Dispersión relativa de metales pesados en la cuenca alta del río Torres-Vizcarra, departamentos de Ancash y Huánuco

Relative dispersion of heavy metals in the upper basin of the Torres – Vizcarra river, Ancash and Huanuco deparments

Jorge Chira Fernández* y Luis Vargas Rodríguez**

Recibido: 18/07/2011 Aprobado: 28/07/2011

RESUMEN

Con el muestreo de sedimentos de corriente en la cuenca del río Torres-Vizcarra (Huánuco-Ancash), los que han sido sometidos al método de especiación química, se ha podido caracterizar el proceso de dispersión de los principales elementos metálicos. Dicha caracterización se lleva a cabo al relacionar el contenido total del metal y el contenido residual en una muestra, obteniéndose el factor denominado dispersión relativa, el cual se ha podido determinar para los principales elementos, destacando el cobre, plomo, zinc y cadmio por su muy alta movilidad, en tanto que en el cromo y vanadio es baja.

La aplicación de la técnica de extracción secuencial, así como permite definir las fracciones de los elementos metálicos que se movilizan en un ambiente dado, identificando las fracciones biodisponibles, permite también identificar el real impacto ambiental producto de la dispersión de metales pesados en sedimentos.

Palabras clave: especiación química, biodisponibilidad, movilidad, dispersión relativa

ABSTRACT

With the sample of stream sediments in the basin of the river Torres - Vizcarra (Huanuco-Ancash), which have been subjected to the chemical speciation method, it has been possible to define the dispersion process for the main metallic elements. This characterization is define by the relation between the total metal content and the residual content of the sample, giving as a result a factor named relative dispersion, which it has been determined for the main elements, highlighting among them, copper, lead, zinc and cadmium because of its very high mobility, while chromium and vanadium for its low mobility.

The application of the sequential extraction technique allows defining the fraction of metallic elements moving in a specific environment, identifying the bioavailable fractions, as well as allows identifying the real environmental impact produced by the dispersion of heavy metals in sediments.

Keywords: chemical speciation, bioavailability, mobility, relative dispersion

Docente de la EAP de Ingeniería Geológica - UNMSM. E-mail: jchiraf@hotmail.com

Instituto Geológico Minero y Metalúrgico. E-mail: lvargasr@ingemmet.gob.pe

I. INTRODUCCIÓN

Se ha desarrollado la presente investigación con el fin de definir las características de la dispersión secundaria de los metales pesados en la cuenca alta del río Torres-Vizcarra.

Dicha cuenca está ubicada entre los límites de los departamentos de Ancash y Huánuco, en la que se ubican poblados importantes como son Huallanca, Ripán y La Unión.

Geológicamente, las unidades rocosas aflorantes son mayormente sedimentarias y van desde la Formación Oyón (Cretáceo inferior) hasta la Formación La Unión (Pleistoceno). Las formaciones cretáceas están dispuestas en una orientación andina, destacando dos fallas regionales con la misma tendencia y denominadas Chonta y Baños. Pequeños cuerpos intrusivos granodiorítico-tonalíticos miocénicos afectan a las unidades cretáceas, llegando a producir en algunos casos, limitados cuerpos de reemplazamiento con sulfuros masivos, como es el caso del sector Huanzalá (Wilson et al., 1995 y Cobbing et al., 1996).

Los depósitos minerales encontrados son del tipo metasomáticos de contacto, con mineralización polimetálica y están representados por las minas Huanzalá y Pucarrajo (Tumialán, 2003). Minas inactivas como Mercedes y San Francisco dejaron de operar décadas atrás habiendo dejado pasivos ambientales que son motivo de preocupación en la actualidad por el impacto negativo que pueden estar generando en el medio ambiente.

El trabajo de campo ha consistido en recolectar 20 muestras de sedimento fluvial, tanto en el drenaje principal como en las quebradas tributarias, luego de lo cual han sido tamizadas a malla 200.

