



## AVANCES EN LA IDENTIFICACION DE MINERALES CONTAMINANTES EN SUELOS DE LA RESERVA NACIONAL DE JUNIN

Julio Fabián S.<sup>a\*</sup>, Edgardo Solórzano P.<sup>a,b</sup>, Alberto Noreña D.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Análisis de Suelos, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14-0149, Lima, Perú.

<sup>b</sup>Laboratorio de Química Inorgánica, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14-0149, Lima, Perú.

### Abstract

The samples in study are located, in the National Reserve of Junín located in the provinces and regions of Junín and Pasco, in the central mountain range of Peru, between 10°54 " and 11°08 " South Latitude and 76°00 " and 76°15 " Latitude the 4 081,60 West to m.s.n.m. The great ecological value that it has by the great biodiversity in species that lodges in its three main ecological communities (terrestrial, aquatic and ornithological); besides to serve as hydric regulator for the hydroelectric power station of the Mantaro made that an study of soils from this place being very important. The used analytical techniques for the mineralogical characterization, were the X-rays Diffraction , X-rays fluorescence and spectroscopy Mössbauer of transmission as a technical of complementary analyses. Also were made physical and chemical procedures to measure the cation interchange, pH, determination of percentage of Organic Matter, percentage of salinity and electric conductivity. To eliminate the high concentration of iron in soils it was used the DCB (dithionite citrate bicarbonate) treatment in some cases. The Diffractograms of rays X of the samples treated by DCB gives the presence of different types from clays, iron oxides and minerals of difficult appearance in a common soil. The analyses done with X-rays fluorescence indicated the presence of rubidium, tungsten, calcium, iron, nickel, cooper, zinc, gold and zirconium. The minerals identified by Mössbauer spectroscopy at room temperature showed the presence, in greater proportion, of paramagnetic iron, but also there is magnetic iron. The paramagnetic iron indicates two sites and the magnetic iron apparently shows a distribution of sites.

PACS: 91.25.F-; 61.10.-i; 61.72.Dd

**Keywords:** minerals, contamination, diffraction, chemical treatment.

### Resumen

Las muestras que se estudian están localizadas en la Reserva Nacional de Junín ubicada en las provincias y regiones de Junín y Pasco, en la sierra central del Perú, entre los 10°54' y 11°08' Latitud Sur y los 76°00' y 76°15' Latitud Oeste a 4 081.60 m.s.n.m. El gran valor ecológico que tiene por la gran biodiversidad en especies que alberga en sus tres principales comunidades ecológicas (terrestre, acuática y ornitológica); además de servir de regulador hídrico para la central hidroeléctrica del Mantaro hacen que un estudio de suelos de este lugar sea muy importante. Las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización mineralógica, fueron la difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y espectroscopia Mössbauer de Transmisión como una técnica de análisis complementaria. También se realizó procedimientos físicos y químicos para medir la capacidad de intercambio catiónico, pH, determinación de porcentaje de Materia Orgánica, porcentaje de salinidad y conductividad eléctrica. Para eliminar la alta concentración de hierro en los suelos fue usado el tratamiento DCB (diotinito citrato bicarbonato) en algunos casos. Los difractogramas de rayos X de las muestras tratadas por DCB dan la presencia de diferentes tipos de arcillas, óxidos de hierro y minerales de difícil aparición en un suelo común. Los análisis hechos con fluorescencia de rayos X indicaron la presencia de rubidio, tungsteno, calcio, hierro, níquel, cobre, zinc, oro y zirconio. Los minerales identificados por espectroscopia Mössbauer a temperatura de ambiente mostraron la presencia en mayor proporción de hierro paramagnético, pero también hay hierro magnético. El hierro paramagnético indica dos sitios y el hierro magnético al parecer muestra una distribución de sitios.

**Palabras claves:** minerales, contaminación, difracción, tratamiento químico

\* Corresponding author. e-mail: [jfabians@unmsm.edu.pe](mailto:jfabians@unmsm.edu.pe)

## 1. Introducción

La actividad predominante en las comunidades de las riberas de la Reserva Nacional de Junín, es la ganadería y en pequeña escala la agricultura. Sin embargo los impactos de la contaminación y embalse por la actividad minera e hidroenergética, en la actualidad afectan aproximadamente 45000 hectáreas de pastos naturales[14].

