



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA**



**APLICACIÓN DE CARBONATO DE MAGNESIO COMO ENMIENDA NATURAL PARA
LA INMOVILIZACIÓN DE METALES PESADOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN
SUELOS MINEROS**

POR

Sebastián Mauricio Molina Pinilla

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniero Civil de Minas

Profesor Guía

Roberto Gómez Espina

Profesor Co-Guía

Pablo Higuera Higuera

Marzo 2024

Concepción (Chile)

© 2024 Sebastián Mauricio Molina Pinilla

© 2024 Sebastián Mauricio Molina Pinilla

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mis agradecimientos a cada una de las personas que fueron partícipes de todo mi proceso universitario y que de alguna u otra forma me brindaron su apoyo en los diferentes aspectos que este conlleva.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi madre, Angelina Pinilla quién ha sido el pilar fundamental en cada paso, cada decisión y cada oportunidad que he tenido hasta el día de hoy, no ha sido para nada fácil llegar a este punto de mi carrera, pero siempre tuve la convicción y la certeza de que ella me apoyaría y ayudaría en cualquiera fuese el paso que quisiera dar y así fue siempre. Gracias a ella tuve la oportunidad de entrar a estudiar esta carrera y aún más me dio la posibilidad de realizar una gratificante pasantía internacional en la Universidad de Castilla – La Mancha, España. Siempre alentándome a seguir adelante y dándome la seguridad de que con mucho esfuerzo podría lograr cualquier objetivo que me propusiera, sin importar lo complejo que sea, gracias por siempre estar presente en cada uno de mis logros y aún más, por no dejarme solo nunca, te estaré eternamente agradecido.

Además, me gustaría agradecer a mis hermanos, por siempre estar presentes y pendientes de mí a pesar de la distancia, por confiar en mí y estar dispuestos a alentarme, han sido un gran apoyo en todo este proceso académico.

Agradezco enormemente a mi novia Camila San Martín, a quién conocí en esta etapa de mi vida y quién estuvo presente durante la realización de esta memoria de título, siempre pendiente de mí, brindándome palabras de aliento y apoyo, gracias por tu apoyo incondicional durante todo este proceso y por motivarme a seguir en busca de mis metas y sueños siempre.

También quiero agradecer especialmente a mi profesor guía, Roberto Gómez, por confiar en mí desde el primer minuto, por estar dispuesto a ayudarme y apoyarme en la realización de mi pasantía internacional, por estar pendiente a mí durante toda la estadía en España, gracias por su orientación y brindarme sus conocimientos en el desarrollo de mi memoria de título, para mí ha sido un honor poder ser parte de su grupo de alumnos memoristas y aprender de usted quien considero que es un tremendo profesional.

Asimismo, quiero agradecer a los representantes de la Universidad de Castilla – La Mancha, Dr. Pablo Higuera, Sandra Viso y José Ignacio Barquero quienes fueron fundamentales en el

desarrollo de esta investigación, me brindaron su ayuda y entregaron las herramientas necesarias para concretar este proyecto. Gracias por su buena disposición y su orientación durante todo este proceso, hicieron que mi experiencia se sintiera súper grata y acogedora.

Finalmente, agradezco a cada uno de los amigos que conocí a lo largo de estos años, Tylor Diaz, Vasco Flores, Esteban Bustos, Iván Montecinos, Verónica Gatica, Alex Riveros, Francisco Rojas y Nicolás Valenzuela quienes estudiaban conmigo y en conjunto nos ayudamos en diferentes oportunidades, hicieron que esta experiencia fuera mucho más amena y fácil de llevar, fueron una pieza clave para poder cumplir este logro, gracias por todo a cada uno de ustedes amigos y futuros colegas.

¡Muchas gracias a todos!

RESUMEN

El impacto medioambiental generado por metales pesados corresponde a una problemática que cada vez toma más fuerza, por lo que es de carácter urgente encontrar soluciones óptimas para evitar la alteración de los suelos, aguas y otros recursos. Es por este motivo que este estudio se centra en la aplicación de un recurso natural denominado carbonato de magnesio, el cual se aplicará en suelos mineros, dado que se caracterizan por presentar altas concentraciones de metales pesados.

La zona de estudio es parte de la comunidad autónoma de Castilla – La Mancha, la cual se encuentra en España. De donde se consideran dos zonas de interés, estas son escogidas por contar con la presencia de metales pesados que pueden alterar de manera negativa los suelos debido a sus contenidos elevados de estos metales, de la misma forma que sucede en Chile con la minería metálica.

El estudio se basa en la ejecución de tres experimentos, para llevar a cabo cada uno de estos se tiene un procedimiento general, el cual consiste en realizar la toma de muestras, luego preparar dichas muestras, definir el uso de la enmienda, realizar los ensayos experimentales y finalmente analizar los resultados de cada uno de estos. El primer experimento utiliza un 10% en peso de enmienda y a su vez 10% de humedad. Por otra parte, el segundo y tercer experimento utilizan 10 y 30% en peso de enmienda y un 10% de humedad.

El análisis de los experimentos se basa principalmente en examinar la variación de la concentración móvil de Hg, Cu, Pb y Zn una vez aplicado el carbonato de magnesio, es decir, si la concentración móvil disminuye, se entiende que la enmienda está cumpliendo su propósito.

El primer experimento analiza tres muestras de suelo, las cuales tienen por nombre técnico WUAJ2 antiguo, WUAJ2 nuevo y WUNC1, que contienen concentraciones variables de Hg, y el experimento tiene una duración de 28 días. Por otro lado, para el segundo y tercer experimento se tienen dos muestras de suelo, las cuales tienen por nombre CHSQ-3 y CHSQ-4, caracterizadas por altas concentraciones de Pb, Zn y elementos relacionados. Ahora bien, el segundo experimento contempla un periodo de estudio de 28 días y el tercero un periodo de 14 días.

En base a los resultados entregados por el estudio general, en la mayoría de los casos ocurre este suceso de disminución de la concentración móvil durante el tiempo considerado para cada ensayo, logrando así la inmovilización de los metales en su mayoría. Sin embargo, los casos más efectivos en cada experimento se dan en las muestras WUNC1 y CHSQ-3.

ABSTRACT

The environmental impact generated by heavy metals is becoming an increasingly pressing issue. Therefore, it is urgent to find optimal solutions to prevent the alteration of soils, water, and other resources. For this reason, the study focuses on the application of a natural resource called magnesium carbonate, which will be applied to mining soils since they are characterized for having high concentrations of heavy metals.

The study area is part of the autonomous community of Castilla – La Mancha, located in Spain. From where two zones of interest are considered, these are chosen because they have the presence of heavy metals that can negatively alter the soils due to their high content of these metals, in the same way that happens in Chile with metal mining.

The study is based on the execution of three experiments: to carry out each of these there is a general procedure, this involves the collection of samples, preparation of the samples, determination of the use of the amendment, conducting experimental tests, and finally obtain the results of each experiment. The first experiment uses 10% by weight of amendment and 10% humidity. On the other hand, the second and third experiments use 10 and 30% by weight of amendment and 10% humidity.

The analysis of the experiments is mainly based on examining the variation in the labile concentrations of Hg, Cu, Pb and Zn once the magnesium carbonate is applied, that is, if the labile concentrations decrease, it is understood that the amendment is fulfilling its purpose.

The first experiment analyzes three soil samples with the technical names WUAJ2 old, WUAJ2 new, and WUNC1, with variable concentrations of Hg, and with a duration of 28 days. On the other hand, for the second and third experiments there are two soil samples studied which are named CHSQ-3 and CHSQ-4, with variable concentrations in Pb, Zn and related elements. Now, the second experiment contemplates a study period of 28 days and the third a period of 14 days.

Based on the results provided by the overall study, in most cases this event of decrease in the concentrations of the labile fraction occurs during the time considered for the assay, thus achieving the immobilization of the majority of metals. However, the most effective cases in each experiment occur in the WUNC1 and CHSQ-3 samples.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivo general	2
1.1.2 Objetivos específicos.....	2
1.2 Alcances y limitaciones del trabajo.....	3
Capítulo 2. ANTECEDENTES	4
2.1 Calidad del suelo	4
2.2 Contaminación del suelo	4
2.3 Metales pesados como contaminantes.....	5
2.3.1 Cobre	6
2.3.2 Mercurio	7
2.3.3 Plomo	8
2.3.4 Zinc.....	9
2.4 Zonas mineras importantes.....	9
2.4.1 Distrito minero de Almadén	9
2.4.2 Antigua mina San Quintín.....	10
2.5 Remediación de suelos por enmiendas.....	11
Capítulo 3. METODOLOGÍA.....	14
3.1 Toma de muestras	14
3.2 Preparación de las muestras	17
3.3 Materiales	19
3.4 Ensayos experimentales	20
3.4.1 Análisis de mercurio total en disoluciones acuosas	20
3.4.1.1 Preparación de mezcla en conjunto a enmienda.....	21

3.4.1.2	Preparación de test de lixiviación.....	22
3.4.1.3	Medición del contenido de mercurio.....	24
3.4.2	Análisis de metales pesados en muestras de suelos	27
3.4.2.1	Selección de muestras de suelo	28
3.4.2.2	Aplicación de $MgCO_3$	30
3.4.2.3	Medición y análisis de elementos de interés	31
3.4.3	Análisis de solubilidad de metales pesados.....	33
	Capítulo 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	35
4.1	Análisis de Hg en disoluciones acuosas.....	36
4.2	Análisis de metales pesados en muestras de suelos	39
4.2.1	Análisis de pH y conductividad eléctrica de metales pesados	40
4.2.2	Análisis de concentración de metales pesados.....	44
4.3	Análisis de solubilidad de metales pesados.....	53
	Capítulo 5. CONCLUSIONES.....	58
	BIBLIOGRAFÍA.....	60
	ANEXO A. Primer experimento	64
	ANEXO B. Segundo experimento	67
	ANEXO C. Tercer experimento	77

NOMENCLATURA

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$:	Acetato de Amonio
MgCO_3	:	Carbonato de magnesio
cm	:	Centímetro
cm^3	:	Centímetros cúbicos
Cu	:	Cobre
RSD	:	Desviación estándar relativa
ZnS	:	Esfalerita
PbS	:	Galena
$^\circ\text{C}$:	Grados Celsius
gr	:	Gramo
hr	:	Hora
kg	:	Kilogramo
km	:	Kilómetro
km^2	:	Kilómetros cuadrados
l	:	Litro
Hg	:	Mercurio
μl	:	Microlitro
μm	:	Micrómetro
μS	:	Micro Siemens
mg	:	Miligramo
ml/ml	:	Mililitro
Mm/mm	:	Milímetro
Min/min	:	Minutos
M	:	Molaridad
ng	:	Nanogramo
ppm	:	Partes por millón
Pb	:	Plomo
rpm	:	Revoluciones por minuto
Zn	:	Zinc

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Métodos para la remediación de suelos contaminados con elementos potencialmente tóxicos (Vila, 2018).....	11
Figura 3.1. Diagrama general descriptivo del experimento.	14
Figura 3.2. Mapa de ubicación antigua mina San Quintín (Rodríguez et al., 2009).....	15
Figura 3.3. Sectores de extracción de muestras de suelo.	16
Figura 3.4. Pasos para la preparación de muestras de suelos.	17
Figura 3.5. A) Equipo RP 200N. B) Tamiz 2 [mm] con muestra de suelo C) Separación tamiz entre diferentes fracciones de suelo.	18
Figura 3.6. A) Ración de cuatro porciones de muestra de suelo. B) Retiro del 50% de la muestra para trabajarla.....	19
Figura 3.7. Carbonato de magnesio utilizado como enmienda natural.	20
Figura 3.8. Equipo Lumex combinado con pirolizador.....	21
Figura 3.9. Materiales utilizados para la preparación de la mezcla de suelo con $MgCO_3$ de cada muestra.	22
Figura 3.10. Muestras de suelo luego de aplicación de enmienda con un 10% de humedad.....	22
Figura 3.11. A) Acetato de amonio para disolución. B) Equipo Agimatic Rev-E.....	23
Figura 3.12. A) Líquido resultante luego del baño de agitación para filtrar. B) Filtración de muestra WUAJ2 Antigua.	23
Figura 3.13. A) Baño de agitación muestras sin enmienda. B) Baño de agitación muestras con enmienda. C) Parámetros del baño de agitación.	23
Figura 3.14. 2710a Montana I Soil para calibrar equipo Lumex.	25
Figura 3.15. Arena silíceo utilizada para mejorar extracción de líquido.....	25
Figura 3.16. A) Materiales utilizados para medición de muestra. B) Equipo Lumex midiendo concentración de Hg.....	26
Figura 3.17. Resultados de medición en software RAPID.....	26
Figura 3.18. Parámetros calculados por software RAPID.	27
Figura 3.19. Equipo Malvern Panalytical Epsilon 1.	28
Figura 3.20. Muestras preparadas para medición de pH y conductividad.	29
Figura 3.21. Equipo HL98199.....	29
Figura 3.22. Preparación de la aplicación de $MgCO_3$	31

Figura 3.23. Secado de muestras en la estufa.....	31
Figura 3.24. Homogenización del tamaño de las muestras con mortero.....	32
Figura 3.25. Muestra introducida para comenzar medición.....	32
Figura 3.26. Totalidad de muestras para el período de estudio.	33
Figura 3.27. Aplicación de enmienda a cada una de las muestras.	34
Figura 4.1. Diagrama general de resultados.....	35

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Movilidad de elementos traza activos bioquímicamente, en función del pH del suelo (Felipó, 1992).....	6
Tabla 3.1. Datos generales de la toma de muestras.....	16
Tabla 3.2. Parámetros de aplicación de enmienda.....	22
Tabla 3.3. Parámetros utilizados para test de lixiviación sin enmienda.....	24
Tabla 3.4. Parámetros utilizados para test de lixiviación con enmienda.....	24
Tabla 3.5. Variables consideradas para selección de muestras.....	30
Tabla 3.6. Parámetros generales de las muestras.....	30
Tabla 3.7. Proporciones de muestras para el estudio.....	34
Tabla 4.1. Resumen experimento análisis de Hg.	36
Tabla 4.2. Resumen general experimento de pH y Conductividad eléctrica.....	40
Tabla 4.3. Concentraciones iniciales de metales pesados.	44
Tabla 4.4. Resumen de datos obtenidos de la muestra CHSQ-3.....	45
Tabla 4.5. Resumen de datos obtenidos para muestra CHSQ-4.....	49
Tabla 4.6. Resumen datos día 7 tercer experimento.....	54
Tabla 4.7. Resumen datos día 14 tercer experimento.....	54
Tabla 7.1. Datos iniciales primer experimento sin enmienda.....	64
Tabla 7.2. Datos iniciales primer experimento con enmienda.	64
Tabla 7.3. Día 7 primer experimento.....	65
Tabla 7.4. Día 14 primer experimento.....	65
Tabla 7.5. Día 21 primer experimento.....	66
Tabla 7.6. Día 28 primer experimento.....	66
Tabla 8.1. Medición inicial de concentración.....	67
Tabla 8.2. Datos medidos día 7 del experimento.	67
Tabla 8.3. Resumen día 7 del experimento.	68
Tabla 8.4. Datos medidos el día 14 del experimento.....	68
Tabla 8.5. Resumen día 14 del experimento.	69
Tabla 8.6. Datos medidos día 21 del experimento.	69
Tabla 8.7. Resumen día 21 del experimento.	70
Tabla 8.8. Datos medidos día 28 del experimento.	70

Tabla 8.9. Resumen día 28 del experimento.	71
Tabla 8.10. Parámetros día 14 del experimento.	71
Tabla 8.11. Parámetros día 28 del experimento.	71
Tabla 9.1. Datos día inicial del experimento.	77
Tabla 9.2. Datos día final del experimento.	78

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1. Análisis final de muestra WUAJ2 Antiguo.	37
Gráfico 4.2. Análisis final muestra WUNC1.....	38
Gráfico 4.3. Análisis final de muestra WUAJ2 Nuevo.	39
Gráfico 4.4. Comportamiento de muestra CHSQ-3 con relación al pH.....	41
Gráfico 4.5. Comportamiento de muestra CHSQ-4 con relación al pH.....	41
Gráfico 4.6. Comportamiento de muestra CHSQ-3 con relación a la conductividad eléctrica.....	42
Gráfico 4.7. Comportamiento de muestra CHSQ-4 con relación a la conductividad eléctrica.....	43
Gráfico 4.8. Comparativa comportamiento Cu en CHSQ-3 + MgCO ₃	46
Gráfico 4.9. Comparativa comportamiento Pb en CHSQ-3 + MgCO ₃	47
Gráfico 4.10. Comparativa comportamiento Zn en CHSQ-3 + MgCO ₃	48
Gráfico 4.11. Comparativa comportamiento Cu en CHSQ-4 + MgCO ₃	50
Gráfico 4.12. Comparativa comportamiento Pb en CHSQ-4 + MgCO ₃	51
Gráfico 4.13. Comparativa comportamiento Zn en CHSQ-4 + MgCO ₃	52
Gráfico 4.14. Comportamiento Cu en CHSQ-3.....	55
Gráfico 4.15. Comportamiento Cu en CHSQ-4.....	55
Gráfico 4.16. Comportamiento Zn en CHSQ-3.....	56
Gráfico 4.17. Comportamiento Zn en CHSQ-4.....	56
Gráfico 4.18. Comportamiento Pb en CHSQ-3.....	57
Gráfico 4.19. Comportamiento Pb en CHSQ-4.....	57
Gráfico 8.1. Comportamiento de Cu en CHSQ-3 + 10% MgCO ₃	72
Gráfico 8.2. Comportamiento de Pb en CHSQ-3 + 10% MgCO ₃	72
Gráfico 8.3. Comportamiento de Zn en CHSQ-3 + 10% MgCO ₃	73
Gráfico 8.4. Comportamiento de Cu en CHSQ-3 + 30% MgCO ₃	73
Gráfico 8.5. Comportamiento de Pb en CHSQ-3 + 30% MgCO ₃	73
Gráfico 8.6. Comportamiento de Zn en CHSQ-3 + 30% MgCO ₃	74
Gráfico 8.7. Comportamiento de Cu en CHSQ-4 + 10% MgCO ₃	74
Gráfico 8.8. Comportamiento de Pb en CHSQ-4 + 10% MgCO ₃	74
Gráfico 8.9. Comportamiento de Zn en CHSQ-4 + 10% MgCO ₃	75
Gráfico 8.10. Comportamiento de Cu en CHSQ-4 + 30% MgCO ₃	75
Gráfico 8.11. Comportamiento de Pb en CHSQ-4 + 30% MgCO ₃	75

Gráfico 8.12. Comportamiento de Zn en CHSQ-4 + 30% MgCO ₃	76
Gráfico 9.1. Comportamiento de Cu en CHSQ-3 + 10% MgCO ₃	78
Gráfico 9.2. Comportamiento de Cu en CHSQ-3 + 30% MgCO ₃	79
Gráfico 9.3. Comportamiento de Zn en CHSQ-3 + 10% MgCO ₃	79
Gráfico 9.4. Comportamiento de Zn en CHSQ-3 + 30% MgCO ₃	79
Gráfico 9.5. Comportamiento de Pb en CHSQ-3 + 10% MgCO ₃	80
Gráfico 9.6. Comportamiento de Pb en CHSQ-3 + 30% MgCO ₃	80
Gráfico 9.7. Comportamiento de Cu en CHSQ-4 + 10% MgCO ₃	80
Gráfico 9.8. Comportamiento de Cu en CHSQ-4 + 30% MgCO ₃	81
Gráfico 9.9. Comportamiento de Zn en CHSQ-4 + 10% MgCO ₃	81
Gráfico 9.10. Comportamiento de Zn en CHSQ-4 + 30% MgCO ₃	81
Gráfico 9.11. Comportamiento de Pb en CHSQ-4 + 10% MgCO ₃	82
Gráfico 9.12. Comportamiento de Pb en CHSQ-4 + 30% MgCO ₃	82

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

La industria minera tiene una gran repercusión en el progreso económico de un país, ya que en muchas ocasiones resulta ser la principal fuente de riqueza nacional, tal caso ocurre en Chile, debido a que la minería ha sido y es, hasta el día de hoy, una de las industrias más potentes y que presenta una alta fuerza en cuánto a PIB se trata; gracias a la extracción del Cu y asimismo a su exportación al extranjero es posible posicionar a Chile entre los países con una de las economías más estables en Latinoamérica (Cardemil Winkler, 2023). En este sentido, cabe destacar que gran parte de los yacimientos que se explotan en el país extraen recursos metálicos, entre ellos se encuentran cobre, molibdeno, plata, hierro y otros. Además, es importante mencionar que Chile es uno de los mayores productores del mundo en lo que se refiere a Cu, siendo Codelco la empresa que lidera en la extracción de este elemento a nivel nacional e internacional (Reporte Minero y Energético, 2023).

Si bien, la ejecución de esta actividad genera bastantes beneficios económicos al país, y en específico a las zonas en donde se concentra la mayor actividad minera, en particular un alto índice de empleos y apoyo a las comunidades cercanas, es importante reconocer el efecto negativo que la explotación de recursos minerales puede llevar consigo, ya que, durante su desarrollo se liberan grandes cantidades de residuos o desechos que no presentan interés económico en el mercado. Estos desechos, si son mal gestionados por la empresa minera, representan un gran problema al medio ambiente, por lo que, hasta el día de hoy se ha buscado alguna forma de minimizar esta situación, para así afectar en menor medida el ecosistema y llevar a cabo una minería más sustentable. Este propósito se logra en base a reglamentos o fiscalizaciones por parte del gobierno. Sin embargo, se debe tener en cuenta que, al explotar recursos metálicos, estos producen contaminación por metales en los suelos, aguas subterráneas o aguas superficiales en las minas y zonas cercanas a estas.

Aun cuando se han realizado diferentes estudios para enfocarse en una minería más sustentable, cada yacimiento tiene características específicas, dependiendo del mineral que se extrae, del método de explotación empleado, de la topografía y geología presente en la zona entre otros factores, es por esta razón que resulta complicado crear un método estándar para evitar la contaminación producida a la hora de realizar esta actividad. Ello hace imprescindible hacer en cada nuevo yacimiento un estudio completo que contemple la sostenibilidad ambiental y socioeconómica del diseño minero, incluyendo la gestión de los residuos.

En este sentido, es posible estudiar métodos para disminuir la contaminación producida por la minería metálica, analizando así el comportamiento en función de las concentraciones de los elementos que generan tal contaminación. En este caso se considera el carbonato de magnesio como un compuesto que tiene la capacidad de inmovilizar, o cuanto menos reducir la movilidad ambiental de los elementos potencialmente tóxicos que pueda encontrarse en estos suelos.

Es por esta razón que el propósito que tienen los experimentos realizados, que se basan en la aplicación de carbonato magnésico como enmienda natural para la remediación de suelos contaminados por metales potencialmente tóxicos, los cuales son ejecutados con muestras de suelos tomadas de la provincia de Ciudad Real, España.

En base a lo anterior, en este trabajo se realizaron dos tipos de experimentos principales que se busca abarcar y uno complementario. Uno de los estudios principales consiste en el análisis de Hg total presente en muestras de suelos pertenecientes a la localidad de Almadenejos. El siguiente estudio principal que se realizó, se enfoca en el análisis de diferentes metales pesados en muestras de suelos tomadas de una antigua mina de Pb-Ag-Zn llamada San Quintín. El estudio complementario busca dar un mejor entendimiento a los resultados que se presenten en el segundo experimento.

Los ensayos realizados permiten evaluar el efecto que produce la enmienda en cada uno de los materiales mencionados, propuesta que permite estudiar a pequeña escala las consecuencias de su aplicación, por lo que, en base a los resultados que se obtengan se pueden derivar estudios más específicos y detallados.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Evaluar la aplicación de carbonato de magnesio como enmienda natural para la remediación de suelos contaminados por elementos potencialmente tóxicos en muestras de diferentes terrenos mineros, mediante la reducción de la movilidad ambiental de los elementos potencialmente tóxicos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Recopilar información bibliográfica respecto de los métodos de remediación de suelos con metales pesados.
- Recolectar muestras de suelos que provienen de una antigua de mina de Pb y Zn ubicada en la zona centro sur de España.

- Determinar el contenido de Hg total presente en las muestras de suelo, así como otros metales pesados.
- Medir parámetros químicos, como la conductividad eléctrica y el pH de las muestras para estudiar su comportamiento con relación a la enmienda aplicada.
- Evaluar la efectividad del carbonato magnésico como enmienda natural en suelos contaminados para la retención de Hg, Cu, Pb y Zn.

1.2 Alcances y limitaciones del trabajo

El desarrollo del estudio debe considerar algunos factores que pueden repercutir en los resultados de este, entre ellos se encuentran:

- La enmienda aplicada no tiene una base investigativa previa, es decir, no existen estudios realizados con ella, por lo que, los resultados pueden ser indicadores de futuros estudios.
- Las variables de tiempo, humedad y porcentaje de enmienda aplicada son experimentales y se basan en estudios relacionados con otros tipos de enmiendas.
- El tiempo de ejecución del estudio total es acotado, debido a la corta estancia en la Escuela de Ingeniería Minera e Industrial de Almadén, la cual duró dos meses.
- El estudio relacionado al análisis de Hg total está condicionado a la escasez de muestras que se tiene en el laboratorio, aun así, se mantienen las proporciones requeridas para cada medición.

Capítulo 2. ANTECEDENTES

2.1 Calidad del suelo

El suelo es un recurso natural no renovable en escala de tiempo humano (Jenny, 2012), por lo que su cuidado y mantención es una obligación que le corresponde a toda la población, y es por esta razón que es importante controlar su uso, con el propósito de que las futuras generaciones puedan aprovechar este recurso indispensable para la vida.

Si bien el suelo es capaz de adaptarse ante diferentes usos que se le puede otorgar (agrícola, urbano, industrial, forestal, entre otros), es importante que cualquiera sea el uso de este, siempre se incentive a su sustentabilidad. Una de las funciones principales que tiene este recurso corresponde a dar soporte físico y ser el productor de alimentos y fibras, es por esta razón que juega un papel vital en la mantención de la calidad del aire, almacenamiento de agua y nutrientes para las plantas y microorganismos, y como medio purificador de contaminantes mediante procesos físicos, químicos y biológicos (Izquierdo et al., 2002).

La calidad del suelo se puede definir como la capacidad para mantener su productividad biológica, su calidad ambiental, promoviendo además la salud de animales, plantas y el ser humano (Doran & Parkin, 1994). Además, la vegetación que crece en los suelos aporta materia orgánica y nutrientes que permiten mejorar su estructura y a su vez, lo protege ante procesos de degradación los cuales son producidos por la erosión.

