

Metales biodisponibles en la cuenca alta del río Torres-Vizcarra, departamentos de Ancash y Huánuco

Bioavailable metals in the upper basin of the Torres-Vizcarra, departments of Ancash and Huanuco

Jorge Chira Fernández*

RESUMEN

La aplicación de la técnica de extracción secuencial nos 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 producto de la dispersión de metales pesados en sedimentos.

Los resultados de análisis total, comparados con los niveles recomendados por la Junta de Andalucía, muestran que el arsénico y zinc sobrepasan el denominado límite de intervención, admitiendo que el suelo se encuentra contaminado en niveles de alta toxicidad.

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 un impacto negativo en el ciclo de vida en la cuenca alta de los ríos Torres-Vizcarra.

Palabras Clave: especiación química, biodisponibilidad, metales pesados, extracción secuencial.

ABSTRACT

The application of sequential extraction technique allows us to define the fractions of the metallic elements that are mobilized in a given environment, identifying the bioavailable fractions and thus, the real environmental impact of the dispersion product of heavy metals in sediments.

The total test results, compared with the levels recommended by the Junta de Andalucía, shows that arsenic and zinc exceed the known limits of intervention, assuming that the soil is contaminated at levels of high toxicity.

*Docente de la E.A.P. de Ingeniería Geológica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. E-mail: jchiraf@hotmail.com

The chemical speciation results indicate that the fractions of metals are associated mainly to hydrated oxides of iron and manganese and organic matter, as well as the residual fraction, as bioavailable fractions reached quite low levels, meaning that no there is a negative impact on the life cycle in the upper basin of the rivers Torres-Vizcarra.

Keywords: chemical speciation, bioavailability, heavy metals, sequential extraction.

I. INTRODUCCIÓN

Mediante la presente investigación se persigue determinar los niveles de biodisponibilidad de los metales pesados dispersos en sedimentos fluviales de la cuenca superior de los ríos 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. Relevante es también la actividad minera, dado que se cuenta con yacimientos como Pucarrajo y Huanzalá, además de pasivos ambientales dejados por una actividad antigua como lo es la Relavera Huallanca, aguas arriba de los

poblados antes mencionados (Figura 1).

Los sedimentos constituyen un material fundamental para conocer el grado de contaminación de una determinada zona. En sedimentos se puede realizar dos tipos de determinaciones: la concentración total de metales, que proporciona una evaluación del nivel de contaminación y la especiación o estudio de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal. Esta última nos proporciona información respecto a la biodisponibilidad en determinadas condiciones medioambientales. Las diferentes especies de metales tienen un comportamiento distinto con respecto a la removilización y la biodisponibilidad.

