UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA MINERA Y METALURGICA SECCION DE POST GRADO

TESIS

Presentado a la Universidad Nacional de Ingeniería Para obtener el grado de Maestría en Ciencias Con mención en Minería y Medio Ambiente

DISTRIBUCION DE METALES PESADOS EN AGUA Y SEDIMENTOS Y SUS EFECTOS SOBRE LA VIDA ACUATICA EN LA CUENCA SUPERIOR DEL RIO SANTA

Por

1876

MARIA ANTONIETA JARA FACUNDO

ASESORES: M.Sc. José Vidalón Gálvez Dra. Vilma Ilave Antayhua

> LIMA - PERU JUNIO 2003

INDICE

RESUMEN EJECUTIVO

1. INTRODUCCIÓN

F				

2.	MARCO TEORICO	5
	 2.1. QUIMICA DEL AGUA 2.1.1. El agua en la naturaleza como agente físico químico 2.1.2. Análisis de dilución 2.1.3. Las sustancias coloidales y los geles en el agua natural 	5 7 8 10
	 2.2. QUIMICA DEL SEDIMENTO 2.2.1. Sedimentación 2.2.2. Metales pesados en agua, partículas suspendidas y sedimentos 2.2.3. Contenido natural de metales pesados en sedimentos y contaminación 2.2.4. Tipos de interacción de los metales pesados en las sustancias suspendidas y sedimentos en los cuerpos de agua 2.2.4.1. Intercambio catiónico y absorción 2.2.4.2. Precipitación y coprecipitación 2.2.4.3. Formación de quelatos 2.2.5. Dispersión del estrato sedimento del lecho 2.2.6. Movilidad relativa y biodisponibilidad 2.2.6.1. Movilidad del metal en el ambiente superficial 	11 11 12 14 15 15 17 17 18 19 19
	2.3. BIOTA 2.3.1. Plancton 2.3.2. Perifiton 2.3.3. Plantas acuáticas	21 21 22 22
	 2.4. BIODISPONIBILIDAD Y TOXICIDAD 2.4.1. Biodisponibilidad 2.4.2. Toxicidad de metales 2.4.2.1. Efectos tóxicos 2.4.2.2. Respuesta reguladora a toxicidad de metales 	23 23 24 24 28
	2.5. Características relevantes de algunos elementos de importancia Ambiental	29
	2.6. Fitoremediación.	32
3.	AREA DE ESTUDIO	34

Página

	3.1. UBICACIÓN Y ACCESIBILIDAD	34
	3.2. CLIMAS Y ZONAS DE VIDA	34
	 3.3. GEOLOGIA, GEOLOGIA REGIONAL, HIDROGEOLOGIA 3.3.1. Geología 3.3.2. Geología Regional 3.3.3. Hidrogeología 	37 37 38 39
	 3.4. ANTECEDENTES DEL AMBIENTE BIOLÓGICO DE LA ZONA DE ESTUDIO 3.4.1. Descripción de la flora 3.4.2. Descripción de la fauna 3.4.3. Comunidades de organismos acuáticos 	41 41 42 42
	 3.5. FUENTES MINERAS CONTAMINANTES 3.5.1. Labores de exploración y explotación minera 3.5.2. Plantas metalúrgicas de beneficio 3.5.3. Relaves 	43 44 45 47
4.	MATERIAL Y METODOS	51
	 4.1.METODOS EN EL CAMPO 4.1.1. Posición de estaciones de muestreo 4.1.2. Colección de muestras de agua 4.1.3. Colección de muestras de sedimento 4.1.4. Colección de muestras biológicas 	51 52 54 55 56
	 4.2. METODOS EN EL LABORATORIO 4.2.1. Análisis químico de aguas 4.2.2. Análisis químico de sedimentos 4.2.3. Análisis de sedimentos por el procedimiento de especiación secuencial química 4.2.4. Análisis biológico. 	57 57 63 65 72
5.	RELAVERA DE CIA. MINERA ALIANZA EN TICAPAMPA	87
	 5.1.GENERALIDADES 5.1.1. Drenaje ácido de roca 5.1.2. Predicción del DAR – Lixiviación de metales 	87 88 91
	5.2. TOMA DE MUESTRAS	94
	5.3. ANALISIS EN LABORATORIO	94
6.	DISCUSION DE RESULTADOS	103
	6.1.LAS TENDENCIAS DE LA CALIDAD DEL AGUA 6.2.CURVAS DE DILUCION DE LA CALIDAD DEL AGUA 6.2.1. Río Santa aguas arriba de la Laguna de Conococha	103 111 111

	6.2.2. Río Santa entre Conococha y Cátac6.2.3. Río Santa entre Cátac y Recuay	112 113
	6.3. METALES EN SEDIMENTOS DEL RIO SANTA 6.3.1. Especiación Secuencial Química	116 124
	6.4. EVALUACION DE LOS RESULTADOS DEL RELAVE 'ALIANZA TICAPAMPA"	133
	6.5. BIOVALORACION	142
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	162
	7.1. CONCLUSIONES	162
	7.2. RECOMENDACIONES	166
8.	BIBLIOGRAFIA	168
	FOTOGRAFIAS	
	ANEXOS	

PLANOS

DISTRIBUCION DE LOS METALES PESADOS EN AGUA Y SEDIMENTOS Y SUS EFECTOS SOBRE LA VIDA ACUATICA EN LA CUENCA SUPERIOR DEL RIO SANTA

RESUMEN EJECUTIVO

El agua es un recurso natural imprescindible para el desarrollo de la vida en todas sus manifestaciones, es un recurso de gran valor para la mayoría de los procesos productivos. Pero también es un recurso agotable.

