagonistas sinérgicas entre ellos(Kabata-Pendias, 2004; Liu et al., 2018). Ambas propiedades determinaran los procesos de sorción y desorción de los metales en el suelo , la misma que se da en la interface sólido-Líquido, promoviéndose de esta manera el transporte de los metales haciaaguas subterráneas y superficiales como a la disponibilidad de para los organismos (Hayes et al., 2014)(Shaheen et al., 2013; Arenas-Lago, 2015), debido a ello la concentración de un metal se encuentra distribuida entre la disolución, en forma de ioneslibres o complejados; adsorbida en las superficies de los aluminosilicatos, óxidos o hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso o complejada por la materia orgánica(Buch et al., 2021)

Siendo la forma o especie química en la cual se encuentre el metal, preponderante para su movilidad; es que se hace necesario aplicar métodos que permitan evaluar la concentración de los metales en las diferentes fases del suelo, siendo la extracción secuencial de metales pesados , la técnica mas apropiada que permite cuantificar los metales en estudios en fases orgánicas e inorgánicas, haciendo uso de disolventespecifico apara cada una de ellas. La aplicación de esta técnica, permite definir las fracciones de los elementos metálicos que se movilizan en un ambiente dado, identificando las fracciones biodisponibles y con ello, el real impacto ambiental productode la dispersión de metales pesados en sedimentos.

Tiquillaca, es un distrito en el departamento de Puno, donde se ubica la planta concentradora polimetálica de la UNAP, ella permanece desde el año 1995 hasta la actualidad y los residuos mineros(relaves) emitidos ocasionan un riesgo significativo para el sistema edáfico y las cadenas tróficas involucradas(Alvim Ferraz & Lourenço, 2000). Los metales pesados y metaloides como el plomo (Pb), cromo (Cr), arsénico (As),zinc (Zn), cadmio (Cd), cobre (Cu), constituyen un grupo de elementos peligrosos siendodominantes en suelos contaminados por la industria minera. El Zn y el Cu, son esencialespara el crecimiento vegetal y organismos vivos; sin embargo, en altas concentraciones llegan a inhibir los procesos de crecimiento. El Pb o el Cr pueden ser tolerables en bajas concentraciones, pero perjudiciales en altas(Machender et al., 2011).

La presente investigación tiene como objetivo estudiar la cinética de la movilidad de los metales pesados en los relaves mineros, en las diferentes fases del suelo, la cual permitirá proponer un modelo que prediga el transporte de los metales hacia los horizontes del suelo. Por lo cual requiere responder a la siguiente pregunta.

¿Cuál es el comportamiento ambiental del arsénico, cadmio y plomo en los relaves mineros de la planta concentradora de Tiquillaca-Puno ?

3.-JUSTIFICACIÓN

Social

Proveerá información de la biodisponibilidad de los metales pesados en el tiempo, informando del grado de toxicidad que estos contaminantes pueden estar provocando en el ser vivo.

Ambiental

En lo ambiental, la presente investigación proveerá información del comportamiento ambiental del Arsénico, Cadmio y Plomo en los relaves mineros y la biodisponibilidad de estos contaminantes en el medio ambiente y el tiempo de afectación, con lo cual se podría tomar decisiones para el tratamiento de estos elementos.

Tecnológico

En lo tecnológico, los resultados obtenidos permitirán recabar información del grado de contaminación y las tecnologías a aplicar para la remediación de los suelos receptores de los relaves mineros.

4.-ANTECEDENTES

Ramos et al., (2012), Movimiento de metales en jales naturales del distrito minero de Guanajuato, México. El estudio se realizó en los depósitos de relaves del distrito de Guanajuato con 20 años de antigüedad, los resultados de los análisis mostraron un pH básico, 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.

Ritchie et al., (2013), Movilidad y destino químico del antimonio y el arsénico en entornos mineros histórico del distrito de Kantishna Hills, el Parque Nacional y Reserva Denali. Se evaluó la presencia de Antimonio y Arsénico en las cuencas de

Stampede y Slate Creek, encontrándose 720ug/L y 239ug/L de Sb y As. En el agua el antimonio esta presente como Sb (V) y el arsénico en proporciones variables de As (III) y As (V). El necesario resaltar el comportamiento diferencial de especies en fase acuosa donde el Sb se oxida más que el As. Los resultados muestran también una correlación entre As, Sb, Fe y los sedimentos de fracción fina del río en estudio, la correlación existente revelaría procesos de adsorción y coprecipitación que estarían sufriendo el As y Sb, disminuyendo su concentración en los canales hidrográficos de Alaska.

Corrales & Romero (2013). Evaluación de 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 (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 ($\text{SO}_4^{-2} = 3509\text{-}12249\text{mg/L}$), 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 ya que 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. En México el DAM ha sido controlado y neutralizado por la presencia de la calcita, dolomita y moscovita, permitiendo también la remoción de los sulfatos. Por otro parte, se deduce que la remoción del As es debida a su retención en la superficie de los Fe-oxihidróxidos que precipitan durante el tratamiento. La remoción de los metales pesados, como Zn y Cd, fue parcial (43 % - 92 % para el Zn y 28 % - 100% para el Cd). Sin embargo, la modelación hidrogeoquímica nos sugiere que su remoción puede ser eficiente si se incrementa ligeramente el pH o el Eh durante el tratamiento.

Gutierrez et al., (2006) , Residuos mineros de plomo y zinc abandonados y su movilidad como sustituto de la toxicidad. La presencia de plomo y zinc constituyen un riesgo ambiental, puesto que el Pb, Zn y los metales adjuntos usualmente se liberan al medio ambiente, afectando la salud de los seres vivos presentes en los ecosistemas. El DAM formado por los sulfuro de hierro, presente en los residuos

mineros abandonados Permiten la movilización de los metales aumentando su grado de toxicidad al movilizarse los metales aumentan la toxicidad.

Gonzales et al, (2011), Evaluación de movilidad de metales pesados en residuos mineros de flotación metálica en la provincia de Huelva, cuyo objetivo es evaluar 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. Los resultados muestran 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. Se ha observado que los valores de pH se conservaron tamponados (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

Roselló (2005), Estudio experimental de la movilidad de metales pesados en sedimentos.El objetivo de la presente investigación es determinar la concentración y movilidad de metales procedentes de actividades mineras en la cuenca del río Jequetepeque. La metodología implica la toma de muestras de sedimentos en 5 zonas en el lugar de estudio a fin de conocer la distribución del Zn, Cu, Al, Fe, Cd, Hg, Cr, Pb, As, Ni, en sedimento y la fase acuosa, también se el comportamiento cinético y movilidad de los metales. Los resultados muestran que el Cd presenta elevada movilidad (80%) a diferencia del Fe, es el más fijo en el sedimento(se solubilizo solo un 25% del total).

Huam et al, (2020),Caracterización preliminar de residuos de minería aluvial en la región Madre de Dios –Perú. La presente investigación tuvo como objetivo, caracterizar las arenas negras provenientes de la minería aluvial en la región Madre de Dios. Por otra parte el espectrofotómetro se utilizó para identificar el metal mercurio, los parámetros físicos y las fases usando la metodología internacional y la difracción de rayos X. Los resultados muestran arenas negras con contenido de mercurio total de 275mg.Kg⁻¹ de residuo, mientras que Inambari presento valores de 13,1 mg.Kg⁻¹. Una diferencia de medias de 137,79mg.Kg⁻¹. El pH fue entre 7 y 6,5 y conductividades hasta 0,01092 S.m⁻¹. Las fases identificadas en las arenas negras fueron cuarzo, moscovita, caolinita, ilmenita, y goethita principalmente.

Romero eta al., (2008), Estudio de los metales pesados en el relave abandonado de Ticapampa,cuyo objetivo es determinar el contenido de metales pesados resultado de operaciones de tratamiento de beneficio metalúrgico por flotación en la planta concentradora de Ticapampa. La metodología implica un análisis geoquímico recogiendo muestras de 14 puntos de muestreo, destacándose, principalmente, tres puntos: P190, P192, P197, que

según evaluación geoquímica constituyen los más críticos por poseer elevada presencia y contenido de metales pesados

Gonz, (2007). Evaluación de 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 fracción de un elemento y estimar como estos contaminantes impactan y se distribuyen a otras zonas a través de las diferencias de concentración. En conclusión: La extracción secuencial, la cinética de lixiviación y los modelos matemáticos, constituyen herramientas para una rápida proyección y evaluación del potencial de contaminación.

Facundo, (2011). Estudio de 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. La metodología aplicada para evaluar la movilidad y el fraccionamiento de los metales pesados hace uso de extracciones secuenciales y determinación del ABA. 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.

Romero et al.(2007), Control de la movilidad de sustancias potencialmente tóxicas en fase sólida en un depósito de relaves de mina de plomo / zinc abandonado, Taxco, México, la presente muestra los resultados de investigaciones mineralógicas y geoquímicas detalladas dentro de los relaves de flotación de Pb y Zn abandonados en Embalses " El Fraile " los mismos que se dividen en una zona oxidante activa y zona de transición cercana a la superficie, una zona de transición subyacente y una zona no oxidada. Los relaves presentan una antigüedad de 30 años tiempo en el cual han sufrido procesos de oxidación, por lo cual se observa una zona de oxidación activa con una profundidad de 0,2 m en el estanque de sedimentación, y hasta 0,6–1,2 m en la presa. La oxidación de los minerales de sulfuro y la insuficiencia de minerales neutralizantes permitieron el descenso del pH a valores que oscilan entre 1,9–4,4 con altas concentraciones de metales pesados disueltos (1534–10086 mg/ L), Fe(1,5–2568 mg/ L), Zn (36,7–2435 mg/ L), Cd (0,4– 30,6 mg /L), Pb (<0,01–0,6 mg/ L), Cu (0,5–38,2 mg/ L) y Cr(0.01-164

mg/ L) los mismos que sufren procesos de atenuación natural mediante una serie de reacciones de precipitación y sorción. La precipitación de las fases secundarias, yeso, goethita, hematita y jarosita ha llevado a la formación de capas cementadas dentro de la zona de oxidación activa en la presa de relaves, actúan como trampa para liberarlos los compuestos potencialmente tóxicos presentes en los relaves oxidados superpuestos. La adsorción y coprecipitación en precipitados de Fe juegan un papel importante en la movilización y atenuación de Zn, Cd, Cu y As dentro de los relaves " El Fraile ". Los resultados muestran que la precipitación de beudantita ($\text{Pb Fe}_3 \text{As O}_4 \text{SO}_4 (\text{OH})_6$) controla la atenuación natural de As y Pb y otros metales pesados en la fase sólida de los relaves.