2.2 Contaminación del suelo

Es posible definir que un suelo está contaminado cuando supera su capacidad de amortiguación para una o varias sustancias y, como consecuencia, en vez de cumplir con su rol de protección, se convierte en parte del problema, dado que, sus funciones se ven negativamente afectadas y al mismo tiempo se modifican sus equilibrios biogeoquímicos, y aparecen cantidades anómalas de determinados componentes que causan cambios en sus propiedades físicas, químicas y biológicas (Macías, 1993). Sumado a lo anterior, un suelo contaminado es un potencial emisor de complicaciones para el agua (tanto superficial como subterránea, a través de fenómenos de infiltración), la atmósfera y/o los organismos, dando la posibilidad de que ingresen elementos tóxicos a la cadena trófica o de que estos efectos sean transferidos a otros ecosistemas.

Entre los procesos de contaminación de suelos destacan estudios en donde intervienen contaminantes orgánicos, sin embargo, es importante considerar también la contaminación que se

produce por compuestos de tipo inorgánico, en específico la que proviene de la adición de metales pesados al suelo (Izquierdo et al., 2002).

Al estudiar las consecuencias que produce la contaminación por metales pesados presentes en los suelos, algunas variables que se consideran importantes corresponden a la concentración total que contiene el metal, ya que, es un factor que va fuertemente ligado a la toxicidad que este produce. Otra variable que se tiene en cuenta corresponde a la posible alteración producida en la movilidad de dicho metal en el medio ambiente en donde se desenvuelve, debido a los cambios que produce en los otros compuestos alterando las propiedades del entorno, y a sus posibilidades de migrar hacia otros compartimentos ambientales.

2.3 Metales pesados como contaminantes

Los metales pesados pueden encontrarse en el suelo de forma natural, o bien haber sido incorporados de manera antropogénica, en donde algunas de ellas corresponden a actividades industriales, minería, generación y eliminación de desechos y aguas residuales, entre otros.

Estos metales (o metaloides) se definen como aquellos elementos metálicos cuyo peso específico es mayor a 5 [gr/cm³] o con número atómico superior a 20 (Alloway, 1995). A raíz de esta definición, también es necesario tener en cuenta que se utiliza el término “elemento o metal traza” para definir a los elementos que se encuentran en el medio ambiente con una concentración de entre 0,01 – 100 [mg/kg], teniendo en consideración que esto incluye a elementos esenciales como contaminantes.

Los metales pesados son el tipo de contaminantes más persistentes y complejos para remediar en la naturaleza. No solamente degradan la calidad de la atmósfera, de los cuerpos de agua y de los cultivos de alimentos, sino que también amenazan la salud y bienestar de animales y seres humanos. Los metales se acumulan en los tejidos de los organismos vivos, ya que, a diferencia de la mayoría de los compuestos orgánicos, no están sujetos a degradación metabólica. Entre los metales pesados, Zn, Ni, Co y Cu son relativamente más tóxicos para las plantas, y As, Cd, Pb, Cr y Hg son relativamente más tóxicos para los animales superiores (McBride, 1994).

Al acidificar el suelo se pueden movilizar metales y provocar que una parte de los mismos pase a formas solubles (Németh et al., 1996) lo que puede suponer un riesgo de contaminación al aumentar su disponibilidad. Es por este motivo que se establece una relación entre el pH del suelo y

el metal pesado, para esto, la tabla 2.1 muestra la movilidad de metales traza en función del pH del suelo según Felipó (1992).

Tabla 2.1. Movilidad de elementos traza activos bioquímicamente, en función del pH del suelo (Felipó, 1992).

Asociaciones geoquímicas en suelos	Prácticamente inmóviles	Moderadamente móviles	Fácilmente móviles
Ácido (pH < 5,5)	Mo	Pb ²⁺ , Cr ³⁻⁶⁺ , Ni ²⁻³⁺ , V ⁵⁺ , As ³⁺ , Co ²⁻³⁺	Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Hg
Neutro o débilmente ácido (pH 5,5-7,5)	Pb	Sr, Ba, Cu, Cd, Cr ³⁻⁶⁺ , Co ²⁻³⁺ , Mo ⁴⁺	Zn, V ⁵⁺ , As ⁵⁺
Alcalino o fuertemente alcalino (pH 7,5-9,5)	Pb, Ba, Co	Zn, Ag, Sr, Cu, Cd	Mo ⁶⁺ , V ⁵⁺ , As ⁵⁺

En relación con la tabla expuesta anteriormente, es de gran interés conocer acerca de la movilidad de los metales pesados en suelos contaminados, dado que es importante considerar que cuando los metales están en fase soluble pueden movilizarse en el perfil del suelo y con esto son capaces de influir en su disponibilidad y capacidad de contaminante a lo largo del tiempo (Izquierdo et al., 2002).

2.3.1 Cobre

El cobre es un metal de transición que, a temperatura ambiente y en su estado natural, se encuentra en estado sólido. Es un metal resistente y de gran dureza, el cual tiene la capacidad de resistir golpes, fuerzas de tracción y empuje, cortes o alteraciones físicas en general (Álvarez, 2022).

Se encuentra en la corteza terrestre en concentraciones que varían entre 25 y 75 [mg/kg] (Kabata-Pendias, 2011), principalmente como óxido de cobre (CuO) y en minerales como la covelita (CuS), calcopirita (CuFeS₂), malaquita (Cu₂CO₃(OH)₂) y bornita (Cu₅FeS₄) (Sepúlveda, 2015).

Entre algunas de sus características principales se encuentran qué; está presente en diversas estructuras orgánicas, y cuando se encuentra como mineral nativo sus puntos de fusión y ebullición

son extremadamente altos, tiene una alta capacidad de conducir electricidad y calor, es bastante dúctil, maleable y, por último, presenta una alta toxicidad para el cuerpo humano.

Este elemento puede mezclarse (alearse) con otros metales para modificar sus propiedades para fines específicos. Las aleaciones más comunes del cobre se dan con el estaño (bronce) y con el zinc (latón).

Una vez que el cobre se deposita en el suelo, este es fuertemente atado a la materia orgánica y algunos minerales. En el agua superficial es posible que se desplace distancias considerablemente largas, en forma de partículas o de iones, por otro lado, en aguas subterráneas es más difícil su incorporación (Lenntech, 2019).

Además, el cobre se puede acumular en plantas y animales cuando se encuentra en los suelos. En suelos con altas concentraciones de cobre sólo un número limitado de plantas pueden subsistir. Asimismo, el cobre puede influir en gran medida en diferentes procesos de tierras agrícolas, dependiendo de la acidez del suelo y la presencia de materia orgánica (Lenntech, 2019).

2.3.2 Mercurio

El mercurio es un líquido blanco o plateado a temperatura ambiente, es un mal conductor del calor, pero buen conductor de electricidad. Además, sus puntos de fusión y ebullición son particularmente bajos y solamente es soluble en soluciones oxidantes.

Se encuentra comúnmente como su sulfuro (cinabrio, HgS), que por lo general es de color rojo, si bien existe un polimorfo negro, el metacinabrio. Además, puede ser encontrado de forma natural, en forma líquida, en el medio ambiente, o bien como sales de mercurio o como mercurio orgánico.

Entre algunas propiedades químicas que presenta el mercurio se encuentran las siguientes; posee una baja reactividad química, algunas de sus reacciones son similares a las de la plata, cuando tiene contacto con otros metales tiende a formar soluciones metálicas denominadas amalgamas (por ejemplo, oro, plata, platino, cobre, plomo, y otros) y, por último, su reacción con el aluminio es particularmente corrosiva.

Durante su ciclo, el mercurio puede cambiar de estado y especie, pero, aun así, su forma más simple es el mercurio elemental, además, el mercurio es capaz de movilizarse y circular entre la superficie terrestre y la atmósfera (Murillo, 2018).

La mayoría del mercurio liberado por las actividades humanas deriva al aire, a través de la quema de productos fósiles, minería, fundiciones y combustión de residuos sólidos. Aun así, también puede ser liberado al suelo o al agua (Lenntech, 2019). Las principales fuentes antropogénicas de este elemento pueden ser la minería, e industrias como la separación electrolítica de cloro y sosa, la fabricación de termómetros, o la de lámparas fluorescentes.

Las aguas superficiales ácidas pueden contener altas cantidades de mercurio. Cuando los valores de pH se encuentran entre 5 y 7, las concentraciones de mercurio en el agua se incrementarán debido a la movilización del mercurio en el suelo (Lenntech, 2019).

2.3.3 Plomo

Corresponde a un metal pesado que está presente en forma natural en el medio ambiente. En suelos no contaminados sus concentraciones son inferiores a 20 [mg/kg] (Steinnes, 2013). Se encuentra principalmente como sulfuro de plomo (galena, PbS), aunque también es posible encontrarlo como carbonato (anglesita) o sulfato (cerusita).

Entre las propiedades físicas del plomo se tiene que es un metal sólido, pesado, denso y de color gris azulado, que al empañarse se torna gris mate. Por otro lado, las propiedades químicas del plomo se tienen que es un elemento anfótero, es decir, puede reaccionar con ácidos y bases, reacciona con el ácido nítrico (HNO_3) y forma el nitrato correspondiente, el cual es soluble en agua, no reacciona con ácido sulfúrico (H_2SO_4), con ácido clorhídrico (HCl), pero si están bien concentrados, entonces si reacciona formando sales de plomo.

El plomo ocurre de forma natural en el ambiente, pero las mayores concentraciones que son encontradas en él son el resultado de las actividades humanas.

En los motores de los coches el plomo es quemado junto con la gasolina, eso genera sales de plomo (cloruros, bromuros, óxidos). Estas sales de plomo entran en el ambiente a través de los tubos de escape de los coches. Las partículas grandes precipitarán en el suelo o la superficie de aguas, las pequeñas partículas viajarán largas distancias a través del aire y permanecerán en la atmósfera. Parte de este plomo caerá de nuevo sobre la tierra cuando llueva (deposición húmeda). Este ciclo del plomo causado por la producción humana está mucho más extendido que el ciclo natural del plomo (Lenntech, 2019).

Puede terminar en el agua y suelos a través de la corrosión de las tuberías de plomo en los sistemas de transportes y a través de la corrosión de pinturas que contienen plomo. Tiene la capacidad de acumularse en organismos acuáticos y organismos del suelo, por lo que, es particularmente peligroso, ya que puede entrar a las cadenas alimenticias (Lenntech, 2019).

2.3.4 Zinc

El Zn se caracteriza por ser un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza, pero no es abundante, ya que representa sólo el 0,012% de la corteza terrestre (Rubio et al., 2007). Se encuentra en la corteza terrestre con una concentración entre 10 y 100 [mg/kg] (Mertens & Smolders, 2013). Se puede encontrar en el suelo como sulfuros, los cuales pueden ser esfalerita (ZnS) o wurtzita, o bien como carbonatos (smithsonita) u óxidos.

Es un metal químicamente activo y generalmente forma óxidos, como el óxido de zinc (ZnO), uno de los más empleados como semiconductor. Además, otros compuestos muy conocidos como el sulfato de zinc (ZnSO₄), el cloruro de zinc (ZnCl₂) y el sulfuro de zinc (ZnS).

El agua es contaminada con zinc, debido a la presencia de grandes cantidades de zinc en las aguas residuales de plantas industriales. Estas aguas residuales no son depuradas satisfactoriamente. Además, el zinc puede también incrementar la acidez de las aguas.

Grandes cantidades de zinc pueden ser encontradas en los suelos. Cuando los suelos son granjas y están contaminados con zinc, los animales absorben concentraciones que son dañinas para su salud. El zinc soluble en agua que está localizado en el suelo puede contaminar el agua subterránea (Lenntech, 2019).

El zinc no corresponde a un metal tóxico, pero sí lo son algunos de sus compuestos como el óxido y el sulfuro de zinc. Sin embargo, la deficiencia de zinc en la dieta humana deteriora el crecimiento y la madurez, además produce anemia, está presente en la mayor parte de los alimentos, especialmente en los que son ricos en proteínas. El cuerpo humano tiene en promedio un valor cercano a 2 [gr] de zinc.

2.4 Zonas mineras importantes

2.4.1 Distrito minero de Almadén

El distrito minero de Almadén se extiende a lo largo de un área de unos 300 [km²] en Ciudad Real, España. Las minas de Almadén fueron el productor de mercurio más grande del mundo, con

más de 2.000 años de producción ininterrumpida. Otras minas que se consideran importantes en la producción de mercurio corresponden a Entredicho, Las Cuevas, Nueva Concepción y Vieja Concepción y Guadalperal.

La Mina de Almadén destaca sobremanera de entre todas las demás, ya que solo en ella se ha extraído más del 90% del mercurio del distrito. De este yacimiento no sólo llama la atención la cantidad de mercurio existente, sino también su concentración, con leyes muy superiores a la de los otros grandes yacimientos del mundo, siendo este yacimiento un caso irreplicable en la corteza terrestre (Pardo, 2021).

Hoy en día, la zona minera de Almadén está en labores de restauración ambiental tanto en las instalaciones mineras como en el entorno. Una zona que aún no ha ejecutado una restauración y sigue siendo un sector altamente contaminado corresponde a Almadenejos (Altolaquirre et al., s.f.).

2.4.2 Antigua mina San Quintín

La mina fue un importante productor de Pb-Zn a finales del siglo XIX y principios del XX dentro de una amplia provincia metalogénica conocida como Sierra Morena, situada aproximadamente a 250 [km] al sur de Madrid. Esta zona minera fue la mayor productora de plomo de España durante la segunda mitad del siglo XIX y el Valle de Alcudia fue una de las pedanías más importantes (Rodríguez et al., 2009).

El complejo minero San Quintín estaba formado por varias minas que explotaban vetas con textura de brecha, siendo los principales minerales galena (PbS) y esfalerita (ZnS). Actualmente, la zona afectada por la actividad minera se puede dividir en dos zonas diferenciadas, es decir, la zona oriental (con mayor superficie) y la zona occidental. La extracción de minerales de la mina San Quintín finalizó en 1923; posteriormente, de 1973 a 1988 (cuando se cerró definitivamente la mina), la producción de Pb, Zn y Ag provino de la recuperación por flotación del mineral de baja ley en los relaves. (Rodríguez et al., 2009).

En las minas de San Quintín se obtenía una media de 6% de plomo, 1,7% de zinc y 5 [gr] de plata por cada 100 [kg], aunque en algunas betas se llegó al 70% de plomo, 2% de zinc y 100 [gr] de plata por cada 100 [kg], según los datos que estudiosos de estas minas como Eduardo Rodríguez Espinosa o Jorge Juan Trujillo Valderas han relatado en sus libros sobre la zona. Así, se estima que el total de mineral extraído correspondería aproximadamente a 550.000 toneladas de plomo, 5.000

toneladas de zinc y 550 toneladas de plata a lo largo de su explotación en la historia. (Diario de La Mancha, 2023)

2.5 Remediación de suelos por enmiendas

Existen diversos tipos o métodos que se pueden utilizar para remediar suelos potencialmente contaminados, es por esto que, a continuación se presenta la figura 2.1 que muestra todas las variables que implica la utilización de cada método.

Método/Tipo	Modo de acción	Consecuencia sobre contaminantes	Ventajas	Desventajas
Físico	Separación mecánica	Reducción del contenido en el suelo	Disminución del volumen de suelo contaminado	No válido para contaminación homogénea
	Tratamiento electroquímico		Válido para contaminantes iónicos. Sensible a concentraciones muy bajas	No aplicable a amplias zonas, con cambios geomorfológicos. Poco estudiada
Químico	Lavado del suelo (ex situ)	Extracción de los inorgánicos	Alta efectividad	Alto coste
	Lavado del suelo (in situ)		Método poco invasivo	Necesario tratamiento de residuos
Fisicoquímico	Fotólisis	Degradación de los orgánicos con radiación ultravioleta	Dstrucción del contaminante	Estructuras especiales
Biológico	Uso de microorganismos	Procesos de sorción y/o transformación	Mantenimiento de las propiedades fisicoquímicas	Instalaciones especiales
	Fitorremediación	Tecnología pasiva: absorción por las plantas y retención en estructuras vegetales	Bajo coste y fácil de aplicar	Largo plazo. Los contaminantes no siempre son absorbidos
	Fitoestabilización, fitoextracción y fitovolatilización	Tecnología pasiva		
Biotecnológico	Uso de organismos transgénicos	Análogo a fitorremediación; aumentando resistencia y la capacidad de absorción de las plantas	Menor tiempo de fitorremediación	Poco estudiados
Inmovilización <i>in situ</i> con aportes	Calizas	Reducción de la movilidad de metales	Incremento de la capacidad de adsorción del suelo	Cambios en propiedades fisicoquímicas
	Agentes quelantes			
	Residuos-Tecnosoles	Sellado e impermeabilización de escombreras, neutralización de aguas ácidas	Bajo coste y tiempo de respuesta y mayor secuestro de carbono y durabilidad	Se desconoce su efecto a largo plazo
	Uso de nanopartículas(1-100 nm)	Disminución del contenido biodisponible	Alta eficiencia	Poco estudiado

Figura 2.1. Métodos para la remediación de suelos contaminados con elementos potencialmente tóxicos (Vila, 2018)

En base a la figura expuesta anteriormente, es posible definir diferentes técnicas para lograr una remediación a suelos contaminados. Sin embargo, uno de los métodos que se considera importante estudiar corresponde a la inmovilización de los metales pesados, el cual está contenido en varias de las técnicas presentadas.

Se utilizan varias enmiendas para movilizar o inmovilizar metales pesados en los suelos. El principio básico involucrado en la técnica de movilización es liberar los metales en la solución del suelo, que posteriormente se elimina utilizando plantas superiores. Por el contrario, en el caso de la técnica de inmovilización, el metal en cuestión se elimina de la solución del suelo mediante reacciones de adsorción, complejación y precipitación, lo que hace que el metal no esté disponible para la absorción humana y vegetal y se evita también que se infiltre al agua subterránea (Bolan et al., 2014), lo que finalmente da como resultado la redistribución de contaminantes de la fase de solución a la fase sólida, reduciendo así su biodisponibilidad y transporte en el medio ambiente.

La inmovilización in situ utilizando algunas de las enmiendas del suelo que tienen un bajo contenido de metales pesados puede ofrecer una opción prometedora. Sin embargo, un importante problema inherente asociado con las técnicas de inmovilización es que, aunque los metales se vuelven menos biodisponibles, su concentración total en los suelos permanece sin cambios. El metal inmovilizado puede volverse disponible para las plantas con el tiempo mediante un proceso de erosión natural o mediante la descomposición de complejos orgánicos-metal de alto peso molecular (Bolan et al., 2014).

La adición de enmiendas orgánicas e inorgánicas es muy efectiva para reducir la biodisponibilidad de los metales pesados en los suelos al aumentar el número de sitios de unión y modificar el pH del suelo (Puschenreiter et al., 2005). Entre estas enmiendas se encuentra la composta, los biosólidos (lodos de depuradora), el estiércol y los subproductos de las actividades industriales. Estas medidas pueden tener muchas implicaciones positivas para el medio ambiente y al mismo tiempo contribuir a la reducción de los desechos (Eugenio et al., 2019).

Un estudio que se considera importante tener en cuenta corresponde a uno que fue evaluado en la mina San Quintín (Rodríguez et al., 2016), dado que es una de las zonas de interés del presente experimento, en donde mediante diferentes enmiendas tales como; ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), espuma de azucareras (SF), lodos de tratamiento de agua potable (DWS), lodos de fábrica de papel (PMS) y finalmente, residuos orgánicos procedentes de aceite de oliva (OMW) se evalúa el

procedimiento de remediación de los suelos. Las proporciones utilizadas de enmienda en el suelo varían entre un 10 a un 30%. Estas enmiendas tenían como objetivo limitar o reducir la movilidad de los metales contaminantes.

En cuanto a los resultados obtenidos se tiene que se presentó una disminución de al menos un 5% en las movilidades de Pb, Zn y Cu los cuales son los elementos metálicos de mayor interés, por lo que, se considera que es un método viable para disminuir la biodisponibilidad y la toxicidad de los metales.

Las fluctuaciones en el pH del suelo pueden afectar seriamente la actividad biológica que se desarrolle, además puede influir en la solubilización del contaminante en la matriz (Sepúlveda et al., 2019). Romero et al. (2008) afirman que el pH afecta la biodisponibilidad de las fuentes de carbono y energía, por otro lado manifiestan que a un pH extremadamente alcalino o ácido la degradación puede ser lenta.

Existe otro estudio llevado a cabo en la misma localidad que analizó el pH de diferentes suelos los que contemplan, tierras cultivables, pastizales y relaves mineros, de este lugar se extrajeron 60 muestras de suelo (Rodríguez et al., 2009), en donde los valores obtenidos van desde pH alcalinos a pH con una fuerte acidez, el promedio del pH fue aproximadamente de 5,90, se alude que el pH se da mayormente ácido debido a la presencia de drenaje ácido. Por otro lado, los pH de carácter alcalino se pueden atribuir a la presencia de minerales calcáreos (dolomita) en algunas muestras.

Los resultados obtenidos del estudio apuntan que las muestras de suelo de tierras cultivables y de pastizales se ven afectadas por la presencia de la mina, la cual logra aumentar las concentraciones de plomo y zinc, por lo que, ocurre una dispersión de la contaminación. El análisis de la distribución espacial de los metales nos lleva a sugerir tanto el drenaje ácido como el transporte de polvo por el viento como los principales mecanismos causantes de la propagación de la contaminación.

A partir de lo anterior, se determina que es necesario remover o estabilizar los escombros de la mina San Quintín, ya que hoy en día es una fuente de contaminación del suelo, dado que los relaves continúan liberando metales pesados al ambiente. La contaminación por metales pesados de las tierras de cultivo y pastos circundantes supone una situación menos preocupante; por lo tanto, sería factible el uso de tecnologías de recuperación blanda. Por lo que, en la actualidad esta remediación se está realizando.

Capítulo 3. METODOLOGÍA

El proyecto de investigación consiste en la aplicación de carbonato de magnesio como enmienda natural para la remediación de suelos contaminados por metales, mediante la inmovilización de los metales pesados potencialmente tóxicos, con el objetivo de disminuir la contaminación medioambiental y los riesgos que esta produce.

Se llevarán a cabo tres diferentes experimentos, cada uno de estos siguen un mismo procedimiento general, en donde se requiere efectuar diferentes etapas para lograr obtener resultados satisfactorios, cada una de las etapas desarrolladas se presentan en la figura 3.1 y se detallan posteriormente.

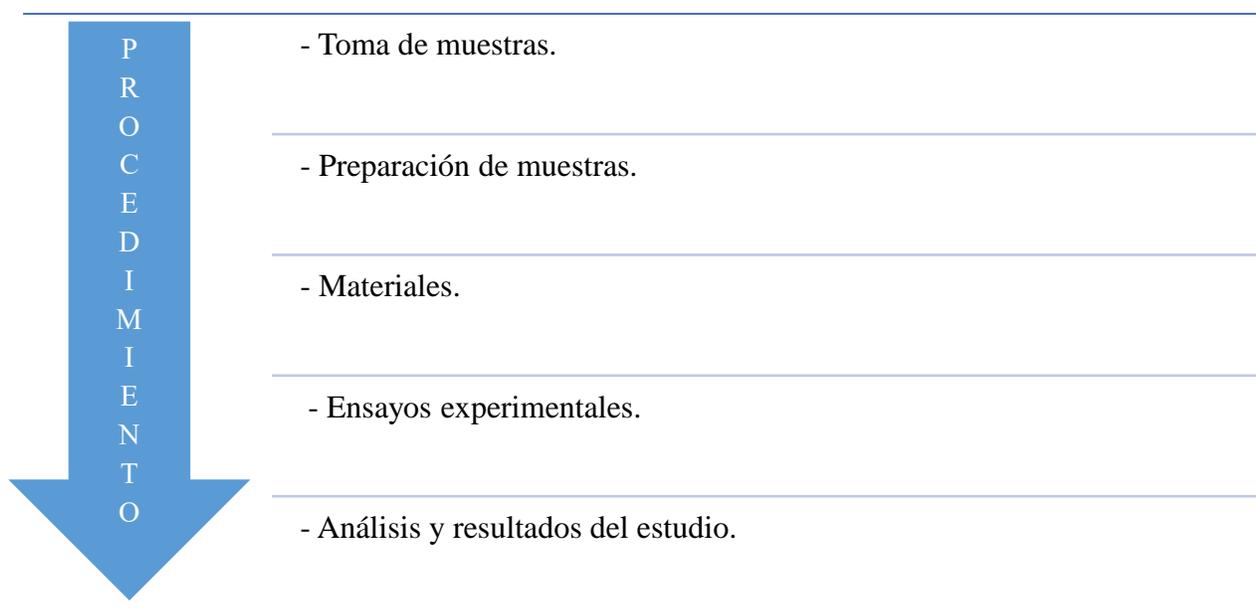


Figura 3.1. Diagrama general descriptivo del experimento.

3.1 Toma de muestras

Para iniciar cada experimento, lo primero que se debe realizar es definir y ubicar donde se encuentra la zona de interés que se analizará. Vale destacar que el primer estudio se ejecuta con muestras que están almacenadas en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental del Instituto de Geología Aplicada, en la Escuela de Ingeniería Minera e Industrial de Almadén, Universidad de Castilla-La Mancha, en la localidad de Almadén, Provincia de Ciudad Real, España. Por este motivo no se requiere trasladarse a realizar el muestreo. Por otro lado, para el desarrollo del segundo y tercer estudio es necesario visitar la antigua mina San Quintín, la cual se encuentra ubicada a unos 251,2 [km] al sur de Madrid, en Valle de Alcudia, Ciudad Real, España (véase figura 3.2). Para esto se deben

preparar los materiales que serán utilizados para la extracción de muestras de suelo y posteriormente trasladarse al lugar.