La cuenca superior del Santa comprende al río desde su nacimiento por deshielo en las altas cumbres de la Cordillera Blanca en la quebrada de Tuco hasta Recuay, esta parte alta del río Santa está influenciada por actividad minera, principalmente de la pequeña y micro minería ubicada en dos áreas definidas: Cordillera Blanca en las cabeceras de los ríos Tuco y Shiqui, y en la Cordillera Negra con mayores denuncios mineros que se localizan en las alturas de los distritos de Recuay y Ticapampa.

La metodología empleada para valorar la presencia de metales siguiendo la corriente y la salud acuática del Río incluyó:

- (1) Evaluación de la tendencia longitudinal de la calidad del agua.
- (2) Extracciones secuenciales químicas en sedimentos y relaves.
- (3) Análisis biológico de las comunidades acuáticas del Fitoplacton, Perifiton y plantas acuáticas.
- (4) Análisis químico de metales pesados y arsénico de las comunidades acuáticas del Perifiton y plantas acuáticas.
- (5) Evaluación de una relavera en Ticapampa.

MARCO TEORICO:

Comprende el estudio de la química del agua, en la naturaleza como agente físico – químico, las sustancias coloidales y los geles en el agua natural, análisis de disolución, química del sedimento, que incluye: sedimentación, metales pesados en el agua, partículas suspendidas y sedimentos, tipos de interacción de los metales pesados en las sustancias suspendidas y sedimentos en los cuerpos de agua, dispersión del sedimento, movilidad relativa; la biota: Fitoplancton, Perifiton, y plantas acuáticas; consideraciones de biodisponibilidad y

DISTRIBUCION DE METALES PESADOS EN AGUA Y SEDIMENTO Y SUS EFECTOS SOBRE LA VIDA ACUATICA EN LA CUENCA SUPERIOR DEL RIO SANTA

1. INTRODUCCION

Uno de los rasgos más relevantes del agua es que constituye un recurso natural imprescindible para el desarrollo de la vida en todas sus manifestaciones. Pero también es un recurso de gran valor para la mayoría de los procesos productivos.

El Río Santa que discurre a lo largo del Callejón de Huaylas transporta abundante agua, producto principalmente de los deshielos en la Cordillera Blanca, así como también de la actividad geotérmica en forma de aguas termales y subterráneas. La cuenca superior del Río Santa comprende desde el nacimiento del río en las altas cumbres de la Cordillera Blanca en la quebrada de Tuco, pasando luego por la Laguna de Conococha y siguiendo su corriente de sur a norte por Ucushchaca, Pachacoto, Cátac, Ticapampa y la ciudad de Recuay donde concluye este tramo para continuar en la cuenca media y baja hasta desembocar al Océano Pacífico. Esta parte alta del Río Santa está influenciada por una variada e intensa actividad minera principalmente de la pequeña minería ubicada en dos áreas mineras definidas: Cordillera Blanca en las cabeceras de los Ríos Tuco y Shiqui; y en la Cordillera Negra con mayores denuncios mineros que se localizan en las alturas de los distritos de Recuay y Ticapampa, las cuales se describen mas adelante

Los relaves y minas abandonadas puede ser una fuente de contaminación ambiental, que incluye descarga de metales pesados y ácido que degradan aguas de superficie y subterráneas. Las minas abandonadas también pueden representar un peligro para la seguridad física de seres humanos y animales. El legado de relaves y minas abandonados se debió a la falta de conocimiento de la industria minera, los gobiernos y el público sobre los inminentes peligros. A la ausencia de legislación ambiental y al conocimiento científico incompleto que se

tiene de los impactos. Sin embargo la última década, los avances en las políticas vigentes, la legislación, la conciencia pública, la práctica y la tecnología han ido disminuyendo aunque lentamente el legado de minas abandonadas. Existe una gran cantidad y variedad de pasivos ambientales en la cuenca que no tiene un responsable legal identificable, y en el plan de manejo ambiental que ha sido estudiado ampliamente por el Ministerio de Energía y Minas (1998), entre los criterios tomados ha sido priorizar la reducción y eliminación de riesgos por estabilidad física de canchas de relaves, los cuáles debido en parte a su facilidad de erosión, así como a la dispersión de sus materiales, pueden depositarse en provocando una modificación de las características áreas cercanas, fisicoquímicas de los suelos y sedimentos de su entorno, tanto por acumulación de elementos químicos sobre los mismos, además, del impacto en el paisaje por estar desprovistas de vegetación. (Hinrich et al. 1979; Jiménez et al., 1984; Sobrados et al., 1989; Gutiérrez et al., 1996). En varias de las relaveras ubicadas entre Cátac y Ticapampa, debido a su ubicación geográfica paralela al Río Santa, la contaminación del cuerpo de agua ocurre por el lavado de estos relaves o de suelos contaminados, considerándose en consecuencia esta zona minera como sitio de alto riesgo para la salud.

La dispersión de elementos pesados, su acumulación en suelos y sedimentos, el contenido en aguas superficiales y subterráneas, su biodisponibilidad para ser absorbidos por las plantas, pasando a formar parte de cadenas tróficas en la que se encuentra el hombre, es muy importante a tener en cuenta en los estudios de impacto ambiental, tanto desde la evaluación como de la posible corrección (Hinrich et al.,1979; Gutiérrez et al., 1996, Smith, K., et al., 1999; Castro, et al., 2002).