Este hecho ha provocado conflictos socio ambientales entre las empresas mineras e hidroenergéticas con las 10 comunidades de los afluentes del río San Juan y de las riberas del lago Chinchaycocha, por la contaminación y embalse a lo largo de 75 años. A la fecha no se ha previsto de mecanismos para la recuperación y la estabilización física y química de los contaminantes en toda la zona de recuperación y de amortiguamiento de la Reserva fijados por el Instituto Nacional de Recursos Naturales – INRENA [7].

Lo anteriormente señalado es la razón por la que se está realizando el presente estudio, con la finalidad de poder contribuir y mejorar las condiciones físicas y químicas para la recuperación de miles de hectáreas afectadas; las opciones de remoción de sedimentos, bioremediación, estabilización, vegetación, revestimiento, podrán ser adaptadas luego de un estudio minucioso de factibilidad sobre costos y efectos ecológicos[2,3].

Mediante los análisis por espectroscopía Mössbauer (resonancia gamma nuclear) se obtiene información de una muestra de suelo, por medio de los parámetros hiperfinos, de la presencia de sesquióxidos de hierro y otros minerales que contienen hierro ya sean cristalinos o amorfos que tienen sustituciones de iones de Fe por otros cationes. Por difracción de rayos X la identificación de materiales no cristalinos es dificultosa, en contraste a la relativa facilidad con que se identifican los minerales arcillosos.

Es común encontrar que los óxidos de Fe, están más concentrados en la fracción arcilla (partículas menores que 2  $\mu\text{m}$ ), que es la fracción más activa químicamente del suelo. Por tal motivo los tratamientos químicos de disolución selectiva sólo se aplicaron a la fracción arcillosa [1].

## 2. Materiales

### 2.1. Preparación de las Muestras de Suelos

Para el presente estudio se asumió tres zonas, de las cuales se tomaron cuatro muestras[3].

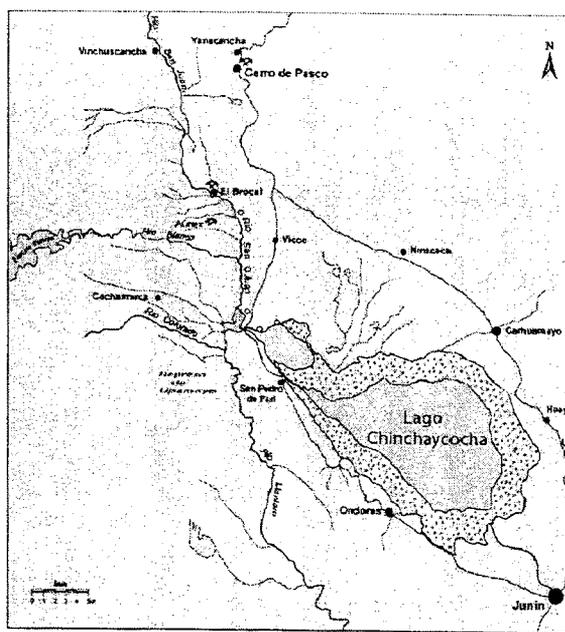


Fig. 1. Mapa de la Reserva Nacional de Junín.

Estas zonas son:

1. *Trayectoria del Río San Juan*; caracterizado por ser la vía de tránsito de los contaminantes y distribuidos a lo largo de todo el río.
2. *Riberas de la Laguna de Upamayo*; conformada por sedimentos superficiales con elevados niveles de metales relacionadas a la actividad minera.
3. *Riberas del Lago Chinchaycocha*; zona de recuperación de la reserva determinado por INRENA.

Tabla 1. Ubicación de las muestras.

MUESTRAS	UBICACIÓN	REFERENCIA
M <sub>1</sub>	Trayectoria del Río San Juan.	Puente San Gregorio
M <sub>2</sub>	Trayectoria del Río San Juan.	Puente San Juan
M <sub>3</sub>	Riberas de la laguna Upamayo.	Puente Upamayo
M <sub>4</sub>	Riberas del Lago Chinchaycocha	Huampoin.