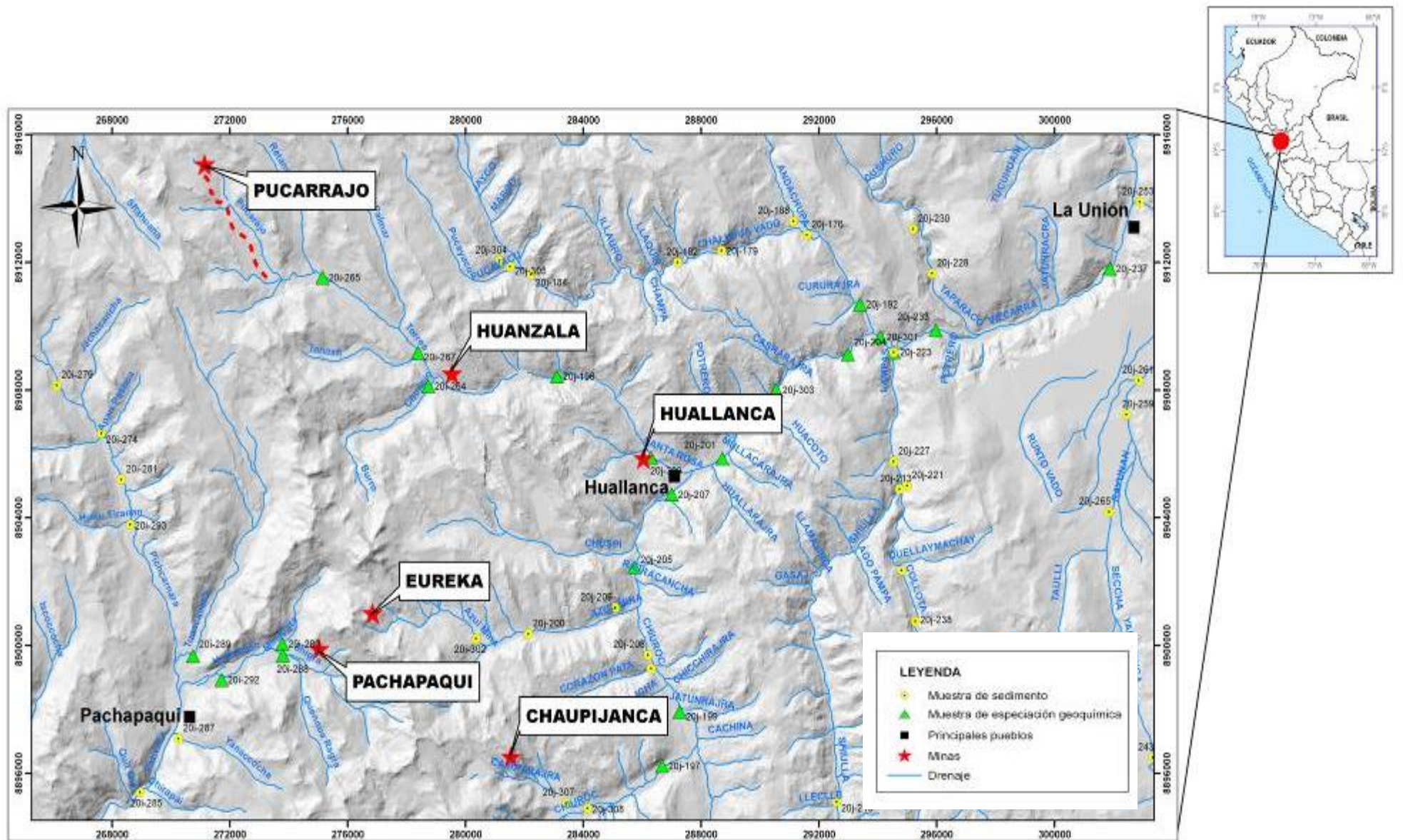


Figura 1. Ubicación de muestras de sedimento

II. MARCO CONCEPTUAL

Metales pesados en sedimentos

Numerosos investigadores coinciden en que más del 90% de la carga metálica de una corriente fluvial se halla en las partículas en suspensión del agua y en los sedimentos. Las partículas en suspensión en las aguas consisten en minerales de arcilla, óxidos e hidróxidos de hierro y/o manganeso, carbonatos, sustancias orgánicas (ácidos húmicos) y materiales húmicos biológicos (algas y bacterias).

De acuerdo a ciertas investigaciones, son 53 los metales pesados que ocurren en la naturaleza, de los cuales 17 (As, Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, U, V, W y Zn) están disponibles en las células vivas y forman cationes solubles, indispensables en la vida humana.

Desde el punto de vista biológico, se distinguen dos grupos de metales pesados: aquellos elementos

requeridos por el organismo en pequeñas cantidades, pero que pasado cierto *umbral* se vuelven tóxicos (Co, Cr, Mo, Mn, Se y Zn), y los metales pesados (sin función biológica conocida) que se acumulan en el organismo de los seres vivos, cuya presencia en determinadas cantidades produce disfunciones y resultan altamente tóxicos, tales como Cd, Hg, Pb, Sb y Bi (Alvarez L., 2004).

Dispersión y biodisponibilidad de elementos traza en sedimentos

La dispersión de los elementos en los sedimentos es fuertemente afectada por el pH, potencial redox, y ligandos complejos (orgánicos e inorgánicos).

La *movilidad geoquímica*, en respuesta a la acidificación ambiental, se incrementará significativamente, si el Al, Mn, Zn y a un menor grado el Cd, Co y Ni,

están también presentes en la fracción no residual del sedimento. El descenso de pH afectará la fase intercambiable, luego la fase carbonatada y partes de la fase ácido-reducible de los sedimentos, esta última consiste de oxihidratos de Fe y formas menos cristalizadas (Batley, G., 1989).

Métodos de extracción selectiva

La metodología de extracción consiste en una secuencia de técnicas de extracción química “selectiva” que incluyen la sucesiva remoción de estos elementos mineralógicos y sus asociaciones.