En la actualidad el riesgo ambiental y la ecotoxicidad del arsénico, plomo, cadmio cromo, y otros metales pesados son ampliamente reconocidos. La toxicidad de estos elementos, depende no solo de la concentración total de ellos, sino también de la forma química preponderante en la que se encuentre, por ejemplo las especies inorgánicas del arsénico, el arsenito y arseniato son más tóxicas que algunas especies orgánicas metiladas, otras formas orgánicas son consideradas no tóxicas como arsenobetaína; en el caso del cromo, la especie del cromo III, es más tóxica que el cromo V, etc. Estas propiedades ecotoxicológicas, han incentivado en la actualidad la investigación de procesos químicos analíticos fundamentados para la especiación del arsénico y otros metales pesados, los que pueden ser aplicados tanto en estudios toxicológicos como ambientales para entender en mejor forma el ciclo biogeoquímico de elementos pesados, pero se requieren de equipos de alta resolución como Cromatografía de Intercambio lónico, usada para separar las diferentes especies extraídas selectivamente y cuantificadas para el caso del As por Espectroscopia de Fluorescencia Atómica (AFS) acoplada a una derivatización como es la generación de los hidruros de estas especies.

También la contaminación ambiental química de una mina abandonada ocurre principalmente como movilización de metales pesados semejante a la alteración o desgaste de materiales inorgánicos sólidos debido a los procesos atmosféricos bajo condiciones exogénicas. La caracterización de procesos capaz de inmovilizar metales pesados de desechos de minas abandonadas, requiere un buen conocimiento del proceso de alteración o desgaste debido a agentes atmosféricos que están ocurriendo en los relaves y desechos. Estos procesos no dependen solamente de la física y química de los cuerpos hídricos, sino también y principalmente de la mineralogía de los cuerpos de la mena y rocas que lo hospedan, hasta tal punto que los efectos de contaminación son mejor descritos cuando cada elemento tóxico puede ser referido a fases mineralógicas específicas al menos en un camino semicuantitativo. (Fanfani et al., 1996).

En el estudio se ha aplicado un procedimiento de extracción secuencial (SEPs) porque un SEP es una herramienta que relaciona traza de metales a especies mineralógicas, dando información acerca de su movilización y disponibilidad biológica, es un método mucho más práctico y económico que el de acoplamiento HG/AFS a la Cromatografía iónica de Alta Resolución, que aún no se tiene en el país.

El estudio que presento, abarca la cuenca superior del Río Santa, en una longitud de 80 Km, área en la cual se ubican justamente varias minas, plantas metalúrgicas y relaveras, en operación y/o abandonadas.

La metodología empleada para valorar la presencia de metales pesados siguiendo la corriente y la salud acuática del río incluirá: evaluación de la tendencia longitudinal de la calidad del agua; evaluación longitudinal de los

sedimentos aplicando los análisis de extracciones secuenciales; análisis biológico de las comunidades acuáticas: Fitoplancton, Perifiton y Plantas acuáticas; análisis químico de metales pesados en el Perifiton y Plantas acuáticas y evaluación de una relavera en Ticapampa.

El objetivo principal es investigar la distribución longitudinal de metales pesados y sus efectos sobre la flora acuática en el área de la Cuenca superior del Río Santa, tomando como base de datos las muestras obtenidas en 16 estaciones de muestreo, con las que se han desarrollado los análisis químicos del agua, del sedimento y análisis biológico.

Los objetivos específicos del estudio serán determinar: la naturaleza y magnitud de contaminación en el área superior de la cuenca del Río Santa; la calidad del sedimento; abundancia, identificación de la comunidad de la flora acuática y análisis químico de las algas (Perifiton) y plantas acuáticas relacionados con la concentración de metales en agua y sedimento.

2. MARCO TEORICO:

2.1 QUIMICA DEL AGUA

Los procesos químicos y bioquímicos que ocurren en el agua y las especies químicas encontradas en él son fuertemente influenciadas por el ambiente en cual el agua se encuentra. La química del agua expuesta a la atmósfera es totalmente diferente que el agua en el fondo de un lago. Los microorganismos juegan un rol esencial en determinar la composición química del agua. (Bohn et al, 1979).

La molécula de agua (H₂O) en sí misma indica su composición y peso molecular.

Los dos átomos de hidrógeno están separados entre sí por 105°, adyacentes al átomo de oxígeno, de forma que la molécula es asimétrica, cargada positivamente del lado del hidrógeno y negativamente del lado del oxígeno. Por esta razón se dice que el agua es dipolar. Esto hace que las moléculas se aglomeren, el hidrógeno de una molécula atrae al oxígeno de la molécula vecina. La unión de las moléculas como resultado de esta fuerza de atracción recibe el nombre de "puentes de hidrógeno", (Stanley et al, 1992)

Una de las consecuencias de los puentes de hidrógeno es que las moléculas de H₂O no pueden abandonar la superficie de un cuerpo tan fácilmente como lo harían de no existir esta atracción intermolecular. La energía requerida para romper el enlace de hidrógeno y liberar una molécula de agua y formar vapor es mucho más que la requerida por otros compuestos comunes. La congelación del agua es bastante distinta a la de los otros líquidos.

Los puentes de hidrógeno producen un rearreglo cristalino, que hace que el hielo se expanda mas allá de su volumen líquido original, de forma que su densidad sea menor que la del líquido, y el hielo flote. (Manual del agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones).