### 2.2. Análisis Textural

Se determinó la clase textural de cada muestra por el método del hidrómetro (ó ley de Stokes) utilizando como agente dispersante ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , para obtener a que clase pertenecen las muestras de estos suelos. Así mismo se determinó las propiedades físico-químicas que caracterizan a estos suelos con la finalidad de determinar a qué tipo de suelo pertenecen.

2.3. Preparación de las Muestras

Todas las muestras fueron tratadas químicamente para eliminar materia orgánica, porque ésta afecta a las propiedades físicas y fisicoquímicas de los suelos, además de producir ensanchamiento en los picos de difracción de Rayos X e incrementar el background. Las muestras M3 y M4, por los altos contenidos de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>, fueron tratadas por el método DCB (Ditionito Citrato Bicarbonato de Mehra-Jackson)[11], este método permite la eliminación de óxidos de hierro cristalizados.

2.4. Determinación de Propiedades Físicas y Químicas

Se procedió a medir el pH, conductividad y porcentaje de sales utilizando procedimientos estándares [4]. Los valores de estos valores están indicados en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades Físicas de las muestras en estudio.

PROPIEDADES	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	
Color	Amarillenta	Ocre	Rojiza	Marrón -Rojiza	
pH*	5.1	3.2	7.4	7.7	
Conductividad (μS)	1150	765	310	402	
% de Sales (μS cm <sup>-1</sup> )	7.36	4.89	1.98	2.57	
Textura	Arena	82	78	68	66
	Limo	8	6	6	4
	Arcilla	10	16	26	30
	Arenoso/ Franco y Franco / Arenoso				

3. Parte Experimental

Los difractogramas tomados se hicieron en un difractómetro Rigaku, modelo Miniflex. Se usó el método de polvo. El ángulo de barrido en todas las muestras fue de 4° -90° y el paso de 0.02 grados por minutos.

Se hicieron cinco mediciones por DRX. Para M1 y M2 se hicieron mediciones de las muestras sin tratar. En el caso de M3 se hicieron dos mediciones uno sin tratar y una tratada. Y para el caso de la muestra M4 se realizó una sola medición de ésta tratada. Los compuestos minerales para caso están indicados en la Tabla 3.

Para el caso de la espectroscopia Mössbauer sólo se hizo una medición (muestra M<sub>4</sub>) a temperatura de ambiente. El ajuste del espectro fue hecho mediante el programa Normos. Después del ajuste se puede observar tres sitios. Un sexteto cuyos parámetros hiperfinos corresponden de la hematita y dos dobletes que indican la presencia de hierro paramagnético. En el presente se están haciendo las mediciones con esta técnica para las demás muestras.

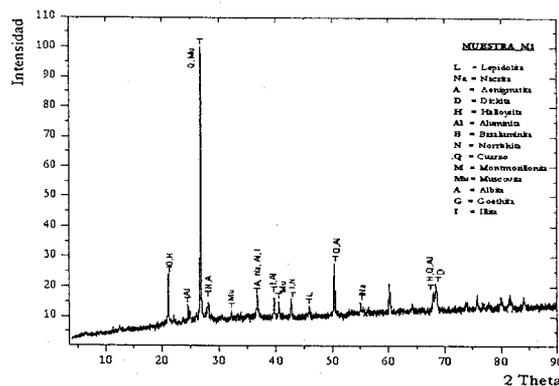


Fig. 2. Difractograma de la Muestra M<sub>1</sub>.

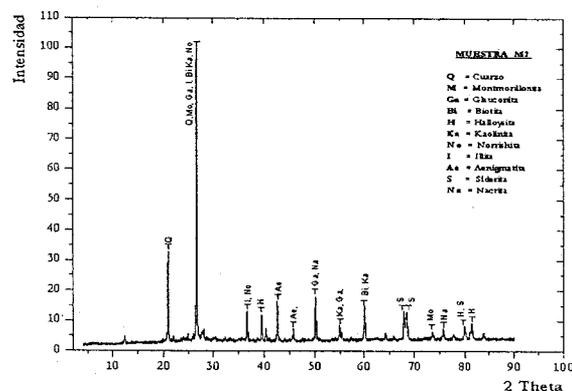


Fig. 3. Difractograma de la Muestra M<sub>2</sub>.