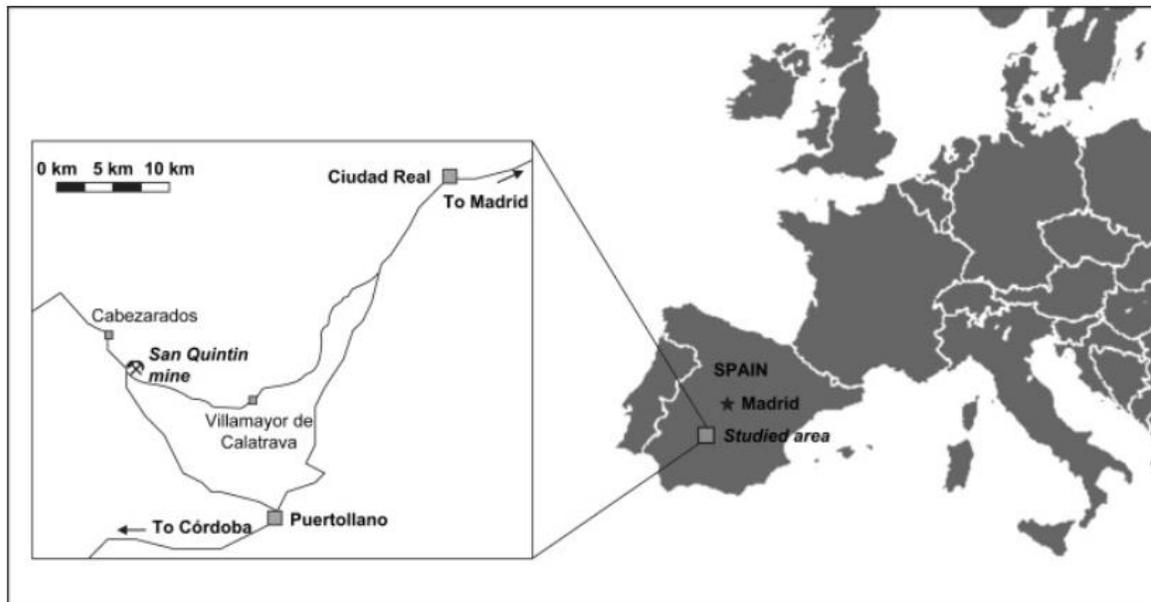


Figura 3.2. Mapa de ubicación antigua mina San Quintín (Rodríguez et al., 2009)

Una vez que se llega a la mina es importante decidir en qué sectores serán tomadas cada una de las muestras. En este caso, se localizaron cuatro puntos diferentes con el objetivo de tener una variabilidad de muestras y con esto mismo, determinar cuál de ellos puede ser mayormente representativo para realizar el estudio propuesto.

De los puntos seleccionados, las primeras dos muestras de suelo pertenecen al sector oeste de la mina. El primer punto de donde se extrajo muestra de suelo está ubicado en una balsa de acumulación de finos, el segundo está ubicado en un tranque de residuos mineros. Ahora bien, para tomar las dos siguientes muestras de suelo hay que trasladarse al sector este de la mina, el primer punto de donde se obtiene la muestra de suelo es una galería de drenaje de agua ácida y el último punto seleccionado fue 50 [m] aguas debajo de tal galería. Los primeros tres puntos de donde se cogen muestras de suelo se pueden observar en la figura 3.3 presente más adelante.

Cabe destacar que para la extracción de la primera muestra se profundizó aproximadamente 40 [cm], las siguientes muestras se tomaron más superficialmente, a una profundidad de aproximadamente 15 [cm], ya que solo basta con introducir la cucharilla y coger la cantidad necesaria de suelo, teniendo en consideración que se recogen aproximadamente 400 [gr] de cada muestra de suelo. Posteriormente se depositan en bolsas plásticas especiales para almacenar muestras.



Figura 3.3. Sectores de extracción de muestras de suelo.

Entre los materiales utilizados para realizar la toma de muestras se pueden mencionar; Barrena de suelo de la marca Ejkelkamp, cucharilla de plástico, GPS portátil, bolsas para almacenar las muestras de suelo y además elementos para limpiar cada uno de los materiales indicados anteriormente para asegurar la limpieza de estos mismos al momento de realizar una nueva toma de muestra de suelo.

Tal como se mencionó anteriormente, cada punto está asociado a un sector específico y para trabajarlos de forma más sencilla se les asigna un nombre técnico, además es importante conocer la ubicación real de estos, para eso se utiliza el GPS portátil MAP 62 ST el cual indica las coordenadas de cada punto, ambos datos pertenecientes a las muestras se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Datos generales de la toma de muestras.

Sector asociado	Nombre técnico	Coordenadas GPS	
Balsa de acumulación de finos	CHSQ-1	30 S 0388099	UTM 4297298
Tranque de residuos mineros	CHSQ-2	30 S 0388334	UTM 4297045
Galería de drenaje de agua ácida	CHSQ-3	30 S 0389140	UTM 4297744
Aguas abajo de galería	CHSQ-4	30 S 0389119	UTM 4297701

Luego de recolectar las muestras, se coge de cada una alrededor de 120 [gr] con tamaño inferior a 2 [mm] para efectuar análisis de variables químicas como el pH y la conductividad eléctrica, lo que permite determinar cuáles serán las zonas de interés para el estudio.

3.2 Preparación de las muestras

Luego de obtener las muestras de suelo es importante su preparación, con el fin de trabajarlas de manera eficiente, para esto, se deben considerar algunos subprocesos, los cuales se presentan a continuación en la figura 3.4.

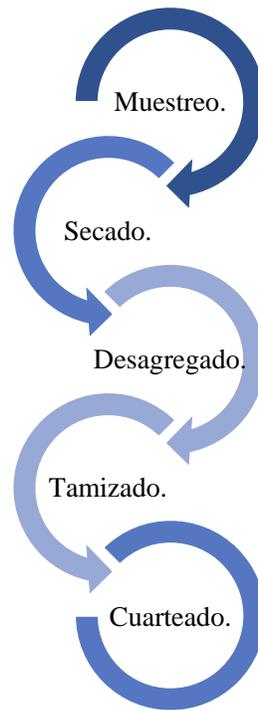


Figura 3.4. Pasos para la preparación de muestras de suelos.

Posterior al muestreo realizado, el siguiente paso corresponde al secado; en donde, es importante contar con las muestras con un bajo índice de humedad para así poder desarrollar de forma correcta los subprocesos posteriores.

- Secado: En el primer estudio realizado, al ser muestras que ya llevaban un tiempo almacenadas en el laboratorio, estas ya se encontraban secas, por lo que contenían un bajo porcentaje de humedad, lo que resulta ser útil para trabajarlas posteriormente. Para las muestras del área de San Quintín, una vez extraídas las muestras desde el lugar de origen, estas se dejan secar por un tiempo aproximado de entre 3 a 4 semanas dependiendo de la muestra, debido a que algunas de ellas contienen un mayor grado de humedad que otras, para esto las muestras de suelos se mantienen en el almacén del laboratorio a temperatura ambiente.

- Desagregado: Una vez ya secadas las muestras se debe seguir con este proceso, el cual genera que los materiales que tienen un sobre tamaño excesivamente superior al resto, disminuyan su tamaño y permite obtener una mayor homogeneidad en cuanto a tamaño de sedimentos de la muestra, para esto se utiliza un rodillo de madera. Además, es posible identificar y retirar el contenido que no pertenece a la muestra (hojas, raíces, fragmentos de mayor tamaño, entre otros).
- Tamizado: Posteriormente se debe realizar una separación entre diferentes tamaños de la muestra, en este caso se utiliza un tamiz de 2 [mm], en el cual se deposita la totalidad de muestra, este tamiz se ubica en un RP 200N (véase figura 3.5.A), el cual agita de manera sistemática por 2 [min] aproximadamente, para finalmente apartar el material menor a 2 [mm] en la parte inferior del tamiz y mayor a 2 [mm] en la parte superior de este.



Figura 3.5. A) Equipo RP 200N. B) Tamiz 2 [mm] con muestra de suelo C) Separación tamiz entre diferentes fracciones de suelo.

- Cuarteado: El último subproceso corresponde a seleccionar la porción que se utilizará, en este caso se toma la muestra previamente tamizada con tamaño menor a 2 [mm] y se deposita en un mantel en forma circular, luego se procede a racionar en cuatro partes con la mayor uniformidad posible (véase figura 3.6.A), de ellas se cogen dos, las cuales se posicionan de manera inversa y con esto se obtiene un 50% de la muestra (véase figura 3.6.B). Ahora bien, dependiendo de la cantidad de muestra que se posee en contraste a la que se necesita, se determina si es necesario aplicar nuevamente un cuarteado para obtener menor fracción alícuota de ella.

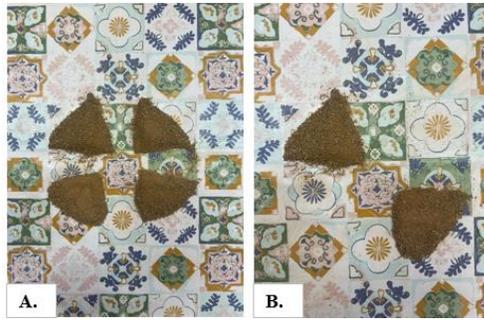


Figura 3.6. A) Ración de cuatro porciones de muestra de suelo. B) Retiro del 50% de la muestra para trabajarla.

Para realizar cada uno de los pasos mencionados anteriormente, se debe tener en cuenta que es totalmente necesario utilizar equipos de protección personal (EPP) tales como guantes, mascarilla, bata de laboratorio y antiparras, con el objetivo de evitar el contacto directo con algún tipo de elemento tóxico que puede poseer cada muestra. Por otro lado, entre la preparación de cada muestra es necesario limpiar cada uno de los materiales utilizados con etanol, para así evitar la mezcla o interacción entre partículas de diferente origen.

3.3 Materiales

En este apartado se detallará el elemento que es utilizado como inmovilizador de metales potencialmente tóxicos, con el objetivo de analizar su efecto en las diferentes muestras de suelo que fueron tomadas. El material fue suministrado por la empresa española Magnesitas de Navarra S.A.

El estudio propuesto se fundamenta en utilizar carbonato de magnesio ($MgCO_3$) como un elemento atractivamente positivo en la remediación de suelos, debido a que tiene un alto potencial en lo que se refiere a la absorción de nutrientes en el suelo y a su vez, actúa como un buen indicador para la protección de las raíces de las plantas. Además, es comúnmente visto como un regulador de pH, por lo que, en ausencia de este compuesto es común que los elementos tóxicos contaminen en un alto rango o bien, se intensifique el daño provocado en los suelos (Intagri, 2015).

Principalmente los suelos ácidos presentan una deficiencia de magnesio, ya que este elemento permite neutralizar y suprimir efectos fito-tóxicos que tengan algún tipo de relación con otros elementos dañinos y con potencial de provocar contaminación en la corteza terrestre (Intagri, 2015).

Con el objetivo de contrarrestar esta situación es que se propone el uso de carbonato de magnesio como enmienda natural, analizando así la influencia que genera en las concentraciones de suelos contaminados por mercurio, plomo, zinc y cobre, enfocando el estudio a muestras de suelos

tomadas en la comunidad autónoma Castilla – La Mancha, España. A continuación, se presenta en la figura 3.7 el carbonato de magnesio utilizado para llevar a cabo el estudio.



Figura 3.7. Carbonato de magnesio utilizado como enmienda natural.

3.4 Ensayos experimentales

3.4.1 Análisis de mercurio total en disoluciones acuosas

Las muestras que se utilizan para el análisis del Hg total y que son de interés en este estudio son tres, las cuales son denominadas; WUAJ2 Antiguo, WUAJ2 Nueva y WUNC1, se debe considerar que hay dos muestras que pertenecen al mismo punto, pero que entre ellas contienen una diferencia notable en la concentración de Hg. Es por esta razón, que se analizan como muestras distintas. Todas ellas fueron tomadas de la localidad de Almadenejos que pertenece a la provincia de Ciudad Real, España. Esta localidad es parte del distrito minero de Almadén, el más importante productor mundial de este metal. Además, tal como se mencionó anteriormente las muestras se encontraban en el laboratorio.

El desarrollo del experimento consiste en realizar mediciones para cuantificar la concentración de Hg en las diferentes muestras que se utilizan, tales mediciones se realizarán en un equipo analítico marca Lumex, modelo Ra-915+ el cual se combina con un pirolizador también Lumex, mod. PYRO-915+ (véase figura 3.8). Para analizar el contenido de Hg presente en las muestras el equipo Lumex se basa en la espectrometría de absorción atómica diferencial de Zeeman utilizando la modulación de alta frecuencia de la polarización de la luz (Lumex Instruments, 2010). Además, este equipo permite la cuantificación del contenido de Hg en tiempo real y en pocos minutos y, por otro lado, permite analizar muestras gaseosas, líquidas y sólidas. Para visualizar, procesar y monitorear los datos que toma el equipo se utiliza el *software* RAPID.



Figura 3.8. Equipo marca Lumex combinado con pirolizador.

Para estudiar el comportamiento del contenido de Hg presente en las muestras, se procede a preparar un test de lixiviación con la muestra de suelo para así obtener una cuantificación inicial del Hg que contiene en su estado original y además se realiza el mismo test una vez aplicado el MgCO_3 . Esto con el objetivo de establecer una comparativa entre el contenido de Hg que se cuantifica a raíz del efecto de la enmienda en la muestra y en su estado original en un período de tiempo establecido.

El procedimiento en este caso consiste en realizar un monitoreo inicial, luego se realiza una medición cada 7 días una vez aplicado el MgCO_3 hasta completar 28 días, es decir, ir midiendo la concentración de Hg en la muestra que contiene la enmienda y ver el efecto que produce el MgCO_3 en el plazo establecido. Cabe destacar que una vez preparadas las muestras en conjunto a la enmienda, estas son agitadas de forma manual todos los días, cuya agitación corresponde a mover los frascos que contienen la muestra de suelo en conjunto a la enmienda durante unos 3 [min] y este proceso se realiza con la finalidad de mejorar el contacto entre los agentes implicados en el experimento. Ahora bien, a continuación, se detallará el paso a paso del avance del experimento.

3.4.1.1 Preparación de mezcla en conjunto a enmienda

Una vez que se tiene la cantidad necesaria de muestra para trabajar, se debe realizar la mezcla entre la muestra de suelo y el MgCO_3 . Para esto, se considera utilizar un 10% en peso de enmienda e incorporar un 10% de humedad, esta última será a base de agua destilada. En este paso es importante considerar que se prepararán las muestras con diferentes cantidades de suelo, pero en las mismas proporciones tanto de humedad como de enmienda, debido a que una de las muestras se tiene en menor cantidad. Las especificaciones de cada uno de los elementos usados se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de aplicación de enmienda.

Nombre de la muestra	Cantidad de muestra [gr]	Cantidad de MgCO ₃ [gr]	Agua destilada [ml]
WUAJ2 Antiguo	14,0	1,40	1,54
WUNC1	14,0	1,40	1,54
WUAJ2 Nueva	7,00	0,70	0,77

La figura 3.9 muestra cómo se efectuó la preparación de cada muestra considerando los datos presentados en la tabla anterior. Además, en la figura 3.10, se presentan las tres muestras de suelo una vez aplicado el MgCO₃.

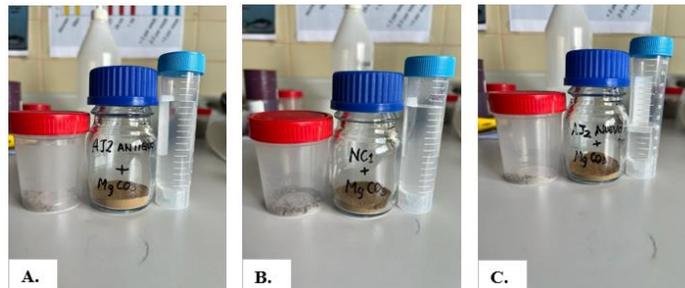


Figura 3.9. Materiales utilizados para la preparación de la mezcla de suelo con MgCO₃ de cada muestra.

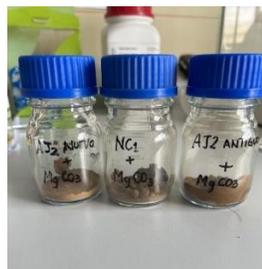


Figura 3.10. Muestras de suelo luego de aplicación de enmienda con un 10% de humedad.

3.4.1.2 Preparación de test de lixiviación

En primer lugar, se realiza una disolución de agua destilada con acetato amónico (véase figura 11.A) el cual permite facilitar la extracción del Hg con mayor movilidad. Además, para que se consuma el acetato de amonio de forma uniforme en el agua destilada se utiliza un imán de agitación el cual tiene forma de pastilla, la cual posteriormente se introduce a la disolución y finalmente se ubica en un agitador magnético llamado Agimatic Rev-E (véase figura 3.11.B), se busca que tal disolución

tenga un pH neutro (pH=7,0) y su concentración a 1 [M], esta disolución se prepara considerando que el acetato de amonio tiene un peso molecular de 77,08 [gr/mol].



Figura 3.11. A) Acetato de amonio para disolución. B) Equipo Agimatic Rev-E.

Para el test de lixiviación que se realiza en las muestras sin enmienda se utilizan 5 [gr] de suelo menor a 2 [mm] con 100 [ml] de una solución de acetato de amonio a concentración 1 [M] tal como se indica anteriormente, se agita a 50 [rpm] a temperatura ambiente, durante 2 [hrs] en un baño de agitación, luego el sobrenadante de la disolución se filtra a través de filtros de PTFE de 0,45 [μm] (véase figura 3.12.B), en donde se puede considerar el líquido filtrado como la fracción intercambiable del elemento, con el fin de minimizar la posibilidad del ingreso de sedimentos presentes en la disolución. (Hageman, 2007).

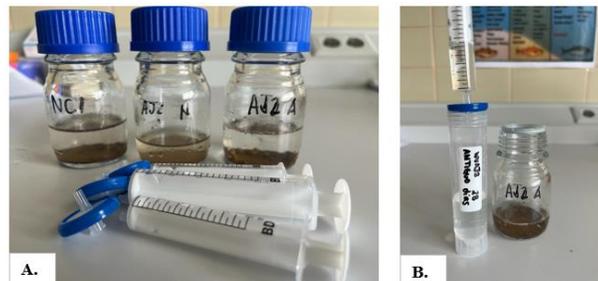


Figura 3.12. A) Líquido resultante luego del baño de agitación para filtrar. B) Filtración de muestra WUAJ2 Antigua.

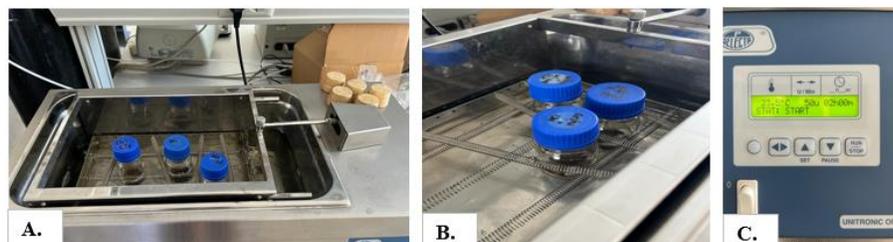


Figura 3.13. A) Baño de agitación muestras sin enmienda. B) Baño de agitación muestras con enmienda. C) Parámetros del baño de agitación.

Una vez realizado lo antes mencionado, se debe ejecutar el mismo procedimiento anterior, pero esta vez con las muestras que contienen la enmienda (véase figura 3.13.B), esto se realiza cada vez que se efectúan mediciones, es decir cada 7 días. Además, en este caso se coge menor cantidad de la aleación entre la muestra y la enmienda debido a que se tiene racionar la porción de muestra de suelo para las mediciones posteriores, aun así, siempre se mantienen las proporciones con relación a masa y volumen de materiales. A continuación, se presenta la tabla 3.3 que muestra las cantidades utilizadas en el caso de la muestra original y la tabla 3.4 que muestra las cantidades utilizadas en conjunto a la aplicación de $MgCO_3$.

Tabla 3.3. Parámetros utilizados para test de lixiviación sin enmienda.

Nombre de la muestra	Cantidad de muestra [gr]	Cantidad de acetato de amonio [gr]	Agua destilada [ml]
WUAJ2 Antiguo	5,00	7,71	100
WUNC1	5,00	7,71	100
WUAJ2 Nueva	5,00	7,71	100

Tabla 3.4. Parámetros utilizados para test de lixiviación con enmienda.

Nombre de la muestra	Cantidad de muestra [gr]	Cantidad de acetato de amonio [gr]	Agua destilada [ml]
WUAJ2 Antiguo	2,00	3,08	40
WUNC1	2,00	3,08	40
WUAJ2 Nueva	1,00	1,54	20

3.4.1.3 Medición del contenido de mercurio

Para la determinación del contenido de Hg se ocupa el líquido filtrado obtenido anteriormente del baño de agitación, este se deposita en un tubo graduado conteniendo una cantidad necesaria para medir. Es conveniente calibrar el equipo previamente antes de efectuar las mediciones, la calibración se ejecuta con unidades de medida de masa. Se utiliza un material de referencia certificado del cual se conoce el contenido de Hg presente, este producto se conoce como 2710a Montana I Soil (véase figura 3.14). Ahora bien, para empezar a medir las muestras de interés se debe verificar que la

configuración del *software* RAPID se encuentre en unidades de volumen para obtener resultados confiables.



Figura 3.14. 2710a Montana I Soil para calibrar equipo Lumex.

Otra consideración que se tiene para obtener mediciones más precisas es utilizar arena silícea la cual corresponde a arena de playa extraída de Málaga, España, en donde se le otorgó un nombre técnico de SP7 (véase figura 3.15). Su uso se da por el hecho de que contiene cantidades despreciables de Hg, las cuales no alteran los resultados de las mediciones y, con esto, el líquido medido arroja resultados más confiables del contenido de Hg en las muestras.



Figura 3.15. Arena silícea utilizada para mejorar extracción de líquido.

La cantidad de arena silícea utilizada en cada medición pesa entre un rango de 80 y 90 [mg], ya que es necesario que cubra la superficie total de la navecilla. Una vez cubierta la navecilla con la arena silícea se procede a depositar 100 [μ l] de la disolución filtrada de la muestra, estos son tomados con una micropipeta Transferpette, posteriormente la navecilla se ingresa al equipo de medición de Hg (véase figura 3.16) y arroja los resultados al *software* RAPID tal como se presenta en la figura 3.17, en donde se puede notar que el área bajo la curva corresponde a la concentración de Hg medida por el equipo.

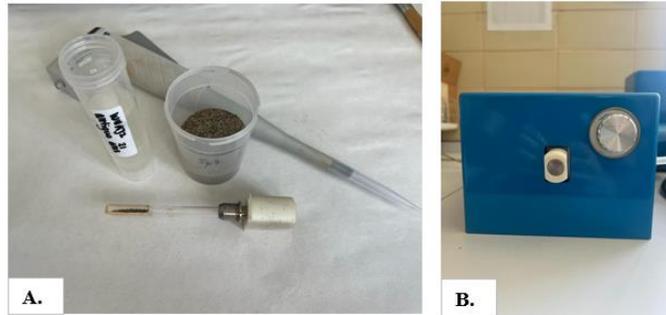


Figura 3.16. A) Materiales utilizados para medición de muestra. B) Equipo Lumex midiendo concentración de Hg.

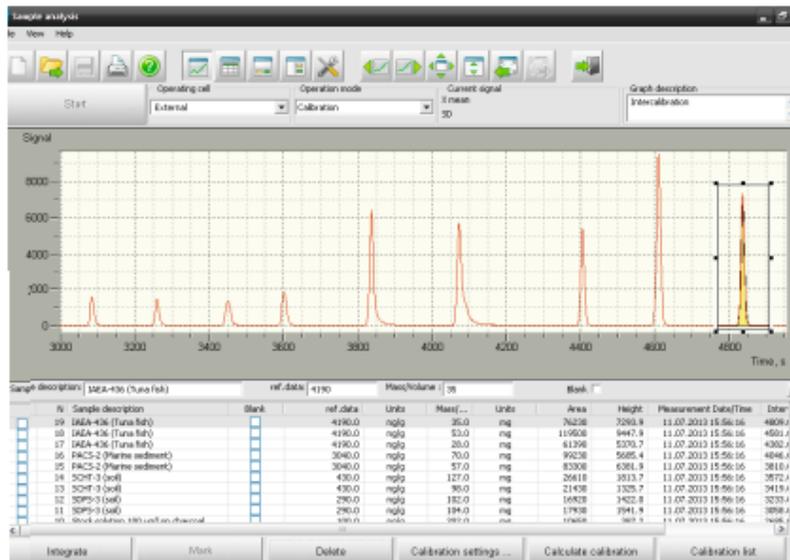


Figura 3.17. Resultados de medición en *software* RAPID.

Se debe tener en consideración que la medición de cada muestra se realiza con una repetitividad de tres veces, esto con el objetivo de obtener un valor con mayor precisión del contenido del Hg que presenta la muestra, además se tiene en cuenta que estas tres mediciones tengan un RSD menor a 10%, lo que permite cuantificar el error entre las mediciones de las tres muestras, se establece un promedio entre las concentraciones de las muestras y este mismo es el que se toma como valor final y el que se usará como indicador para los resultados del experimento.

Una vez que las mediciones entregan un valor de RSD adecuado, se procede a guardar la información en el *software* RAPID, los parámetros que calcula el *software* en base a las tres veces que mide cada muestra se presentan en la figura 3.18.

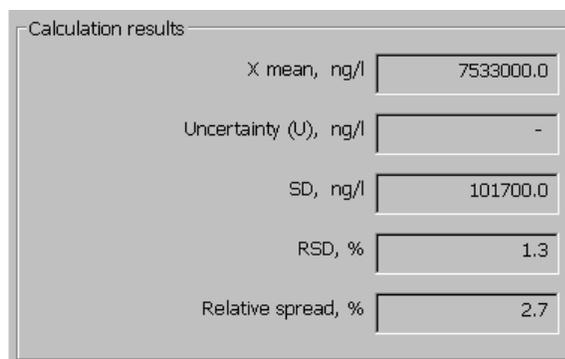


Figura 3.18. Parámetros calculados por *software* RAPID.

3.4.2 Análisis de metales pesados en muestras de suelos

Si bien el estudio relacionado al comportamiento de Hg puede ser bastante interesante en la localidad estudiada, ya que es conocida por poseer niveles altos de este elemento, también es importante tener en cuenta que en comunidades aledañas existen otros tipos de metales pesados. Estos pueden desencadenar severos problemas con el paso del tiempo, problemas relacionados a la contaminación que pueden provocar, por lo que, estudiar otro tipo de elementos de los sectores cercanos resulta ser una idea bastante competente para así definir qué tan efectiva es la aplicación del carbonato magnésico como enmienda.

Además, cabe mencionar que, a diferencia de los ensayos anteriores, en este caso la enmienda se aplica directamente en la muestra de suelo en su estado original, entonces el análisis esta vez se enfoca en estudiar el suelo en su estado sólido.

En este caso, las muestras de suelo fueron tomadas de una antigua mina conocida como San Quintín, de la cual su explotación era principalmente ZnS y PbS, es por esta razón que se tienen contenidos importantes de Pb y Zn, además otro metal pesado que es de interés estudiar es el Cu, que está también presente, en concentraciones menores, en la mineralización estudiada.

Para realizar este experimento se tiene utiliza un equipo analítico basado en Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X marca Malvern Panalytical, modelo Epsilon 1 (véase figura 3.19), el cual analiza los contenidos de los elementos mediante la dispersión de la energía de rayos X, captando las ondas de frecuencia que emite cada elemento presente en la muestra de suelo, este equipo consta de un espectrómetro, computadora integrada, pantalla táctil y un *software* de análisis (Malvern Panalytical , s.f.).



Figura 3.19. Equipo Malvern Panalytical Epsilon 1.