Las sustancias disueltas pueden estar en el agua natural, en forma molecular o en forma iónica. Normalmente se trata de iones simples tales como los cationes Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Fe⁺⁺ o aniones simples como Cl⁻⁻, HCO₃⁻, SO₄⁼. Menos frecuentemente existen iones complejos, por ejemplo de Fe u otros metales pesados, formados a expensas de sustancias orgánicas o incluso de ácido carbónico; estos complejos pueden ser tanto aniónicos como catiónicos.(Custudio et al; 1973)

Los procesos de disolución están regulados por la ley de acción de masas. Un equilibrio muy importante en soluciones acuosas, es la disociación del agua para dar iones H* y OH⁻

$$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

En términos de actividades, la relación de la constante de equilibrio es

$$KS = \{H + OH \} / \{H_2O\}$$

Las actividades de los iones son aproximadamente igual a sus concentraciones, la actividad del solvente agua es aproximadamente la unidad. Es costumbre usar una relación aproximada de la constante de equilibrio:

 $K_w = [H^*]$ [OH], donde K_w es llamado el producto - ión del agua. Otra constante de equilibrio el cual es matemáticamente similar al producto ión del agua es el producto de solubilidad de una sal. Si una sal iónica en equilibrio está presente en exceso con su solución saturada, las concentraciones de los iones serán gobernadas por la ley de equilibrio. Cuando la sal es pura, su actividad es exactamente la unidad. La expresión de equilibrio es:

$$K_{s00}^{0} = \{M^{+1}\}\{X^{-}\},\$$

Reemplazando las actividades por concentraciones, se tiene aproximadamente,

K_{s0} es llamado la constante del producto de solubilidad para la sal.

Alcanzándose la saturación cuando se llega al producto de solubilidad. Esta solubilidad en agua pura es función de la temperatura y en mucho menor grado de la presión. (Newton, J., 1964). El agua es un excelente solvente produciendo el transporte de nutrientes y productos de desechos, haciendo posible los procesos biológicos en este medio. Su alta constante dieléctrica produce la alta solubilidad de sustancias iónicas y su ionización en solución.

La composición del agua en equilibrio con minerales es función de los productos de solubilidad, de pH, de potencial rédox y del contenido iónico de la solución (fuerza iónica), y su estudio es complejo por el gran número de ecuaciones y constantes a manejar. (Custudio et al., 1973).

2.1.1 El Agua en la naturaleza como agente físico – químico

El agua, debido a su estructura molecular polar y a su habilidad para formar enlaces de hidrógeno, tiene un número de propiedades singulares que son sumarizados en los siguientes:

- Excelente solvente, que permite el transporte de nutrientes y productos de desecho, haciendo posible los procesos biológicos en un medio acuoso.
- La constante dieléctrica más alta de líquidos comunes, permitiendo una alta solubilidad de sustancias iónicas y su ionización en solución.
- La tensión superficial más alta que ningún otro líquido, que permite el control del factor en fisiología; gobierna la caída y fenómenos de superficie.
- Transparente a visible y longitud de onda más grande en la fracción de luz ultravioleta; permitiendo luz requerida por fotosíntesis para alcanzar profundidades en cuerpos de agua.
- Máxima densidad como un líquido a 4ºC; que permite que el hielo flote.
- Calor de evaporación más alto que ningún otro material, que determina la transferencia de calor y moléculas de agua entre la atmósfera y cuerpos de agua.
- Calor de fusión latente mas alto que ningún otro líquido, excepto amonio.
- Debido a su estructura polar y a la habilidad para formar enlaces de hidrógeno, el agua tiene un número de propiedades únicas, incluyendo aquellos que son esenciales para la vida, (Stanley E., 1997).

 El agua se ioniza muy ligeramente, produciendo unicamente 10⁻⁷ moles de iones hidrógeno y 10⁻⁷ moles de iones hidroxilo por litro, y actúan como aislante, ya que no puede conducir la corriente eléctrica. Al disolver sales u otros materiales ionizantes en el agua se desarrolla la conductividad eléctrica. La conductividad de las aguas naturales proporciona una medida de su contenido en minerales disueltos. (Manual del agua, Su naturaleza y aplicaciones).

La presión osmótica, es otro fenómeno importante que ocurre en las soluciones acuosas y está relacionado con los materiales disueltos (solutos) más que con el agua. La viscosidad, es una propiedad final del agua que afecta su tratamiento y su empleo. Es una medida de la fricción interna, es decir, de la fricción de una capa de moléculas.

2.1. 2 Análisis de disolución

Disolución: Acción y efecto de disolver. Compuesto que resulta de disolver cualquier sustancia en un líquido (Diccionario de la Lengua Española; 1973). La mayoría de procesos químicos ambientales en el agua concierne interacciones entre agua y otra fase. En aguas naturales y aguas subterráneas las reacciones químicas homogéneas que sucedan completamente, en soluciones acuosas son raras. En lugar de eso la mayoría de fenómenos químicos y bioquímicos en el agua implica interacciones entre especies en el agua y otra fase. Un proceso típico semejante es la producción de sólido biomasa, a través de la actividad fotosintética de algas que ocurren entre una celda de alga suspendida e intercambios que implican sólidos disueltos y gases entre el entorno del agua y la celda. En el agua ocurren reacciones químicas que produce sólidos y gases en agua. Hierro y muchos elementos importantes a niveles traza son transportados a través de sistemas acuáticos como componentes químicos coloidales o son adheridos a partículas sólidas. Contaminantes hidrocarbonados y pesticidas pueden estar presente en una superficie de agua. (Stanley, 1992).