Sinche (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. El objetivo de la investigación es evaluar el comportamiento ambiental de los contaminantes en residuos mineros. La metodología aplica la extracción **secuencial** que estima la proporción de movilidad de cada uno de los metales derivados a una fracción de fácil transporte y evalúa el impacto ambiental ocasionado mediante aplicación de modelos matemáticos.

Concas et al., (2006). Movilidad de metales pesados de relaves a aguas de arroyos en un sitio contaminado por actividad minera. El objetivo es identificar las relaciones entre los relaves y la contaminación la cuenca hidrológica del Río Piscinas-Italia donde se observa una área con 50 Km² con actividades mineras en abandono la misma que presenta relaves almacenados y abandonados, causando contaminación de aguas, 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). Efectos de los relaves mineros en la calidad del agua del río Ananea – Puno. El objetivo de la investigación es evaluar 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 200.7. 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). Estudio del relave abandonado Anita, comuna de Tilti y sus posibles implicancias a la comunidad. Tilti es una comuna en la provincia de Chachabuco región Metropolitana, donde se ubica la mina abandonada Anita objeto de estudio donde se tomo 7 puntos de muestreo. Las muestras obtenidas fueron sometidas a análisis en la determinación de parámetros físicos, químicos y mineralógicos los testigos o muestras se sometieron a ser analizadas por granulometría, por medio de lupa binocular análisis de pH y Eh, análisis de difracción de rayos X y test para 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.

Ticona ,(2019), Recuperación de suelos de las riberas de la laguna Choquene generados por la contaminación de pasivos ambientales mineros en el proyecto minero Sillustani - Minsur S.A, el objetivo de estudio es recuperar los suelos impactados por los pasivos ambientales mineros de las riberas de la laguna Choquene mediante la sustitución de suelos, asegurando su estabilidad física y química. La metodología implica la toma de quince muestras de suelos con relaves mineros a las cuales se les determinó el potencial para generar y presencia de metales pesados. Los resultados muestran que en lugar de estudio se da el drenaje ácido de mina, pues presenta valores de PNN mínimo de -134.6kgCaCO₃/ton y un máximo de -1.9kg CaCO₃/ton, el 93% de las muestras si producen DAR, en cuanto a los metales pesados la concentración máxima de arsénico fue 326 ppm, bario 640 ppm, cadmio 1.91 ppm, cromo 38 ppm, mercurio 2.98 ppm y plomo 851 ppm; siendo arsénico y cromo la que se encuentra por encima de los ECA, mientras que bario, cadmio, mercurio y plomo se encuentran por

debajo de los estándares de calidad ambiental para suelos.

Alegre (2014), Caracterización de relaves Minero-Metalúrgicos coloniales localizados sobre la microcuenca del Río San Miguel, una de las vertientes del Lago Titicaca, El objetivo de la presente investigación es caracterizar 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 proponer un 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 y en los seres vivos. Los resultados de la caracterización, muestran altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos como el Arsénico, Mercurio, Plomo y Antimonio, en concentraciones de 7207, 492, 54905 y 3323, respectivamente.

Vilca, (2014). Caracterización mineralógica, geoquímica y posibilidad de drenaje ácido de roca, en pasivos mineros del cerro Yanaorcco-Puno. El objetivo de la investigación es caracterizar 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. La metodología aplica métodos analíticos de: microscopía, digestión con tratamiento multiácido, difracción de rayos X, espectrometría. La posibilidad de generación de drenaje ácido de roca DAR, se determinó por el método estático. El resultado obtenido muestra bajo potencial ácido PA (0,31), alto potencial Neutro PN (18,13), baja presencia de azufre en relación a carbonatos existentes, favoreciendo la neutralización del contenido ácido en drenaje. Se establece que no es generador de ácido ($PN/PA = 58,48$) relación de potencial neutro respecto a potencial de acidez mayor a 3; existe incertidumbre de generar ácido ($PNN = 17,82$) por valor del potencial neto de neutralización mayor a -20 y menor a +20.

5.-HIPOTESIS

5.1.-HIPOTESIS GENERAL

El comportamiento ambiental del arsénico, cadmio y plomo puede ser evaluado por procesos de lixiviación teniendo en cuenta al tiempo y pH, cuya relación predicen una cinética de primer orden.

5.2.-HIPOTESIS ESPECIFICA

- Los relaves mineros de la planta concentradora de Tiquillaca, contienen metales pesados como As, Cd y Pb que exceden a la normativa ambiental, los mismos que presentan movilidad en el suelo, en condiciones ambientales.
- El tiempo y el pH son parámetros que influyen en el comportamiento ambiental de los metales en los relaves mineros de la planta concentradora de Tiquillaca-Puno.

- La Lixiviación es un proceso que permite determinar el comportamiento ambiental de los contaminantes y siendo este un proceso donde ocurren reacciones químicas, puede este ser considerado de primer orden del cual con un proceso de regresión lineal puede proponerse un modelo matemático que prediga la movilidad de los contaminantes.

6.-OBJETIVOS

6.1.-OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento ambiental del arsénico, cadmio y plomo en los relaves mineros de la planta concentradora de Tiquillaca-Puno

6.2.-OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Caracterizar químicamente los relaves mineros de la planta concentradora de Tiquillaca-Puno,
- Evaluar la influencia del tiempo y pH en el comportamiento cinético del Cd y Pb de los relaves mineros de la planta concentradora de Tiquillaca-Puno.

7.-ESTADO DEL ARTE

Ramos et al., (2012), En el estudio de Movimiento de metales en jales naturales del distrito minero de Guanajuato, se evaluaron diferentes parametros , cuyos resultados mostrarían pH básico, humedad, capacidad limitada de intercambio catiónico y disposición de materia orgánica, siendo estas condiciones indicadoras de la limitación en la lixiviación de metales, por otro lado, en cuanto al análisis mineralógicos se observapresencia de cuarzo, calcita y magnetita y metales pesados totales mostraro´m lassiguientes concentraciones en (mg/kg) 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 (Ramos-gómez et al., 2012).

Gutiérrez et al.(2016), En el estudio de la movilidad de metales en sedimentos contaminados con desechos mineros históricos, se aplicó el método de la extracción secuencial para evaluar la biodisponible de metales, cuyos resultados muestran una fracción disponibles a la fauna y flora fue de: 7.7% para Zn, 5.0% para Cd y 0.4% para Pb. La fracción de óxido de Fe retuvo 25% de Zn, 21% de Pb y 35% de Cd.

Ritchie et al., (2013), En el estudio movilidad y destino químico del antimonio y el arsénico en entornos mineros histórico del distrito de Kantishna Hills, el Parque Nacional y Reserva Denali, donde se evaluaron la correlación de los metales

pesados entre As,Sb,Fe y los sedimentos de fracción fina del río en estudio, los resultados indicaron que en el lugar de estudio se están dando procesos de adsorción y coprecipitación que estarían sufriendo estos el As y Sb.

Corrales et al., (2013).En el estudio evaluación de la peligrosidad de jales de zonas mineras de Nicaragua y México y alternativas de solución, cuyos resultados muestran que la peligrosidad de 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} = 3509-12249mg/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).

González et al., (2011), En el estudio evaluación de movilidad de metales pesados en residuos mineros de flotación metálica en la provincia de Huelva, se realiza una caracterización físico-química y mineralógica para evaluar la movilidad de los metales para lo cual se aplica la extracción secuencial y el ensayo TCLP. Los resultados muestran 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, para el caso del 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 acetatopor algunos elementos el ensayo TCLP resulta cuestionable.

Gonz, (2007). En el estudio evaluación de contaminantes en residuos sólidos mineros metalúrgicos aplicando el método de extracciones secuenciales y modelos de movilidad y transporte, en la cual la metodología aplicada es la extracción secuencial y la cinética de lixiviación. Los resultados muestran que la cinética de lixiviación y los modelos matemáticos, constituyen herramientas para una rápida proyección y evaluación del potencial de contaminación.

Facundo, (2011). Estudio de extracción y alteración química secuencial de metales pesados en la relavera de mina Ticapampa-Huaraz-Perú, evaluaron la movilidad y el fraccionamiento de metales aplicando el método de extracciones secuenciales, 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.

8.-MARCO TEÓRICO

8.1.-RELAVES MINEROS

Los PAM son los residuos provenientes de las operaciones mineras, actualmente en abandono, los mismos que constituyen un riesgo potencial para los ecosistemas(Castillo et al., 2021)

Los relaves mineros son residuos sólidos de granulometría fina, provenientes de procesos de concentración que son depositados en el ambiente como lodos constituido por el mismo material tratado, sus características dependerán de la calidad del mineral tratado(Mora Palomino, 2019). La composición química de los relaves es variada contienen sulfuros como: FeS_2 , FeS , PbS , ZnS , CuFeS_2 y FeAsS los cuales son fuente de metales pesados como As, Cd y Pb, siendo su principal ruta de dispersión la eólica, aunque también puede ser transportado por el agua(Gavilán-García et al., 2020; Romero et al., 2008)

Estos residuos son altamente tóxicos para el ser vivo y son inhibidores de los factores físicos, químicos y biológicos del suelo afectando la vida en los ecosistemas, por otro lado la mala disposición de los residuos representan un riesgo ambiental incluso después de años de abandono de las actividades mineras(S. Puga et al., 2006)

8.2.-METALES PESADOS

Los metales pesados como el Cadmio, Cromo, Mercurio, Plomo, Cobre, Zinc y Níquel se refieren a elementos con densidades mayores a 5 g/cc, por sus propiedades similares, el Arsénico cae dentro de esta categoría, son componentes naturales del suelo introducidos con el material parenteral y actividades como la minería, la fundición, la galvanoplastia y otras(H. Chen et al., 2015).