El tiempo que toma en realizar el análisis en cada muestra es de aproximadamente 22 [min] y cada análisis se repite dos veces con el fin de proporcionar mediciones más representativas, esto permite disminuir la dispersión entre los resultados obtenidos. Sumado a lo anterior, vale mencionar que el equipo se calibra de manera automática una vez que se enciende y antes de iniciar las mediciones.

El estudio se lleva a cabo de forma similar al anterior, aplicando el MgCO_3 a las muestras de suelo una vez que se encuentran secas. Sin embargo, esta vez se aplican dos porcentajes distintos de enmienda para determinar cuál produce mayores cambios, los porcentajes corresponden al 10 y al 30% en peso, ambos con un 10% de humedad. Además, las muestras son agitadas diariamente de manera manual, con la finalidad de mejorar el contacto entre los agentes implicados en el experimento.

Las mediciones ejecutadas en el equipo FRX se efectúan cada 7 días y se analiza el cambio que produce la enmienda en los diferentes elementos que se mencionaron anteriormente, permitiendo estudiar si disminuye su concentración móvil en la muestra en un periodo total de 28 días.

3.4.2.1 Selección de muestras de suelo

Para establecer cuáles son las muestras que tienen mayor representatividad del conjunto completo se realiza un test que permite efectuar la medición de pH y conductividad eléctrica, para esto se deben tomar 20 [gr] de la muestra y además 100 [ml] de agua destilada, realizar la mezcla entre ambos y dejarla actuar en el baño de agitación a 25° C a 60 [rpm] durante 30 [min], una vez terminado este proceso se deja reposar la disolución durante 5 [min] y se miden ambas variables de interés (véase figura 3.20).



Figura 3.20. Muestras preparadas para medición de pH y conductividad.

Para medir el pH y la conductividad eléctrica se utiliza el equipo HL98199 Multiparamétrico pH-CE-DO (véase figura 3.21), teniendo en cuenta que se calibra antes de medir, con la finalidad de que los resultados obtenidos sean precisos, tal calibración se realiza con muestras piloto de las cuales ya se conoce el pH.



Figura 3.21. Equipo HL98199.

Una vez que se mide el pH y la conductividad eléctrica, se establece que las muestras que son de especial interés corresponden a las muestras de CHSQ-3 y CHSQ-4, ya que entre ellas tienen valores de conductividad más elevados y de pH más bajos, lo que permite que sea más interesante el estudio evaluando el comportamiento entre ambas variables en el tiempo establecido. Teniendo en cuenta que, la mayor conductividad es indicativa de una mayor cantidad de sales solubles en la muestra, lo que es una indicación de la probable mayor movilidad de los contaminantes; y que el pH bajo es una indicación de reactividad ácida, que favorece la movilidad de la mayor parte de los metales pesados. A continuación, en la tabla 3.5 se presentan los valores de pH y conductividad eléctrica que presenta cada muestra.

Tabla 3.5. Variables consideradas para selección de muestras.

Muestra	pH	Conductividad eléctrica [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
CHSQ-1	3,04	1.142
CHSQ-2	3,70	2.573
CHSQ-3	3,08	5.796
CHSQ-4	3,57	3.923

Tal como se presenta en la tabla anterior, los valores mayormente interesantes en cuanto a pH y conductividad eléctrica son 3,08 y 5.796 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] respectivamente para CHSQ-3 y pH de 3,57 y conductividad de 3.923 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] para CHSQ-4.

3.4.2.2 Aplicación de MgCO_3

Una vez definidas las muestras de interés, es necesario aplicar la enmienda. A diferencia del primer estudio, esta vez se aplican un 10 y 30%, ambas con un 10% de humedad con relación al peso. A continuación, la tabla 3.6 muestra las proporciones que tiene cada muestra con relación a la enmienda y porcentaje de humedad aplicado.

Para realizar la medición en el equipo FRX se coge una cantidad aproximada de 4 [gr] de muestra de suelo. Además, para realizar las mediciones de pH y conductividad eléctrica posteriores, se deben preparar con una cantidad similar, entonces para evitar la escasez de muestra a la hora de medir es preferible tomar mayores cantidades.

Tabla 3.6. Parámetros generales de las muestras.

Muestra	Porcentaje de enmienda [%]	Cantidad de muestra [gr]	Cantidad de MgCO_3 [gr]	Agua destilada [ml]
CHSQ-3	10,0	50,0	5,00	5,50
CHSQ-3	30,0	50,0	15,0	6,50
CHSQ-4	10,0	50,0	5,00	5,50
CHSQ-4	30,0	50,0	15,0	6,50

Los datos presentados en la tabla anterior se pueden observar en la figura 3.22, en donde se puede ver la cantidad de muestra, de enmienda y de agua destilada para cada muestra de suelo.



Figura 3.22. Preparación de la aplicación de $MgCO_3$.

Si bien, todas las muestras contienen un 10% de humedad al momento de preparar la mezcla, se debe tener en cuenta que a la hora de efectuar el primer análisis estas deben estar completamente secas, es por esta razón que se almacenan en una estufa a 50 [°C] durante 48 [hrs] tal como se presenta en la figura 3.23.

Luego de tener las muestras completamente secas, se almacenan en frascos tapados en un estante del laboratorio a temperatura ambiente, los cuales se van agitando diariamente con el fin de mejorar el contacto entre los agentes implicados en el experimento.



Figura 3.23. Secado de muestras en la estufa.

3.4.2.3 Medición y análisis de elementos de interés

La primera medición que se realiza corresponde a las muestras de suelo en su estado original, con el objetivo de detectar el contenido de Pb, Zn y Cu presentes inicialmente, ya que, en base a estos datos se empieza a estudiar el impacto que genera el $MgCO_3$ en las diferentes muestras. Para esto, lo primero que se realiza es homogeneizar el tamaño de los sedimentos de cada muestra, esto se lleva a cabo de manera manual utilizando un mortero de ágata (véase figura 3.24).



Figura 3.24. Homogenización del tamaño de las muestras con mortero.

Luego de obtener una muestra con un tamaño mayormente homogéneo, se coge una porción de ella para efectuar la medición en el equipo FRX, la porción de muestra contiene aproximadamente 4 [gr] de muestra de suelo y esta se deposita en un recipiente premier 3000 E para muestras de FRX, el cual se ingresa al equipo y comienza la medición, tal como se puede observar en la figura 3.25.



Figura 3.25. Muestras preparadas (izquierda) e introducida en el equipo para comenzar medición.

Para la medición de las muestras que contienen enmienda se debe ejecutar el mismo procedimiento anterior, es decir, homogeneizar el tamaño de las partículas mediante molienda, ya que cuando se aplica la enmienda y la humedad, estos se juntan formando aglomerados de mayor tamaño, es por esto que conviene disminuir los sobre tamaños para que la medición de la mezcla entre $MgCO_3$ y suelo sea apropiada.

Cabe destacar que la primera medición que se efectúa de las muestras de suelo junto al $MgCO_3$ ocurre a los 7 días de aplicada la enmienda, esto ocurre porque tal como se mencionó anteriormente, se tiene que dejar secar la muestra para poder medir los elementos que presenta esta de forma correcta.

Tal como se mencionó anteriormente, cada análisis efectuado por el equipo se hace en duplicado para así evitar la dispersión de los resultados, es decir, los valores entregados por el equipo son verificados con una segunda medición, por lo que, las concentraciones de los elementos captadas

corresponden a la disponibilidad de los metales que contiene la muestra de suelo una vez aplicada la enmienda. A continuación, la figura 3.26 muestra el total de muestras que fueron analizadas en el período de 28 días del estudio.

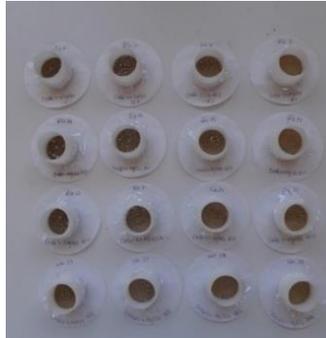


Figura 3.26. Totalidad de muestras para el período de estudio.

3.4.3 Análisis de solubilidad de metales pesados

Con el objetivo de complementar el estudio realizado anteriormente es que se opta por efectuar un tercer análisis en base a los datos que cuantifica el equipo FRX, dado que este equipo solo mide la disponibilidad de elementos en las diferentes muestras de suelo, es decir, aun cuando el carbonato de magnesio cumpla con su condición de disminuir la concentración móvil de los elementos potencialmente tóxicos, o bien, los inmovilice, los resultados captados por el equipo no revelarán el objetivo final del proyecto, ya que arrojará como resultado concentraciones de los elementos que son propias de la muestra de suelo. De manera que, resulta conveniente establecer un experimento que determine en cierto modo la solubilidad que presentan las muestras de suelo y asimismo que permita determinar la efectividad de la enmienda utilizada.

Como se mencionó en el párrafo anterior, se busca complementar el estudio previo, es por este motivo, que las muestras que serán utilizadas en este experimento corresponden a las mismas, es decir CHSQ-3 y CHSQ-4.

Luego de determinar las relaciones entre muestra y enmienda, se emplea la cuantificación de los metales potencialmente tóxicos en el equipo FRX, vale destacar que esta primera cuantificación se realiza sin la aplicación del carbonato de magnesio con el fin de obtener un parámetro inicial que permita la comparación y finalmente medir la efectividad de la enmienda.

Después de obtener los datos iniciales de las concentraciones de cada elemento de interés, se realiza un lavado a las muestras de suelo y se dejan secar por 48 [hrs] en la estufa a 50 [°C]. Una vez

que las muestras ya se encuentran secas, se realiza la aplicación del MgCO_3 en proporciones de 10 y 30% respectivamente a cada una de ellas, considerando que se le aplica un 10% de humedad con respecto al peso total (suma de la muestra y la enmienda) con el objetivo de obtener una mejor adherencia del MgCO_3 a la muestra de suelo (véase figura 3.27).



Figura 3.27. Aplicación de enmienda a cada una de las muestras.

Además, a continuación, la tabla 3.7 muestra las cantidades que se utilizan de muestra y enmienda en cada caso.

Tabla 3.7. Proporciones de muestras para el estudio.

Muestra estudiada	Cantidad de muestra [gr]	Cantidad de MgCO_3 [gr]	Cantidad de agua destilada [ml]
CHSQ-3 + 10% de MgCO_3	20,0	2,00	2,20
CHSQ-3 + 30% de MgCO_3	20,0	6,00	2,60
CHSQ-4 + 10% de MgCO_3	25,0	2,50	2,75
CHSQ-4 + 30% de MgCO_3	25,0	7,50	3,25

Cuando ya se realiza todo lo mencionado anteriormente, se estima conveniente realizar una medición a cada muestra los días 7 y 14, definiendo este último día como el período final del experimento, también vale mencionar que una vez realizada cada medición se lavan las muestras nuevamente y se dejan secar hasta la siguiente cuantificación, es decir, 7 días de secado aproximadamente a temperatura ambiente.

Capítulo 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Aun cuando se realizaron tres experimentos diferentes en donde algunos de ellos tenían características distintas, tales como: muestras de suelo estudiadas, análisis de elementos diferentes o bien, no se realizaron en los mismos períodos de tiempo, el objetivo final del proyecto consiste en evaluar la efectividad del carbonato de magnesio como enmienda natural para mejorar las condiciones de los suelos mineros potencialmente contaminados. De esta forma, es válido estudiar el comportamiento que genera la aplicación del carbonato de magnesio en cada uno de los experimentos y analizar los efectos que produce en la movilidad de los elementos de interés.

Es por este motivo que posteriormente se describirán los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos realizados, considerando en cada caso las variables principales que pueden interferir en lo conseguido y, así mismo, buscando una explicación que respalde tales resultados.

A continuación, la figura 4.1 muestra un diagrama general de lo que trata el capítulo, en donde se tiene en consideración que el primer experimento tiene sus resultados específicos, y que, por otra parte, el segundo y tercer estudio se complementan entre sí para obtener mejores resultados. Aun cuando los resultados del primer experimento se enfocan sólo en el mercurio, la finalidad global de los estudios es evaluar el efecto de la enmienda en cada análisis.



Figura 4.1. Diagrama general de resultados.

4.1 Análisis de Hg en disoluciones acuosas

A partir del primer experimento se obtienen diferentes resultados por cada muestra de suelo, para esto se realizaron mediciones periódicamente cada 7 días hasta completar ciclos de 28 días, con el objetivo de medir la concentración de Hg que presenta la prueba en ese momento, los resultados reportados en cada caso se presentan en el Anexo A, donde se puede visualizar los valores obtenidos de cada día de medición. Adicionalmente, a continuación, se presenta la tabla 4.1 que muestra un resumen del estudio, el cual contiene las concentraciones iniciales de la muestra, es decir, sin la aplicación del carbonato de magnesio, y a su vez, abarca cada medición tomada en el período de estudio.

Tabla 4.1. Resumen experimento análisis de Hg.

	Concentración de muestra analizada [$\mu\text{g/l}$]		
	WUAJ2 antiguo	WUNC1	WUAJ2 nueva
Día 0 (sin MgCO_3)	4.626	220	12.910
Día 0 (con MgCO_3)	4.579	125	27.970
Día 7	4.522	121	20.530
Día 14	4.128	109	18.550
Día 21	4.178	76	15.660
Día 28	3.390	46	9.283

Tal como se puede observar en la tabla 4.1, se establece una relación entre las concentraciones que se obtienen de cada medición por cada muestra. En este caso, es conveniente presentar un gráfico que muestre la tendencia que sufre cada una de ellas en el período de tiempo estudiado para así representar de forma más fácil y asimismo ver de mejor manera los resultados entregados por el experimento. Es por esto que, a continuación, se presentan los gráficos 4.1, 4.2 y 4.3.

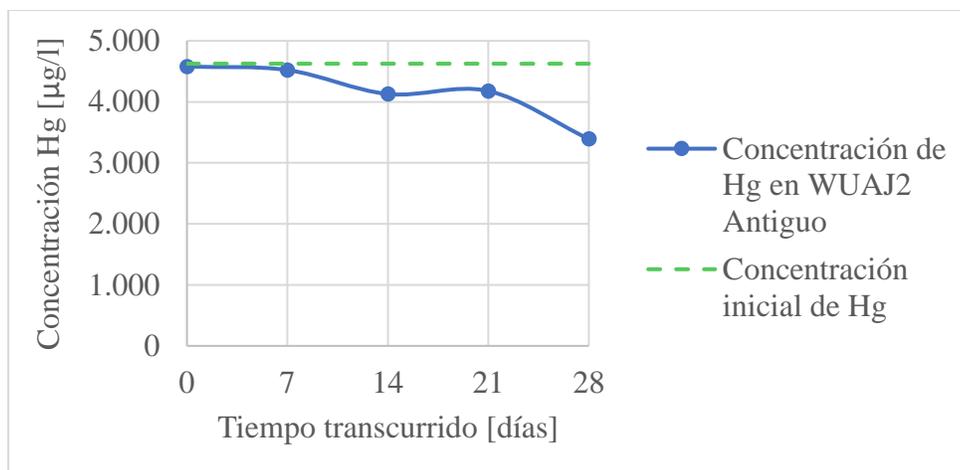


Gráfico 4.1. Análisis final de muestra WUAJ2 Antiguo.

Tal como se puede apreciar en el gráfico 4.1, inicialmente se tiene una concentración de mercurio de 4.626 [µg/l] sin la aplicación de enmienda, y es posible notar que una vez aplicada la enmienda ocurre una retención del mercurio de un 1,01%, obteniendo así una concentración de 4.579 [µg/l] y a medida que transcurre el tiempo esta concentración comienza a disminuir, en donde finalmente el contenido de mercurio retenido corresponde a un 26,71% con respecto a la concentración inicial.

En base a la gráfica no es posible definir si la tendencia se estabiliza en un final o si continúa disminuyendo la concentración de mercurio de la muestra. Sin embargo, a grandes rasgos se puede identificar que la enmienda aplicada está cumpliendo su función y logra disminuir el contenido de mercurio presente.

En base al gráfico 4.2 es posible notar que en la muestra WUNC1 la concentración inicial de mercurio es de 220 [µg/l], es decir, sin la aplicación de $MgCO_3$. Una vez añadida la enmienda desciende en un 43,20% llegando a un valor de 125 [µg/l] logrando retener un alto porcentaje del mercurio. Además, a lo largo del experimento esta concentración sigue en descenso, entregando una retención final del elemento de un 79,27% con respecto al contenido inicial de mercurio.

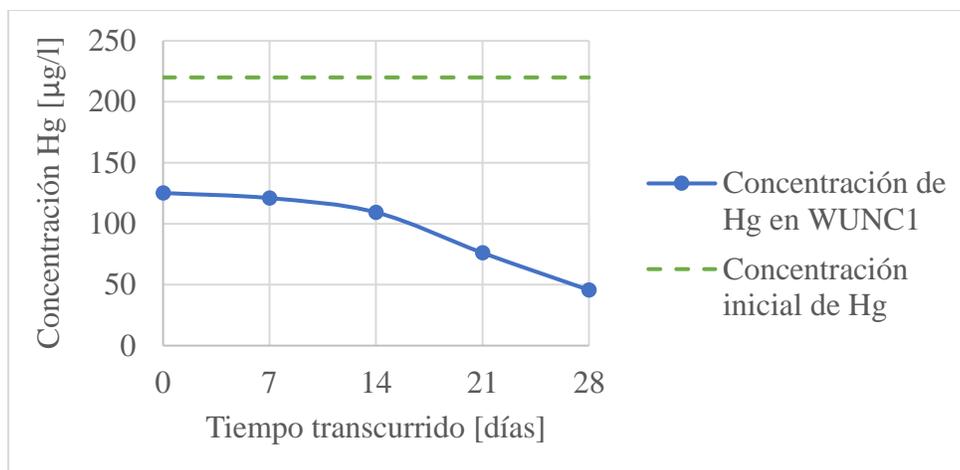


Gráfico 4.2. Análisis final muestra WUNC1.

La gráfica muestra que la concentración sigue en descenso al último día del experimento, aun así, no es posible definir hasta qué punto logra descender, por lo que, no logra estabilizarse la curva. Pese a ello, es evidente que la tendencia de disminución esperada se cumple, con relación a esto, es válido asociar el comportamiento de la muestra a la aplicación del carbonato de magnesio.

El gráfico 4.3, correspondiente a la muestra WUAJ2 Nuevo, presenta la misma tendencia de resultados que los casos anteriores, debido a que la concentración disminuye a lo largo del experimento. No obstante, presenta una gran diferencia a los dos casos presentados anteriormente. Se puede determinar que inicialmente la muestra contiene una concentración de mercurio de 12.910 [µg/l] sin presencia de carbonato de magnesio. Sin embargo, cuando este es incorporado a la muestra, la concentración aumenta en un 116,70%, y a medida que transcurre el tiempo del experimento, empieza el descenso del contenido de mercurio, llegando a una retención final de un 28,09% con respecto a la concentración inicial.

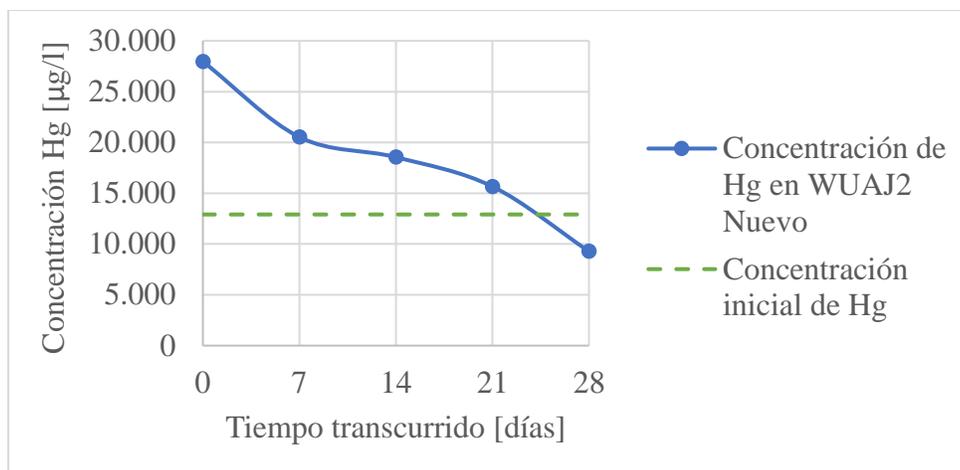


Gráfico 4.3. Análisis final de muestra WUAJ2 Nuevo.

Además, tal como se mencionó anteriormente, la curva sigue la misma tendencia que los casos anteriores, por lo que, el único inconveniente corresponde al aumento abrupto de la concentración. Aun así, es posible suponer que la enmienda logra disminuir el contenido de Hg presente en la muestra y no es posible definir si se logra estabilizar la curva.

Con relación al inconveniente presentado previamente, es posible creer que pudo ser un error en la medición inicial, o bien, que el carbonato de magnesio liberó partículas de Hg de la muestra en su estado líquido y al momento de medir se analizaron estas partículas que contenían las concentraciones más altas. Sin embargo, no es posible asegurar ninguna de las opciones descritas previamente si no se realizan más estudios relacionados en estado líquido con el uso del $MgCO_3$ como enmienda.

4.2 Análisis de metales pesados en muestras de suelos

El segundo experimento busca determinar la efectividad del carbonato de magnesio como inmovilizador de diferentes metales pesados en muestras sólidas, es por esta razón que se realizan análisis de las muestras de suelo considerando tres diferentes metales pesados, en este caso Cu, Pb y Zn de dos muestras diferentes. La enmienda aplicada se utiliza en diferentes proporciones con el objetivo de estudiar si el porcentaje de $MgCO_3$ genera un cambio significativo para efectos del experimento.

Para comenzar el estudio se tiene en cuenta que se usarán las dos muestras de suelo mencionadas anteriormente en el informe, las cuales corresponden a CHSQ-3 y CHSQ-4 debido a los interesantes resultados de pH y conductividad eléctrica que presentan originalmente.

En base a lo descrito anteriormente, el estudio abarca un período de 28 días, en donde inicialmente se realiza el análisis de los metales que contiene la muestra de suelo y posteriormente, cada 7 días se realiza una cuantificación de la concentración de tales metales pesados presentes en ella, además cada 14 días se realiza la medición del pH y conductividad eléctrica en cada muestra con su respectivo porcentaje de enmienda aplicado con el propósito de establecer una relación entre los resultados que son reportados por el experimento.

4.2.1 Análisis de pH y conductividad eléctrica de metales pesados

A continuación, en la tabla 4.2 se presenta un resumen de los datos recopilados a lo largo del desarrollo del experimento, la cual presenta principalmente los datos correspondientes a pH y conductividad eléctrica de cada muestra de suelo.

De los valores presentados en la tabla, es válido aclarar que los datos del día 0 tanto en pH como en conductividad eléctrica corresponden a los parámetros medidos en ausencia de carbonato de magnesio, es decir, sin aplicación de la enmienda.

Tabla 4.2. Resumen general experimento de pH y Conductividad eléctrica.

Muestra	pH			Conductividad eléctrica [$\mu\text{S}/\text{cm}$]		
	Día 0	Día 14	Día 28	Día 0	Día 14	Día 28
CHSQ-3						
+ 10% MgCO₃	3,08	8,15	8,09	5.976	3.353	1.392
CHSQ-3						
+ 30% MgCO₃	3,08	7,71	7,61	5.976	4.363	1.933
CHSQ-4						
+ 10% MgCO₃	3,57	7,21	8,62	3.926	3.552	2.672
CHSQ-4						
+ 30% MgCO₃	3,57	8,94	9,35	3.926	3.172	2.161

Para interpretar de mejor forma los datos expuestos en la tabla anterior, se realizan gráficos que muestran las variaciones de pH y conductividad eléctrica que van experimentando las muestras. Para establecer una tendencia de la enmienda en cada caso véase los gráficos 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7.

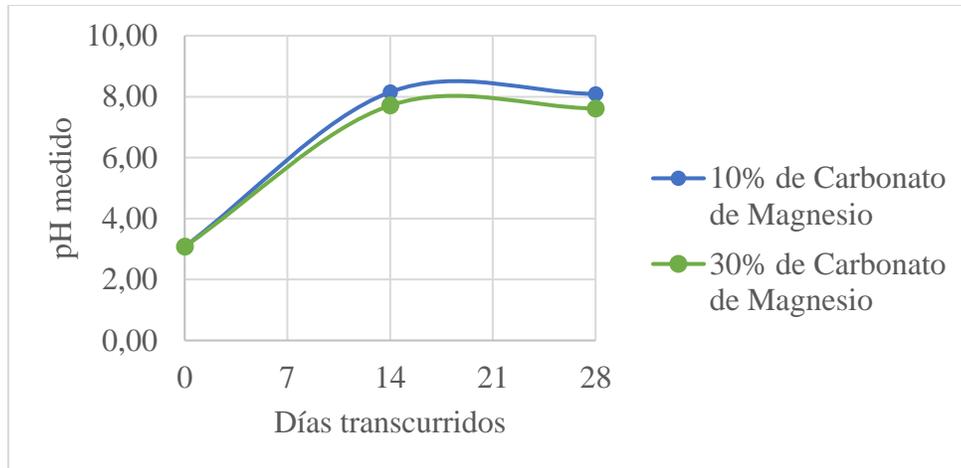


Gráfico 4.4. Comportamiento de muestra CHSQ-3 con relación al pH.

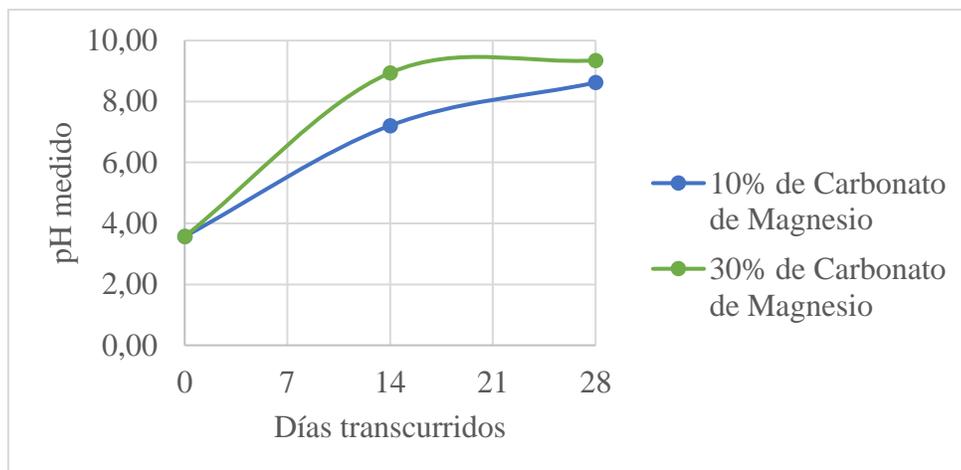


Gráfico 4.5. Comportamiento de muestra CHSQ-4 con relación al pH.