Muchas sustancias pueden ser puestas en disolución por procesos simples. Pero otras son muy poco solubles y precisan ser transformadas de una forma más o menos irreversible antes de poder ser disueltas total o parcialmente. El proceso de hidrólisis es una verdadera reacción entre el mineral y el agua, actuando los

iones del agua, H^{*} y OH^{*}, como reactivos químicos. Es especialmente efectiva con sales de ácidos o bases débiles tales como la calcita (CO₃Ca), silicatos (sales del ácido silícico, SiO₄H₄), etcétera, y supone cambios en el pH del agua. La hidrólisis de un ion de un ácido débil aumenta el pH, como por ejemplo en:

$$CO_3^{=} + H_2O \rightarrow CO_3H' + OH'$$

y de modo similar la hidrólisis de una base débil produce una disminución del pH, como el caso de:

$$NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$$

Las variaciones de pH se oponen a la hidrólisis. Las sustancias tampón ayudan al proceso y por eso la hidrólisis, que es lenta con aguas sin contaminantes, puede ser rápida cuando existen ciertas sustancias disueltas. La presencia de anhídrido carbónico disuelto favorece la hidrólisis de carbonatos y silicatos pero entorpece la hidrólisis de sales de amonio o de hidróxidos de hierro. (Custodio et al.; 1973) Los fenómenos de oxidación-reducción pueden ser especialmente efectivos en la solubilización de ciertas sustancias al producirse cambios de valencia, o por el contrario puede frenar su solubilización. Así el hidróxido férrico puede ser solubilizado si el Eh es bajo por transformación del Fe^{*++} en Fe⁺⁺. Por el contrario en Eh elevado previene su solubilización al impedir la existencia de iones Fe⁺⁺.

Los cambios de pH también juegan un importante papel al permitir acelerar o impedir los procesos de hidrólisis. La forma natural más frecuente es la disminución del pH por la presencia de ácidos inorgánicos u orgánicos naturales tales como el ácido sulfúrico procedente de la oxidación de piritas, el ácido nítrico procedente de los fenómenos de nitrificación, el ácido carbónico procedente de la disolución de CO₂, los ácidos húmicos procedentes del lavado de suelos vegetales, etc.

Algunos procesos biológicos pueden provocar reacciones mediante el cambio del pH tal como la liberación de ácidos y otras veces los microorganismos pueden intervenir en procersos redox, produciendo efectos tales como la reducción de sulfatos. (Custodio et al.; 1973)

2.1.3 Las sustancias coloidales y los geles en el agua natural

Aparte de las sustancias en suspensión (muchos minerales, algunos contaminantes orgánicos, materiales proteínicos, algunas algas y bacterias), que puede tener el agua y que son susceptibles a ser separadas por filtración o sedimentación, el agua puede llevar en su seno partículas de tamaño del orden de micras 0.001 µ a cerca de 0.1 µ de diámetro, que permanece en suspensión indefinidamente como si estuviesen efectivamente disueltas, son capaces de producir por iluminación indirecta luz difusa (efecto Tyndall): Estos son los coloides. Estos coloides son agrupaciones de varios cientos o miles de moléculas cuyas propiedades extraordinarias y comportamiento son fuertemente influenciadas por sus características físico-químicas, incluyendo alta área superficial relativa a su volumen, alta energía interfacial y alta relación superficie/densidad de cambio, que no se puede considerar en modo alguno como materia disuelta, pero que conserva parte de las propiedades de las sustancias disueltas, que tiene algunas características de especies en solución y grandes partículas en suspensión; a estas soluciones se las denomina soles.

Los coloides, se encuentran en las aguas naturales, en gran cantidad en las aguas contaminadas por el hombre; así por ejemplo, la alúmina y sílice disueltas mediante el ataque de los silicatos se combinan con ciertos cationes para dar origen a arcillas coloidales; el hierro disuelto con valencia +2 (Fe⁺⁺), al oxidarse en medio básico se insolubiliza y da origen a hidróxido férrico coloidal Fe(OH)₃; los cambios de pH pueden producir también, sílice coloidal y alúmina coloidal.

Cuando el número de partículas es muy elevado pueden llegar a soldarse por contacto muchas de estas partículas dando una extensa red tridimensional que engloba enormes cantidades de agua y se tendrá lugar a la formación de un gel.

Muchas veces el paso de coloide a precipitado es irreversible, ya que se trata de sustancias prácticamente insolubles, cuya anterior, por así decir, solubilidad era sólo debida a su pequeñísimo tamaño y a la presencia de cargas superficiales no equilibradas. (Custodio et. al.; 1973 y Stanley E.; 1992)

Hay tres clases de coloides:

Coloides hidrofílicos, generalmente consiste de macromoléculas, semejante a proteínas y polímeros sintéticos, que son caracterizados por fuerte interacción con el agua. **Coloides hidrofóbicos,** interactúan en mínima amplitud con el agua y son estables debido a sus cargas eléctricas positiva o negativa. Ejemplos de coloides hidrofóbicos son las partículas de arcilla, gotitas de petróleo, y muy pequeñas partículas de oro. (Stanley, E., 1992).

Los coloides o sustancias coloidales en forma de sol son muy afectados por la presencia de electrolitos que las hacen pasar a geles por el proceso llamado de floculación. En general los iones poseen un poder floculante tanto mayor cuanto mayor es su carga eléctrica.

Los coloides y los geles, debido a la enorme superficie que presentan, pueden absorber grandes cantidades de iones y juegan por lo tanto un papel muy importante en los mecanismos químicos naturales.

2.2 QUIMICA DEL SEDIMENTO

2.2.1 Sedimentación

A los cuerpos de agua se les puede considerar como un sistema de dos fases, una fase sólida y una fase líquida (solución). La transición entre la fase sólida y las soluciones la establecen los coloides, partículas entre 0.001 hasta 0.1 μ m, las cuales se analizan junto con la fase líquida. El límite de la fase sólida se encuentra entre los 0.2-0.5 μ m. En este rango se hace la separación de la fase líquida (solución) mediante filtración a través de filtros (0.45 μ m, según estándar de métodos para el análisis de aguas).

Para la parte sólida de los flujos, existe una clasificación adicional que se basa en el comportamiento hidrodinámico.