Los metales pesados son componentes naturales del suelo y forman parte del material parenteral liberándose por procesos de meteorización de los minerales primarios, formación de la fracción coloidal y complejo arcillo-húmico; sin embargo las actividades humanas produjeron un aumento considerable de la concentración en la corteza terrestre y en los suelos con efectos en los ecosistemas(Si et al., 2015).

Los metales pesados se dividen según la función biológica, así tenemos a los oligoelementos o micronutrientes necesarios en bajas concentraciones para el desarrollo de los seres vivos, causando toxicidad si su concentración se eleva, dentro de ellos tenemos As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Fe, Se y Zn; sin embargo también se tiene elementos sin ninguna función biológica, cuya presencia en la corteza terrestre causan toxicidad en los organismos vivos cualquiera sea su

concentración dentro de ellos destacan Cd, Hg, Pb, Bi, Sn y Tl (Manoel Lago-Vila et al., 2017).

Arsenico

El As es un elemento químico del grupo VA, su estado de oxidación es -3,0, +3, +5. De los cuales el As^{+3} y As^0 son característicos de ambientes reductores, se encuentra uniformemente distribuido en la litosfera y sus concentraciones oscilan entre 0,5 a 0,25 mg kg^{-1} , sin embargo la EPA,(1992) considera rangos normales iguales a 1-60 mgkg^{-1} .

Las formas del As son los Arseniatos(V), Arsenitos(III) y el MMAA (ácido monometilarsónico) y su riesgo ambiental deriva de sus formas móviles o biodisponibles, siendo los arseniatos predominantes en medios oxidantes y su adsorción a óxidos e hidróxidos se da en el rango de pH de 7-9(García-Sánchez et al., 2010); sin embargo los Arsenitos es la especie dominante en ambientes de bajo pH y Eh (Kabata Pendias, 2000).

El mineral del cual proviene, es la arsenopirita Fe As S , oropimenta As_2S_3 , realgar As S y enargita Cu_3AsS_4 ; estos minerales se componen del arseniatos (60%), sulfuros y sulfosales (20%) y arseniuros, arsenitos, óxidos y As elemental(Velásquez, 2017).

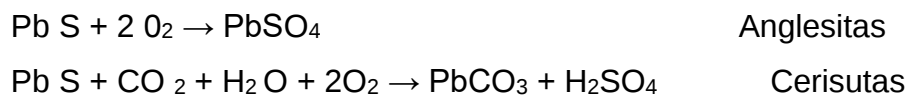
Cadmio

El Cd es uno de los elementos más tóxicos con efectos en la actividad biológica del suelo, el metabolismo en las plantas, salud de los hombres y animales, la abundancia de este elemento en rocas magmáticas y sedimentarias no excede los 3 mgkg^{-1} y es posible que se concentre en depósitos arcillosos, el contenido promedio total de Cd en los suelos es de 0,06 a 1,1 mgkg^{-1} (Kabata Pendias, 2000). Se asocia al Zn en el suelo y exhibe mayor movilidad que este, en medios ácidos, siendo los factores que promueven su movilidad el pH (4,5 a 5,5) y el potencial redox (Kabata Pendias, 2000).

El Cd es el elemento más móvil de todos los metales pesado en especial en el sistema suelo planta y migra rápidamente a los horizontes profundos llegando incluso a la napa freática; estas formas móviles incluyen fracciones solubles en agua, intercambiables, unidas a carbonatos, óxidos de hierro y Manganeseo, materia orgánica y sulfuros y residuales. El comportamiento del Cd en el suelo esta determinado por procesos físico-químicos (Jing et al., 2018; Naidu et al., 1997), se retienen en los suelos por mecanismos de precipitación y adsorción, siendo el primero el mas importante. Las fracciones varían en el suelo y determinan en gran cuantía la disponibilidad y movilidad del metal(He et al., 2015).

Plomo

El Pb elemento químico del grupo IVB, sus estados de oxidación son: +2 y +4, la abundancia media en la corteza terrestre es de 15 ppm, su forma natural es la galena PbS , compuesto que en los procesos de mineralización se oxidan lentamente a sulfatos (anglesita) y/o carbonatos (cerusita) según las siguientes ecuaciones:



La cerusita se forma a $pH > 6$, mientras que la anglesita lo hace a $pH < 6$, la presencia de Fe^{+3} de la pirita favorece la formación de la galena y el dióxido de carbono puede ser tomado de los gases del suelo o los carbonatos provenientes de las calizas de los suelos (Lovering, 1976).

El Pb, en medios alcalinos precipita como hidróxidos, fosfatos y carbonatos, y en medios ácidos se solubiliza lentamente, de esta manera la distribución del Pb en el suelo dependerá del pH y CIC, siendo la materia orgánica, óxidos de Fe y Mn, hidróxidos de Fe y Al las fases sólidas con mayor influencia en la adsorción de este elemento (Reyes & Barreto, 2011).

La movilidad del Pb en los suelos está controlado por la adsorción en las fases sólidas que contienen óxidos de manganeso y Hierro, además de procesos que inmovilizan al Pb como: la precipitación y la formación de complejos o quelatos estables con la materia orgánica de los suelos (Martorell, 2010).

8.3.-MOVILIDAD DE LOS METALES PESADOS

La concentración de metales en el suelo a menudo se usa como indicador para determinar los niveles de contaminación, pero no proveen información de la movilidad y/o disponibilidad para los seres vivos, ya que el contenido total informa de todas las formas en las que se encontraría el metal, con respecto a ello D'Amore et al., (2005), manifiesta que la movilidad depende directamente de la forma química y en la disponibilidad intervendrían además factores bióticos.

Por otro lado el suelo es considerado como una interface sólido-liquido-gas, siendo los dos primeros los que controlarían la movilidad de los metales por procesos de sorción y desorción, los cuales dependen de la composición y propiedades del suelo, además de la concentración del metal y sus propiedades, por lo que los metales en el suelo estarían distribuidos entre la disolución en forma de iones libres o complejados, adsorbida a la superficie de los aluminosilicatos, óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso o complejadas a la materia orgánica (Manoel Lago-Vila et al., 2017).

La movilidad de los metales producto de la hidrometalurgia puede tener lugar por mecanismos de escorrentía en la que los metales se encuentran soluble o en forma de partículas y/o por acción del viento. Fig 1



Fig. 1 Movilidad natural de los metales en el suelo (Jimenez & Párraga, 2011)

La movilización natural de los metales pesados puede darse por balance hídrico en el suelo, donde intervienen procesos de precipitación, evaporación, escorrentía e infiltración del agua. Es importante mencionar la influencia que ejerce el pH en estos procesos, ello debido a la alta solubilidad de los mismos en medios ácidos (Jimenez & Párraga, 2011).

La distribución puede darse en forma soluble y/o partícula, mediante:

- Lavado Ascendente donde se forman precipitados en la superficie del suelo.
- Lavado descendente, donde los metales pesados se pierden del perfil del suelo por procesos de lixiviación llegando incluso a las aguas subterráneas.
- Lavado lateral desde zonas altas hacia zonas bajas.
- Arrastre de los metales disueltos en el agua de escorrentía y
- Arrastre particulado desde zonas más altas hacia zonas bajas.

Por otro lado los minerales que contienen los relaves mineros pueden sufrir reacciones de oxidación-reducción, ácido-base, hidrólisis, adsorción - desorción etc., modificando de esta manera el comportamiento ambiental de los contaminantes en cuanto a su movilidad, biodisponibilidad y toxicidad (Ramos Gómez et al., 2012).

8.3.1.-FACTORES QUE PROMUEVEN LA MOVILIDAD

Los metales pesados en el suelo varían en su movilidad y la biodisponibilidad, la misma que está regulada por procesos físicos, químicos y biológicos, así como la interacción entre ellos, los procesos de sorción de los metales con las partículas del suelo y por tanto su biodisponibilidad dependes de los siguientes factores (Fija et al., 2012)

p H

Incrementa los sitios de adsorción, pero no necesariamente aumenta la cantidad de metales sorbidos a la fase sólida, puesto que la adsorción depende de la afinidad química del elemento respecto al material adsorbente. Para Kabata-Pendias.,(2011), la mayoría de los metales tienden a estar solubles en medios ácidos, pero elementos como el As, Mo, Cr y Se son más solubles en medios alcalinos. Para A. Puga et al., (2016) el pH controla la solubilidad de los metales, carbonatos y fosfatos, además de la hidrólisis de los metales, la formación de radio iónico hidratado, materia orgánica disuelta y carga superficial del suelo, etc.

En cuanto a la movilidad, el pH podría tener incidencia sobre la movilidad de los metales en suelos contaminados, ya que investigaciones realizadas observaron que en pH bajos la adsorción aumento, al contrario de pH altos cuya adsorción disminuyo y consecuentemente la desorción de los metales aumento(Jing et al., 2018; A. Puga et al., 2016).

Materia Orgánica

La materia orgánica inmoviliza a los metales pesados en el suelo(Antoniadis et al., 2017), ello debido a la afinidad, de sus grupos funcionales por los cationes que permite la formación de complejos estables, por otro lado la transferencia de electrones de ciertas moléculas a los cationes metálicos induce a la formación de quelatos(Kabata Pendias, 2000).

El contenido de grupos funcionales de las sustancias húmicas, en especial radicales COOH y fenólico OH- contribuyen al intercambio iónico, la formación de complejos adsorción y quelacion con los metales(C. Chen et al., 2014).