Tal como se puede ver en los gráficos 4.4 y 4.5, se presenta un notable incremento en el valor del pH de cada muestra, en donde es posible establecer que el pH inicial posee características que aseguran tener una reactividad ácida. Sin embargo, una vez aplicado el carbonato de magnesio logra revertir esta situación convirtiendo la reactividad a un estado neutro o incluso alcalino, con pH mayor a 8, dentro del tiempo que abarca el experimento.

En base a los datos obtenidos de la tabla 4.2, se puede determinar que inicialmente la muestra CHSQ-3 posee un pH de 3,08 y una vez aplicado el 10% de $MgCO_3$ se obtiene un pH de 8,09, el cual

denota un aumento de aproximadamente 2,63 veces el pH inicial de la muestra. Ahora bien, la misma muestra de suelo, pero con un 30% de $MgCO_3$ hace aumentar el valor del pH hasta un 7,61, el cual corresponde a un aumento de aproximadamente 2,47 veces con relación a la muestra original.

En cuanto a la muestra CHSQ-4 se tiene que inicialmente presenta un pH de 3,57 y una vez aplicado el 10% de $MgCO_3$ el pH logra ascender a un 8,62, siendo aproximadamente 2,41 veces mayor que el valor inicial. Por otro lado, al aplicarle el 30% de $MgCO_3$ a la misma muestra se obtiene un pH de 9,35, el cual representa aproximadamente 2,62 veces el valor original de la muestra.

En base a los valores obtenidos por el experimento, es posible notar que el carbonato de magnesio logra reducir la reactividad ácida en una gran proporción, lo cual era esperable ya que, es un material que sirve para regularizar el pH y tiene características de pH alcalino. Además, los cambios de pH promueven reacciones de los metales con otras sustancias que se encuentran en el suelo de forma natural regulando la movilidad de los contaminantes (Acar & Alshawabkeh, 1993).

Una vez definida la tendencia que presentan las muestras con relación al pH, es válido analizar que sucede con la conductividad eléctrica, dado que también fue uno de los parámetros iniciales que permitió la selección de la muestra para el estudio.

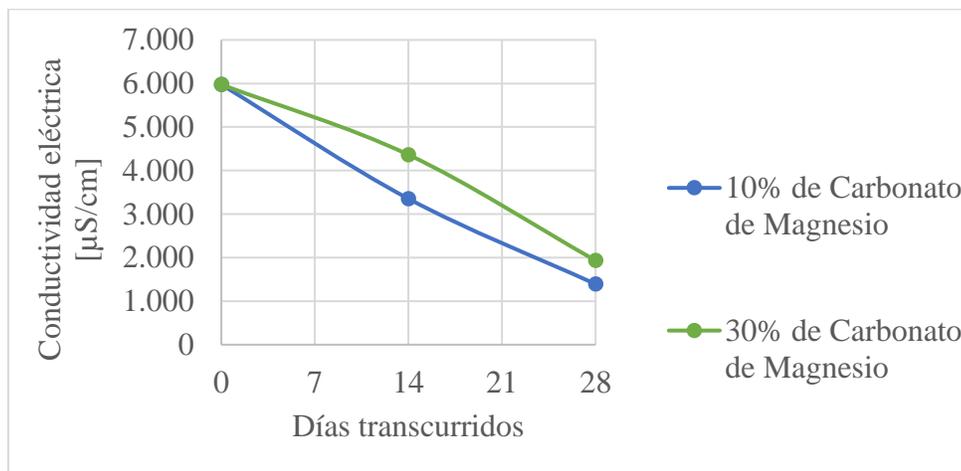


Gráfico 4.6. Comportamiento de muestra CHSQ-3 con relación a la conductividad eléctrica.

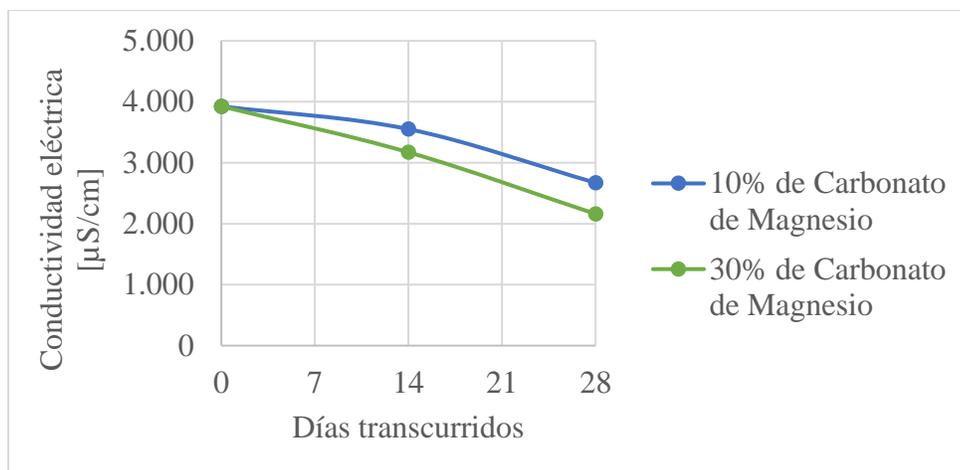


Gráfico 4.7. Comportamiento de muestra CHSQ-4 con relación a la conductividad eléctrica.

En los gráficos 4.6 y 4.7 se logra observar que el comportamiento de la conductividad eléctrica en ambas muestras de suelo va en declive, es decir, el $MgCO_3$ genera una disminución de la conductividad eléctrica, lo que implica también una reducción de la presencia de sales solubles en el suelo.

De la tabla 4.2, se obtiene que la conductividad eléctrica inicial para la muestra CHSQ-3 corresponde a $5.976 \mu S/cm$, la cual disminuye a $1.392 \mu S/cm$ una vez aplicado el 10% de $MgCO_3$ representando aproximadamente 0,23 veces el valor inicial de la muestra. Además, la muestra que contiene un 30% de $MgCO_3$ también presenta un descenso en su comportamiento, llegando a obtener una conductividad de $1.933 \mu S/cm$ la cual corresponde a 0,32 veces aproximadamente el valor inicial de la conductividad eléctrica presente en la muestra.

Ahora bien, para el caso de la muestra de suelo CHSQ-4 la cual inicialmente presenta una conductividad de $3.926 \mu S/cm$, el comportamiento de disminución que adquiere se presenta en menor proporción que el caso anterior, ya que al aplicar un 10% de $MgCO_3$ se tiene una conductividad eléctrica de $2.672 \mu S/cm$ correspondiente a 0,68 veces aproximadamente el valor original y finalmente al aplicar un 30% de $MgCO_3$ el valor inicial desciende a $2.161 \mu S/cm$ siendo aproximadamente 0,55 veces el valor de conductividad eléctrica inicial.

El cambio producido en la conductividad eléctrica puede entenderse como una consecuencia del aumento del pH, ya que, según Acar & Alshwabkeh (1996) la conductividad del suelo se incrementa con el tiempo, debido a la penetración de los frentes ácidos y alcalino, así como por la solubilización de las especies iónicas, ya sea como resultados de los cambios de pH o por un aumento

de temperatura. Pero también resulta claro interpretar que el descenso de la conductividad implica una disminución de la presencia de iones en la muestra, que quedan ligados a fases minerales que resultan de la interacción con el carbonato.

4.2.2 Análisis de concentración de metales pesados

Tal como se mencionó anteriormente, cada medición se realiza en duplicado y se establece un promedio entre los resultados con el objetivo de disminuir la dispersión de los resultados calculados por el *software*, es por este motivo que en el Anexo B se presentarán los resultados obtenidos de cada medición. No obstante, a continuación, se exhibirán los promedios ya calculados en cada muestra con su respectivo porcentaje de MgCO₃ empleado.

Para determinar el efecto producido por la enmienda lo primero que se debe analizar es la concentración inicial de cada metal de interés en la muestra de suelo, para esto se realiza un test inicial que cuantifica las concentraciones que posee de los elementos descritos anteriormente. El resumen de los resultados se presenta en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Concentraciones iniciales de metales pesados.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3	1.100	1,25	4,00
CHSQ-4	553,7	0,71	2,71

Tal como se puede rectificar en la tabla anterior, en ambas muestras es notoria la mayor presencia del elemento Pb, en donde su mayor concentración se encuentra en la muestra CHSQ-3 con un 4,00%. Por su parte, el elemento que se presenta en menor concentración en ambas muestras corresponde al Cu y su menor proporción se encuentra en la muestra CHSQ-4 con una concentración de 553,7 [ppm].

La tabla 4.4 expone los valores promedio de la cuantificación tomada mediante FRX para la muestra de suelo CHSQ-3, en donde se observa el resumen final del experimento, mostrando cada día de medición y así mismo las concentraciones captadas para los elementos de interés en los diferentes porcentajes de MgCO₃ utilizados.

Para distinguir de mejor manera estas diferencias que ocurren en las concentraciones es que se considera buena opción exponer un gráfico que muestre los comportamientos de cada elemento y a su vez permita comparar el actuar de la enmienda en sus diferentes proporciones. Además, cabe destacar que cada uno de los gráficos característicos, es decir, cada gráfico individual por porcentaje de enmienda se encuentra en el Anexo B.

Tabla 4.4. Resumen de datos obtenidos de la muestra CHSQ-3.

Muestra CHSQ-3	Día del estudio	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
Sin MgCO₃	0	1.100	1,25	4,00
+ 10% MgCO₃	7	895,9	1,20	3,49
+ 10% MgCO₃	14	852,6	1,17	3,44
+ 10% MgCO₃	21	952,1	1,19	3,63
+ 10% MgCO₃	28	909,3	1,19	3,73
+ 30% MgCO₃	7	838,3	1,04	3,20
+ 30% MgCO₃	14	961,8	1,18	3,76
+ 30% MgCO₃	21	915,5	1,15	3,59
+ 30% MgCO₃	28	931,4	1,21	3,65

Tal como se puede deducir en la tabla anterior y como fue mencionado previamente, es evidente una disminución de la concentración de cada elemento analizado, sin embargo, las proporciones de dicha baja son variadas en relación con el porcentaje de MgCO₃ utilizado.

No es posible definir una tendencia clara ante los resultados expuestos, dado que no existe una secuencia general que presenten los valores, es por esta razón que a continuación, se exponen diferentes gráficos que muestran el efecto de la enmienda en cada elemento de interés, y que, a su vez, compara estos valores con la concentración inicial captada por el equipo FRX.

A continuación, se presenta el gráfico 4.8, el cual permite visualizar el comportamiento del elemento Cu a lo largo del tiempo del experimento.

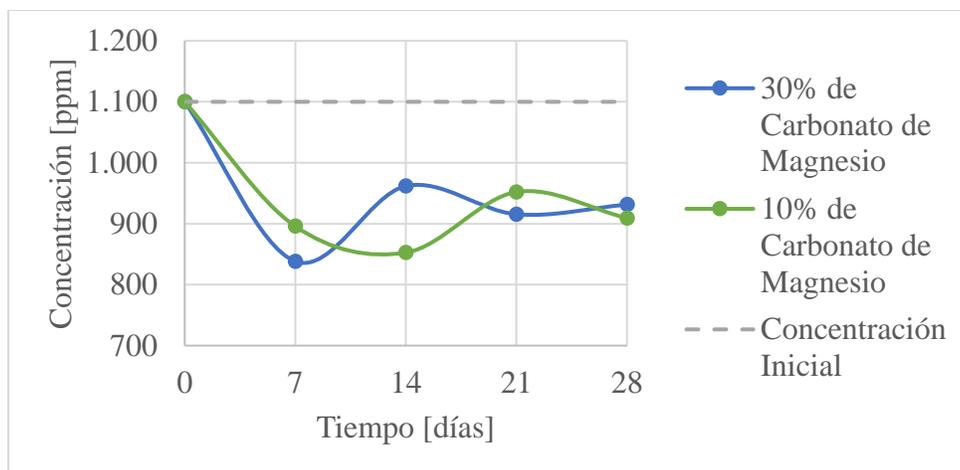


Gráfico 4.8. Comparativa comportamiento Cu en CHSQ-3 + MgCO₃.

A partir del gráfico anterior es posible notar que la concentración inicial que fue captada por el equipo en el caso de la muestra CHSQ-3 y enfocándose en el elemento de interés Cu es de 1.100 [ppm] en su estado original, una vez aplicado el carbonato de magnesio se ejecuta la segunda medición el día número 7, con el objetivo de dejar actuar las partículas de la enmienda en la muestra de suelo.

En ambos casos, es decir aplicando 10% y 30% de MgCO₃, la disminución de la concentración del Cu es en promedio al 21,18% en la primera medición efectuada con enmienda. Aun así, las tendencias para la siguiente medida varían bastante, para el caso del 10% de MgCO₃ empleado en la muestra, la concentración de Cu presenta un descenso, por otro lado, para el caso del 30% de MgCO₃ la cuantificación del Cu presenta un aumento. Es por esta razón, que se considera que a partir de este momento no hay una movilización significativa de este elemento a lo largo del experimento. Aun así, si se analizan los resultados finales es posible observar que ambas concentraciones disminuyen en promedio un 16,34% con relación al estado inicial.

Ahora bien, a diferencia del Cu, el resto de los elementos considerados de interés para el estudio, presentan mayores concentraciones en las muestras de suelo, es por este motivo, que sus concentraciones se presentan en porcentaje. El siguiente elemento que se analiza corresponde al Pb y a continuación, el gráfico 4.9 muestra su comportamiento durante el desarrollo del estudio.

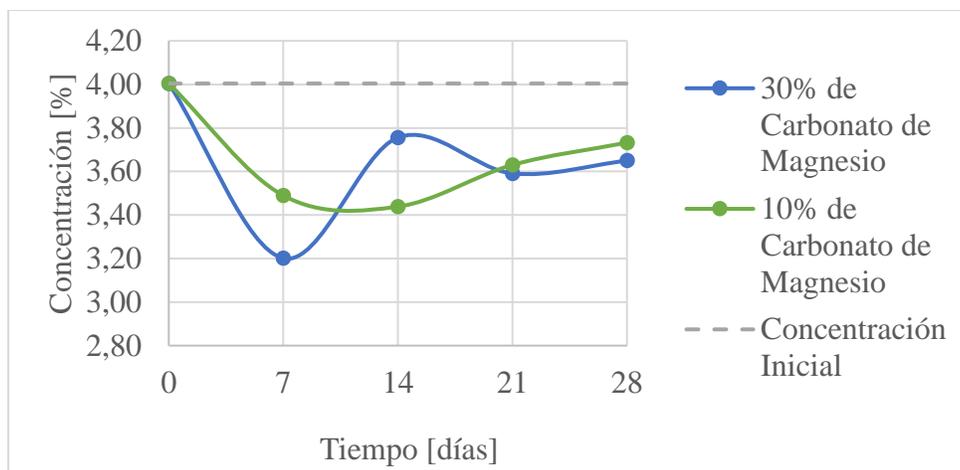


Gráfico 4.9. Comparativa comportamiento Pb en CHSQ-3 + MgCO₃.

Tal como se puede ver en el gráfico 4.9, la concentración inicial del Pb en la muestra de suelo corresponde a 4,00% en su estado original. Una vez adicionado el MgCO₃ y realizada la segunda cuantificación para el caso de 10% de carbonato de magnesio empleado ocurre una disminución del 12,85% aproximadamente, en cambio, para un 30% de carbonato de magnesio ocurre una disminución cercana al 20,04%, donde la diferencia es considerable si comparamos ambos casos.

Al igual que el Cu, ocurre una situación similar, dado que para el 10% de MgCO₃ al día 14 del experimento la presencia de Pb disminuye como es de esperarse, no obstante, los resultados obtenidos para el 30% de MgCO₃ correspondientes al día 14 aumentan en un alto rango, incluso superando la concentración captada para su punto de comparación.

A la hora de realizar la tercera medición, es posible notar que ambas ponderaciones de MgCO₃ poseen una concentración de Pb muy similar, las cuales corresponden a 3,63% de Pb para el caso del 10% de carbonato de magnesio y un 3,59% para el 30% de carbonato de magnesio.

Finalmente, para el último día del experimento se tiene un aumento de la presencia de Pb en ambos casos cercana a la cuantificación captada la semana anterior. Ahora bien, si se compara el valor final de Pb con relación al del estado original presente en la muestra de suelo, para un 10% de enmienda la disminución fue de un 6,78% y para el 30% fue de un 8,85%. No obstante, resulta claro que los resultados indican que es a comienzo del periodo de tiempo considerado cuando se consigue una mayor reducción de la movilidad del elemento.

Ahora se presentará el gráfico 4.10, en el cual se visualizará la situación ocurrida para el Zn en la muestra CHSQ-3.

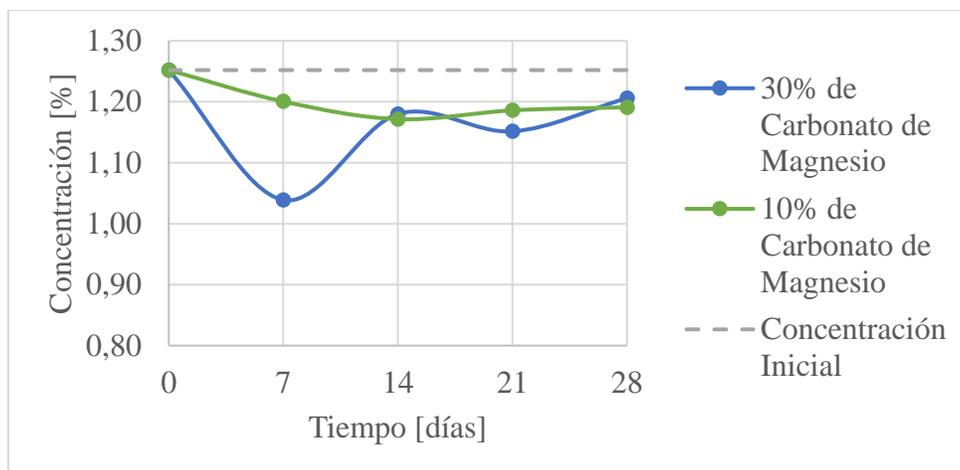


Gráfico 4.10. Comparativa comportamiento Zn en CHSQ-3 + MgCO₃.

Tal como se puede apreciar en el gráfico expuesto anteriormente, el contenido inicial de Zn en la muestra de suelo CHSQ-3 corresponde a 1,25%. Ahora bien, para la primera cuantificación realizada en que la muestra contiene MgCO₃ ocurre una baja con respecto a la presencia del elemento analizado. En un primer caso, para el 10% de carbonato de magnesio aplicado la disminución llega a un valor de 1,20%, y en cuanto al 30% de carbonato de magnesio empleado el descenso es hasta un 1,04%.

Para el caso de la siguiente medición, en donde ya ha transcurrido la mitad del tiempo del estudio, las concentraciones del MgCO₃ en un 10 y 30% son similares, las cuales son 1,17% y 1,18% respectivamente. Lo que denota que ocurre una disminución de la presencia de Zn en un 2,32% aproximadamente en el valor mínimo con respecto a la medida de la semana anterior. Es importante mencionar que para el caso de la enmienda en un 30% los resultados presentados demuestran que la concentración de Zn aumenta en un 11,26% con respecto a la medida anterior.

El día 21 del experimento, el MgCO₃ aplicado en un 10% provoca un aumento en el contenido de Zn en relación con la medición realizada previamente. Por otro lado, el MgCO₃ aplicado en un 30% genera una leve disminución en la concentración del elemento.

Finalmente, los valores de las concentraciones medidas en ambos casos es muy similar, para el 10% de carbonato de magnesio se tiene un 1,19% y en cuánto al 30% de enmienda aplicada se observa un valor de 1,21% de Zn presente en la muestra. Por lo que, es posible definir que la concentración final en ambos casos disminuye levemente con relación al contenido inicial del elemento lo que en promedio sería un 4,27%. Estos resultados indicarían, que en los elementos Cu y

Pb, se genera un cambio mayor en la química de la muestra, es decir, actúa casi inmediatamente después de aplicar la enmienda de MgCO_3 .

Si bien ya fueron expuestos los resultados de una primera parte del experimento, ahora es importante estudiar que sucede con la muestra CHSQ-4, con el fin de obtener una conclusión de los resultados obtenidos. La tabla 4.5 muestra los datos generales de la muestra CHSQ-4.

Tabla 4.5. Resumen de datos obtenidos para muestra CHSQ-4.

Muestra CHSQ-4	Día del estudio	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
Sin MgCO_3	0	553,7	0,71	2,71
+ 10% MgCO_3	7	547,0	0,71	2,73
+ 10% MgCO_3	14	493,5	0,68	2,57
+ 10% MgCO_3	21	446,7	0,59	2,19
+ 10% MgCO_3	28	516,6	0,75	2,52
+ 30% MgCO_3	7	477,6	0,67	2,45
+ 30% MgCO_3	14	501,4	0,70	2,64
+ 30% MgCO_3	21	506,7	0,70	2,49
+ 30% MgCO_3	28	511,6	0,74	2,69

Es importante tener en cuenta que los valores recopilados de cada medición en particular se encuentran en la tabla en el Anexo B de este informe.

Es posible evidenciar que, en general, la concentración de cada elemento disminuye a lo largo del experimento. Sin embargo, a diferencia de la muestra CHSQ-3, en este caso es posible notar que el elemento Zn al día 28 contiene una concentración mayor en comparación a su estado original, lo cual genera incertidumbre en el procedimiento del estudio. Pese a lo mencionado anteriormente, se detallará cada resultado obtenido y a su vez se analizará lo que sucede en cada caso a partir de gráficos realizados con los datos recopilados a lo largo del experimento. A continuación, se presenta el gráfico 4.11 el cual muestra el comportamiento del Cu.

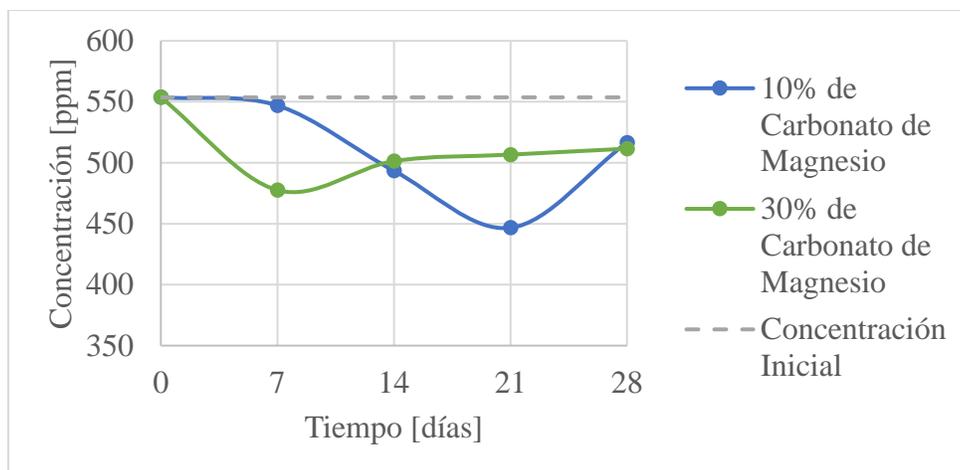


Gráfico 4.11. Comparativa comportamiento Cu en CHSQ-4 + MgCO₃.

A partir del gráfico expuesto anteriormente, se evidencia que la concentración inicial de Cu en la muestra CHSQ-4 corresponde a 553,7 [ppm] y cuando actuó el MgCO₃ y se realizó la segunda medición, el 30% de enmienda logra un descenso de aproximadamente un 13,75% llegando a un valor de 477,6 [ppm] la cual llega a ser la concentración mínima captada para este porcentaje de enmienda, si bien el 10% de carbonato de magnesio igualmente logró un descenso de la concentración este fue menor, el cual solamente logró una baja de un 1,21% con respecto a la concentración inicial, llegando a un valor de 547,0 [ppm].

Al día 14 del estudio se tiene que el 10% de MgCO₃ continúa disminuyendo, esta vez llegando a un descenso de un 9,66% con respecto a la concentración obtenida la semana anterior, y con un contenido de Cu correspondiente a 493,5 [ppm], sin embargo, el 30% de MgCO₃ esta vez manifiesta un aumento leve en su presencia de Cu medida, la cual corresponde a un aumento de un 4,30% con respecto a la medida de la semana anterior, con una concentración de 501,4 [ppm].

Al llegar a la tercera semana del experimento se tiene que el 10% de carbonato de magnesio sigue en una baja de su concentración, con respecto a la medición anterior. Por otro lado, el 30% del carbonato de magnesio sigue su tendencia a aumentar.

Finalmente, se obtiene que el 10% de enmienda empleado muestra un aumento de un 12,63% con respecto a la medición realizada previamente, llegando a una concentración medida de 516,6 [ppm]. Ahora bien, si se compara este valor con la concentración inicial de la muestra, el descenso general del experimento es de un 6,70% con relación al elemento estudiado y un 10% de MgCO₃. Por otro lado, el 30% de enmienda aplicada muestra un aumento de un 0,89% con respecto a la medida

anterior, con un valor de contenido de Cu de 511,6 [ppm], y una baja general del experimento en un 7,60%. Los datos indican que no se produce una reducción significativa de la movilidad de este elemento al aplicar la enmienda.

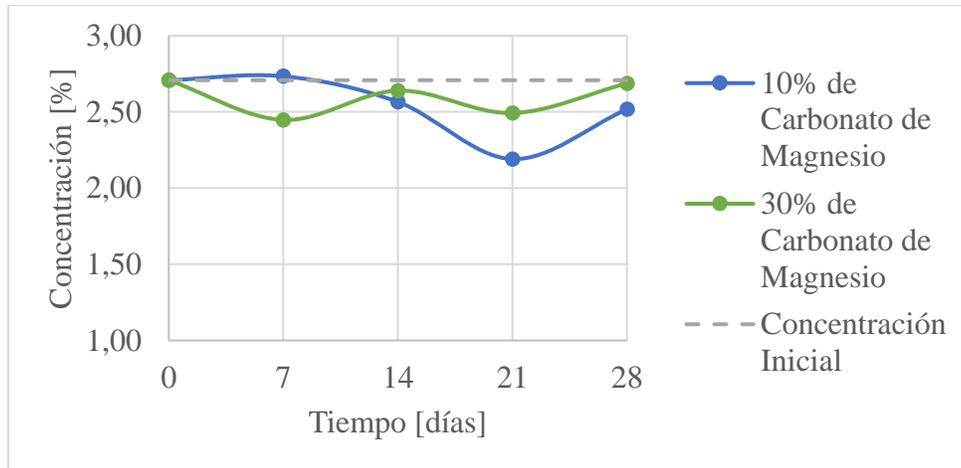


Gráfico 4.12. Comparativa comportamiento Pb en CHSQ-4 + MgCO₃.