La especiación química secuencial se ha determinado mediante el método de Tessier A. (1979) y el ICP-AES. Mediante este último se obtienen seis fracciones: intercambiable, metales asociados a carbonatos, metales asociados a óxidos de hierro y manganeso, metales asociados a materia orgánica y metales residuales.

Los resultados de especiación química indican que las fracciones de los metales están asociadas principalmente a los óxidos hidratados de hierro y manganeso y a la materia orgánica, así como a la fracción residual, por lo que las fracciones biodisponibles alcanzan niveles bastante reducidos, significando ello que no existe mayor impacto negativo directo en el ciclo de la vida en la cuenca alta de los ríos Torres-Vizcarra.

Relacionando el contenido total del metal y el contenido residual de una muestra se obtiene un factor denominado movilidad relativa, el cual se ha podido determinar para los principales elementos, destacan-

do el plomo, zinc y cadmio por su muy alta movilidad, en tanto que en el cromo y vanadio es baja.

Con los resultados obtenidos, se demuestra la gran utilidad de la metodología utilizada con el fin de determinar los niveles de biodisponibilidad, así como de caracterizar la dispersión de los iones metálicos en sedimentos los fluviales de la cuenca alta de los ríos Torres-Vizcarra.

II. MARCO CONCEPTUAL

2.1. Especiación química

Se define como la distribución de un elemento químico particular entre las diferentes formas en las cuales puede existir (especies), en un medio determinado, incluyendo los elementos libres (en forma neutra o ionizada) como los variados complejos que pueden formarse con diferentes ligandos. La especiación química en sedimentos fluviales refleja la complejidad química de ese medio (Castañé et al., 2003).

La especiación química también es definida como el proceso de identificación y cuantificación de diferentes especies, formas o fases químicas presentes en una matriz ambiental (Davidson et al., 1994).

2.2. Dispersión geoquímica

El material terrestre a través del tiempo va transformándose, fraccionándose, redistribuyéndose y mezclándose con otros materiales, tal como se resume en el denominado ciclo geoquímico.

El proceso mediante el cual iones y partículas se mueven a otros lugares o ambientes geoquímicos, es llamado dispersión geoquímica. Las rocas o minerales y los iones contenidos en un determinado ambiente, son liberados y dispersos por la acción de los procesos físicos y químicos. Una dispersión puede ser resultado de la actuación de agentes exclusivamente mecánicos, tales como la inyección de magmas o el movimiento de materiales superficiales por acción de las aguas de escorrentía; los procesos químicos o bioquímicos comúnmente dan lugar a fracciones de composición bastante diversa. Las fracciones más móviles tienden a abandonar su ambiente original cuando hay disponibilidad de conductos y gradientes físico-químicos más adecuados. Cuando una fase móvil entra a un nuevo ambiente, una parte del material introducido se puede depositar en virtud de las nuevas condiciones de equilibrio del sistema.

2.3. Movilidad geoquímica

Es la capacidad que tienen los elementos de ser transportados de un ambiente geológico a otro. Algunos elementos muestran un alto grado de mo-

vilidad durante la dispersión en ambientes particulares. La respuesta de un elemento a los preocesos de dispersión está gobernada por su movilidad, la que depende de las propiedades mecánicas de la fase móvil (Rivera, 2007).

2.4. Especiación de iones metálicos

En los sedimentos la removilización de los elementos que conforman los metales pesados bajo pequeños cambios ambientales, es de gran utilidad para determinar las diversas formas químicas en que se encuentran, así como el tipo de sustrato al que se hallan asociados los cationes metálicos en los sedimentos (Ali et al., 2006).

La especiación se entiende como la separación e identificación de los diferentes estados de oxidación de un ión metálico particular. Así, en un ambiente oxidado, el As, Sb y Se aparecen mayormente como oxianiones. La valencia de un ión metálico controla el comportamiento de un ión metálico en el sistema acuático; p. ej., la toxicidad de As (III) y Sb (III) es más alta que sus especies pentavalentes (Alí I., 2006). La técnica de especiación nos puede dar información sobre el comportamiento de los metales pesados en los sistemas hídricos, su movilidad y poder lograr así una mejor previsión en su manejo. Es importante la aplicación de esta técnica de extracción química secuencial en estudios medioambientales y es útil para entender el comportamiento químico y biodisponibilidad de metales en los sedimentos.