El interés por este método se inició cuando Le Riche y Weir reconocieron varias formas ligadas químicamente de elementos traza en suelos. Esto ha llevado a una variedad de secuencias de solventes, desarrolladas para fines específicos (Kersten M. et al, 1990).

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 I. et al, 2006).

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

Cuatro parámetros han sido tomados “in situ” mediante el equipo multiparámetro COMBO HANNA HI98129, con el cual se han controlado medidas de pH,

conductividad eléctrica, TDS y temperatura.

Para el muestreo de sedimentos se ha tenido en cuenta la representatividad que debe tener la muestra por lo que se ha tomado muestras en diferentes lugares de cada área escogida en un radio de 50m; el tamaño de la muestra es de 21, tres de las cuales corresponden al sector Pachapaqui, que corresponde a la cuenca Pativilca, con el fin de caracterizar la dispersión de los metales, comparándolos con los de la cuenca de interés.

El material ha sido pre-tamizado a malla 30 (595 micrones), para luego ser tamizado a malla 200 (74 micrones), luego de lo cual fue sometida 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.

El método Tessier

La metodología de especiación secuencial química propuesta por Tessier A. et al. (1979), se basa en un intento de reproducir las condiciones fisicoquímicas sobre matrices ambientales, considerando cinco fases que definen asociaciones de los metales pesados a los diversos constituyentes del suelo con distintas energías de enlace; dicho método se aplica de forma secuencial sobre la misma porción de muestra.

El esquema de Tessier A. et al. (1979,1980) consiste en la aplicación de *extractantes* selectivos en una secuencia, para determinar las formas de la solubilidad decreciente de los elementos metálicos.

El esquema de extracción secuencial de TESSIER, aplicado por SGS del Perú, consiste de seis fases, siguiendo el método Extracción

Secuencial TESSIER A., et al. (1979) /EPA -6010B, para cuya lectura final se usa el Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).

Los resultados que a continuación se muestran corresponden a seis fases: soluble en agua (F1), cambiante (F2), carbonatada (F3), ligada a óxidos de Fe y Mn (F4), ligada a materia orgánica (F5) y sulfuros o residual (F6). Las tres primeras fases son las que representan un mayor riesgo para la biota, y son las denominadas *fases biodisponibles*.

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Biodisponibilidad de metales

Habiendo sometido las muestras de sedimento al proceso de especiación química secuencial, a continuación

se muestran los resultados, con lo que queda determinado si algunos de ellos están biodisponibles.

Biodisponibilidad del arsénico

El arsénico se encuentra en mayores proporciones ligado a la materia orgánica (F5), tal como se aprecia en la Figura 2. La segunda fase en orden de abundancia es la residual (F6), salvo el caso del sector Pachapaqui, donde una fase importante está ligada también a los óxidos de Fe y Mn (F4), lo que se debería a que el As en condiciones reductoras se adsorbe sobre óxidos de hierro y aluminio así como a partículas arcillosas.

En cuanto a las fases biodisponibles, el arsénico alcanza valores menores a 7ppm, no existiendo riesgo desde este punto de vista, de contaminación por el mismo.

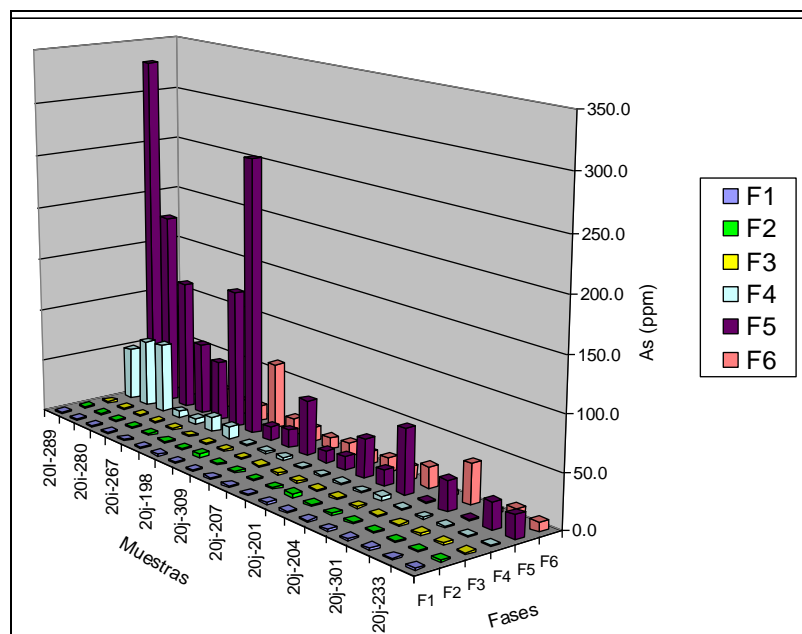


Figura 2. Especiación química del arsénico.