Del gráfico presentado anteriormente es factible definir que la cuantificación inicial arrojada para el Pb en la muestra de suelo corresponde a 2,71%. Además, es notable que una vez aplicado el MgCO₃ la enmienda aplicada en un 10% arroja un valor que denota un aumento en la presencia del elemento, dicho valor corresponde a 2,73% el cual demuestra un aumento de un 0,96% con respecto a la concentración inicial de Pb. Por otro lado, la enmienda aplicada en un 30% provoca una disminución de la concentración de Pb en un 9,62% aproximadamente llegando a un valor de contenido de Pb de 2,45%.

Para la segunda semana del experimento se tiene que el MgCO₃ aplicado en un 10% disminuye su contenido de Pb. A diferencia del MgCO₃ aplicado en un 30% se produce un aumento en la cuantificación de Pb.

En cuanto a las últimas dos semanas de medición ocurren sucesos similares, dado que en la medida correspondiente al día 21 ambos porcentajes de enmienda disminuyen, para el 10% de MgCO₃ la baja se da en un 13,85% aproximadamente y a su vez el 30% de MgCO₃ denota una decadencia de un 5,43%, llegando a valores de presencia de Pb en la muestra de 2,19% y 2,49% respectivamente. Ahora bien, el último día medido arroja un ligero aumento en ambos casos, considerando el primer caso el uso de 10% de carbonato de magnesio, el cual aumenta en un 12,08% llegando a un valor de 2,52% y el otro caso correspondiente al 30% de carbonato de magnesio empleado, donde es posible

afirmar que la concentración aumenta en un 7,20% con respecto a la semana anterior, obteniendo una cuantificación final de 2,69% de Pb.

Al comparar los datos iniciales y finales de la experimentación realizada, la baja general fue de 7,03% para un 10% de $MgCO_3$ aplicado, en cambio la enmienda aplicada al 30% tuvo una decadencia de un 0,76%. Con esto, es posible determinar que los datos demuestran que no ocurre una reducción de la movilidad del elemento significativa en presencia de $MgCO_3$.

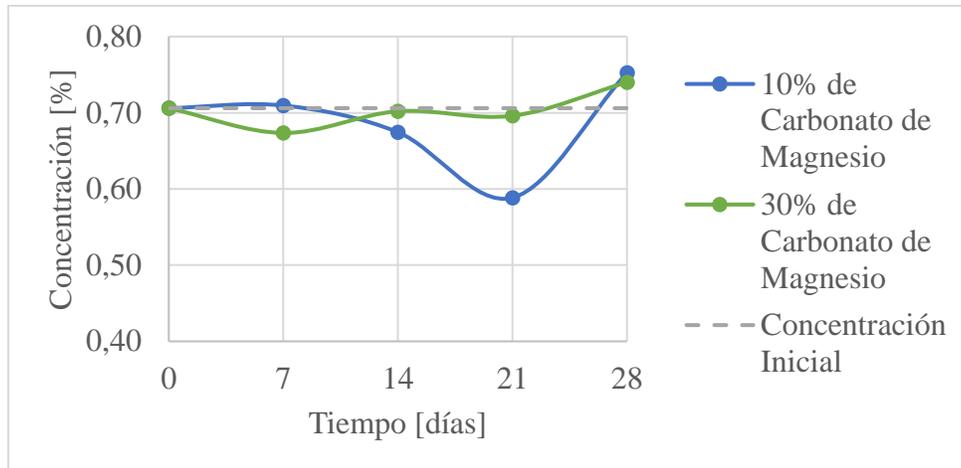


Gráfico 4.13. Comparativa comportamiento Zn en CHSQ-4 + $MgCO_3$.

En el gráfico 4.13 es posible notar que la concentración inicial del Zn corresponde a 0,71% sin la aplicación de enmienda. La primera medición con enmienda denota un aumento de la concentración para 10% de $MgCO_3$, el cual corresponde a un 0,50%, y para el caso del 30% de carbonato de magnesio ocurre un descenso de 4,60%.

Para la segunda medición, en el caso del 10% de $MgCO_3$ ocurre un descenso de un 4,96% de concentración con respecto a la medida anterior, llegando a 0,67% de contenido de Zn. Por otro lado, para el 30% de $MgCO_3$ ocurre un aumento de un 4,04% con relación a la concentración medida anteriormente con un valor de 0,70% de contenido de Zn.

La tercera medición tiene un descenso claro de ambos porcentajes de enmienda, pero donde es más evidente es en la aplicación de 10% de carbonato de magnesio, cuyo descenso corresponde a un 12,18% con respecto a la semana anterior. Por otra parte, el 30% de enmienda presenta un descenso de un 0,85% en la concentración de Zn.

Finalmente, ambos porcentajes de enmienda muestran un aumento en el contenido de Zn. Para 10% de $MgCO_3$ el aumento corresponde a 23,23% con relación a la medida anterior, llegando a superar la concentración original medida en un 6,59%. En contraste, el 30% de enmienda aumenta en un 6,23% con respecto a la semana anterior medida, y el resultado final del contenido de Zn también es superior a la concentración inicial, superándola en 4,82%. En definitiva, las oscilaciones a la baja y al alza son poco significativas, e indican que la aplicación de la enmienda no está dando resultados de interés.

Aun cuando la mayoría de los casos tienen resultados esperados, debido a que, la concentración final resulta ser menor a la inicial. Ocurre un suceso que no se esperaba a la hora de realizar el estudio, ya que, se espera que la concentración solo disminuya a lo largo del experimento, por lo que, no se considera que exista un punto mínimo de concentración medido que no sea el punto final. En base a esto, es posible asumir que el equipo FRX solo mide la disponibilidad de elementos, es decir, capta la concentración que existe de cada elemento, pero no permite determinar el efecto de la enmienda generado en la muestra de suelo. Es por este motivo que, sumar el tercer experimento, resulta ser una idea viable que posiblemente entregará un mejor análisis de los resultados del estudio.

4.3 Análisis de solubilidad de metales pesados.

Para obtener conclusiones más específicas al trabajo y mejorar el análisis del estudio realizado, se ejecutó un tercer experimento con el objetivo de determinar qué tan solubles son los elementos de interés en las muestras de suelo CHSQ-3 y CHSQ-4, esto debido a las variaciones poco significativas que se obtienen del experimento anterior, es por esta razón que se lavan las muestras y se estudia ahora la movilidad de los elementos de interés, lo que indicaría que la solubilidad permite el desplazamiento de los elementos potencialmente tóxicos.

En este caso, se analizan las mismas muestras que el estudio anterior, en base a los elementos potencialmente tóxicos presentes en los suelos, para ello, lo primero que se debe cuantificar son las concentraciones iniciales que contienen de cada elemento. Como se busca mejorar el análisis del estudio anterior, las muestras iniciales con sus respectivas concentraciones corresponden a las expuestas en las tablas 4.4 y 4.5 presentadas previamente.

Además, se debe tener en cuenta que la tabla expuesta a continuación contiene los valores del día 7 del estudio y presenta los valores promedios obtenidos, dado que cada medición se realizó dos veces y aquellos valores se encuentran en el Anexo C.

Tabla 4.6. Resumen datos día 7 tercer experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO₃	544,5	0,24	2,21
CHSQ-3 + 30% MgCO₃	475,6	0,22	1,99
CHSQ-4 + 10% MgCO₃	349,2	0,21	2,01
CHSQ-4 + 30% MgCO₃	368,5	0,20	2,11

Las muestras luego de los resultados mostrados previamente fueron lavadas una vez más y se dejaron secar hasta la siguiente medición que se realizó a los siguientes 7 días, los valores obtenidos al día 14 del experimento se presentan a continuación en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Resumen datos día 14 tercer experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO₃	388,1	0,18	1,66
CHSQ-3 + 30% MgCO₃	361,3	0,19	1,61
CHSQ-4 + 10% MgCO₃	345,0	0,18	1,68
CHSQ-4 + 30% MgCO₃	313,4	0,16	1,65

Ahora bien, los valores expuestos anteriormente denotan los resultados entregados por el estudio propuesto, donde es posible determinar una clara tendencia de disminución de la concentración de los elementos de interés para el experimento. Pese a ello, es una buena alternativa

mostrar la tendencia obtenida de manera gráfica, para ello se realizan seis diferentes gráficos que permiten visualizar el comportamiento de cada elemento en cada una de las muestras de suelo.

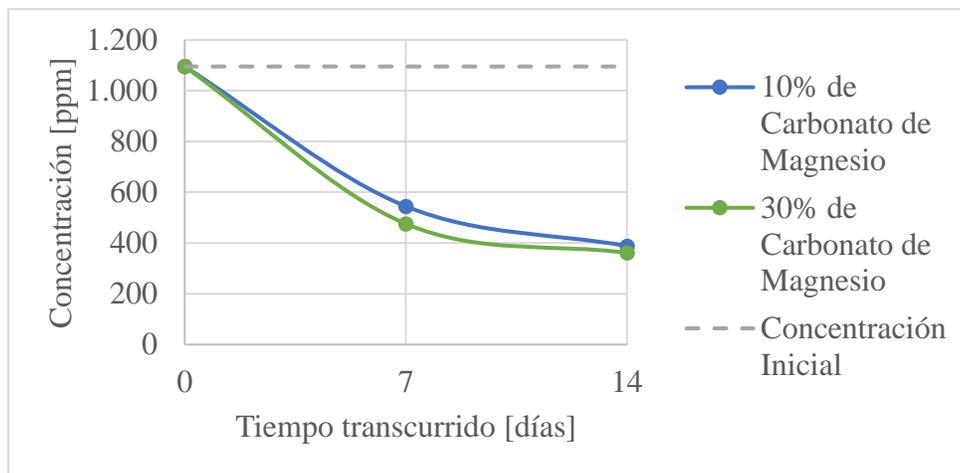


Gráfico 4.14. Comportamiento Cu en CHSQ-3.

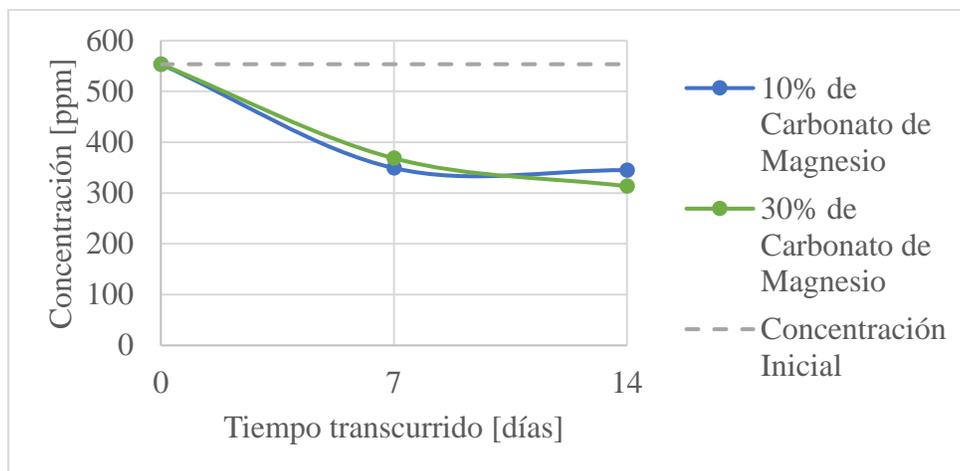


Gráfico 4.15. Comportamiento Cu en CHSQ-4.

Para la muestra correspondiente a CHSQ-3 (Gráfico 4.14), al final del experimento se obtiene un contenido de Cu con un 10% de $MgCO_3$ de 388,1 [ppm] teniendo un descenso de 64,56% en la concentración con respecto al estado inicial. Mientras que, para un 30% de $MgCO_3$ se tienen 361,3 [ppm] y su descenso corresponde a un 67,03% en relación con el contenido inicial de Cu. Por otro lado, para la muestra CHSQ-4 (Gráfico 4.15), la enmienda aplicada en un 10% consigue una cuantificación de Cu de 345,0 [ppm] obteniendo un déficit del elemento en un 37,69% en contraste al estado original y la enmienda empleada en un 30% contiene una concentración de 313,4 [ppm] presentando una retención del Cu de un 43,39% con relación a la concentración inicial.

Si se habla de los valores característicos de ambos gráficos, para el caso del resultado final del Zn, en la muestra CHSQ-3 (Gráfico 4.16) se tiene que para un 10% de $MgCO_3$ existe una concentración de 0,18% en donde su disminución con respecto al contenido inicial corresponde a un 85,94%. Mientras que, para un 30% de $MgCO_3$ la concentración de Zn es de 0,19% logrando una retención final de un 84,82% de la concentración en relación a la muestra original. Por otra parte, para la muestra CHSQ-4 (Gráfico 4.17), con la adición del 10% y 30% de carbonato de magnesio arroja valores finales de 0,18% y 0,16% respectivamente, considerando que sus bajas relacionadas a la concentración inicial son de un 71,10% y 77,90% respectivamente.

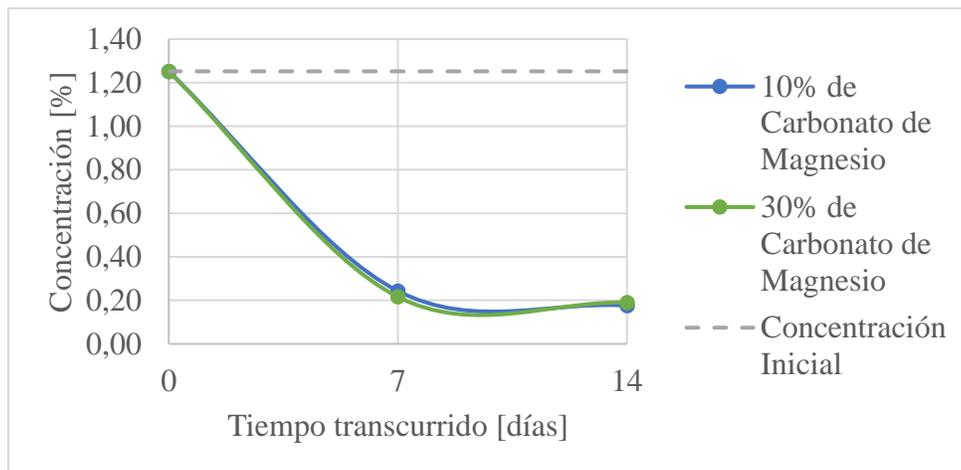


Gráfico 4.16. Comportamiento Zn en CHSQ-3.

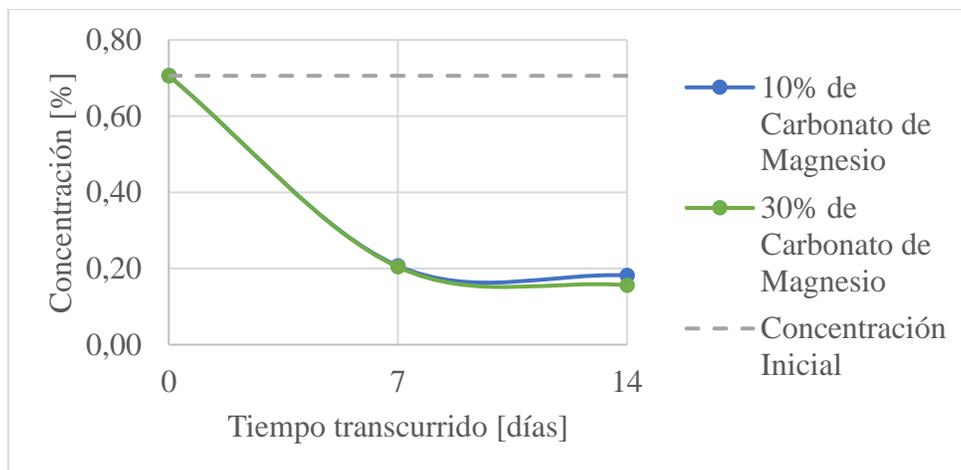


Gráfico 4.17. Comportamiento Zn en CHSQ-4.

En lo que se refiere al plomo, en la muestra CHSQ-3 (Gráfico 4.18), los valores finales de las concentraciones de Pb para un 10% y 30% de enmienda aplicada corresponden a 1,66% y 1,61%, respectivamente en donde el promedio del descenso con relación a la concentración inicial es de

59,21%. En cambio, para la muestra CHSQ-4, como se muestra en la Gráfica 4.19, con un 10% de aplicación de $MgCO_3$ se obtiene una cuantificación del elemento de un 1,68% y para el 30% de aplicación de $MgCO_3$ la presencia final de Pb corresponde a 1,65%, ponderando una baja promedio entre ambas muestras de un 38,65%.

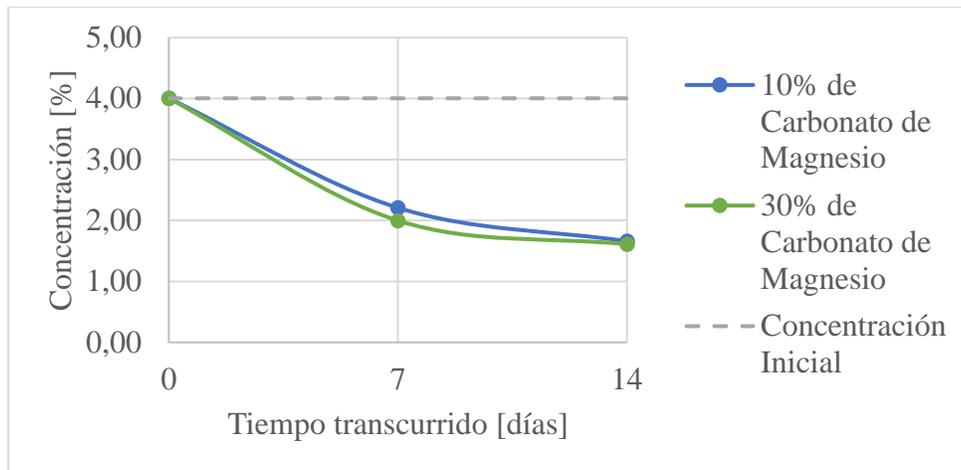


Gráfico 4.18. Comportamiento Pb en CHSQ-3.

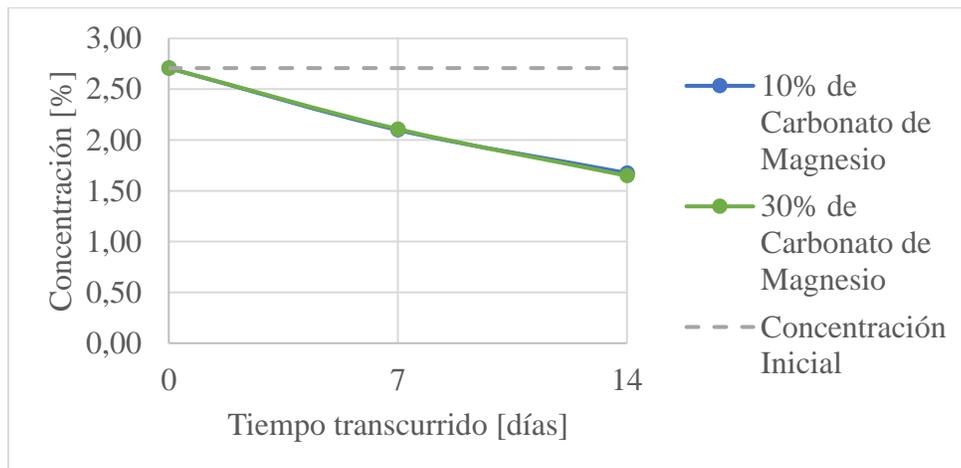


Gráfico 4.19. Comportamiento Pb en CHSQ-4.

En general, las tendencias se presentan claras en cada elemento de interés analizado, dado que las curvas representativas de las concentraciones tienden todas a disminuir y en la mayoría de los casos para las dos muestras de suelo ambas curvas son demasiado similares. Resulta, por tanto, evidente, que estos experimentos revelan de forma mucho más clara el efecto del reactivo utilizado sobre la variación en la movilidad de los elementos que hemos considerado en este estudio.

Capítulo 5. CONCLUSIONES

Para el caso del primer estudio, es importante notar que las muestras WUAJ2 nuevo y WUAJ2 antiguo, aunque contenían diferentes niveles de mercurio sus retenciones del metal analizado fueron bastantes similares, teniendo una diferencia de tan solo un 1,38%. Por otra parte, la muestra WUNC1 presentó una retención de un 79,27% lo cual resulta ser bastante prometedor para efectos del estudio.

En el caso del segundo estudio, si se tiene en cuenta el pH de cada muestra de suelo y considerando la adición de ambos porcentajes de enmienda, se tiene que el valor del pH en promedio es 2,54 veces mayor al pH original de cada muestra. En ambos casos se tiene una variación bastante similar, la cual puede estar condicionada por la alcalinidad que presenta la enmienda utilizada.

En cuanto a la variación producida en la conductividad eléctrica en la muestra CHSQ-3 se tiene en promedio un valor 0,28 veces el valor inicial entre ambos porcentajes de enmienda aplicado, es decir, ocurre una importante disminución de este parámetro. Ahora bien, la muestra CHSQ-4 presenta una variación promedio entre ambos porcentajes de un 0,62 veces el valor inicial. Es una clara indicación de que la enmienda consigue una muy considerable reducción de la presencia de sales, y, por tanto, de iones, en la muestra tras la aplicación del carbonato de Mg.

Teniendo en cuenta la concentración, tanto para 10 y 30% de $MgCO_3$ aplicado en muchos de los casos se mide una concentración final similar del elemento de interés, es decir la variación entre el 10% y 30% de enmienda aplicada es baja, lo que permite creer que la dispersión entregada en los resultados solo se debe a dispersiones en la medición que son características del rango de error asociado que tiene el equipo y que independientemente del porcentaje de enmienda aplicado, los resultados son similares.

Para la muestra CHSQ-3 el elemento Cu logra inmovilizarse de mejor forma con un 10% de $MgCO_3$ teniendo un valor 2,01% más alto. Por otro lado, para CHSQ-4 se logra una mayor inmovilización con un 30% de $MgCO_3$ siendo 0,9% mejor que el porcentaje contrario.

Si se tiene en cuenta la muestra CHSQ-3 para el Zn se tiene una inmovilización más efectiva con un 10% de enmienda siendo 1,20% más alta. Por otro lado, para CHSQ-4 no se logra observar una retención del elemento ya que su concentración aumenta en ambos porcentajes de enmienda empleados, en promedio un 5,71%.

En el caso de la muestra CHSQ-3 se tiene que el elemento Pb se inmoviliza de mejor manera con un 30% de carbonato de magnesio, logrando un valor 2,07% superior. En cuanto a CHSQ-4 la inmovilización más efectiva se logra con un 10% de carbonato de magnesio, siendo 6,27% más alta.

A partir de los resultados obtenidos en el tercer experimento y relacionándolos con los anteriores, es factible definir que la enmienda tuvo una aceptación positiva en el estudio, debido a que, los resultados en el tercer análisis demostraron que las muestras resultan ser solubles.

En el tercer estudio la mayor retención de los metales pesados se produjo en el Zn tanto para CHSQ-3 y CHSQ-4. Por otra parte, para el Cu y el Pb el mejor caso se da en la muestra CHSQ-3 con un 30% de $MgCO_3$.

En general, los resultados de cada experimento resultan ser beneficiosos para la finalidad del estudio, es decir, el carbonato de magnesio permitió cumplir con lo esperado, pues logra reducir la concentración de los metales tóxicos que potencian la contaminación en los suelos.

Ahora bien, el hecho de reducir la movilidad de cada metal pesado indica que su proporción en daño puede ser menor, dado que, es más complejo el desplazamiento de los metales potencialmente tóxicos. Sin embargo, una reducción no asegura que no se produzca daño al medioambiente. Es por esta razón, que se recomienda investigar más en detalle acerca de las propiedades que tiene el $MgCO_3$ como potencial elemento remediador de suelos, tales estudios pueden enfocarse en otro tipo de metales pesados, en experimentos con un mayor tiempo de duración, o bien, con diferentes porcentajes de enmienda.

BIBLIOGRAFÍA

- Acar, Y. B., & Alshawabkeh, A. N. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Sciences Technology*, 2638-2647.
- Acar, Y. B., & Alshawabkeh, N. A. (1996). Electrokinetic remediation 1. Pilot scale test with Pb - spiked kaolinite. *Geotechnology Engineering*, 173-185.
- Alloway. (1995). *Heavy metals in soils* (2nd ed.). Glasgow, Scotland: Blackie & Son Ltd.
- Altolaguirre, Y., Campanero, R., Campos, S., & Font, P. (s.f.). *Almadén y su historia minera: ¿Indicios de sostenibilidad?* Obtenido de Almadén y su historia minera: ¿Indicios de sostenibilidad?: https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-44157/Almaden_2_Final.pdf
- Álvarez, D. O. (29 de Septiembre de 2022). *Cobre*. Obtenido de Cobre: <https://humanidades.com/cobre/#caracteristicas-del-cobre>
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., & Scheckel, K. (2014). Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of hazardous materials*, 266, 141-166.
- Cardemil Winkler, M. (2023). *Impactos socioeconómicos de la minería en Chile*. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile.
- Diario de La Mancha. (23 de 04 de 2023). Las olvidadas minas de San Quintín. Obtenido de <https://www.lanzadigital.com/provincia/almodovar-del-campo/las-olvidadas-minas-de-san-quintin/>
- Doran, J. W., & Parkin, T. B. (1994). *Defining Soil Quality for a Sustainable Environment*.
- Eugenio, N. R., McLaughlin, M., & Pennock, D. (2019). *La contaminación del suelo: una realidad oculta*. Roma, FAO. Obtenido de <https://www.fao.org/3/i9183es/i9183es.pdf>
- Felipó, M. T. (1992). Contaminación del suelo e impacto ambiental. *Seminario "Contaminación, protección y saneamiento de suelos"*. UIMP, Valencia.
- Hageman, P. L. (2007). Geological survey field leach test for assessing water reactivity and leaching potential of mine wastes, soils and other geologic and environmental materials. *Geological Survey Techniques and Method*.