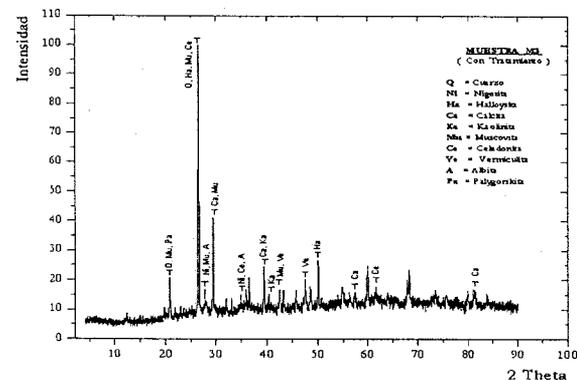


Fig. 4. Difractograma de la Muestra M<sub>3</sub>-DCB.

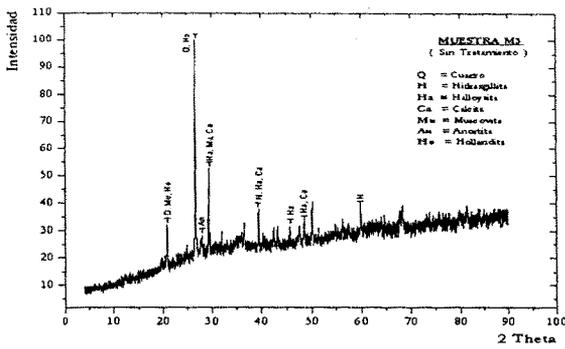


Fig. 5. Difractograma de la Muestra M<sub>3</sub>, sin tratar.

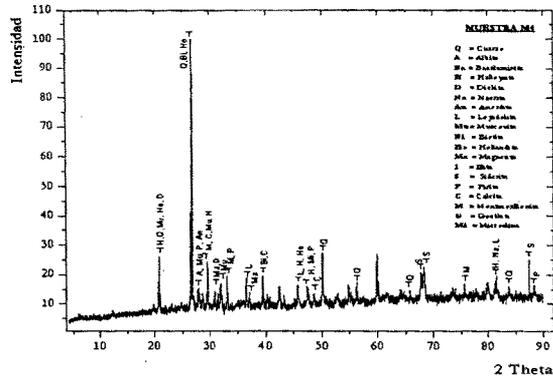


Fig. 6. Difractograma de la Muestra M<sub>4</sub>

Tabla 3. Algunos minerales presentes en suelos y su respectiva fórmula química.

Nº	MINERAL	COMPOSICION QUIMICA
1	Aenigmatita	Na <sub>2</sub> Fe <sup>+2</sup> Ti Si <sub>6</sub> O <sub>20</sub>
2	Afwillita	Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
3	Albita	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
4	Bermerita	Mg <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>10</sub>
5	Biotita	H <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub>
6	Calcita	Ca CO <sub>3</sub> / beta Ca CO <sub>3</sub>
7	Chrositita-2Mc1	Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
8	Cuarzo	SiO <sub>2</sub>
9	Dickita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
10	Goethita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O
11	Halloysita -7A	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
12	Hollandita	Ba-Fe-Mn-Mn-O · H <sub>2</sub> O
13	Illita	KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> Al O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
14	Kaolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
15	Lepidomelano (Mica)	KMgAlF <sub>2</sub> O <sub>13</sub> · 86H <sub>2</sub> O
16	Montmorillonita	Mg O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5SiO <sub>2</sub> · XH <sub>2</sub> O
17	Muscovita	H <sub>4</sub> K <sub>2</sub> (Al, Fe) <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> / H <sub>4</sub> KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
18	Nacrita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
19	Ortoclasa	K (Al, Fe) Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
20	Palygorskita	Mg <sub>3</sub> (Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O / (Mg, Al) (Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O
21	Pirita	Fe S <sub>2</sub>
22	Sepiolita	2MgO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
23	Siderita	Fe CO <sub>3</sub>
24	Vermiculita	(Mg, Fe <sup>+2</sup> , Al) <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O

Tabla 4. Minerales encontrados en cada muestra analizada.