Biodisponibilidad del cadmio

El cadmio aparece principalmente en dos fases, 4 y 5, para el caso de la 4 (asociado a oxihidróxidos de hierro y manganeso) así a como formas complejas con materia orgánica de naturaleza más incipiente (Fig. 3), la cual representa cierto riesgo de toxicidad ante un cambio de condiciones ambientales.

Todas las muestras del presente estudio se encuentran en un pH mayor que 7, donde, el cadmio se encuentra

en las fracciones asociadas a la materia orgánica y óxidos de hierro-manganeso, lo que favorece la precipitación de elementos metálicos por la formación de compuestos insolubles, mayormente hidróxidos.

En cuanto a las fases biodisponibles, la suma de estas llega a representar el 33%, teniendo como máximo contenido los 4ppm de cadmio, no representando riesgo alguno para la vida.

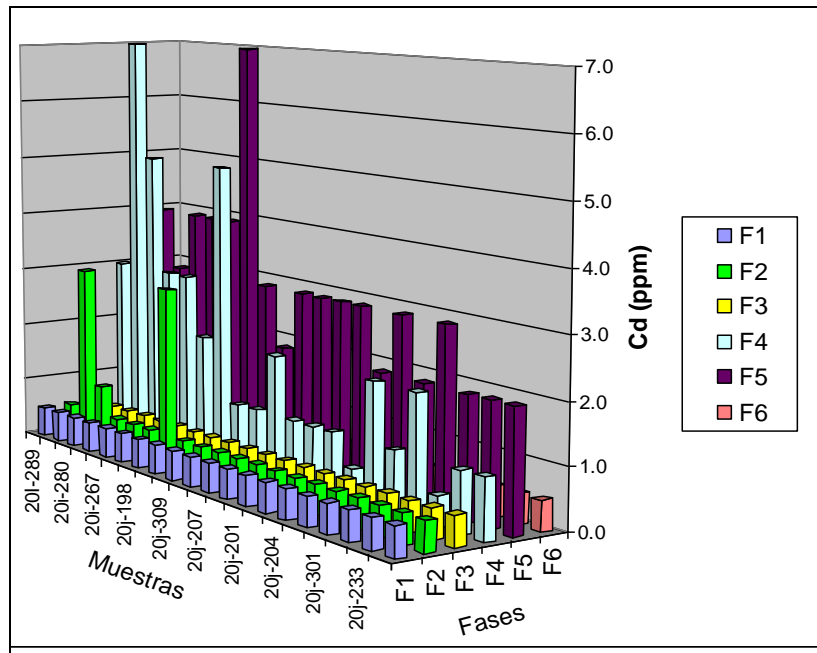


Figura 3. Especiación química del cadmio.

Biodisponibilidad del cobre

El cobre muestra una tendencia generalizada a asociarse a la fase 5, ligada a materia orgánica, (Figura 4), la cual llega a significar hasta un 86% del contenido total. El material tiene una elevada capacidad de retención de Cu por adsorción.

Dado que la mineralización de la mina incluye calcopirita, parte de las formas determinadas pueden ser debidas a su presencia como sulfuro mineral, si bien es conocida la tendencia del cobre a formar complejos orgánicos.