- Intagri. (2015). *El Magnesio en el Suelo y su Efecto en las Raíces. Serie Suelos*. Obtenido de El Magnesio en el Suelo y su Efecto en las Raíces. Serie Suelos.: <https://www.intagri.com/articulos/suelos/el-magnesio-en-el-suelo-y-su-efecto-en-las-raices>
- Izquierdo, C. G., Moreno, J. L., Fernández, M. T., & Polo, A. (2002). *Metales pesados y sus implicaciones en la calidad del suelo*.
- Jenny, H. (2012). *The Soil Resources: Origin and Behavior* (Vol. 37). New York: Springer Sciences & Business Media.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants*. Florida, USA.
- Lenntech. (2019). *Cobre - Cu*. Obtenido de Cobre - Cu: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>
- Lenntech. (2019). *Mercurio - Hg*. Obtenido de Mercurio - Hg: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/hg.htm>
- Lenntech. (2019). *Plomo - Pb*. Obtenido de Plomo - Pb: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/pb.htm>
- Lenntech. (2019). *Zinc - Zn*. Obtenido de Zinc - Zn: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/zn.htm>
- Lumex Instruments. (2010). *Lumex Instruments* . Obtenido de Lumex Instruments: <https://www.lumexinstruments.com/>
- Macías, F. (1993). Contaminación de suelos: algunos hechos y perspectivas. *V Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio*. Murcia.
- Malvern Panalytical . (s.f.). *Epsilon 1*. Obtenido de Epsilon 1: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/epsilon-range/epsilon1>
- McBride, M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University, New York.
- Mertens, J., & Smolders, E. (2013). En *Heavy Metals in soils* (págs. 465-496). Springer, Dordrecht, Netherlands.
- Murillo, S. V. (2018). *EVALUACIÓN DE LAS POSIBILIDADES COMO BIOMONITORES DE MERCURIO GASEOSO Y PARTICULADO DE LOS TEJIDOS VEGETALES DEL PLATANO*

DE SOMBRA (PLATANUS HISPANICA, L.) EN UN AMBIENTE MINERO. Almadén, Ciudad Real.

- Németh, T., Molnár, E., Csillag, J., Lukács, A., & K. and, B. M. (1996). *Model experiments to assess the fate of heavy metals in soils. Biogeochemistry of trace elements. A special issue of Environmental Geochemistry and Health.*
- Pardo, D. C. (06 de 2021). *La inteligencia artificial en la investigación minera.* Tesis doctoral, Universidad de Castilla - La Mancha, Escuela de Ingeniería Minera e Industrial. Obtenido de Prospección minera mediante el uso de métodos de inteligencia artificial.
- Puschenreiter, M., Horak, O., Friesl, W., & Hartl, W. (2005). Low-cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain - a review. *Plant, Soil and Environment*, págs. 1-11.
- Reporte Minero y Energético.* (14 de 06 de 2023). Obtenido de Reporte Minero y Energético: <https://www.reporteminero.cl/noticia/noticias/2023/06/cual-es-mayor-productora-cobre-mundo>
- Rodríguez, L., Gómez, R., & Virtudes Sánchez, J. A.-A. (2016). Chemical and plant tests to assess the viability of amendments to reduce metal availability in mine soils and tailings. *Environmental Science and Pollution Research*, 6046-6054.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., & Rincón, J. (2009). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of environmental management*, 1106-1116.
- Romero, S., Gutierrez, D., Marín, A., Casallas, M., & Mantilla, P. (2008). Factores bióticos y abióticos que condicionan la biorremediación por pseudomonas en suelos contaminados por hidrocarburos. *Nova, Publicación científica en Ciencias Biomédicas*, 76-84.
- Rubio, C., Weller, D. G., Martín-Izquierdo, R. E., Revert, C., Rodríguez, I., & Hardisson, A. (2007). *El zinc : oligoelemento esencial.* Obtenido de El zinc : oligoelemento esencial: <https://scielo.isciii.es/pdf/nh/v22n1/alimentos1.pdf>
- Sepúlveda, A. V. (2015). *Evaluación de la adición de materiales de origen orgánico para la remediación de suelos contaminados con metales pesados.* Barcelona.

Sepúlveda, J. A., Sánchez-Yañez, J. M., Volke-Sepúlveda, T., Quintero, V. V., Junco, L. P., Bautista, P. D., . . . Casallas, M. (2019). *Remediación de suelos contaminados: fundamentos y casos de estudio*. Bogotá: EAN.

Steinnes, E. (2013). *Heavy metals in soils*. Springer, Dordrecht, Netherlands.

Vila, M. L. (2018). *Biodisponibilidad de metales pesados en suelos contaminados*. Universidad de Vigo: Tesis Doctoral.

ANEXO A. Primer experimento

Tabla 7.1. Datos iniciales primer experimento sin enmienda.

Muestra analizada	Cantidad de arena sílicea [mg]	Volumen muestra filtrada [μl]	Concentración de la muestra [ng/l]	Promedio de concentraciones [ng/l]	RSD [%]
WUAJ2 antiguo	81,5	100	4.902.000	4.626.000	5,4
	84,6	100	4.416.000		
	83,4	100	4.559.000		
WUNC1	80,5	100	235.300	218.800	7,0
	83,1	100	215.900		
	84,9	100	205.000		
WUAJ2 nueva	81,7	100	13.350.000	12.910.000	3,2
	86,3	100	12.880.000		
	80,3	100	12.510.000		

Tabla 7.2. Datos iniciales primer experimento con enmienda.

Muestra analizada	Cantidad de arena sílicea [mg]	Volumen muestra filtrada [μl]	Concentración de la muestra [ng/l]	Promedio de concentraciones [ng/l]	RSD [%]
WUAJ2 antiguo	88,3	100	4.883.900	4.579.200	5,1
	88,5	100	4.377.600		
	83,3	100	4.527.000		
WUNC1	80,2	100	132.400	125.200	5,1
	82,5	100	120.700		
	84,3	100	122.600		
WUAJ2 nueva	81,3	100	29.430.000	27.970.000	4,7
	86,2	100	27.620.000		
	80,3	100	26.860.000		

Tabla 7.3. Día 7 primer experimento.

Muestra analizada	Cantidad de arena silíceas [mg]	Volumen muestra filtrada [μl]	Concentración de la muestra [ng/l]	Promedio de concentraciones [ng/l]	RSD [%]
WUAJ2 antiguo	80,7	100	4.289.400	4.521.600	4,7
	83,5	100	4.586.400		
	81,6	100	4.707.900		
WUNC1	84,9	100	119.500	121.000	4,3
	84,9	100	126.800		
	82,7	100	116.800		
WUAJ2 nueva	88,7	100	21.180.000	20.530.000	4,2
	80,4	100	20.880.000		
	80,1	100	19.550.000		

Tabla 7.4. Día 14 primer experimento.

Muestra analizada	Cantidad de arena silíceas [mg]	Volumen muestra filtrada [μl]	Concentración de la muestra [ng/l]	Promedio de concentraciones [ng/l]	RSD [%]
WUAJ2 antiguo	85,4	100	4.221.900	4.128.300	3,2
	82,7	100	4.222.800		
	81,2	100	3.992.400		
WUNC1	81,3	100	115.300	109.300	6,7
	84,0	100	111.600		
	83,5	100	101.200		
WUAJ2 nueva	86,2	100	19.190.000	18.550.000	3,1
	85,2	100	18.360.000		
	85,6	100	18.090.000		

Tabla 7.5. Día 21 primer experimento.

Muestra analizada	Cantidad de arena sílicea [mg]	Volumen muestra filtrada [μl]	Concentración de la muestra [ng/l]	Promedio de concentraciones [ng/l]	RSD [%]
WUAJ2 antiguo	82,5	100	4.271.400	4.177.800	3,2
	86,1	100	4.272.300		
	80,0	100	4.041.900		
WUNC1	85,0	100	83.670	76.120	9,2
	86,3	100	69.780		
	80,8	100	74.900		
WUAJ2 nueva	81,2	100	16.630.000	15.660.000	5,4
	82,5	100	15.070.000		
	84,3	100	15.270.000		

Tabla 7.6. Día 28 primer experimento.

Muestra analizada	Cantidad de arena sílicea [mg]	Volumen muestra filtrada [μl]	Concentración de la muestra [ng/l]	Promedio de concentraciones [ng/l]	RSD [%]
WUAJ2 antiguo	88,1	100	3.331.800	3.390.300	1,7
	82,9	100	3.447.000		
	80,6	100	3.393.000		
WUNC1	82,1	100	44.060	45.610	7,0
	83,6	100	43.470		
	86,2	100	49.300		
WUAJ2 nueva	87,3	100	9.084.000	9.283.000	4,8
	80,9	100	8.970.000		
	80,4	100	9.795.000		

ANEXO B. Segundo experimento

Medición de concentraciones.

Tabla 8.1. Medición inicial de concentración.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 (1)	1.120	1,253	4,033
CHSQ-3 (2)	1.070	1,251	3,975
CHSQ-4 (1)	550,3	0,707	2,688
CHSQ-4 (2)	557,0	0,705	2,728

Tabla 8.2. Datos medidos día 7 del experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO ₃ (1)	887,5	1,200	3,494
CHSQ-3 + 10% MgCO ₃ (2)	904,2	1,201	3,485
CHSQ-3 + 30% MgCO ₃ (1)	838,1	1,038	3,225
CHSQ-3 + 30% MgCO ₃ (2)	838,5	1,040	3,178
CHSQ-4 + 10% MgCO ₃ (1)	530,8	0,716	2,663
CHSQ-4 + 10% MgCO ₃ (2)	563,1	0,703	2,805
CHSQ-4 + 30% MgCO ₃ (1)	478,3	0,663	2,402
CHSQ-4 + 30% MgCO ₃ (2)	476,8	0,684	2,493

Tabla 8.3. Resumen día 7 del experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO₃	895,9	1,201	3,490
CHSQ-3 + 30% MgCO₃	838,3	1,039	3,202
CHSQ-4 + 10% MgCO₃	547,0	0,710	2,734
CHSQ-4 + 30% MgCO₃	477,6	0,674	2,448

Tabla 8.4. Datos medidos el día 14 del experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO₃ (1)	803,9	1,110	3,234
CHSQ-3 + 10% MgCO₃ (2)	901,3	1,233	3,643
CHSQ-3 + 30% MgCO₃ (1)	950,2	1,175	3,785
CHSQ-3 + 30% MgCO₃ (2)	973,4	1,185	3,727
CHSQ-4 + 10% MgCO₃ (1)	500,1	0,680	2,607
CHSQ-4 + 10% MgCO₃ (2)	486,8	0,669	2,524
CHSQ-4 + 30% MgCO₃ (1)	513,0	0,731	2,688
CHSQ-4 + 30% MgCO₃ (2)	489,7	0,673	2,591

Tabla 8.5. Resumen día 14 del experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO₃	852,6	1,172	3,439
CHSQ-3 + 30% MgCO₃	961,8	1,180	3,756
CHSQ-4 + 10% MgCO₃	493,5	0,675	2,566
CHSQ-4 + 30% MgCO₃	501,4	0,702	2,640

Tabla 8.6. Datos medidos día 21 del experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO₃ (1)	940,8	1,182	3,660
CHSQ-3 + 10% MgCO₃ (2)	963,3	1,190	3,600
CHSQ-3 + 30% MgCO₃ (1)	908,2	1,151	3,602
CHSQ-3 + 30% MgCO₃ (2)	922,7	1,152	3,580
CHSQ-4 + 10% MgCO₃ (1)	439,6	0,560	2,104
CHSQ-4 + 10% MgCO₃ (2)	453,7	0,617	2,277
CHSQ-4 + 30% MgCO₃ (1)	516,1	0,703	2,475
CHSQ-4 + 30% MgCO₃ (2)	497,2	0,689	2,510

Tabla 8.7. Resumen día 21 del experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO₃	952,1	1,186	3,630
CHSQ-3 + 30% MgCO₃	915,5	1,152	3,591
CHSQ-4 + 10% MgCO₃	446,7	0,589	2,191
CHSQ-4 + 30% MgCO₃	506,7	0,696	2,493

Tabla 8.8. Datos medidos día 28 del experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO₃ (1)	912,4	1,183	3,783
CHSQ-3 + 10% MgCO₃ (2)	906,1	1,199	3,682
CHSQ-3 + 30% MgCO₃ (1)	926,8	1,192	3,637
CHSQ-3 + 30% MgCO₃ (2)	936,0	1,220	3,662
CHSQ-4 + 10% MgCO₃ (1)	525,1	0,761	2,583
CHSQ-4 + 10% MgCO₃ (2)	508,0	0,744	2,452
CHSQ-4 + 30% MgCO₃ (1)	519,1	0,729	2,689
CHSQ-4 + 30% MgCO₃ (2)	504,0	0,751	2,686

Tabla 8.9. Resumen día 28 del experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO ₃	909,3	1,191	3,733
CHSQ-3 + 30% MgCO ₃	931,4	1,206	3,650
CHSQ-4 + 10% MgCO ₃	516,6	0,753	2,518
CHSQ-4 + 30% MgCO ₃	511,6	0,740	2,688

Medición del pH y Conductividad.

Tabla 8.10. Parámetros día 14 del experimento.

Muestra	pH	Conductividad eléctrica [μS/cm]
CHSQ-3 + 10% MgCO ₃	8,15	3.353
CHSQ-3 + 30% MgCO ₃	7,71	4.363
CHSQ-4 + 10% MgCO ₃	7,21	3.552
CHSQ-4 + 30% MgCO ₃	8,94	3.172

Tabla 8.11. Parámetros día 28 del experimento.

Muestra	pH	Conductividad eléctrica [μS/cm]
CHSQ-3 + 10% MgCO ₃	8,09	1.392
CHSQ-3 + 30% MgCO ₃	7,61	1.933
CHSQ-4 + 10% MgCO ₃	8,62	2.672
CHSQ-4 + 30% MgCO ₃	9,35	2.161

Gráficos de comportamiento.

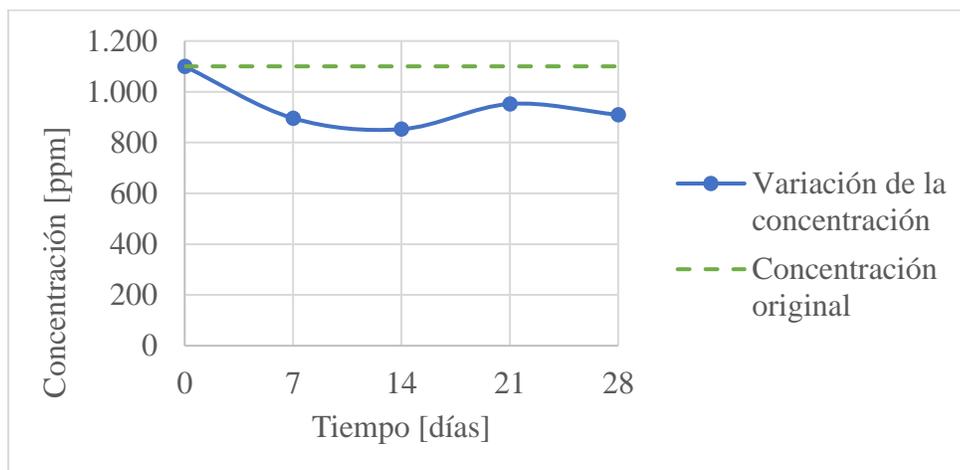


Gráfico 8.1. Comportamiento de Cu en CHSQ-3 + 10% MgCO₃.

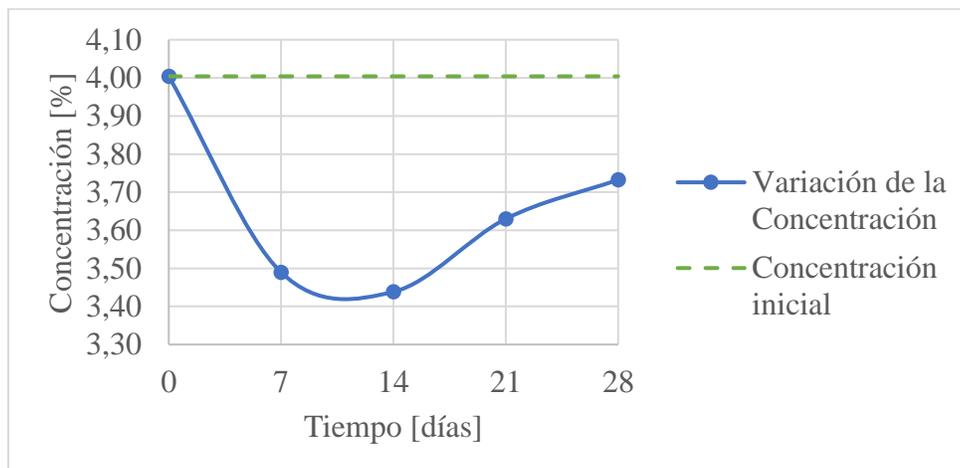


Gráfico 8.2. Comportamiento de Pb en CHSQ-3 + 10% MgCO₃.

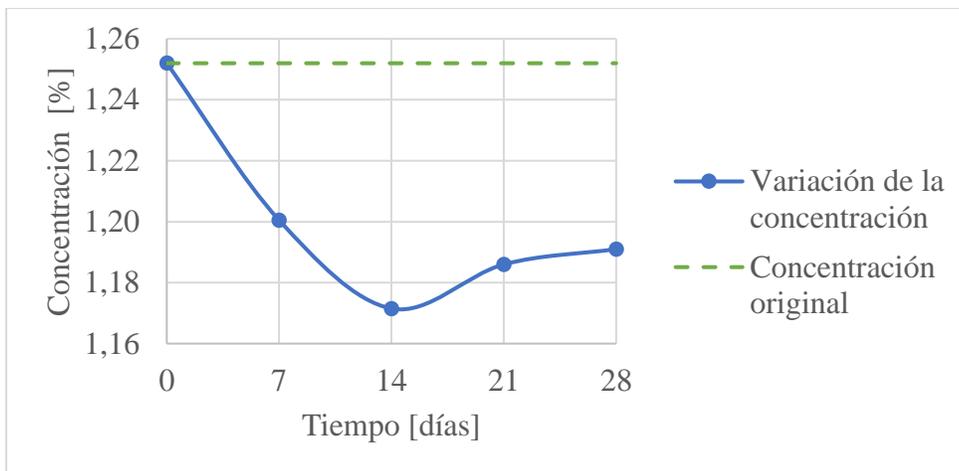


Gráfico 8.3. Comportamiento de Zn en CHSQ-3 + 10% MgCO₃.

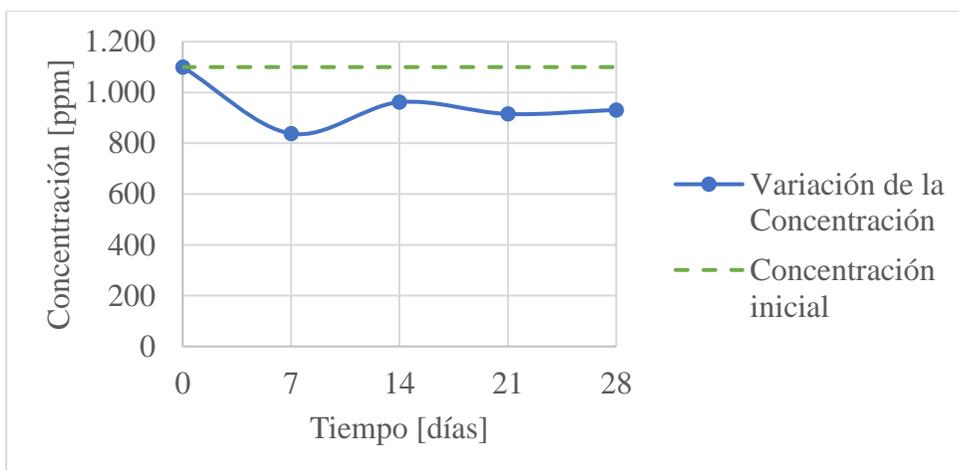


Gráfico 8.4. Comportamiento de Cu en CHSQ-3 + 30% MgCO₃.

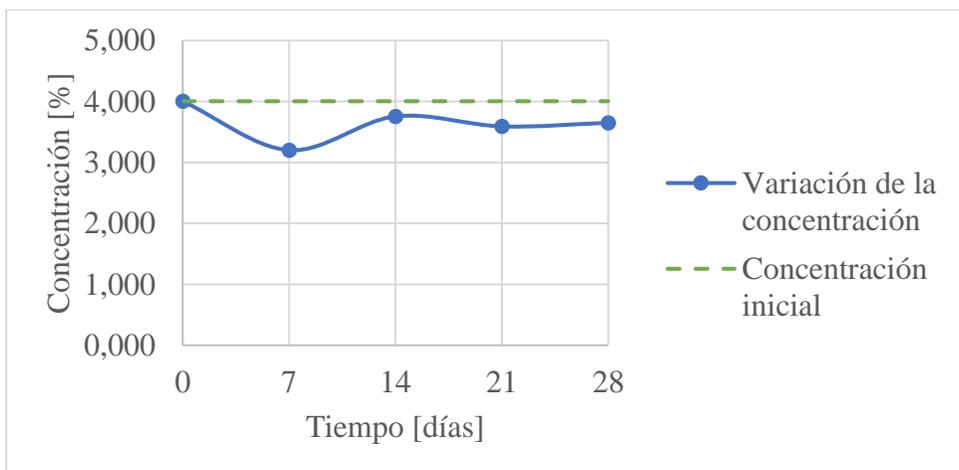


Gráfico 8.5. Comportamiento de Pb en CHSQ-3 + 30% MgCO₃.

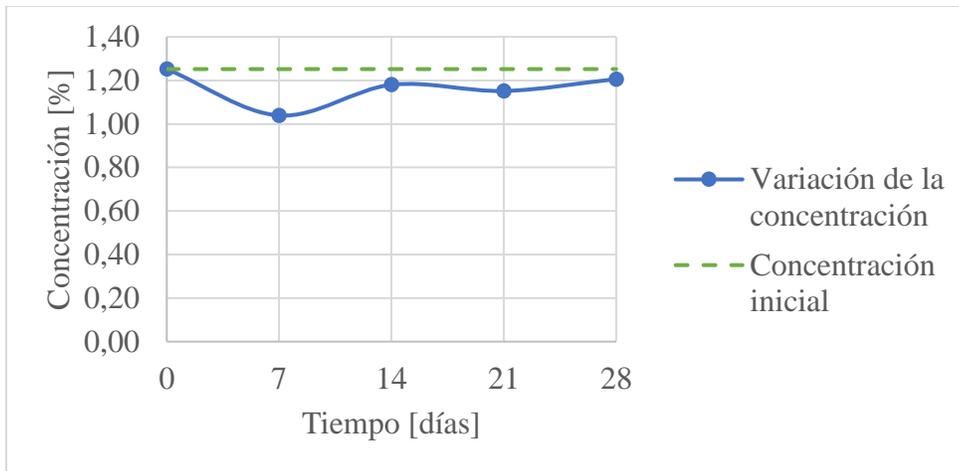


Gráfico 8.6. Comportamiento de Zn en CHSQ-3 + 30% MgCO₃.

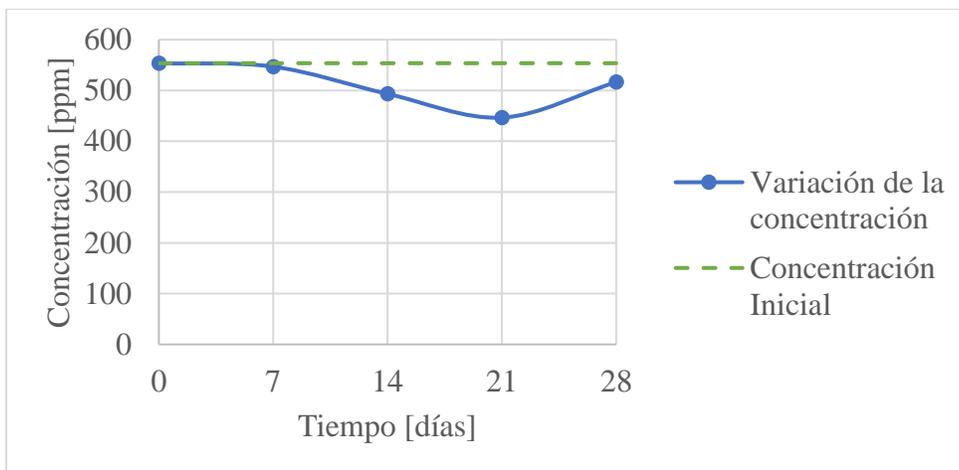


Gráfico 8.7. Comportamiento de Cu en CHSQ-4 + 10% MgCO₃.

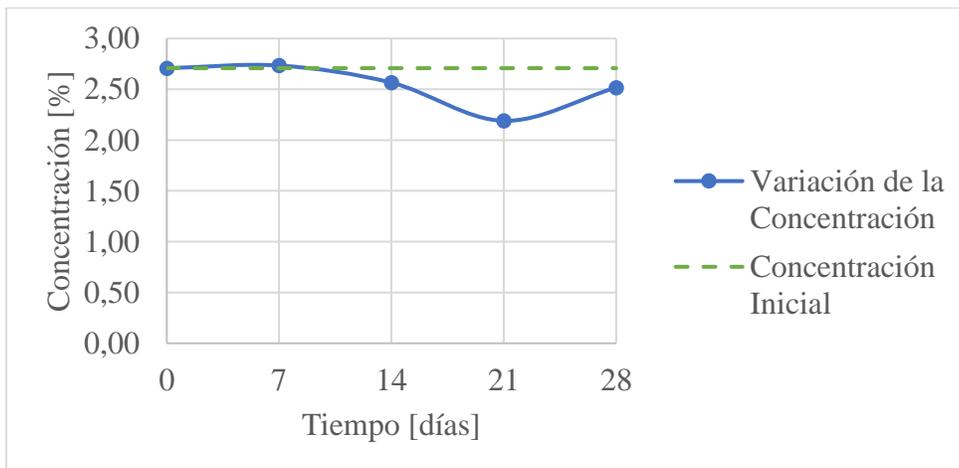


Gráfico 8.8. Comportamiento de Pb en CHSQ-4 + 10% MgCO₃.

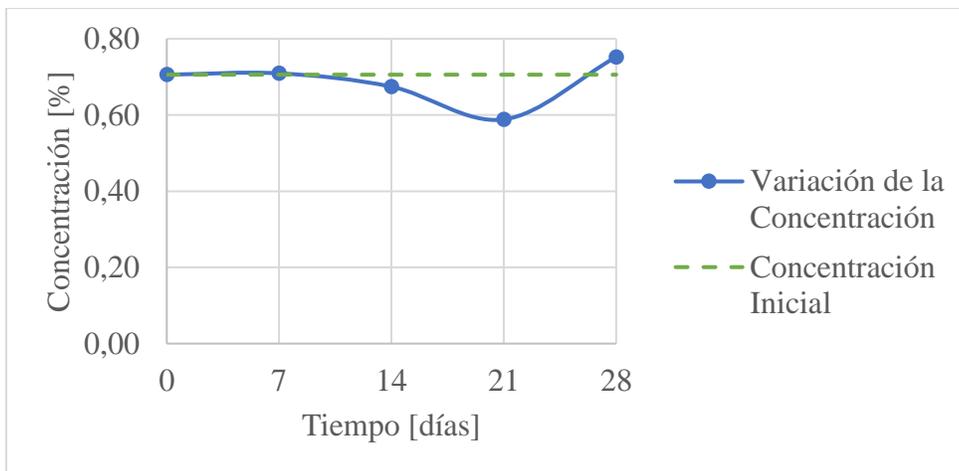


Gráfico 8.9. Comportamiento de Zn en CHSQ-4 + 10% MgCO₃.