Por otro lado, los iones metálicos simples hidratados son considerados como los más tóxicos, mientras que los complejos fuertes y especies asociadas con las partículas coloidales son usualmente asumidos como no tóxicos. En consecuencia, la medida de la concentración total de un ión metálico no puede proveer información sobre las formas fisicoquímicas de un ión metálico, requerido para entender su toxicidad, biotransformación y otros, por lo que se hace necesario realizar la especiación del elemento individual, esto es, la determinación de las concentraciones de los diferentes estados de oxidación de un ión metálico.

Es importante tener en cuenta que la fracción del elemento metálico es más móvil cuando es "adsorbida como ión intercambiable", lo que representa un riesgo de contaminación, debido a la liberación de elementos metálicos a las aguas en condiciones normales.

En la mayoría de los esquemas de especiación se pretende separar los elementos metálicos en cinco fracciones, que son las siguientes:

- 1. Elementos en forma de iones intercambiables.
- 2. Elementos ligados a carbonatos.
- 3. Elementos asociados a óxidos de hierro y manganeso.

- 4. Elementos ligados a la materia orgánica.
- 5. Fase residual o litogénica.

Una de las primeras metodologías de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier A. et al., (1979), la cual ha servido de base para el desarrollo de otros planteamientos posteriores de especiación, como los métodos de Forstner, Salomons y Forstner, Meguellati, etc.

III. METODOLOGÍA

El material ha sido pre-tamizado a malla 30 (595 micrones), para luego ser tamizado a malla 200 (74 micrones); el material resultante fue sometido al proceso de extracción secuencial de Tessier, A., (1979), con determinaciones de Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma -Atomic Emission Spectrometry), para cada fase.

3.1. Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

La ICP-AES, a diferencia de la espectrofotometría, fluorometría y AAS, es una técnica multielemento que permite el análisis simultáneo de un gran número de elementos (13). Se basa en la medición de la radiación de la línea espectral emitida por átomos excitados en un plasma de Ar generado por calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia. Los principales componentes de un instrumento ICP-AES son la antorcha plasmática, el nebulizador y el policromador.

3.2. Factor de dispersión

El factor de dispersión se refiere a la relación del contenido total delos elementos metálicos estudiados con respecto al contenido residual en una muestra (Guiza, 2001). La fase residual obtenida por especiación es relacionada con el contenido total, de manera que el factor obtenido será la dispersión relativa de cada elemento a lo largo de las estaciones de muestreo sobre el cauce del río Torres-Vizcarra, con la finalidad de caracterizar el comportamiento geoquímico de cada uno de los elementos en términos de dispersión, así como determinar cuan significante es la fase que se dispersa, con posibilidades de ser biodisponible. Asimismo, el factor calculado permite comparar zonas de similares características, a fin de establecer su mayor o menor potencialidad de incremento de la fase móvil al medio estudiado.

Si los valores del factor de dispersión son próximos a 1, indican la ausencia de elementos "móviles", lo que significa que, ante la limitada posibilidad de enriquecimiento delos elementos metálicos, existe el consiguiente riesgo de toxicidad del medio.

La clasificación es la utilizada por Guiza (2001), sin embargo en el presente trabajo se le ha adicionado la denominación "dispersión muy alta" porque el caso lo requiere, dado que nos encontramos en una zona con altas concentraciones metálicas, donde se encuentran índices de dispersión bastante significantes:

Tabla N.º 1. Factor de dispersión (contenido total / contenido residual)

Dispersión baja	1-2
Dispersión media	2-4
Dispersión alta	4-8
Dispersión muy alta	>8

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Dispersión del cadmio

El cadmio presenta una dispersión muy alta, con un patrón similar al cadmio total, alcanzando el máximo en el sector Huanzalá, con un índice de 33, el cual desciende por debajo de la mitad hacia las partes bajas; el cadmio residual no supera 1ppm de abundancia. En la quebrada Chuspi, zona de relaves, la dispersión es relativamente menor en comparación con la de Huanzalá (Figura N.º 1). En el mapa de dispersión relativa del cadmio (Figura N.º 3), se observa que en todas las muestras mantienen una muy alta dispersión relativa (índice > 8).