Nº	M1	M2	M3 - c-DCE	M3 - DCE	M4
1.	Aenigmatita	Aenigmatita		Aenigmatita	
2.	Afwillita		Afwillita	Afwillita	
3.	Albita	Albita	Albita	Albita	Albita
4.	Alumina	Alumina			
5.					Anortita
6.					Basalumbita
7.				Bermerita	Bermerita
8.		Biotita		Biotita	Biotita
9.	Calcita	Calcita	Calcita	Calcita	Calcita
10.					Clorocalcita
11.			Celadonita	Celadonita	
12.			Chloita	Chloita	
13.	Chrositita	Chrositita			
14.	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo
15.	Dickita				Dickita
16.	Felobasitita				
17.		Glaucosita		Glaucosita	Glaucosita
18.	Goethita	Goethita	Goethita	Goethita	Goethita
19.	Halloysita	Halloysita	Halloysita	Halloysita	Halloysita
20.	Hidroxilita	Hidroxilita	Hidroxilita	Hidroxilita	
21.			Hematita		
22.	Hollandita	Hollandita	Hollandita	Hollandita	Hollandita
23.		Hydrobiotita		Hydrobiotita	Hydrobiotita
24.			Hydrogoethita		
25.	Illita	Illita	Illita	Illita	
26.	Kaolinita	Kaolinita	Kaolinita		Kaolinita
27.			Lepidomelano		
28.	Lepidomelano	Lepidomelano	Lepidomelano	Lepidomelano	Lepidomelano
29.			Microchina	Microchina	
30.		Montmorillonita	Montmorillonita	Montmorillonita	Montmorillonita
31.	Muscovita	Muscovita	Muscovita	Muscovita	Muscovita
32.	Nacrita	Nacrita			Nacrita
33.	Normilita	Normilita			
34.	Ortoclasa	Ortoclasa			
35.	Palygorskita		Palygorskita	Palygorskita	Palygorskita
36.			Pirita		Pirita
37.	Sepiolita	Sepiolita			
38.	Siderita	Siderita	Siderita		Siderita
39.			Vermiculita	Vermiculita	Vermiculita
	20	25	23	21	25

Para el caso de FRX se usó un equipo de fluorescencia portátil, marca AMPTEK, la fuente radiactiva usada fue de Co-57 y se tomó 500 mg de muestra en cada medida.

Con respecto a las mediciones por FRX en la Tabla 5 se indican los elementos presentes en cada caso.

Tabla 5. Elementos encontrados por FRX.

ELEMENTOS ENCONTRADOS POR FRX	
M1	Si, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Au, Pb, Bi, W
M2	Si, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Au, Zr, W
M3	Si, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Au, Pb, At
M4	Si, Fe, Ni, Cu, As, Pb, Zr, Sr, W

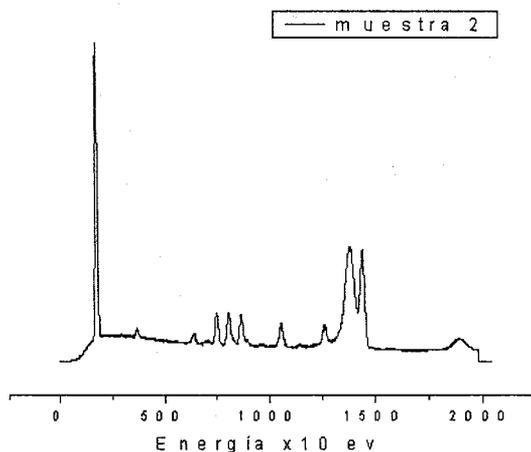


Fig. 7. Espectro de FRX de la muestra M2.

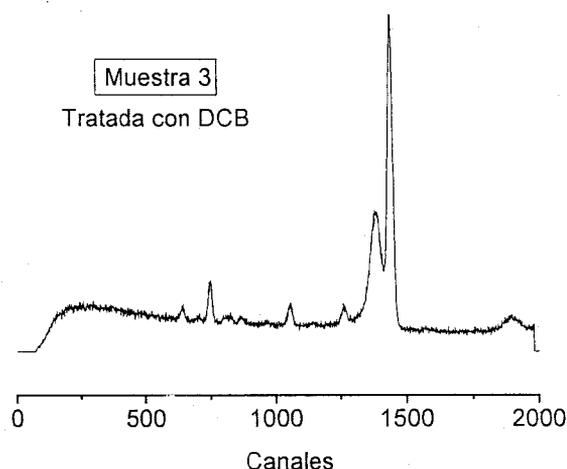


Fig. 8. Espectro de FRX de la Muestra M3.