La teoría del transporte de materiales fluviales diferencia entre la carga del lecho y la carga suspendida de un río o lago. Las partículas pertenecientes a esas diferentes cargas difieren no sólo en la forma de transporte, sino sobre todo en su tamaño. En la carga de lecho están comprendidas arena y grava, por otro lado, la carga suspendida incluye partículas de limo y arcilla (considerándose los límites grava/arena 2 mm, arena/limo 63 µm y limo/arcilla 2 µm).

La carga de lecho representa en caso de aguas incluso con flujos relativamente altos sólo un pequeño porcentaje del total de la carga. Por lo tanto, la carga total

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 CONCLUSIONES.

- En la Cuenca Superior del Río Santa, siguiendo la corriente del río y en tramos afectados por la mineria, niveles elevados de metales pesados estuvieron presentes tanto en la columna de agua como en los sedimentos. Si bien los criterios de calidad de vida acuática crónica no fueron excedidos en la mayoría de los sitios principales de muestreo, las comunidades del Fitoplancton y Perifiton fueron deteriorados.
- La comparación de las curvas del flujo analito con la curva de descarga normalizada da un simple método gráfico para identificar una adición o remoción de constituyentes en un sistema corriente y un medio para ampliamente definir los mecanismos responsables. Los cambios en la carga disuelta puede ser explicado por dilución, en el tramo entre Conococha y Cátac, el drenaje ácido de las actividades mineras en Tuco fue neutralizado por las aguas alcalinas con pH alto.
- La muestra en Blanco (MB) elegida para el estudio, corresponde a la Laguna de Querococha, clasificada como clase I (Ley General de Aguas, D.L. Nº 17752).
- El perfil longitudinal de pH a lo largo de la Cuenca Superior del Río Santa, muestra una tendencia alcalina (pH 8.4) para concluir en la estación S8: Puente Alegre (Recuay) con pH ligeramente neutro (pH 6.7).
- En el tramo entre Quebrada de Tuco y Conococha el agua es de clase II, la paralización por varios años de las labores mineras en la zona ha impactado en el medio. El arsénico a pH 6.5 8.5 se encuentra estable en especies dominantes no iónicas como H3AsO4, los demás elementos a este pH precipitan como hidróxidos lo que explica el bajo contenido de los metales en el agua.
- En el tramo entre Conococha y Cátac los niveles de metales pesados en el agua fueron moderadamente altos por la ligera presencia de As y Pb, en tanto que en los sedimentos los niveles de Cu, Pb y Zn disminuyeron notablemente, manteniéndose como clase 3 (moderadamente altos) a lo largo del río.

En el tramo entre Cátac y Recuay, es donde se producen las mayores contaminaciones; elevados niveles de metales pesados estuvieron presentes tanto en la columna de agua como en el sedimento, siendo altamente crítico la presencia de arsénico en los sedimentos. Las concentraciones de Cu, Pb, Zn, Cd y As, alcanzan niveles alto y muy alto comparados con estándares de criterios de calidad ambiental para Suecia. La trasgresión de estos límites de contaminación siguió el orden ascendente

Zn < Cu < Pb < Cd < As, presentando el As una concentración altamente crítica.

Para evaluar la movilidad y disponibilidad de los metales pesados para ser absorbidos por las plantas, se aplicó un método de especiación secuencial química, a sedimentos y relaves de la Cía. Minera Alianza basado en los estudios de Tessier et al., 1979 y Fanfani et al., 1997.

El procedimiento de extracción o especiación secuencial química, ha sido una herramienta útil para relacionar traza de metales a especies mineralógicas. Cada elemento tóxico fué referido a fases mineralógicas específicas, resultando de interés en la caracterización de la contaminación natural o antropogénica de sedimentos y en la evaluación del impacto ambiental de los relaves y desechos de mina abandonados.

Altos porcentajes de distribución del cadmio total en los sedimentos (34.9, 37.9, 53.9 y 52.1%), se encontró en la fracción intercambiable, en las estaciones S1, S6, S7 Y S8, haciendo suponer un peligro medio ambiental teniendo en cuenta la naturaleza tóxica de este metal.

El arsénico en los sedimentos se presenta en la fracción V bajo formas estables, como sulfuro de arsénico o arsenopirita; sin embargo cuando las condiciones ambientales favorecen la oxidación química y biológica, se rompe el equilibrio ión – sedimento y se induce el cambio a otras especies iónicas pentavalentes.

La suma de los contenidos de cobre, plomo y cadmio de las fracciones 1 y II, considerados teóricamente mas biodisponibles superan varias veces el valor considerado alto en los estándares de criterios de calidad ambiental para sedimentos de Suecia. Esto supone un peligro medioambiental por la naturaleza tóxica de estos elementos.

- La fracción I (soluble en agua) de los relaves, contiene preocupantes porcentajes de distribución, 12.64% de Pb, 15.6% de Cd y 17.15% de Mn.
- Contenidos significantes de arsénico, cadmio y plomo se encontraron en las fracciones mas biodisponibles I y II de los relaves de la Cia. Minera Alianza de Ticapampa, esto supone un peligro medioambiental, considerando la naturaleza tóxica de estos metales.
- Contenidos de arsénico en las fracciones mas biodisponibles I y II fueron encontrados en los relaves de la Cía. Minera Alianza. La suma de los contenidos de arsénico en estas fracciones, es 11 veces mas que el valor alto (clase 4), en los estándares de calidad ambiental para sedimentos de Suecia. Considerando la alta toxicidad del arsénico y sus efectos carcinogénicos, su presencia en el agua, en los sedimentos y en los relaves, en la localidad de Ticapampa, es de alto riesgo para la vida acuática y la salud humana.
- Porcentajes altos de Cu, Pb, Zn, Cd y As, en los relaves "Alianza", están distribuidos en la fracción V (orgánico sulfuros) y en la fracción VI (Residual). De estos elementos el Cu tiende a formar complejos orgánicos y teniendo en cuenta la naturaleza biodegradable de la materia orgánica de los suelos, el cobre puede ser considerado un peligro medioambiental, mientras los otros elementos todavía permanecen ligados a fracciones químicamente más estables, previéndose para los mismos unos bajos niveles de movilidad.
- Entre las algas (Perifiton) estudiados, las especies Cladophora glomerata y Sprirogyra communis, parece tolerar bien la presencia de arsénico, cadmio, cobre, plomo y retiene estos elementos en mayor cantidad que las otras plantas.
- La especie Microspora sp y otra de la familia Poeaceae recolectada en la estación T4 (Qda. de Utcuyacu, comunidad del mismo nombre), dio contenidos de Cd y As (7 mg Cd/Kg y 11 mg As/Kg respectivamente) que superan los límites permisibles según los estándares suecos.