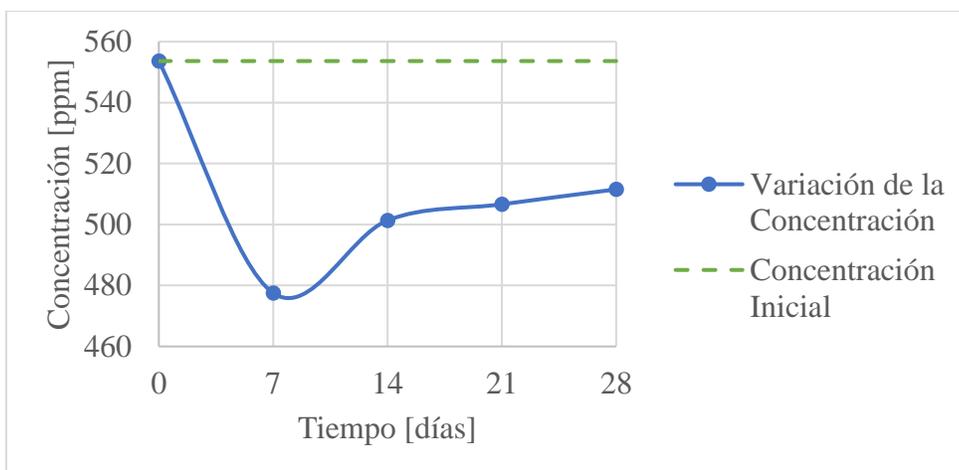


Gráfico 8.10. Comportamiento de Cu en CHSQ-4 + 30% MgCO₃.

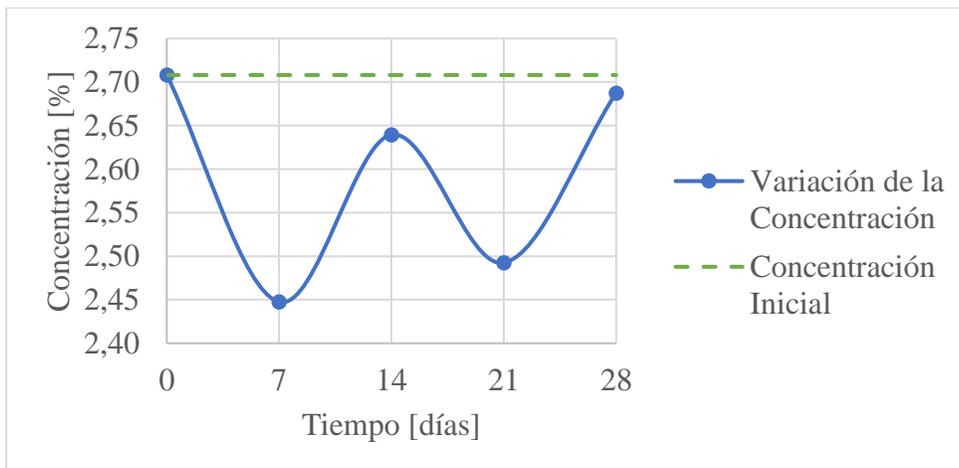


Gráfico 8.11. Comportamiento de Pb en CHSQ-4 + 30% MgCO₃.

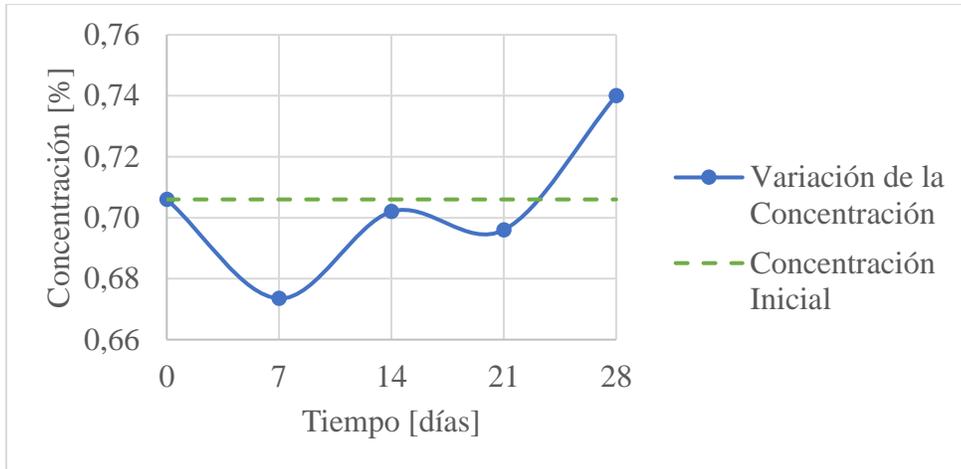


Gráfico 8.12. Comportamiento de Zn en CHSQ-4 + 30% MgCO₃.

ANEXO C. Tercer experimento

Tabla 9.1. Datos día inicial del experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO ₃ (1)	539,0	0,237	2,167
CHSQ-3 + 10% MgCO ₃ (2)	550,0	0,248	2,248
CHSQ-3 + 30% MgCO ₃ (1)	486,2	0,227	2,058
CHSQ-3 + 30% MgCO ₃ (2)	464,9	0,205	1,937
CHSQ-4 + 10% MgCO ₃ (1)	326,3	0,171	1,799
CHSQ-4 + 10% MgCO ₃ (2)	372,0	0,243	2,399
CHSQ-4 + 30% MgCO ₃ (1)	365,9	0,198	1,977
CHSQ-4 + 30% MgCO ₃ (2)	371,1	0,210	2,239

Tabla 9.2. Datos día final del experimento.

Muestra	Concentración Cu [ppm]	Concentración Zn [%]	Concentración Pb [%]
CHSQ-3 + 10% MgCO₃ (1)	350,7	0,177	1,486
CHSQ-3 + 10% MgCO₃ (2)	371,8	0,203	1,729
CHSQ-3 + 30% MgCO₃ (1)	376,8	0,169	1,582
CHSQ-3 + 30% MgCO₃ (2)	399,3	0,182	1,735
CHSQ-4 + 10% MgCO₃ (1)	351,8	0,173	1,696
CHSQ-4 + 10% MgCO₃ (2)	338,1	0,190	2,416
CHSQ-4 + 30% MgCO₃ (1)	320,3	0,155	1,610
CHSQ-4 + 30% MgCO₃ (2)	306,4	0,157	1,685

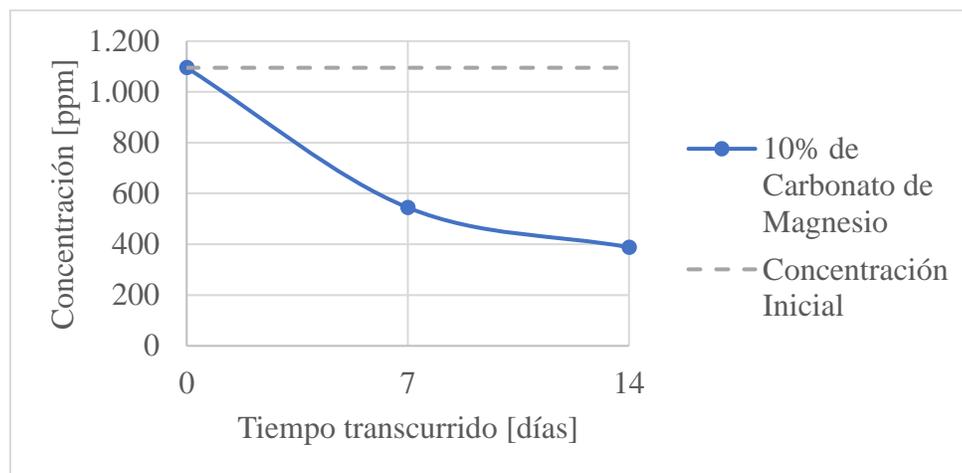


Gráfico 9.1. Comportamiento de Cu en CHSQ-3 + 10% MgCO₃.

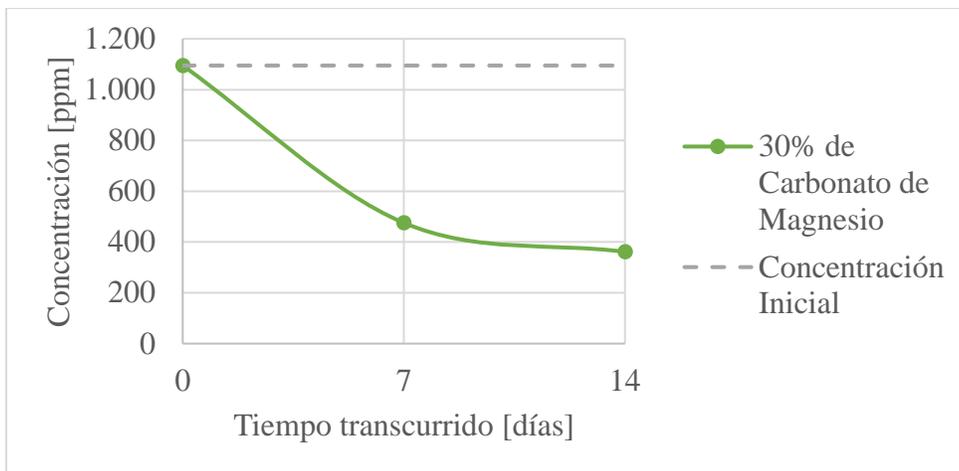


Gráfico 9.2. Comportamiento de Cu en CHSQ-3 + 30% MgCO₃.

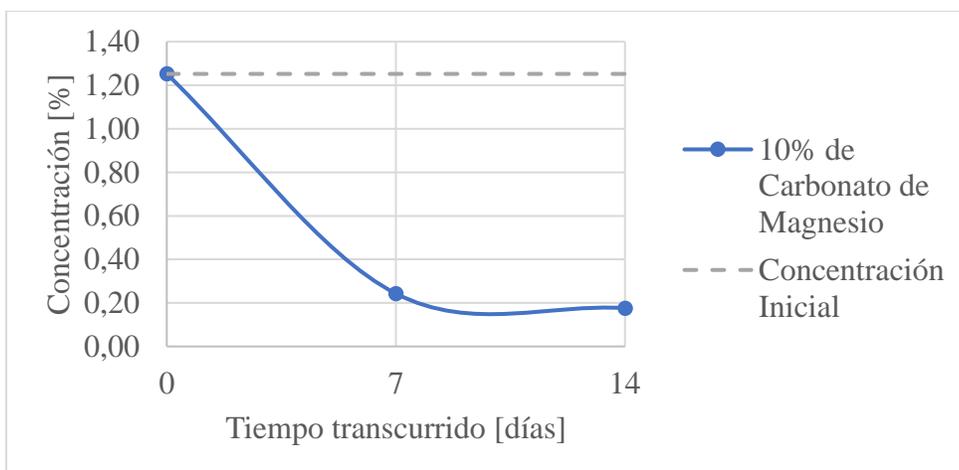


Gráfico 9.3. Comportamiento de Zn en CHSQ-3 + 10% MgCO₃.

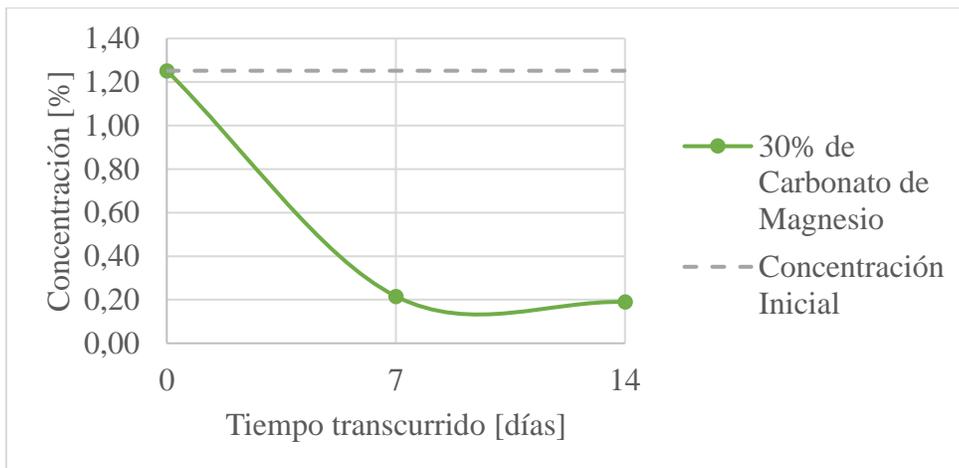


Gráfico 9.4. Comportamiento de Zn en CHSQ-3 + 30% MgCO₃.

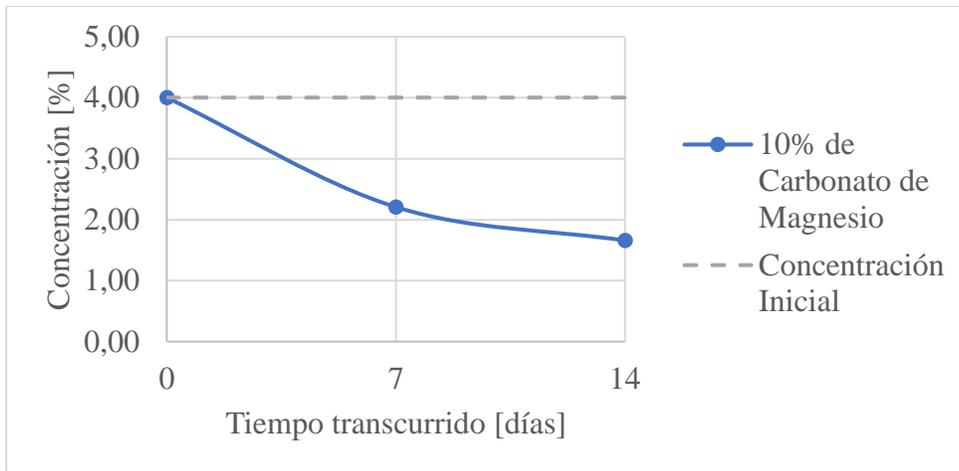


Gráfico 9.5. Comportamiento de Pb en CHSQ-3 + 10% MgCO₃.

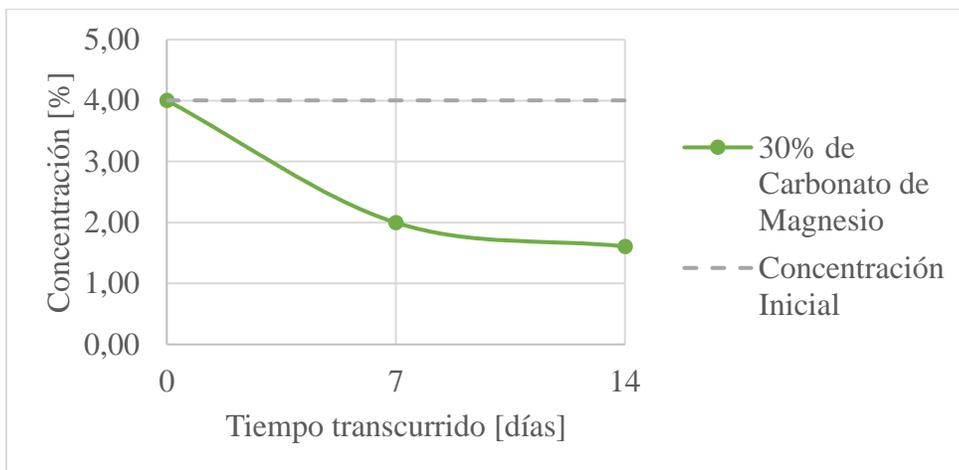


Gráfico 9.6. Comportamiento de Pb en CHSQ-3 + 30% MgCO₃.

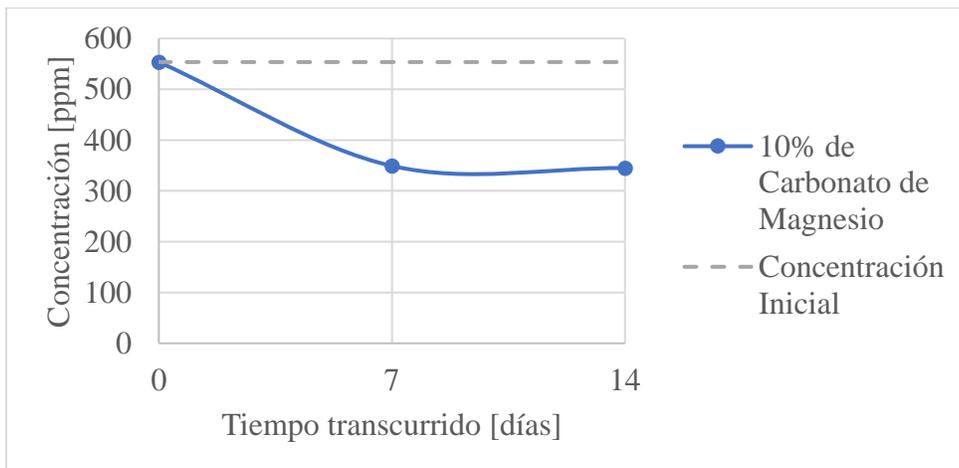


Gráfico 9.7. Comportamiento de Cu en CHSQ-4 + 10% MgCO₃.

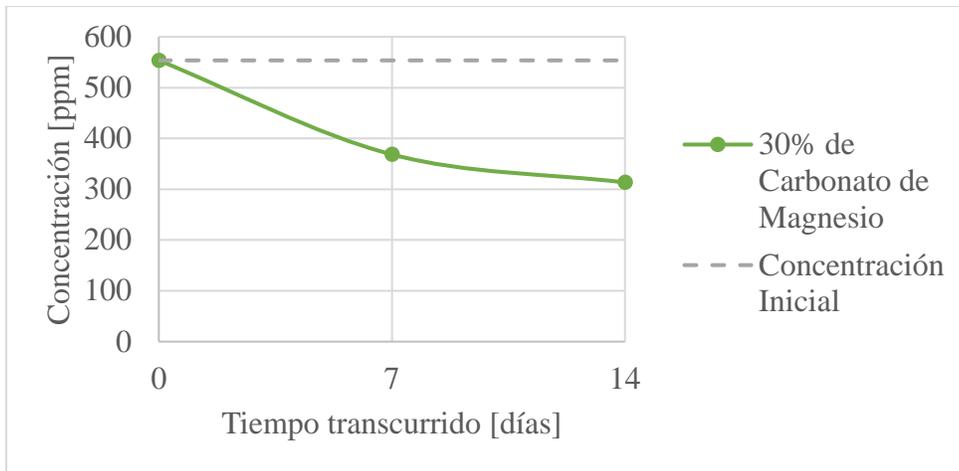


Gráfico 9.8. Comportamiento de Cu en CHSQ-4 + 30% MgCO₃.

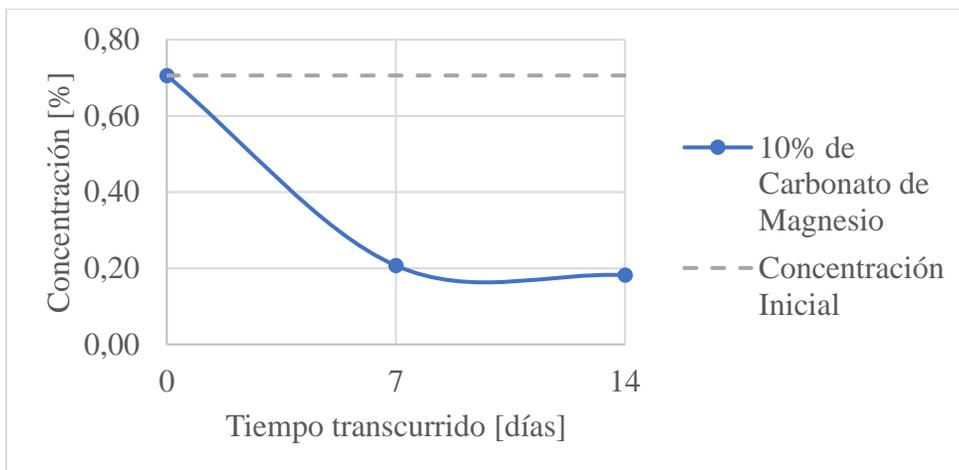


Gráfico 9.9. Comportamiento de Zn en CHSQ-4 + 10% MgCO₃.

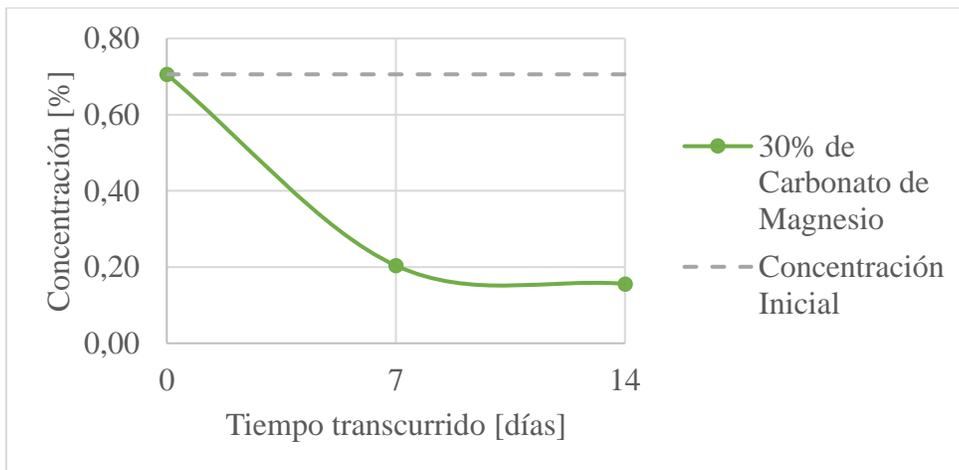


Gráfico 9.10. Comportamiento de Zn en CHSQ-4 + 30% MgCO₃.

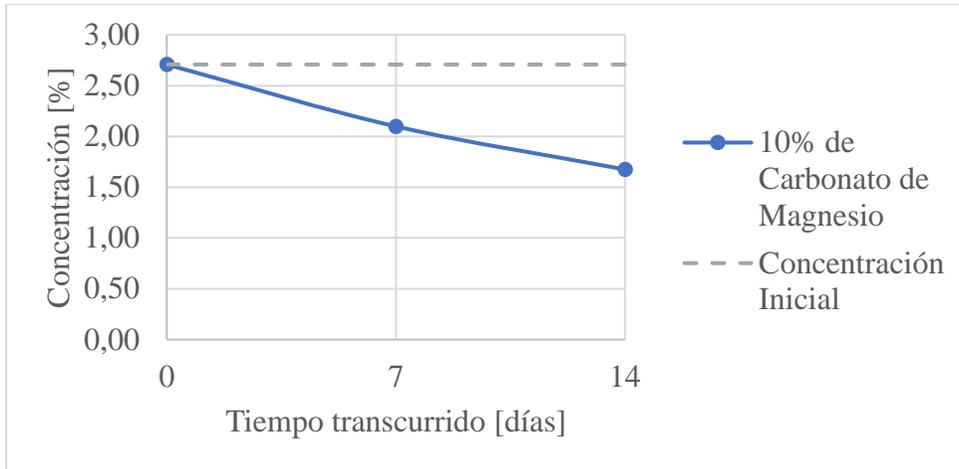


Gráfico 9.11. Comportamiento de Pb en CHSQ-4 + 10% MgCO₃.

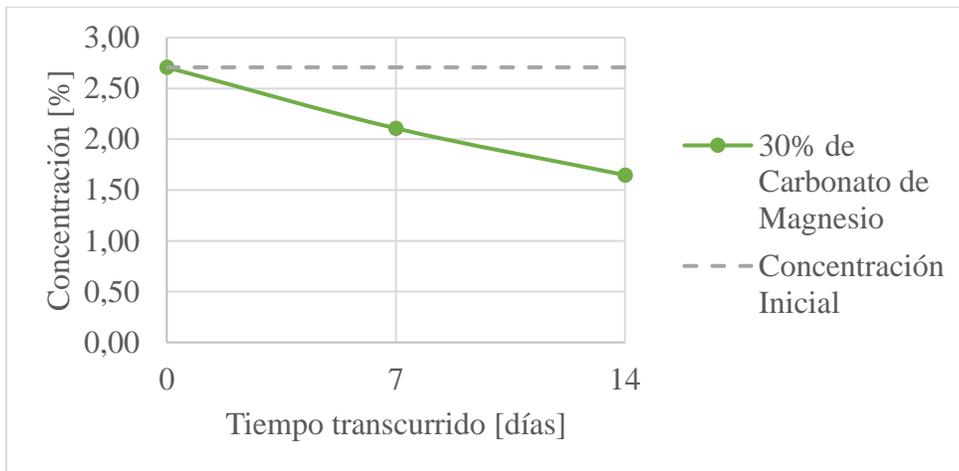
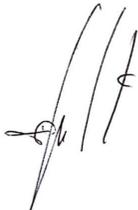


Gráfico 9.12. Comportamiento de Pb en CHSQ-4 + 30% MgCO₃.

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN - FACULTAD DE INGENIERÍA
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
 Hoja Resumen Memoria de Título

Título: Aplicación de carbonato de magnesio como enmienda natural para la inmovilización de metales potencialmente tóxicos en suelos mineros.		
Nombre Memorista: Sebastián Mauricio Molina Pinilla		
Modalidad	Investigación	Profesor (es) Patrocinante (s)
Concepto	EXCELENTE	 Prof. Roberto Gómez E.
Calificación	7.0	
Fecha	18/03/2024	
 Prof. René Gómez P.		
		Ingeniero Supervisor:
		Institución:
Comisión (Nombre y Firma)		
Prof. Pablo Higuera Higuera		 Prof. Ramón Díaz N.
Resumen		
<p>Este estudio, se enfoca en la utilización de una enmienda natural llamada "Petra-Zyme", la cual será aplicada a distintos suelos mineros, que poseen un alto contenido de metales pesados en zonas localizadas en la comunidad autónoma de Castilla - La Mancha, España.</p> <p>Se realizaron tres estudios los cuales consisten en analizar la efectividad de la enmienda utilizada en distintas muestras de suelo y evaluar que sucede con los distintos metales pesados de interés.</p> <p>Para el primer experimento se utilizan dos muestras de suelos contaminados por mercurio, asimismo, para los dos experimentos restantes se utilizaron muestras de suelos contaminados por Pb/Zn y metales relacionados pertenecientes a una antigua mina abandonada llamada San Quintín, también, es importante mencionar que, el primer y segundo estudio tendrán una duración de 28 días y el tercer estudio solo se extenderá por 14 días.</p> <p>Luego de obtener los resultados de los diferentes estudios realizados, se cuantificó una disminución en la concentración de los metales en la mayoría de los casos, sin embargo, existen ciertos casos donde los resultados obtenidos no son los esperados, es por este motivo, que se recomienda continuar con distintos estudios, variando la duración, las proporciones o los metales de interés.</p>		