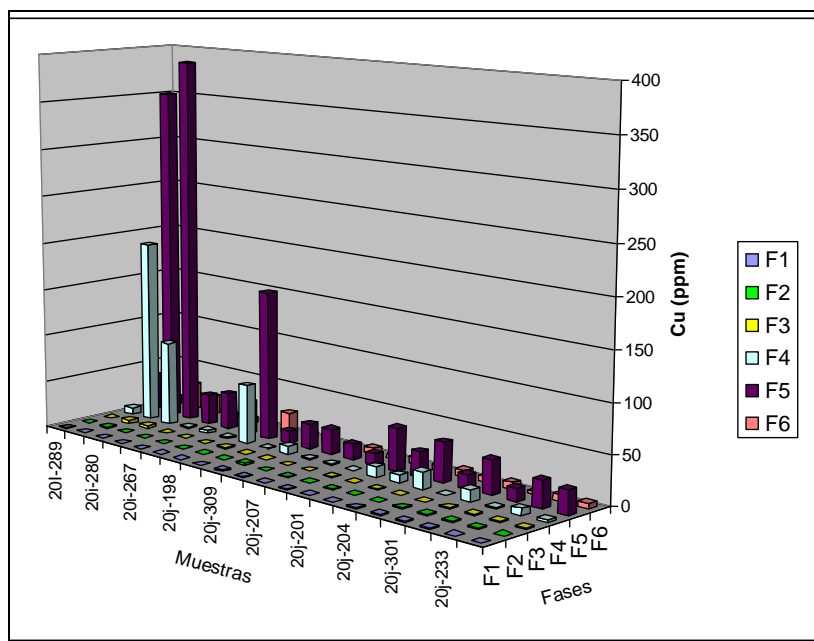


Figura 4. Especiación química del cobre.

Para el caso de las muestras correspondientes al sector Pachapaqui, los valores de cobre son notablemente mayores (hasta 579 ppm), también con una asociación principal a la fase 5, lo que podría atribuirse a la tendencia del cobre a formar iones complejos con la materia orgánica.

La asociación secundaria está en la fase 4, ligada a los óxidos de Fe y Mn, conocida como la fase reductora de los sedimentos, la que bajo

condiciones oxidantes constituye un sumidero importante de elementos metálicos en los sistemas hídricos; esta fase acumula elementos metálicos en el sistema acuoso por el mecanismo de adsorción y co-precipitación, siendo un proceso muy sensible a la variación del *potencial REDOX*.

La suma de las fases biodisponibles llegan como máximo a 4.3 ppm, lo que significa que este metal tiene una biodisponibilidad mínima.

Biodisponibilidad del cromo

Para el caso del cromo, resulta ser de naturaleza más geogénica que antropogénica, dado que la fase residual se constituye en la principal fase, concordante con lo esperado, por las concentraciones relativamente mayores de metales en el río Torres; una segunda fase, en menor proporción, está ligada a la

materia orgánica, que se puede atribuir a la facilidad del cromo para formar soluciones complejas en la materia orgánica en los sedimentos.

Este metal tampoco muestra niveles significativos de biodisponibilidad, dado que la suma de dichas fracciones no supera los 2ppm (Figura 5).

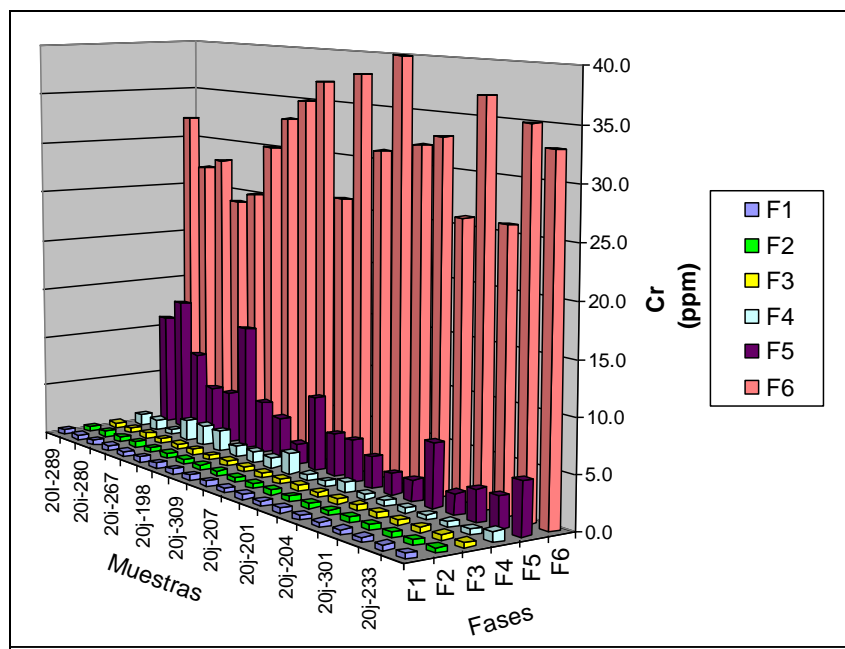


Figura 5. Especiación química del cromo.