La pérdida de la materia orgánica en suelos contaminados , a menudo es frecuente por la presencia de elementos traza que dificultan la formación de la materia orgánica a través de los procesos biológicos; es entonces de importancia de este componente en el suelo, más aun cuando los oligoelementos que la conforman permitan la formación de quelatos, estructuras conformadas grupos carboxilo COOH y fenoles OH-, los mismos que inmovilizaran todo elemento retenido en el medio acuoso del suelo(Jing et al., 2018) , por tanto la materia

orgánica es un parámetro muy importante para evaluar la movilidad de los metales pesados, sin embargo se ha de tener en cuenta sus propiedades como el grado de humificación, relación entre ácidos orgánicos solubles de bajo y alto peso molecular

Además de la materia orgánica, el pH es el parámetro que afecta a la disponibilidad de los metales pesados en el suelo (Martínez, Z.; González, M.; Paternina, J.; Cantero, 2017), ya que en medio alcalinos se podría solubilizar la materia orgánica y en medio ácidos la protonación superficial de las moléculas orgánicas provoca la pérdida de la carga superficial negativa y la capacidad de adsorber oligoelementos catiónicos; por ende es imperativo el control de pH en un rango neutro para lograr mejor efecto en la inmovilización de los metales traza (Hooda, 2010).

Así también las arcillas presentan mayor área superficial y presencia de cargas eléctricas negativas en su superficie lo que confiere capacidad para retener metales, Ambas cargas, son las responsables de la CIC en el suelo, parámetro que frena la movilidad de los cationes en el suelo, minimizando su solubilidad y disponibilidad (Jing et al., 2018).

Óxidos

Los óxidos de Titanio, Silicio, Hierro, Manganeseo y Aluminio tienen tamaño reducido ($< 2 \mu\text{m}$) y una gran área superficial hasta de $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, los cuales suelen estar mezclados con las arcillas, adquiriendo una gran afinidad de adsorción por los iones metálicos en especial los óxidos de Fe y Mn (Kabata-Pendias, 2004).

La naturaleza química y elevada superficie específica de los oxi-hidróxidos de hierro permite la retención de los metales pesados, siendo mejor aún, si el mineral se encuentra en forma particulada. Estas formas son eficaces en la adsorción de los arseniatos, fosfatos y molibdatos, además del Cu, Pb, V, Zn, Co, Cr y Ni (I. Fernández, 2012a). Las formas cristalinas y amorfas en las que se encuentran los oxi-hidróxido de hierro son:

Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)

Es el oxi-hidróxido de hierro termodinámicamente más estable, se encuentra en determinados horizontes del suelo, su identificación se realiza con rayos X (líneas de difracción: $4,18 \text{ \AA}$, $2,69 \text{ \AA}$, $2,44 \text{ \AA}$).

Hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Lepidocrocita (γ -FeOOH) se forma por la oxidación de hidróxido de Fe^{+2} , se encuentra asociada a la Goethita, debido a su forma cristalina se identifican fácilmente por rayos X a 6,25 Å

Ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), formas identificadas en suelos con drenaje, a menudo se asocia con la goethita; debido a su baja cristalinidad solo puede identificarse a altas concentraciones por difracción de Rayos X.

Schwertmannita [$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$], el oxihidroxisulfato es el mineral presente en ambiente con presencia de drenaje ácido de mina, posee gran superficie específica (100-200 m^2/g), el mineral presenta As adsorbido a su superficie, pero puede perder el equilibrio y transformarse a goethita y jarosita en determinado tiempo dejando libre al As en pequeñas cantidades.

En cuanto a la importancia en procesos de adsorción la Schwertmannita y ferrihidrita poseen una elevada superficie y reactividad química, logrando retener a los metales traza en su superficie (I. Fernández, 2012b).

Carbonatos

La presencia de carbonatos proveen una capacidad amortiguadora al suelo, siendo este capaz de resistir descenso de pH durante mucho tiempo (Antoniadis et al., 2017). Además los metales pueden precipitar con los carbonatos uniéndose a su estructura o pueden ser adsorbidos por óxidos de Fe y Mn que precipitaron sobre los carbonatos, la mayor afinidad por esta especie se ha registrado por el Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U y Zn (Kabata Pendias, 2000).

Potencial oxido-reducción

Las condiciones redox tienen estrecha relación con el pH, influyendo en la solubilidad de las formas químicas, de modo que un incremento en el potencial reduce el pH, mejorando la movilidad de los metales y por el contrario sistemas oxidados evidentemente básicos predominan especies insolubles (Manoel Lago-Vila, 2018)

Textura

Las arcillas retienen mayor cantidad de metales en el complejo de cambio (Galán Huertos & Romero Baena, 2008); por el contrario la arena y limo poseen capacidad de adsorción limitada, debido a su baja área superficial (I. Fernández, 2012b)

Los factores antes mencionados determinarán el contenido de metales que sufrirán procesos de sorción, complejación y quelación o quedaran inmovilizados en la superficie de las partículas del suelo (Fija et al., 2012).

Capacidad de Intercambio Cationico CIC

La capacidad de intercambio catiónico, es una propiedad del suelo, cuyo valor incrementa con el contenido de arcilla en el suelo, por el contrario, la disponibilidad de los metales desciende. Por lo que existe una relación directa entre la capacidad de intercambio catiónico CIC y la adsorción o inmovilización de los metales en el suelo (Antoniadis & Golia, 2015).

8.4.-BIODISPONIBILIDAD DE METALES PESADOS

La biodisponibilidad, es el grado en la que los elementos químicos dispersos en el suelo pueden ser adsorbidos o quedar disponible para los seres vivos, ello dependerá básicamente de la especie química en la que se encuentre y la capacidad de los organismos para absorberlos, pese a ello solo una pequeña fracción del contaminante será biodisponible (Segovia, 2014).

Para Manoel Lago-Vila, (2018) la biodisponibilidad es la relación entre la concentración de un contaminante en el ambiente y la cantidad absorbida por un organismo (Naidu et al., 2008), dado ello es específica para cada especie y no depende solo del contenido de metales en el suelo, si no más bien de las formas en las que se encuentran los contaminantes, además de las asociaciones con la materia orgánica y la fracción arcilla, diferentes en contenidos entre los tipos de suelo (Yan et al., 2017).

Para Naidu et al., (2008) el término biodisponibilidad es indicador de riesgo potencial de los contaminantes al ecosistema, debiendo ser considerado como un área de investigación prioritaria, en la que se evalúe la fracción biodisponible del contaminante desde un punto de vista ecotoxicológico (Mench et al., 2009), ya que es, esta fracción la que está estrechamente relacionada con los contaminantes en la solución del suelo y con la capacidad de absorberse. (M Lago-Vila, 2018). Por otro lado, la presencia de concentraciones altas de metales en el suelo, no necesariamente implica un riesgo ambiental, ya que se requiere que los elementos estén en formas disponibles para poder movilizarse, lixiviarse y contaminar los horizontes del suelo o para ser absorbidos por los organismos; de aquí que, para estimar la movilidad y poder de lixiviación de los metales es necesario determinar la distribución de sus especies químicas en las fracciones de distinta naturaleza del suelo, acorde con ello se ha comprobado que la distribución de los metales tienen una relación directa con el comportamiento geoquímico y la movilidad de los metales en el medio ambiente (Ramos Gómez et al., 2012).

La acumulación de los elementos en los organismos puede ser de mayor cuantía

a la concentración del medio donde se ubica, denominándose en estos casos bioacumulación siendo así el elemento toxico puede almacenarse, transformarse y/o degradarse, dependiendo del medio ambiente o del organismos receptor. Sin embargo la biodisponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos está supeditada a factores como propiedades del suelo(pH, salinidad, textura, capacidad de intercambio catiónico, potencial redox y composición mineralógica), especies de los metales, especies vegetales, relación entre la raíz y la planta(Segovia, 2014).

La biodisponibilidad es un proceso que no solo depende del suelo, sino también del organismo, contaminante y de la matriz del suelo, siendo así debe comprender dos etapas distintas:

1.-Fisicoquímica

En la que se evalúa las fracciones de metal disponible en el equilibrio, utilizando técnicas de extracción químicas, el mismo que debe ser seleccionado basándose en el tipo de contaminante orgánico e inorgánico, propiedades del suelo y el objetivo de la evaluación(Naidu et al., 2008)

2.-Biologica o absorción

Evalúa las fracciones absorbidas y acumuladas por los organismos dependientes de las fracciones disponibles del contaminante y las condiciones ambientales, son aplicados como respuestas toxicas de diferentes organismos(inhibición de una función metabólica, mortalidad, malformaciones) (Naidu et al., 2008).

La etapa fisicoquímica requiere el conocimiento de la fracción del suelo, sus componentes, propiedades físicas y químicas y su concentración disponible, ya que los contaminantes pueden sufrir procesos de intercambio iónico, adsorción, precipitación, disolución, volatilización y formación de complejos.

Para evaluar la fracción biodisponible existen diferentes método (Peijnenburg & Jager, 2003) , los mismos que se describen a continuación:

1.-Procedimiento de digestión, para determinar la concentración total de metales en suelos, que no refleja en contenido disponible.

2.-Metodos para determinar los metales en el agua de poro, incluyendo la evaluación de la especiación del metal y la actividad del ion metálico libre, este método brinda información de la fracción disponible y accesible; pero las bajas concentraciones dificultan la determinación de la concentración de los extractos.

3.-Extracciones secuenciales o individuales, este método se aplica a suelos con el objetivo de determinar los elementos asociados a una especie especifica asociada a una fase del suelo, estos procedimientos son ampliamente usados y aceptados

en la ciencia del suelo y por tanto necesitan estar bien definidos (M Lago-Vila, 2018).