4.2. Dispersión del cromo

La dispersión del cromo es baja, descendiendo hacia las partes bajas a un factor cercano a la unidad (Figura N.º 2). Este elemento que forma especies aniónicas, es fuertemente solubilizado, su dispersión relativa casi siempre es muy baja (Tabla N.º 1). En el mapa respectivo (Figura N.º 4), se observa la baja dispersión debido a la alta proporción de la fase residual.

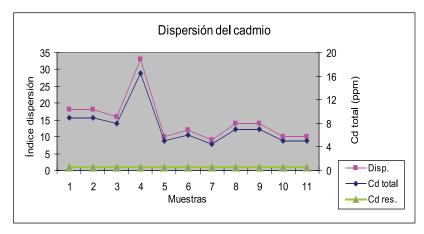


Figura N.º 1. Dispersión del cadmio

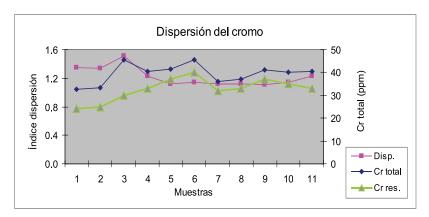


Figura N.º 2. Dispersión del cromo.

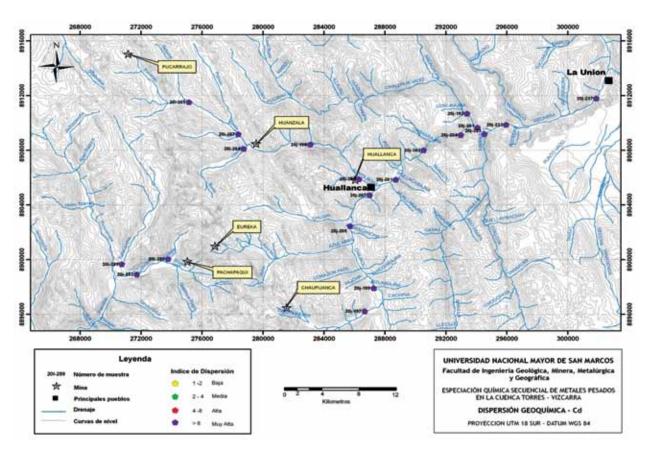


Figura N.º 3. Mapa de dispersión relativa del cadmio

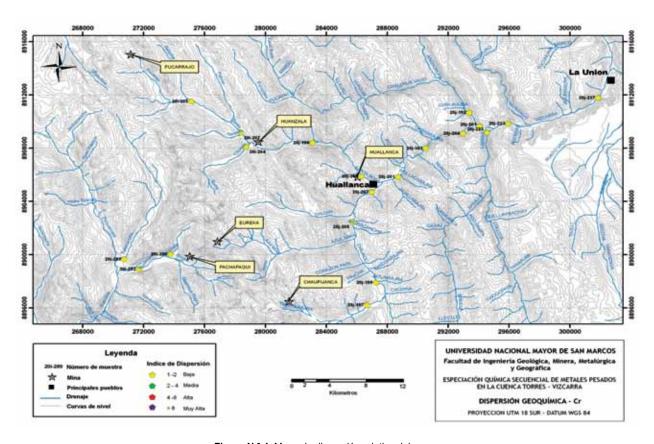


Figura N.º 4. Mapa de dispersión relativa del cromo

4.3. Dispersión del plomo

Su dispersión es muy alta, con tendencia general a descender aguas abajo, aunque muestra el máximo índice en las cercanías del poblado de Huallanca (Figura N.º 5). El patrón es bastante particular, diferente al de los otros elementos, con una correlación negativa respecto al contenido total; es importante señalar que ante el descenso del pH, la fase residual es menor y por consiguiente, la dispersión se eleva. La máxima fase residual determinada llega apenas a 29 ppm.