Biodisponibilidad del plomo

La fase que representa mayores porcentajes de distribución de plomo en estos sedimentos es la 4, ligada a

óxidos de Fe y Mn, seguida por la fase 5, ligada a materia orgánica, tal como se aprecia en las Figura 6.

Es conocida la fuerte afinidad del plomo hacia la adsorción sobre la superficie de los óxidos metálicos y de la materia orgánica de los sedimentos; sin embargo en ambos casos dicha adsorción conduce a la ocupación de sitios de adsorción de

baja energía de enlace, lo que provoca una mayor facilidad en su desorción, que sin embargo no se ha dado en este caso ya que en las tres primeras fases el contenido de plomo es relativamente bajo, llegando a un máximo a 8ppm.

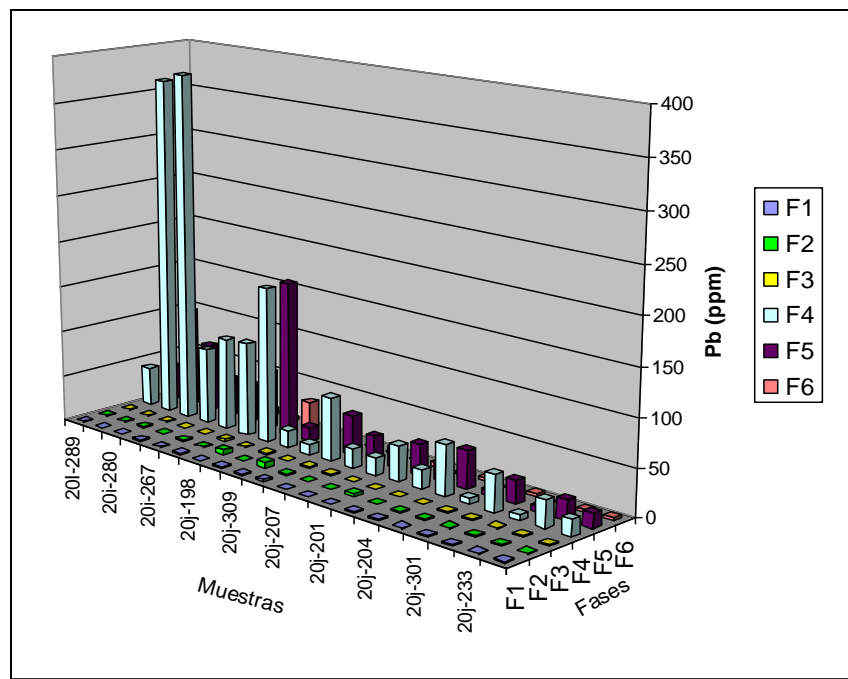


Figura 6. Especiación química del plomo.

Con respecto a la fase unida a óxidos de Fe-Mn, esto puede deberse a que el Pb se asocia bajo condiciones anaeróbicas cuando el pH se halla alrededor de 7 y puede formar soluciones complejas ligadas a material orgánico, óxidos y arcillas.

Biodisponibilidad del zinc

Predomina la fase ligada a óxidos de Fe y Mn, seguida de la fase ligada a materia orgánica. Para el caso de la primera de las mencionadas, en la cuenca Torres, el zinc llega hasta 67% del total, mientras que para la

fase ligada a materia orgánica llega a 40% (Figura 7).

El patrón del zinc es similar al del plomo, donde la fase principalmente está ligada a los óxidos de Fe y Mn, seguida de la fase ligada a materia orgánica. La fase ligada al material residual es relativamente menor, en comparación con las anteriormente mencionadas.

Las fases biodisponibles sumadas llegan hasta 184ppm, como es el caso de la muestra ubicada en Huallanca, la que parece ser el resultado de contaminación antrópica, al tratarse de un caso bastante puntual.

