

Información Importante

La Universidad Santo Tomás, informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea del CRAI-Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la CRAI-Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento, para todos los usos que tengan **finalidad académica**, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le dé crédito al trabajo de grado y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el Artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, la Universidad Santo Tomás informa que “los derechos morales sobre documento son propiedad de los autores, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.”

Centro de Recursos para el Aprendizaje y la Investigación, CRAI-Biblioteca

Universidad Santo Tomás, Bucaramanga

**Determinación del contenido de metales pesados en suelos colindantes a un drenaje ácido
de mina en el municipio de California, Santander, Colombia**

Estefani Morales Aparicio

Trabajo de grado para optar el título de Química Ambiental

Directora:

Alix Yusara Contreras Gómez

Ing. Sanitaria y Ambiental

Codirectora:

Olga Lucia Bayona Ayala

Químico MS.c

Universidad Santo Tomás, Bucaramanga

División de Ingenierías y Arquitectura

Facultad de Química Ambiental

2018

Agradecimientos

Agradezco principalmente a Dios por proveerme la sabiduría, la paciencia, la salud, la fortaleza y la confianza para culminar con éxito este trabajo.

A mi directora Alix Yusara Contreras Gómez por dirigir mi trabajo de grado, por su dedicación, paciencia, confianza y colaboración.

A mis padres y cada familiar que de una u otra forma aportaron su granito de arena, creyeron en mí y nunca duraron de mi desempeño.

Al Grupo de Investigación en Nuevos Materiales y Energías Alternativas (GINMEA), gracias a su colaboración se logró la realización de este trabajo.

Finalmente, un agradecimiento a esta universidad por abrirme las puertas, para formarme como persona de bien y brindarme unos profesores a quienes les debo gran parte de mis conocimientos.

Contenido

	Pág.
Siglas, Símbolos, Acrónimos Y Abreviaturas	9
Glosario.....	10
Resumen.....	14
Abstract	16
Introducción	18
1. Determinación del Contenido de Metales Pesados en Suelos Colindantes a un Drenaje Ácido de Mina en el Municipio de California, Santander, Colombia	22
1.1 Objetivos	22
1.1.1 Objetivo general.	22
1.1.2 Objetivos específicos.....	22
2. Marco de Referencia	23
2.1 Minería en Colombia.....	23
2.2 Minería en Santander	24
2.3 Minería en California	25
2.4 Drenajes Ácidos de Mina (DAM)	26
2.4.1 DAM en Colombia.	28
2.4.2 DAM en Santander.	29
2.4.3 DAM en California.....	29
2.5 Metales en el suelo	29
2.5.1 Cobre.	31

DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN SUELOS DE CALIFORNIA	4
2.5.2 Plomo.....	32
2.5.3 Zinc.....	33
2.6 Espectroscopia de Absorción Atómica	33
2.7 Estado del Arte	35
3. Diseño de Metodología.....	38
3.1 Toma de Muestras	40
3.2 Tratamiento de las Muestras	41
3.2.1 Secado.....	41
3.2.2 Trituración y eliminación de materiales gruesos.....	41
3.2.3 Tamizado.....	41
3.2.4 Digestión de la muestra.....	41
3.3 Implementación del método analítico	42
3.3.1 Linealidad.....	42
3.3.2 Rechazo de datos.....	42
3.3.3 Determinación del límite de detección (LD).....	43
3.3.4 Determinación del límite de cuantificación (LC).....	43
3.3.5 Precisión.....	43
3.3.6 Exactitud.....	44
3.3.7 Sensibilidad.....	44
3.3.8 Rango de aplicación.....	44
3.4 Caracterización.....	44
3.4.1 Blanco de ensayo.....	44
3.4.2 Soluciones patrón correspondiente a 1000mg/L.....	45