8.5.-Métodos de extracción secuencial

Las extracciones secuenciales son metodologías que exponen a una muestra sólida a una serie de soluciones reactivas de características distintas, su finalidad es determinar con mayor precisión la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida; esta distribución es denominada especiación.

La extracción química secuencial, es una técnica aplicada a contaminantes distribuidos en las diferentes fases geoquímicas y proporciona información sobre su reactividad en condiciones diferentes (M. Lago-Vila et al., 2015). Existen diversos procedimientos para determinar la distribución de los elementos en el suelo (López Julián & Mandado Collado, 2002; Tessier et al., 1979) y todos ellos permiten cuantificar la cantidad disponible en corto, mediano y largo plazo, asumiendo que la fracción disponible objeto de estudio deberá ser soluble en agua, disuelta en la solución del suelo o deberá estar en forma intercambiable, ya que de acuerdo a Rao et al., (2008) los contaminantes más móviles y potencialmente disponibles estarán en estos medios.

La determinación total de metales no brinda información de la asociación de los metales traza en las diferentes fases del suelo y mucho menos de la capacidad de movilización que estos tienen, de modo que las metodologías de extracción secuencial permiten dilucidar las reacciones que se dan en las capas superficiales de los sedimentos, lugar donde destacan la formación de oxihidroxidos y sulfuros de hierro y manganeso, así como la degradación de la materia orgánica (Murray, 1987).

Los procedimientos de extracción secuencial, se basan en la exposición sucesiva de una muestra sólida a soluciones extractantes de fuerza ascendente, estos agentes se clasifican de manera global según Tessier y Campbell de la siguiente manera:

- a) Electrolitos inertes concentrados
- b) Ácidos Débiles
- c) Agentes reductores
- d) Agentes acomplejantes
- e) Agentes oxidantes
- f) Ácidos fuertes

Como se menciona anteriormente las extracciones secuenciales son aplicadas a muestras solidas con cinco clases de fracciones sólidas, las cuales se detallan a continuación:

- a.-Fase intercambiable
- b.-Fracción carbonatada
- c.-Fracción de óxidos y oxihidroxidos metálicos de Fe y Mn
- d.-Fracción ligada a la materia orgánica agentes oxidantes
- e.-Fracción residual ácidos fuertes

8.5.1.-Fracción Intercambiable

los metales traza adsorbidos sobre los minerales de arcilla, óxidos hidratados de Hierro y Manganese o los ácidos húmicos constituyen la fracción intercambiable y su liberación selectiva requiere del empleo de soluciones de cloruro de magnesio en concentraciones 1 M y pH=7,(t=1 h), a temperatura ambiente y con agitación continua(López Julián & Mandado Collado, 2002)

8.5.2.-Fracción Carbonatada

Los metales asociados a la fracción carbonatada(calcita y dolomita) son susceptibles a cambios de pH, por ello Tessier emplea para separar esta fracción, soluciones de acetato sódico 1 M a pH= 5 ajustado con ácido acético, el mismo que presenta efectividad en la disolución de la calcita y dolomita liberando los metales traza de estos minerales, sin degradar la materia orgánica, ni teniendo efecto sobre los óxidos o las superficies de los minerales arcillosos(López Julián & Mandado Collado, 2002).

8.5.3.-Fracción ligada a óxidos y oxihidroxidos de Fe y Mn

Los óxidos y oxihidroxidos de Hierro y Manganese son buenos captadores de metales traza, esta fracción se presenta en los sedimento con grado variable de cristalinidad. Los métodos para extraer esta fracción incluye reactivos que reducen al Hierro y Manganese a Fe^{+2} y Mn^{+2} respectivamente, junto con sustancias capaces de mantener en solución metales en concentraciones elevadas. Los reactivos empleados consisten en solución de clorhidrato de hidroxilamina 0.04 M y ácido acético al 25% V/V a temperatura de 96°C (Tessier et al., 1979)

El método fue dividido en fracciones, a fin de diferenciar una fracción ligada a óxidos e hidróxidos de manganese fácilmente reducible, de la asociada a óxidos e oxihidroxidos de hierro o moderadamente reducible; para ello emplearon una solución de clorhidrato de hidroxilamina y ácido nítrico para la fracción fácilmente reducible . mientras que la fase moderadamente reducible la recuperaban con

solución de oxalato de amonio acidificado con ácido oxálico(López Julián & Mandado Collado, 2002).

8.5.4.-Fracción ligada a la materia orgánica

Los metales pueden estar ligados en los sedimentos, así como también a diferentes formas orgánicas , y sus mecanismos de enlace corresponden a procesos de acomplejamiento, adsorción y quelación. La degradación de la materia orgánica se da en condiciones oxidantes liberando los metales adheridos a ella, dado ello el reactivo comúnmente empleado para extraer los metales de la fracción ligada a la materia orgánica es el peróxido de hidrogeno al 30% V/V a pH ajustado con ácido nítrico durante cinco horas a una temperatura de 85°C, seguido por una extracción con acetato amónico 3,2 M en ácido nítrico al 20% V/V a temperatura ambiente(López Julián & Mandado Collado, 2002).

8.5.5.-Fracción Residual

La fracción residual contiene minerales primarios y secundarios que contienen metales traza en sus estructuras cristalinas, las mismas que no solubilizan fácilmente a condiciones ambientales y un intervalo corto de tiempo, por lo que se hace necesario la digestión de la fracción residual a través de la fusión alcalina o empleando mezcla de disoluciones de ácidos fuertes. Para ello Tessier et al., (1979)empleo una mezcla de ácido fluorhídrico, ácido nítrico y acido perclórico (López Julián & Mandado Collado, 2002).

8.6.-Adsorción

Es un fenómeno superficial por el cual un soluto(ion, átomo o molécula), es transferido a un material solido(Vizcaíno et al., 2017), quedando retenidas por fuerzas físicas y químicas, en tal caso los iones transportados son denominados adsorbato y la superficie de adsorción es denominada adsorbente(Arias et al., 2009). Al ser este un fenómeno de superficie, la capacidad de adsorción será directamente proporcional al área del adsorbente. Para Singh et al.,(2015), estos procesos poseen alta eficiencia de eliminación y son de fácil operación, además estudios realizados dan cuenta de materiales utilizados para este fin como: carbón activado, óxido de hierro, y arcilla(Martínez et al., 2018).

8.6.1.-Tipos de Adsorción

Adsorción física o fisisorción

Proceso desarrollado por las fuerzas débiles de atracción, como las fuerzas de Van der Waals, en ellas, las moléculas no comparten ni transfieren electrones (Crittenden et al., 2012), de modo que la naturaleza de las interacciones moleculares entre el adsorbente y el adsorbato es de corto alcance, siendo

denominadas fuerzas gravitacionales o fenómenos de sedimentación(Arias et al., 2009).

Adsorción química o quimisorción

Se da cuando el adsorbato reacciona con la superficie de una sustancia para formar un enlace covalente o iónico, la atracción entre adsorbente y adsorbato se aproxima a una longitud de enlace corta con energía de enlace alta (Crittenden et al., 2012).

8.6.2.- Factores que afectan los procesos de adsorción

Propiedades del adsorbente

Textura del adsorbente (área específica, volumen y diámetro promedio de los poros

carga superficial, concentraciones, tipos de sitios activos y la composición química del medio adsorbente (Leiva, 2007).

- Propiedades del adsorbato

Dentro de estos destacan las características químicas y físicas como tamaño de molécula, solubilidad, polaridad, composición química y concentración del adsorbato(Leiva, 2007).

- pH

La eficiencia de la adsorción depende del grado de ionización del adsorbato, el mismo que depende del pH del medio en el que se encuentren(Leiva, 2007).

- Temperatura

El incremento en la temperatura afecta el proceso de adsorción, con una consecuente disminución de la adsorción debido a las moléculas adsorbidas que tienen mayores energías y, por lo tanto, tienen más probabilidades de liberación de la superficie del adsorbente (Leiva, 2007)

- Tiempo de contacto

Factor importante que determina los procesos de adsorción, ya que al incrementar el tiempo de contacto aumenta la cantidad del metal eliminado llegando a un punto de saturación del adsorbente, donde la remoción empieza a disminuir (Vizcaíno et al., 2017).

- Presencia de otros iones.

Las presencias de otros iones en la adsorción compiten en la afinidad al medio adsorbente como: fosfatos, carbonatos, sulfatos, fluoruros, silicatos, etc(Vizcaíno et al., 2017).

8.7.-CINETICA DE ADSORCIÓN

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y permite determinar el tiempo en que se alcanza el equilibrio. Los modelos más utilizados para describir los procesos de adsorción en fase líquida son los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular (Murillo, Yesid S., Giraldo & , Moreno, 2011)

- Modelo de Pseudo Primer Orden

El modelo se fundamenta en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente (Pinzón et al., 2009). En este modelo y en el modelo de Pseudo Segundo Orden se considera que la diferencia de concentraciones de adsorbato que hay entre la solución y la superficie del adsorbente, es la principal fuerza responsable del proceso de adsorción (Sun-Kou, 2009),

El modelo dado por Lagergren está representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Ec 1})$$

Donde:

q_t : Capacidad de adsorción en un tiempo t (mg/g)

q_e : Capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g) t : Tiempo (min)

K_1 : Constante de velocidad de equilibrio (Pseudo primer orden) (min^{-1})

Integrando la ecuación 1 con respecto a las condiciones de contorno para $q_t = 0$ a $t = 0$ y $q_t = q_t$ a $t = t$, se obtiene:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

El valor de k_1 se obtiene en la siguiente ecuación despejada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

Modelo de Pseudo Segundo Orden

El modelo se basa en la capacidad adsorción de equilibrio del adsorbente y supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del adsorbente, este modelo desarrollado por Ho y McKay se representa con la siguiente ecuación de velocidad de la cinética de adsorción (Murillo, Yesid S., Giraldo & , Moreno, 2011)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Ec (2)}$$