En el mapa respectivo (Figura N.º 7), se observa que todas las muestras tienen dispersión relativamente muy alta.

4.4. Dispersión del vanadio

La dispersión relativa del vanadio es menor a 2, con tendencia al descenso aguas abajo (Figura N.º 6), siguiendo la tendencia del contenido total.

El vanadio presenta un patrón similar al del cromo, cuya distribución se observa en el respectivo mapa (Figura N. $^{\circ}$ 8).

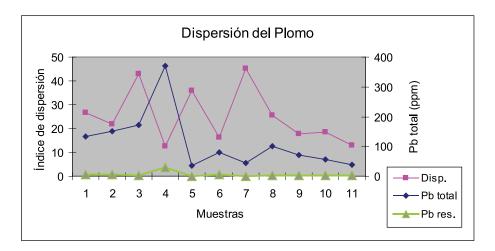


Figura N.º 5. Dispersión del plomo.

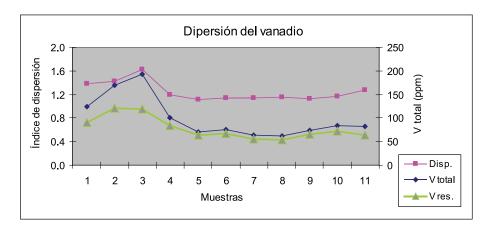


Figura N.º 6. Dispersión del vanadio.

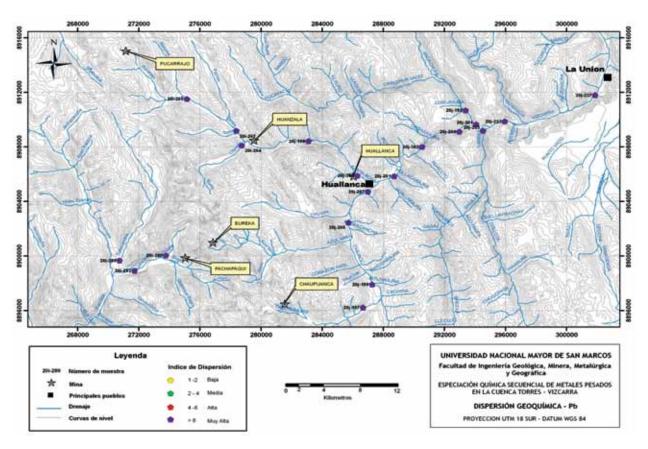


Figura N.º 7. Mapa de dispersión relativa del plomo.

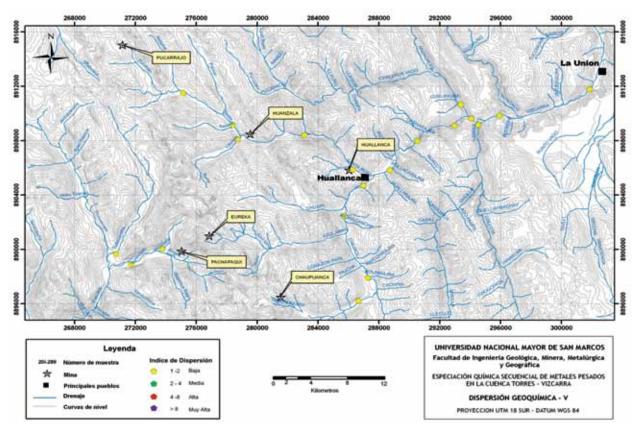


Figura N.º 8. Mapa de dispersión relativa del vanadio.

4.5. Dispersión del zinc

La dispersión del zinc es muy alta, presentando su máximo índice en la muestra donde se tienen las máximas condiciones de acidez (Figura $N.^{\circ}$ 9). Asi-

mismo, tiene similar patrón con el cadmio y cobre, aunque mantienen índices muy altos, llegando la máxima fracción residual a 96 ppm. (Figura N.º 10).