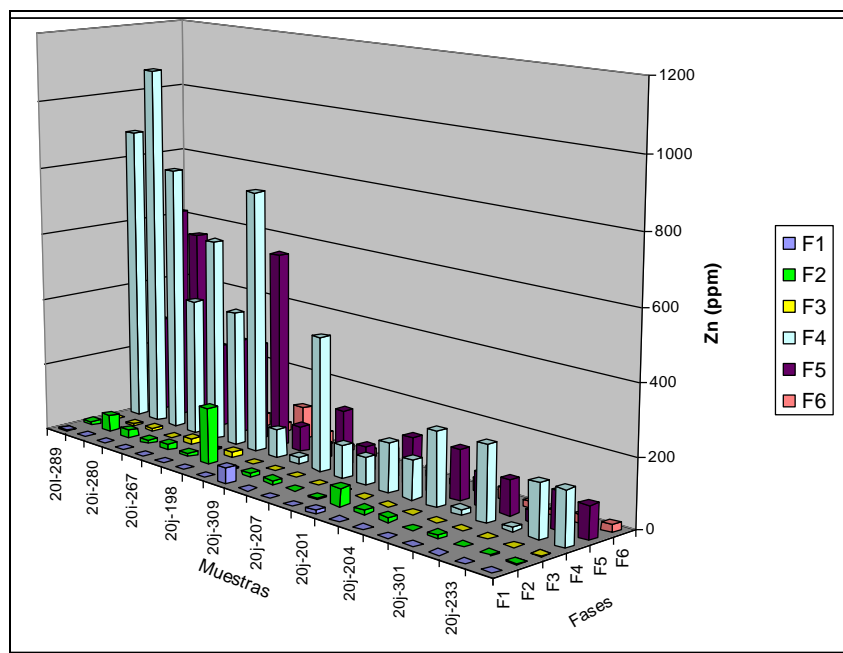


Figura 7. Especiación química del zinc.

V. CONCLUSIONES

De acuerdo al estudio de especiación química, ninguno de los elementos estudiados presentan niveles de

biodisponibilidad que signifiquen un riesgo para la biota del sector superior de la cuenca Torres-Vizcarra.

La mayoría de los elementos estudiados están ligados principalmente a materia orgánica y a óxidos hidratados de Fe y Mn, caso del arsénico, cadmio, cobre, hierro y cobalto, manganeso, plomo, zinc, respectivamente. Dichas fracciones no son biodisponibles. Tanto el cromo como el vanadio aparecen como elementos ligados fuertemente a la fracción sulfuro o residual, y están relacionados a la presencia de mineralización en la parte alta de la cuenca. El fraccionamiento del níquel muestra una distribución casi proporcional tanto para la materia orgánica, óxidos hidratados de Fe y Mn, así como a la fracción residual.

VI. RECOMENDACIONES

Cuando los resultados analíticos totales de los metales pesados superen los establecidos por la norma

de referencia (límites de calidad), se deben efectuar estudios de especiación química secuencial a fin de determinar los niveles de biodisponibilidad de dichos metales, como es el caso del arsénico y zinc.

Se debe establecer un programa para evaluar los niveles de biodisponibilidad de los metales pesados en las cuencas hidrográficas afectadas por las diversas actividades antrópicas, principalmente las impactadas por la actividad minera.

Difundir la técnica de extracción secuencial, que permite definir las fracciones de los metales que ingresan a la cadena trófica (serie alimenticia).

VII. AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento a los directivos de INGEMMET por permitirme realizar la presente investigación.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ali, Imran; Aboul-Enein & Hassan, Y. (2006). Instrumental methods in metal ion speciation. *CRC Press*, 349 pp.
- [2] Álvarez, L. (2004). *Mineralización in vitro de nitrógeno y fósforo y contenido de metales pesados en suelos acondicionados con lodo proveniente de una planta de tratamiento de aguas servidas*. Tesis, Facultad de Ciencias Agronómicas, Chile, p11.
http://www.cybertesis.cl/tesis/uchile/2004/alvarez_l/sources/alvarez_l.pdf
- [3] Batley, Graeme, E., ed. (1989). Trace element speciation: Analytical methods and problems. *CRC Press*, 350 p.
- [4] Kersten, M. & Forstner, U. (1990). "Speciation of trace elements in sediments". En: *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*. CRC Press, Inc, USA., p: 246-309.
- [5] Mendiguchía, Carolina (2005). *Utilización de ultratrazas de metales pesados como trazadores de los efectos antropogénicos producidos en ecosistemas acuáticos*. Tesis Universidad de Cádiz, España, 373 pp.
- [6] Tessier, A; Campbell, P.G.C. & Bisson, M (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, (7), p:844-851.
- [7] Tessier, Andre;Campbell, Peter G.C;Bisson, Marc (1980). Trace metal speciation of USGS reference sample MAG-1. *Geostandards Newsletter, Association Nationale de la Recherche Technique*, p: 145-148.