- Las concentraciones de Cu, Pb, Cd y As en la raíz del Scirpus sp, Californianus Britton, planta acuática recolectada en la estación S8 sobrepasan los límites permisibles. El valor obtenido de As (581 mg/Kg) es crítico, teniendo en cuenta la alta toxicidad de este elemento; son 30 veces la clase 4 (alto) y 15 veces la clase 5 (muy alto) de los estándares suecos.
- La especie Funarie politrichum, recolectada en Diciembre del 2001, en la estación del tributario T7 (Arroyo de Uchipampa) superó la clase 4 (alto) en los elementos Cu y Pb y la clase 5 (muy alto) en As (254 mg/Kg), de los estándares de criterios de Calidad Ambiental de Suecia. Cabe destacar que el agua en esta estación dio un pH de 2.8 y que la especie Cortadería sp (Sacsé), que crece en forma densa en esta estación no es acumulativa de elementos pesados.
- La especie Oncohynchus mykiss (trucha "Arco Iris"), recolectada en la localidad de Cátac, el músculo de la trucha dió valores de 0.29 mg/Kg de Cd y las agallas valores de 0.67 mg/Kg de Cd, ambas en base seca, que superan el valor límite 0.05 mg/Kg fijado para este elemento, Reglamento (CE) 464/2001 establecidos por la Unión Europea.

7.2 RECOMENDACIONES.

- Los Sistemas de Evaluación Ambiental con respecto al cierre de minas deben ser aplicables, no sólo a las unidades en operación sino especialmente a las abandonadas. Se debe encontrar una infraestructura financiera correlativa con los mecanismos contemplados en las normativas. Sería necesario desarrollar los Estándares Técnicos adecuados a la realidad de nuestro país.
- Atenuar el impacto que vienen produciendo las minas abandonadas y plantas metalúrgicas inactivas, así como los relaves que están generando aguas ácidas en la cuenca superior del Río Santa.
- Sería de utilidad completar los estudios ambientales asumidos en la presente tesis a todo lo largo del Río Santa.
- Implementación de medidas de control de la erosión eólica y pluvial de las presas de relaves antiguas y activas. Se considera conveniente estabilizar los taludes en las presas de relaves de la zona para disminuir su erosión eólica y pluvial. La restauración por cubiertas de los relaves abandonados deberá ser implementada para disminuir el potencial de lixiviación de los contaminantes.
- Cierre ambiental del depósito de relaves de Ticapampa para prevenir los impactos ambientales en el Río Santa.
- En lo que respecta a la contaminación de los sedimentos en el área minera de Cátac, Ticapampa y Recuay, se requiere valorar las alternativas de inmovilización química de arsénico, cadmio, cobre, plomo y Zinc de sedimentos altamente contaminados, realizar simultáneamente la caracterización físico-química y microbiológica de la interfase suelo-planta para conocer los mecanismos de fijación o translocación de arsénico y metales pesados en plantas autóctonas. Así mismo se debe efectuar la evaluación del riesgo en salud entre la población de las zonas aledañas.

- Las algas (Perifiton) Cladophora glomerata y Spirogyra communis, crecen en ambientes acuáticos contaminados de arsénico y acumulan en sus tejidos, alto contenido de este elemento, también absorben y concentran el cadmio, y con la idea de generar un programa de restauración, podría considerarse la posibilidad de utilizarlas como limpiadores vegetales o fitoremediadores.
- Las plantas pueden ser cosechadas por métodos manuales o mecánicos. En Asia, la compañía Lemna corporation diseñó rejillas de plástico que flotan en las lagunas con Lemna sp., para facilitar la recolección de la planta por medio de maquinaria (Cave, 1991).

8. BIBLIOGRAFIA

ACLETO C. Y REINA, ZUÑIGA A. (1998). Introducción a las Algas; Editorial Escuela Nueva. 384 p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, (1992). Standard Methods for the Examination of water of wastewater. American Water Works Association, and Water Environment Federation Joint Publication, Washington, D.C., 18th ed.; 1-1 a 3-77, 10-1 a 10-46.

BOHN, H.; B., McNEAL, B. & O'CONNOR, G. (1979): Soil Chemistry. John Wiley & Sons. United States of America. 315 p.

CAMPBELL, P. G.; TESSIER, A. (1984): Determination of the complexation capacity of natural waters using metal solubilization techniques.: In: Complexation of trace metals in natural waters.: Kramer-Cees-J-M (editor); Duinker-Jan-C (editor): In the collection: Developments in biogeochemistry.: V.1; Pages 67-81.

CASTRO J; MONROY M. (2002): Parámetros Geológicos de Protección Ambiental Geoquímica, Minería y Medio Ambiente. San Luís de Potosí. México, UNESCO- Ingemmet- Perú.