3.4.3 Soluciones estándar.....	45
3.4.4 Solución blanco de la curva.....	45
3.4.5 Soluciones de calibración.....	46
3.5 Análisis de Resultados	47
4. Resultados y Discusión.....	48
4.1 Caracterización de Cobre	48
4.1.1 Límite de detección y cuantificación.....	48
4.1.2 Linealidad, sensibilidad y rango de aplicación.....	49
4.1.3 Resultado de Cobre en las muestras de suelo.....	50
4.2 Caracterización de Plomo.....	53
4.2.1 Límite de detección y cuantificación.....	53
4.2.2 Linealidad, sensibilidad y rango de aplicación.....	54
4.2.3 Resultado de Plomo en las muestras de suelo.....	55
4.3 Caracterización de Zinc.....	58
4.3.1 Límite de detección y cuantificación.....	58
4.3.2 Linealidad, sensibilidad y rango de aplicación.....	58
4.3.3 Resultado de Zinc en las muestras de suelo.....	59
4.3 Caracterización del DAM.....	62
5. Conclusiones	64
6. Recomendaciones	65
Referencias.....	67
Apéndices.....	75

Lista de tablas

	pág.
Tabla 1. <i>Criterios de Calidad de Suelo</i>	47
Tabla 2. <i>Criterios de remediación o restauración – Valores Máximos Permitidos</i>	47
Tabla 3. <i>Concentración de mgCu/Kg en suelo.</i>	50
Tabla 4. <i>Concentración de mgPb/Kg en suelo.</i>	55
Tabla 5. <i>Concentración de mgZn/Kg en suelo.</i>	60
Tabla 6. <i>Comparación de los resultados de los análisis del DAM y los límites permitidos.</i>	63

Lista de figuras

	pág.
<i>Figura 1.</i> Diagrama de procedimiento.....	39
<i>Figura 2.</i> Esquema de muestreo: Zigzag	40
<i>Figura 3.</i> Equipo de absorción atómica acoplado al generador de hidruros.	48
<i>Figura 4.</i> Curva de trabajo de Cobre.	50
<i>Figura 5.</i> Concentración de Cobre en suelo recolectados, comparado con la concentración máxima permisible de la norma ecuatoriana.	52
<i>Figura 6.</i> Curva de trabajo de Plomo.....	55
<i>Figura 7.</i> Concentración de Plomo en suelo recolectados, comparado con la concentración máximo permisible de la norma ecuatoriana.	57
<i>Figura 8.</i> Curva de trabajo de Zinc.....	59
<i>Figura 9.</i> Concentración de Zinc en suelo recolectados, comparado con la concentración máximo permisible de la norma ecuatoriana.	61

Lista de apéndices

	pág.
Apéndice A. Valores t para el 95% de rechazo de datos	75
Apéndice B. Absorbancias de blanco: determinación del límite de detección	76
Apéndice C. Concentración conocida: determinación del límite de cuantificación	77
Apéndice D. Condiciones de lectura para metales del equipo de absorción atómica.....	78
Apéndice E. Resultado de Cobre en muestras de suelo.	79
Apéndice F. Resultado de Plomo en muestras de suelo.....	80
Apéndice G. Resultado de Zinc en muestras de suelo.	81

Siglas, Símbolos, Acrónimos y Abreviaturas

AA	Absorción atómica
CDMB	Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga
Cu	Cobre
CV	Coefficiente de variación
DAM	Drenajes Ácidos de Mina
EPA	Agencia de Protección Ambiental Internacional
LD	Límite de detección
LC	Límite de cuantificación
mg	Miligramos
mL	Mililitro
mg/kg MS	Miligramo por kilogramo de materia seca
MINAMBIENTE	Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible
MINMINAS	Ministerio de Minas y Energía de Colombia
nm	Nanómetros
NTC	Normas Técnicas Colombianas
PAM	Pasivo Ambiental Minero
Pb	Plomo
SDT	Sólidos disueltos totales
SST	Sólidos suspendidos totales
Zn	Zinc