Donde:

q_t : Capacidad de adsorción en un tiempo t (mg/g)

q_e : Capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

t : Tiempo (min)

k_2 : Constante de cinética de Pseudo Segundo orden (g/mg.min)

$h = k_2 q_e^2$: Velocidad inicial de adsorción (mg/g.min)

Integrando la ecuación 2 con respecto a las condiciones de contorno para $q_t = 0$ a $t = 0$ y $q_t = q_t$ a $t = t$, se obtiene:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

Modelo Elovich

Este modelo es aplicado a procesos de Quimi sorción, donde supone que los sitios activos del material adsorbente son heterogéneos y por tanto, exhiben diferentes energías de activación (Pinzón et al., 2009). El modelo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad \text{Ec (3)}$$

Donde:

q_t : Capacidad de adsorción en un tiempo t (mg/g)

α : Velocidad inicial de adsorción (mg/g.min)

β : Superficie cubierta y energía de activación por quimiadsorción (g/mg)

Integrando la ecuación 3 con respecto a las condiciones de contorno para $q_t = 0$ a $t = 0$ y $q_t = q_t$ a $t = t$, se obtiene:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad \text{Ec (4)}$$

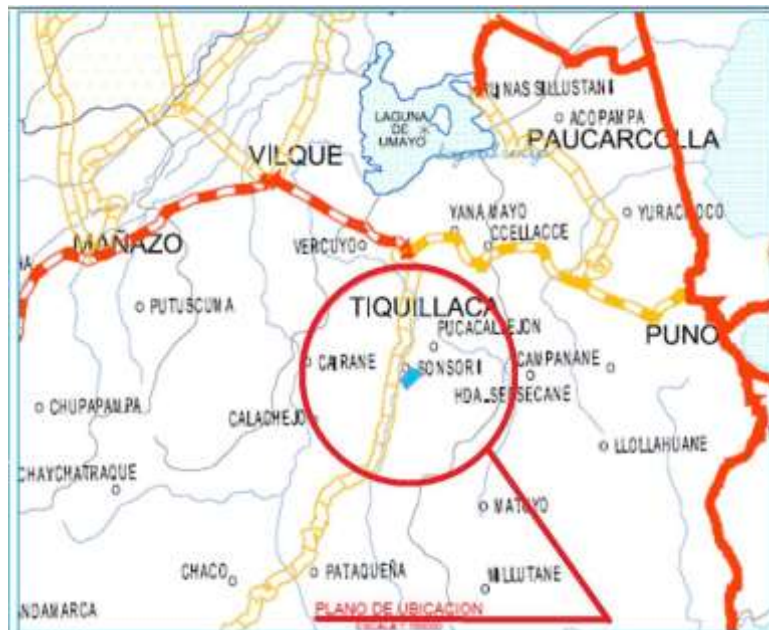
Los valores de α y β se obtiene en la ecuación 4.

9.-METODOLOGÍA

9.1.-Ámbito de estudio

La planta concentradora está situada en la quebrada de la comunidad de Paxa, distrito de Tiquillaca, lugar de Sponsori departamento de Puno; geográficamente se sitúa entre las siguientes coordenadas 15°56' 54" de latitud sur y 70°14'23" de longitud oeste(Fig. 01), con temperatura promedio anual de 17°C y altura a 3885 msnm.

Figura N° 1: Plano de ubicación de la planta concentradora de
Tiquillaca



9.2.-Población y muestra de estudio

La población de estudio considera los relaves mineros ubicados en la quebrada de la comunidad de Paxa-Sonsori, la extensión superficial del área es de 3.5283 Has., con un radio de acción de 65 km.

9.3.-Técnicas de muestreo

Se recolectaran 20 muestras de suelo, en cuatro zonas ubicadas en la relavera, la profundidad de muestreo fue de 120 cm como lo estipula la guía de muestreo de suelos (MINAM, 2014). Obtenidas las muestras de cada sector se sometieron a cuarteo hasta obtener muestras representativas de 1000 g aproximadamente las cuales fueron rotuladas. El tipo de muestreo aleatorio estratificado seleccionado por evidencias de sectores degradados.

9.4.-Tipo investigación

El nivel de la investigación es descriptiva ya que se informara de manera detallada los resultados del fenómeno en estudio.

En cuanto al tipo de investigación es experimental por que se manipula las variables tiempo y pH, a fin de evaluar como estas influyen en los resultados. (Hérrnandez et al., 2014). El tipo de investigación es experimental, en el cual se manipuló las variables independientes; analítico, donde su análisis estadístico es multivariado; prospectivo, donde los datos fueron recogidos de las unidades de experimentación

(fuente primaria); y longitudinal, donde la variable en estudio fue medida en dos ocasiones (Supo, 2012)

9.5.-Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Técnicas

- Observación.-La observación es una técnica que consiste en el registro sistemático, válido y confiable de situaciones observables. Las variables a observar cuantitativamente son especificadas y definidas antes de empezar la recolección de datos. Se enfoca en la información que pueda ser evaluada por medio de los sentidos (Hernández et al., 2014).

Esta técnica fue utilizada en el presente estudio para obtener datos cualitativos del estado de la relavera como son color y grado de oxidación que esta presenta.

Instrumentos

Toda medición o instrumento debe reunir tres requisitos esenciales: confiabilidad, es el grado del instrumento donde produce resultados consistentes y coherentes; validez, es el grado donde un instrumento en verdad mide la variable que se busca medir; objetividad, se refiere al grado en que el instrumento es o no permeable a la influencia de los sesgos y tendencias de los investigadores que lo administran, califican e interpretan (Hernández et al., 2014)

9.6.-Materiales, equipos y reactivos

Materiales

Matraces ,Erlenmeyer, vasos de precipitado, probetas, pipetas, fioles, vidrio de reloj, placas petri, pera de succión, mortero, espátulas, papel filtro Whatman 41 y 42, recipiente de vidrio, recipientes de plástico, soportes universales, embudos, cculer, tamices, varilla, bolsas con cierre hermético, etiquetas autoadhesivas, cinta maski, marcador permanente, cinta embalaje, lapiceros.

Equipos

Agitadores magnéticos con calentamiento (VELP SCIENTIFICA), multiparámetro de calidad de agua (OAKTON PCD650), Espectrofotómetro de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) (PERKIN ELMER 350), tamizador y Potenciómetro.

Reactivos

Acido nítrico, acido acético, peróxido de hidrogeno, acido perclórico, Hidróxido de sodio, Clorhidrato de hidroxilamina, cloruro de magnesio, acido clorhídrico y agua destilada

9.10.-PROCEDIMIENTO METODOLOGICO

9.10.1.-Caracterización Física y química de los relaves de los relaves mineros de la planta concentradora de Tiquillaca-Puno

Previo al análisis químico, se realiza la preparación de las muestras según norma OM- 021-RECNAT-2000, en la cual se indica que las muestras son disgregadas, homogenizadas y tamizadas (malla de 2 mm de diámetro). En todas las muestras se determinó la concentración total de As, Pb y Cd.

Además se evalúan los parámetros que influyen en la movilidad de los metales pesados como son Ph, salinidad, Alcalinidad, sulfatos y potencial redox (González & Rivero, 2011). Los métodos para la determinación de cada uno de los parámetros se indican en la tabla N° 1.

9.10.2.-Evaluar la cinética de movilidad de los metales As, Cd y Pb de los relaves mineros de la planta concentradora de Tiquillaca-Puno

La presente evaluación se realizará en el depósito de relaves de la planta concentradora de Tiquillaca, la cual presenta evidente estado de oxidación de los residuos pese a presentar un Ph evidentemente neutro.

El procedimiento experimental se muestra a continuación:

Preparación de la muestra la muestra de relaves:

Los relaves presentan heterogeneidad en tamaño, para lo cual es necesario someterlas a un previo tratamiento que consiste en someterlo a secado al aire libre, posterior a ello la separación de partículas de tamaño $>0,250$ mm se realizara por medio del tamizado para favorecer los procesos de lixiviación.

Materiales de soporte

Posterior a la preparación de los relaves, se prosigue con el acondicionamiento del material de soporte para el montaje de las columnas de lixiviación, que en este caso será grava y arena, las mismas que tienen que ser sometidas a lavado con solución de HCl concentrado, con la finalidad de retirar impurezas y trazas de metales presentes en carbonatos, el lavado de estos materiales consta de dos etapas (Wisotzky & Cremer, 2003):

- a) Baño con HCl concentrado
- b) Lavado con agua destilada

Sistema experimental en columnas de lixiviación

La metodología propuesta, se presenta de acuerdo a lo experimentado Domènech et al., (2002); el cual consiste en disponer los relaves en las columnas, previo a ello se colocan capas de arena y grava para mejorar la infiltración del líquido lixivante. Las columnas empleadas serán de material acrílico de 50 cm de longitud por 10,3

cm de diámetro. Antes de llenar la columna con el material de relave se dispone arena y grava con un espesor de 2 y 3 cm respectivamente, actuando de soporte al relave y permite una mejor distribución del agente extractante.

Para determinar la cinética de movilidad se acondicionaron 2 columnas de lixiviación utilizando 500 g de muestra de relave con un tamaño de partícula <0,250 mm (malla 60), como agente extractante se utilizara agua desionizada a Ph 7 y 5,5 , ajustadas con NaOH y HCl respectivamente a fin de simular condiciones ambientales.

El agente extractante será adicionado por la parte superior con ayuda de una bomba peristáltica de flujo 6ml/min y velocidad de 110 rpm, una vez saturada la columna, esta se mantiene por una semana, después se vacía completamente y al extracto obtenido se le filtra con papel Whatman 0,45 µm y se le determina la cantidad de metales presentes. Posterior a ello se repite la misma operación por cuatro veces, consecutivas alternando el reposo del material de relave en la columna de lixiviación(evento de lixiviación) durante una semana entre cada evento realizado.