CHACON DE POPOVICI, G. (1972): Estudio Lymnológico de las Lagunas Minero-medicinales del Balneario de Chilca, Lima-Perú, con consideración especial del género Chlorella. Tesis para optar el grado de Doctor en Ciencias Biológicas. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 359 p.

CHÁVEZ J., (1997) "Los Sedimentos como indicadores de Contaminación". Seminario Taller: Manejo Ambiental en el Sector minero - metalúrgico"; Tecsup, Lima.

COBBING, E.J.; SANCHEZ, F.A.; MARTINEZ, V.W.; ZARATE, O.H. Geología de los Cuadrángulos de Huaraz, Recuay, La Unión, Chiquián y Yanahuanca). En Ingemmet, Boletín Nº 76, Serie A: Carta Geológica Nacional. N. 71, 1996.

CUSTODIO E., (1973): Hidrogeoquímica . Sección 10. Capítulos: 10.1 – 10.4.

DAVILA J. (1999). DICCIONARIO GEOLÓGICO. Ministerio de Energía y Minas – Ingemmet. Tercera Edición. 631 p.

DESIKACHARAY, T.V., 1959. Cyanophyta. Monographs on Algae. Indian Council of Agricultural Research, New Delhi. October.

FRANGUELLI, J. 1942-1944. Diatomeas del Neuquen. Patagonia. Revista del Museo de la Plata. Sección Botánica. Tomo V.

ELDER, J.F., 1994. Distribution and grain-size partitioning of metals in bottom sediments of an experimentally aciddified Wisconcin lake. Water Resources. Boletín 30, pág. 251-259.

FANFANI, L.; ZUDDAS, P.; CHESSA A. (1997): Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. En Journal Geochemical Exploration, V.58; pág. 241 – 248.

FESTA, M.D., Anderson, H.L., Dowdy R.P., and Ellersieck, M.R., 1985, Effect of Zinc intake on copper excration and retection in men: The American Journal of Clinical Nutrition, v. 41, pp. 285 – 292.

GURRIERI, J.T. (1998) : Distribution of metals in water and sediment and effects on aquatic biota in upper Stillwater River basin, Montana. En: Journal of Geochemical Exploration 64 (1998) 83 – 100.

GUTIERREZ M.; NAVARRETE J.; GARCÍA M.; JIMÉNEZ R. (1996): Contaminación Potencial de suelos por la dispersión secundaria de las Escombreras de una antigua mina, en el zócalo de la Rama Occidental de la Cordillera Ibérica (Bubierca Zaragoza). STVDIA Geológica Salmantisencia; 40-61. HAKANSSON, K., KARLSSON, S., ALLARD, B. (1989). Effects of pH, on the accumulation y redistribution of metals, in a polluted stream bed sediment. Sci. Total Environ. 87/88. pág. 43-57.

HAWKES, H.E., 1976. The downstream dilution of stream sediment anomalies. J. Geochememical Exploration, V.6, pág. 345-358.

KLOHN CRIPPEN. SVS S.A., (1997): Estudio de Impacto Ambiental, Proyecto Pierina.

MARÍN S. (1988): "Curso Regional Avanzado de Técnicas Analíticas Nucleares y no Nucleares en los Recursos Minerales". Santiago – Chile. 62 pp.

MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS – DIRECCIÓN DE ASUNTOS AMBIENTALES (1998). "Estudio de Evaluación Ambiental Territorial y de Planeamiento para Reducción o Eliminación de la contaminación de origen minero en la cuenca del Rio Santa". Lima – Perú.

MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINAS; Dirección General de Minería- INGEMMET, (2000) "Estudio Geoquímico de las Aguas del Río Santa y de los Suelos de las Irrigaciones de Chavimochic y Chinecas; 32-49.

MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINAS; República del Perú (1995): Guía Ambiental para el Manejo del Drenaje Acido de Mina. Dirección de Asuntos Ambientales. 116p.

MINISTERIO DE SALUD- Dirección General del Medio Ambiente, (1984): Estudio de la Contaminación y Preservación del Río Santa, Vol II; República del Perú. SANIDRO - Ingenieros consultores. 16 p.

MOORE, J.N., BROOK, E.J. JONES C., 1989. Grain size partitioning of metals in contaminated, coarse grained river floodplain sediment: Clark Fork River, Montana. Environmental Geology. Water Resources, V.14, pág. 107-115.

PALMER, C.M.1959. Algas en abastecimiento de agua. Manual ilustrado acerca de la identificación, importancia y control de las algas en los abastecimientos de agua. Editorial Interamericana, S.A., 91 p.

RIVERA MANTILLA, H. (2001): Introducción a la Geoquímica General y Aplicada, Lima; Pags. 195 – 217.

SALOMÓNS W., FORSTNER, U. (1984). Metals in the hydrocycle. Springer, Berlin.

SMITH, K.; Huyck H. L.O.(1998): An Overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability, and Human Toxicity of Metals. En: Plumlee, G.S. and Longsdon, eds. The Environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues. Society of EconomicGeologists, Littleton, CO, Reviews in Economic Geology, Vol 6A; 29 – 70.

STANLEY E. MANAHAN (1997): ENVIRONMENTAL Science and Technology. Lewis Publishers, New York, 117-195.

STEVENSON, F.J.,; Andakani, M.J. (1971): Reacciones de la materia orgánica que involucran a los micronutrientes en suelos en micronutrientes en Agricultura, cap. 5. Soil Sci. Soc. Am. Madison W.I.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G.; BISSON, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 844-851

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G.; BISSON, M. (1980): Trace Metal Speciation in the Yamaska and St. Francois rivers (Quebec).: Canadian Journal of Earth Sciences = Journal Canadien des Sciences de la Terre. 17; 1, Pages 90-105.