#### 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante DRX mostraron, en todos los difractogramas, la presencia de aluminosilicatos y óxidos de hierro. Estos datos proporcionados por DRX, nos ayudan desde un inicio a poder determinar con mayor exactitud los minerales presentes en las muestras y continuar con el análisis por EM.

Los componentes mineralógicos que se encuentran, posiblemente, con menos del 5% no son observados claramente por DRX.

De acuerdo al único espectro Mössbauer la hematita presenta un comportamiento magnético fuerte. La coloración rojiza de esta muestra es un primer indicio que contiene abundante hematita.

También se recomienda aplicar técnicas magnetométricas para complementar la caracterización mineralógica.

Con respecto a la cuantificación de elementos encontrados, en la actualidad se está procediendo a implementar un software para alcanzar este fin.

Una alternativa para la recuperación de los suelos contaminados, se hará mediante el estudio minucioso de especies de flora nativa de la zona, que ha resistido a los altos niveles de contaminación, tomando en consideración el cumplimiento de las disposiciones de conservar el impacto de la fauna y flora.

El periodo de recuperación del suelo afectado, dependerá del agua de riego y de las condiciones necesarias en la preparación del suelo.

Se debe seguir con las mediciones Mössbauer a temperatura ambiente y baja temperatura, para poder determinar la presencia de óxidos de hierro amorfos y cristalinos.

#### Referencias

- [1] A. E. Mijovilovich, "Estudio Mössbauer de Óxido e Hidróxidos de Fe: Aplicación al Estudio de Suelos" Universidad Nacional de Buenos Aires, Argentina 1997.
- [2] Comisión Mundial de Represas "Represa y Desarrollo: Un Nuevo Marco para la Toma de Decisiones". 2003.
- [3] Electroperu S.A "Estudio Ecológico Integral del Lago Junín con Fines Hidroenergéticos" (Elevación de la represa de Upamayo). ECSA Ecoplaneación Civil S.A. Ingenieros. Informe Final Vol. I y II. 1994.
- [4] E. E. Jara, "Manual de Prácticas de Edafología" Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima - Perú 2002.
- [5] E. Nolte, "Estudio del Estado Ambiental en el Área de Pastos y Ganado del Lago Junín y

- Riberas – Zona Proximal al Río San Juan*  
Estudio realizado por encargo de Centromin Perú S.A, La Oroya –Perú. 1996.
- [6] Instituto Tecnológico GeoMinero de España, “*Manual de Restauración de Terrenos y Evaluación de Impactos Ambientales en Minería*”. Ministerio de Industria y Energía, Madrid España 1989.
- [7] Instituto Nacional de Recursos Naturales (INRENA), “*Plan Maestro de la Reserva Nacional de Junín*” Junín-Pasco. 2000.
- [8] “*Soil – Plant Relationship*” Tomo I, Editorial Hemisferio Sur, 1° Ed. USA. 1975.
- [9] K. Spaulding, “*Métodos de Laboratorio*” Editorial Interamericana, 5° Ed. Reimpreso México. 1960.
- [10] L. Smart, E. Moore, “*Química del Estado Sólido*” Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, México.1995.
- [11] M. L. Jackson “*Análisis Químico de Suelos*” Editorial Omega, 2° Ed.. Barcelona España. 1970.
- [12] Ministerio de Energía y Minas “*Protocolo de Monitoreo de la Calidad del Suelo*” Sector Hidrocarburos, Lima – Perú.
- [13] A. D Hall “*Estudio Científico del Suelo*” Editorial Aguilar, 1° Ed. Madrid–España. 1948.
- [14] UNMSM - IIHS. “*Estudio Socio - Económico y Desarrollo Rural en las Comunidades Colindantes al Lago Junín*”, 1985.