Los extractos de cada etapa serán conducidos hacia los laboratorios analíticos del Sur LAS-Arequipa a fin de evaluar en contenido de metales pesados por el método de espectroscopia de emisión atómica con plasma inducido (ICP-OES) EPA 200.7; y evaluar los parámetros Ph, Potencial redox, alcalinidad, salinidad y sulfatos con los siguientes métodos:

Tabla Nº 2 : Métodos de referencia para parámetros químicos y Físicos

Parámetro	Método	Referencia
As, Cd y Pb	APA 200.7 ICP-OES	(EPA, 2004)
Ph	Potenciométrico	(EPA, 2004)
Potencial Redox	Potenciométrico	(L. Fernández et al., 2006)
Alcalinidad	Potenciométrico	(EPA, 1986)
Salinidad	Potenciométrico	L. Fernández et al., 2006)
Sulfatos	Turbidímetro	L. Fernández et al., 2006)

Cinética de movilidad

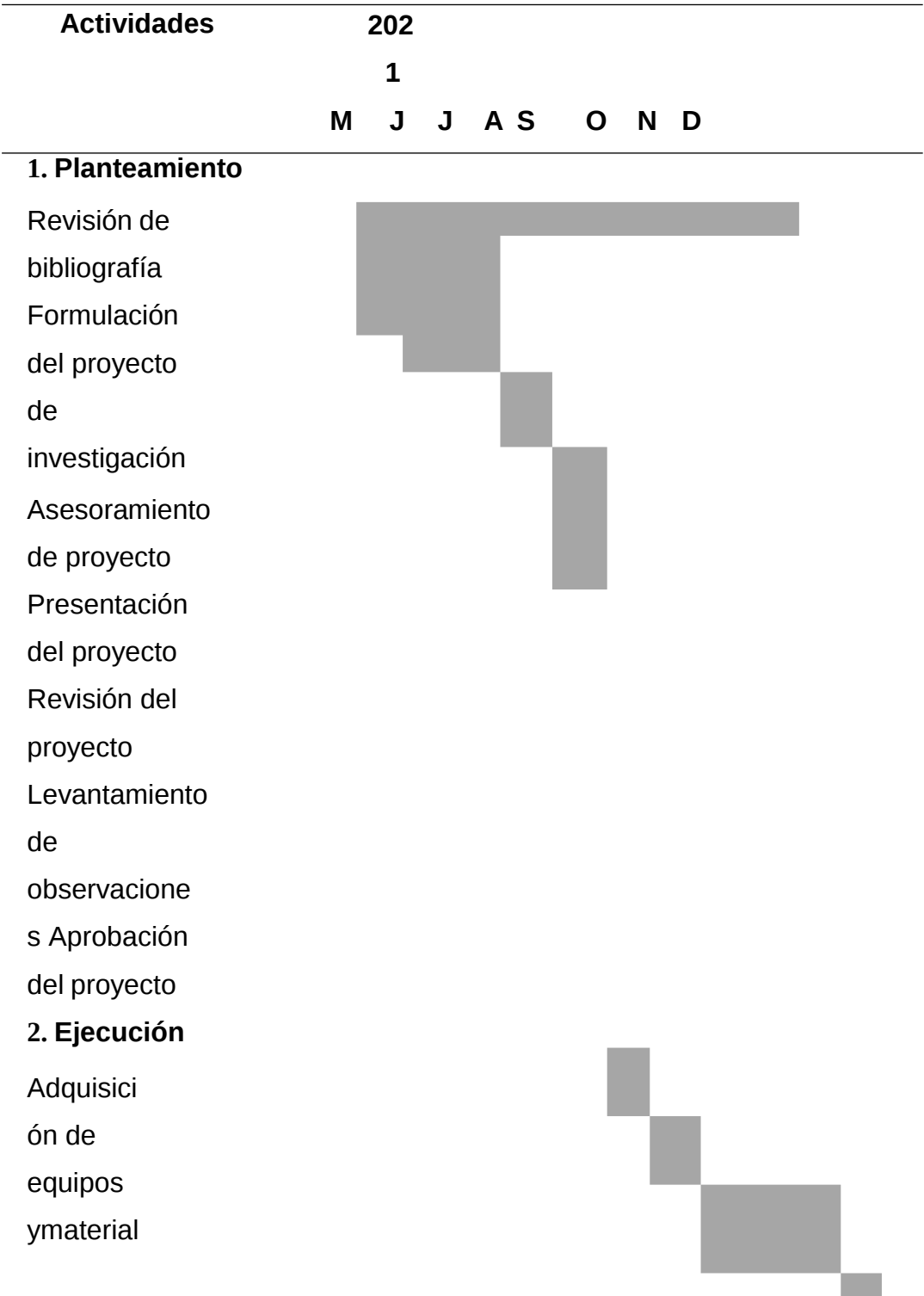
Para determinar la cinética de movilidad se recogerá los valores de los parámetros evaluados a diferentes intervalos de tiempo (7, ,21, 35, ,51, 65, 79,83, 97,111,125,139 días), con los cuales se determinara el parámetro que mas influye

en la movilidad de los metales pesados.

3.- Propuesta del modelo

El modelo de movilidad puede estimarse a partir de la proporción que un elemento potencialmente toxico puede pasar a una fracción disponible de la fase sólida (fracción móvil) en un tiempo dado y a condiciones ambientales. Considerando que la lixiviación es un método de transporte donde ocurre una reacción a diferentes tiempos, esta hipotéticamente puede ser considera de primer orden, requiriendo una estimación lineal para la determinación de la constante cineticas(Gonzales, 2007).

9. CRONOGRAMA



es

Muestreo

Construcción de

lixiviadoresExtraccion

secuencial

Validación de datos

3. Informe final

Redacción de

informe final

Procesamiento

de datos

Asesoramient

o del

informefinal

Presentación

del informe



Bibliografía

- Antoniadis, & Golia, E. E. (2015). Sorption of Cu and Zn in low organic matter-soils as influenced by soil properties and by the degree of soil weathering. *Chemosphere*, 138, 364–369.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.037>
- Antoniadis, V., Levizou, E., Shaheen, S. M., Ok, Y. S., Sebastian, A., Baum, C., Prasad, M. N. V., Wenzel, W. W., & Rinklebe, J. (2017). Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation—A review. *Earth-Science Reviews*, 171, 621–645.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.005>
- Arias, J. M., Paternina, E., & Barragán, D. (2009). Adsorción física sobre sólidos: aspectos termodinámicos. *Química Nova*, 32(5), 1350–1355. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000500046>
- Castillo, L., Satalaya, C., Paredes, U., Encalada, M., Zamora, J., & Cuadros, A. (2021). PASIVOS AMBIENTALES MINEROS EN EL PERÚ. In *Contraloría General de la República del Perú (CGR): Vol. I* (No. 1).
- Chen, C., Dynes, J. J., Wang, J., Karunakaran, C., & Sparks, D. L. (2014). Soft X-ray spectromicroscopy study of mineral-organic matter associations in pasture soil clay fractions. *Environmental Science and Technology*, 48(12), 6678–6686. <https://doi.org/10.1021/es405485a>
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., & Wang, J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the Total Environment*, 143–153.
- D'Amore, J. J., Al-Abed, S. R., Scheckel, K. G., & Ryan, J. A. (2005). Methods for Speciation of Metals in Soils. *Journal of Environmental Quality*, 34(5), 1707–1745. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.0014>
- Domènech, C., Ayora, C., & De Pablo, J. (2002). Sludge weathering and mobility of contaminants in soil affected by the Aznalcollar tailing dam spill (SW Spain). *Chemical Geology*, 190(1–4), 355–370.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00125-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00125-0)
- EPA. (1986). *Method 9081*.
- EPA. (1992). Guide to Site and Soil Description for Hazardous Waste Site Characterization Volume 1 : Metals by. *Environmental Protection Agency*, 1(March), 288pp. <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/200097F6.pdf>
- EPA. (2004). *Method 9045D*. <http://eprints.uanl.mx/5481/1/1020149995.PDF>
- Fernández, I. (2012a). *Factores que afectan la movilidad del arsénico en ls suelos. Propuesta de protocolo de actuación para valorar la contaminación de suelos por arsénico*. 261.
- Fernández, I. (2012b). *Factores que afectan la movilidad del arsénico en ls suelos. Propuesta de protocolo de actuación para valorar la contaminación de suelos por arsénico*.
- Fernández, L., Rojas, N., Roldán, T., Ramírez, M., Zegarra, H., Uribe, R., Reytez, R., Flores, D., & Arce, J. (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación. In *Secretaría del Medio Ambiente y ecursos Naturales-Instituto Nacional de Ecología* (p. 180).
<https://es.scribd.com/doc/121876082/Manual-de-Analisis-de-Suelos>
- Fija, K., Grobelak, A., & Brze, E. E. (2012). The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. *Inzynieria i Ochrona Srodowiska*, 15(1), 81–92.
- Galán Huertos, E., & Romero Baena, A. (2008). *Contaminación de Suelos por Metales Pesados*. Macla.
- García-Sánchez, A., Alonso- Rojo, P., & Santos- Francés, F. (2010). Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (Western Spain). *Science of the Total Environment*, 408:, 4194–4201.
- Gavilán-García, I. C., Ladino, L. A., Franco, E., & Juárez, J. (2020). Determination of factors involved in the assessment of potential risk of atmospheric dispersion and ingestion of mining tailings. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 36(1), 127–138.