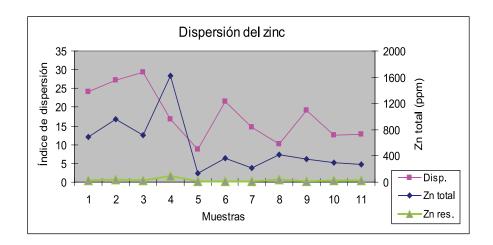


Figura N.º 9. Dispersión del zinc.

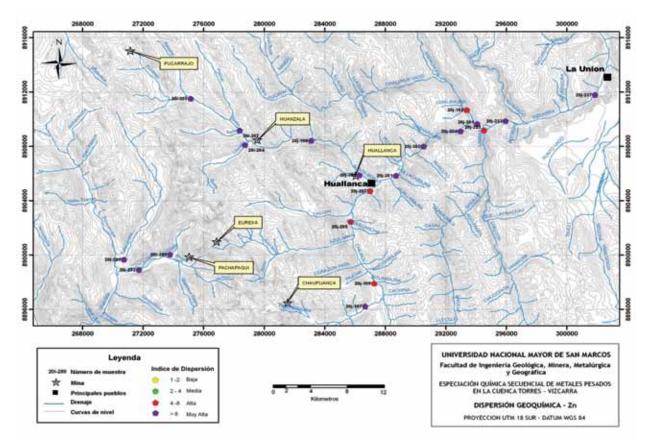


Figura N.º 10. Mapa de dispersión relativa del zinc.

V. CONCLUSIONES

- Los elementos cromo y vanadio tienen una dispersión relativa baja en tanto los otros elementos estudiados tienen dispersión que van de muy alta a alta. Dicha característica obedece a que estos elementos se dispersan como una fase básicamente residual.
- 2. Los elementos cadmio, plomo y zinc mantienen una dispersión relativa muy alta, en condiciones de pH alcalino.
- Los resultados de especiación química del cadmio, cromo y vanadio son notablemente superiores a los resultados del ICP-MS con ataque de agua regia, debido básicamente a la incompleta digestión del material.
- 4. La técnica de extracción secuencial permite definir las fracciones de los elementos metálicos que se movilizan en un ambiente dado.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. Ali I., Aboul-Enein& Hassan Y. (2006). Instrumental methods in metal ion speciation.CRC Press, 349 pp.
- Castañé P., Topalián M., Cordero R., Salibián A. (2003). Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuatico como determinante de su toxicidad. Revista de Toxicología, Vol 20, N.º 1. Asociación Española de Toxicología, pp.13-18.

- Cobbing J., Sánchez A., Martínez W., Zárate H. (1996). Geología de los cuadrángulos de Huaraz, Recuay, La Unión, Chiquián y Yanahuanca. INGEMMET, Boletín N.º 76 Serie A, Carta Geológica Nacional, 282 pp.
- 4. Davidson C., Thomas R., McVey S., Perala R., Littlejohn D., A Ure A. (1994). Evaluation of sequential extraction procedure for speciation of heavy metals in sediments. Anal. Chim. Acta, 291, p: 277-286.
- Guiza S. (2001). Compilación y análisis de datos geoquímicos de metales traza en algunas zonas del río Magdalena (Colombia). Informe técnico INGEOMINAS, pp. 1-59.
- Rivera H. (2007). Introducción a la geoquímica general y aplicada. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 476 pp.
- Tessier A., Campbell P., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., p: 844-851.
- 8. Tumialán P. (2003). Compendio de Yacimientos Minerales del Perú. INGEMMET. Boletín N.º 10, Serie B: Geología Económica, 619 pp.
- Wilson J., Reyes L., Garayar J. (1995). Geología de los cuadrángulos de Pallasca, Tayabamba, Corongo, Pomabamba, Carhuaz y Huari. INGEMMET. Boletín Serie A: Carta Geológica Nacional, N.º 60, 79 pp.