<https://doi.org/10.20937/RICA.2020.36.53384>

- Gonzales, S. (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.
- He, S., He, Z., Yang, X., Stoffella, P. J., & Baligar, V. C. (2015). Soil Biogeochemistry, Plant Physiology, and Phytoremediation of Cadmium-Contaminated Soils. *Advances in Agronomy*, 134, 135–225.
- Hooda, P. S. (2010). Trace Elements in Soils. In *Trace Elements in Soils*.
<https://doi.org/10.1002/9781444319477>
- Jimenez, G., & Párraga, C. (2011). *Capítulo VIII Estudio de la movilización de metales pesados*.
<https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/11036/Tasm11de16.pdf?sequence=11>
- Jing, F., Chen, X., Yang, Z., & Guo, B. (2018). Heavy metals status, transport mechanisms, sources, and factors affecting their mobility in Chinese agricultural soils. *Environmental Earth Sciences*, 77(3), 1–9.
<https://doi.org/10.1007/s12665-018-7299-4>
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements - An environmental issue. *Geoderma*, 122:143-14.
- Kabata Pendias, A. ; H. P. (2000). Trace Elements in Soils and Plant. In *Boca Raton*.
- Lago-Vila, M., Arenas-Lago, D., Rodríguez-Seijo, A., Andrade Couce, M. L., & Vega, F. A. (2015). Cobalt, chromium and nickel contents in soils and plants from a serpentinite quarry. *Solid Earth*, 6(1), 323–335.
<https://doi.org/10.5194/se-6-323-2015>
- Lago-Vila, M. (2018). Bioavailability of heavy metals in contaminated soils. In *Computers and Industrial Engineering* (Vol. 2, Issue January). <http://ieeauthorcenter.ieee.org/wp-content/uploads/IEEE-Reference-Guide.pdf%0Ahttp://wwwlib.murdoch.edu.au/find/citation/ieee.html%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.cie.2019.07.022%0Ahttps://github.com/ethereum/wiki/wiki/White-Paper%0Ahttps://tore.tuhh.de/hand>
- Lago-Vila, Manoel. (2018). *BIOAVAILABILITY OF HEAVY METALS IN CONTAMINATED SOILS* (Issue 1) [Universidad de Vigo].
<http://dx.doi.org/10.1016/j.neuropsychologia.2015.07.010%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.visres.2014.07.001%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.humov.2018.08.006%0Ahttp://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24582474%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.gaitpost.2018.12.007%0Ahttps://>
- Lago-Vila, Manoel, Rodríguez-Seijo, A., Arenas-Lago, D., Andrade, L., & Vega, M. F. A. (2017). Heavy metal content and toxicity of mine and quarry soils. *Journal of Soils and Sediments*, 17(5), 1331–1348.
<https://doi.org/10.1007/s11368-016-1354-0>
- Leiva, R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. *Sólidos Porosos, Preparación, Caracterización y Aplicaciones.*, 1, 160–170.
- López Julián, P. L., & Mandado Collado, J. M. (2002). Extracciones química secuenciales de metales pesados. Aplicacion en ciencias geológicas. *Estudios Geologicos*, 58(5–6), 133–144.
- Lovering, T. . (1976). *Lead in the Environment*. Geological Survey Professional Paper 957.
- Martínez, Z.; González, M.; Paternina, J.;Cantero, M. (2017). El Alacrán , Córdoba-Colombia. *Revista de Temas Agrarios*, 22:(2)Juli, 13.
- Martínez, C., Aguilera, E., & Martinez, E. (2018). Remoción de arsénico de agua potable mediante adsorción sobre óxido y oxihidróxidos de hierro. *CienciAcierta*, 56, 1–14.
- Martorell, J. (2010). aBiodisponibilidad de metales pesados en dos ecosistemas acuáticos de la costa Suratlántica Andaluza afectados por contaminación difusa [Universidad de Càdiz]. In *Universidad De*

Cádiz.

https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=51763&info=resumen&idioma=SPA%0Ahttps://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=51763%0Ahttps://rodin.uca.es/xmlui/bitstream/handle/10498/15776/Tes_2010_06.pdf;jsessionid=E37ED02C6A29DCDD1E1122E67E32D922?s

- Mench, M., Schwitzguébel, J. P., Schroeder, P., Bert, V., Gawronski, S., & Gupta, S. (2009). Assessment of successful experiments and limitations of phytotechnologies: Contaminant uptake, detoxification and sequestration, and consequences for food safety. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(7), 876–900. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0252-z>
- Mora Palomino, G. L. (2019). Evaluación del relave minero y su tratamiento en la planta beneficio MVC-2011-II. Sayán – Lima. 2017. In *Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión*.
- Murillo, Yesid S., Giraldo, L., & , Moreno, J. C. (2011). Determinación de la cinética de adsorción del 2,4-dinitrofenol en carbonizados de hueso bobino por espectrofotometría UV-VIS. *Revista Colombiana de Química*, 40(1), 91–103.
- Murray, J. W. (1987). *Mechanisms Controlling the Distribution of Trace Elements in Oceans and Lakes*.
- Naidu, R., Bolan, N. S., Megharaj, M., Juhasz, A. L., Gupta, S. K., Clothier, B. E., & Schulin, R. (2008). Chapter 1 Chemical bioavailability in terrestrial environments. In *Developments in Soil Science* (Vol. 32, Issue C). [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(07\)32001-1](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(07)32001-1)
- Naidu, R., Kookana, R. S., Sumner, M. E., Harter, R. D., & Tiller, K. G. (1997). Cadmium Sorption and Transport in Variable Charge Soils: A Review. *Journal of Environmental Quality*, 26(3), 602–617. <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600030004x>
- Peijnenburg, W., & Jager, T. (2003). Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56(1), 63–77. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00051-4)
- Pinzón, M., Estella, L., & Villamizar, V. (2009). MODELAMIENTO DE LA CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE Cr (III) USANDO CÁSCARA DE NARANJA KINETC MODELING BIOSORPTION OF Cr(III) USING ORANGE SHELL. *Año*, 76, 95–106.
- Puga, A., Azevedo, L. C., de Abreu, C. A., Coscione, A. R., & Paz Ferreira, J. (2016). Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. *Soil and Tillage Research*.
- Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., & Quintana, C. (2006). Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera heavy metals pollution in soils damaged by mining industry. *Ecología Aplicada*.
- Ramos Gómez, M., Avelar, J., Medel-Reyes, A., Yamamoto, L., Godínez, L., Ramírez, M., Guerra, R., & Francisco, R. (2012). Movilidad de metales en jales procedentes del distrito minero de Guanajuato, México. *Int. Contaminación Ambiental*, 28(1), 49–59.
- Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., & Lopez Sanchez, J. F. (2008). A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. In *Water, Air, and Soil Pollution* (Vol. 189, Issues 1–4). <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9564-0>
- Reyes, M., & Barreto, L. (2011). Efecto de la materia orgánica del suelo en la retención de contaminantes. *Revista Épsilon*, 16(16), 31–45.
- Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E., & Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 24(2), 43–54.
- Segovia, M. (2014). *Bioaccesibilidad y biodisponibilidad de elementos traza en suelos contaminados y plantas*.

- [Universidad de Chile]. <http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/138279/Bioaccesibilidad-y-biodisponibilidad-de-elementos-traza-en-suelos-contaminados-y-plantas.pdf?sequence=1>
- Si, W., Liu, J., Cai, L., Jiang, H., Zheng, C., He, X., Wang, J., & Zhang, X. (2015). Health risks of metals in contaminated farmland soils and spring wheat irrigated with Yellow River water in Baotou, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94(2), 214–219. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1435-y>
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247–270. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>
- Sun-Kou, M. del R. (2009). Study of Strength Ionic Effect in Adsorption of Phenol With Organophilic Clays . Equilibrium and Kinetic. *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*, 75(1), 17–25.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Velásquez, M. (2017). *Metales en suelos explotados por la pequeña minería aurífera aluvial en Madre de Dios, Perú*. <http://repositorio.lamolina.edu.pe/bitstream/handle/UNALM/2893/T01-V443-T.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Vizcaíno, L., Fuentes, N., & González, H. (2017). Adsorption of lead (II) with stems and leaves of eichhornia crassipes in aqueous solution. *Udca*, 20(Ii), 435–444. <http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v20n2/v20n2a21.pdf%0Ahttps://revistas.udca.edu.co/index.php/ruadc/article/view/400>
- Wisotzky, F., & Cremer, N. (2003). Sequential extraction procedure in columns. Part 1: Development and description of a new method. *Environmental Geology*, 44(7), 799–804. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0800-7>
- Yan, K., Dong, Z., Wijayawardena, M. A. A., Liu, Y., Naidu, R., & Semple, K. (2017). Measurement of soil lead bioavailability and influence of soil types and properties: A review. *Chemosphere*, 184, 27–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.143>

Presentación del informe

Revisión del informe
por losjurados
levantamiento
de
observacion
es



Sustentación de tesis



4. Sustentación

11. PRESUPUESTO

Rubro	Descripción	Unidad esde medida	Preci o unitar io	Cantid ad	Costo
Recurs os humano s	Personal de apoyo para el muestreo		450.00	2	900.00

Materiales, equipo	Vástago (BOECO – serie TP 101)	Unidad	100	6	600.00
	Compra de manómetro de presión	Unidad	80.00	6	480.00
	Alquiler de cuchara de acero inox	Unidad		1	20.00
	Compra de flexómetro	Unidad	20.00	1	20.00
	Compra de pala muestreador de acero fundido	Unidad	60.00	1	50.00
	Compra de caja de guantes de nitrilo	Caja	35.00	1	35.00
	Compra de caja de barbijo	Caja	40.00	1	40.00
	Compra lentes de seguridad	Unidad	15.00	3	45.00
	Compra espátula	Unidad	20.00	1	20.00
	Compra de recipientes de polipropileno	Unidad	15.00	4	60.00
	Alquiler Sensor de pH	Unidad		1	100.00
	Compra de plástico agrofil de 1.5 m de ancho y 6 m de largo	Unidad	8.00	1	8.00
	Computadora personal hp	Unidad		1	S/1,200.00
	Memoria USB	Unidad		1	35.00
Material de escritorio	Impresora Epson	Unidad		1	600.00
	Papeles A4	Millares	25.00	2	50.00
	Tóner color azul, negro, rojo	Unidad	50.00	3	150.00

Subtotal	S/6,384
Imprevisto	. S/
s10%Total	638.42
	S/7,022.
	62