Glosario

Alcalino: Solución que tiene cualidades de base ($\text{pH} > 7$). (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Alteración: Cambio en la composición química o mineralógica de una roca, producido generalmente por meteorización o por acción de soluciones hidrotermales. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Ambiente: Entorno en el que opera una organización, que incluye aire, suelo, agua, recursos naturales, seres humanos y su interrelación. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Bocamina: La entrada a una mina, generalmente un túnel horizontal. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Cianuración: Método para extraer oro o plata a partir de un mineral triturado o molido, mediante disolución en una solución de cianuro de sodio o potasio. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Contaminación: Descarga artificial de sustancias o energía en una concentración tal que produce efectos perjudiciales sobre el medio, incluido el hombre. Puede tener origen natural, pero, por lo general, es antrópico. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Curva de Calibración: Representación gráfica de la señal de medida como una función de la cantidad de analito. (Dosal y Villanueva, 2008)

Drenaje Ácido De Mina (DAM): Un DAM es un agua de pH bajo, enriquecida en sulfatos y con grandes concentraciones de acidez. La acidez de los DAM es producida por oxidación e hidrólisis de minerales de sulfuros y está representada por acidez mineral y acidez del ión hidrógeno. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Exactitud: El grado de concordancia entre el resultado y el valor de referencia aceptado. (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

Exploración (Industria Minera): Búsqueda de depósitos minerales mediante labores realizadas para proporcionar o establecer presencia, cantidad y calidad de un depósito mineral en un área específica. Su objetivo es establecer las principales características geológicas del depósito y proporcionar una indicación razonable de su continuidad y una primera evaluación de sus dimensiones, su configuración, su estructura y su contenido; el grado de exactitud deberá ser suficiente para decidir si se justifican posteriores estudios de prefactibilidad minera y una exploración detallada. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Explotación (industria minera): Es la aplicación de un conjunto de técnicas y normas geológicas mineras y ambientales, para extraer un mineral o depósito de carácter económico, para su transformación y comercialización. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Filtración: Separación de las partículas sólidas de un fluido, haciendo pasar la mezcla por un medio filtrante en el que se retienen los sólidos. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Límite de Cuantificación: La menor concentración de analito que puede determinarse con precisión aceptable (repetitividad) y exactitud en las condiciones antes de la prueba. (Dosal y Villanueva, 2008)

Límite de Detección: La menor concentración de analito en una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificado en las condiciones antes de la prueba. (Dosal y Villanueva, 2008)

Linealidad: Define la capacidad del método para obtener resultados de la prueba proporcional a la concentración del analito. (Dosal y Villanueva, 2008)

Lixiviado: Líquido residual, generalmente tóxico, que se filtra de un vertedero por percolación. (Real Academia Española, s.f.)

Impacto Ambiental: Alteración o cambio neto parcial, positivo o negativo (adverso o benéfico) en el medio ambiente o en alguno de sus componentes, resultante de actividades, productos o servicios de una organización. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

In Situ: Expresión utilizada para referirse a características de una muestra tomada “en el sitio” mismo o propio de afloramiento y no de zonas cercanas o contiguas. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Oxidación: Cambio en el estado de oxidación de un elemento representado por la pérdida de electrones. Dícese también del proceso durante el cual son eliminadas sustancias químicas oxidables como carbono y azufre presentes en el mineral por la acción del oxígeno u otro agente oxidante. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Pasivo Ambiental Minero (PAM): Los impactos ambientales generados por las operaciones mineras abandonadas con o sin dueño u operador identificables y en donde no se hayan realizado un cierre de minas reglamentado y certificado por la autoridad correspondiente. (Arango y Olaya, 2012)

Precisión: El grado de concordancia entre los distintos resultados obtenidos en condiciones establecidas. (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

Repetitividad: Precisión de los resultados de una prueba que se obtiene con el mismo método, utilizando las mismas condiciones de trabajo (equipos, materiales y reactivos). (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

Reproducibilidad: Precisión de los resultados de una prueba que se obtienen con el mismo método, bajo diferentes condiciones de trabajo. (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

Suelo: El suelo es un sistema físico, químico y biológico que actúa de forma compleja sobre la vegetación y la biota. En un lugar específico es producto de la acción del clima y la vegetación sobre el sustrato geológico, que le confiere propiedades particulares. Este sistema es muy importante en estudios ambientales, dado que las modificaciones de sus características repercuten en cambios climáticos, en la flora y en la biota. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

Resumen

La minería es una de las principales actividades económicas en Colombia, ya que conlleva oportunidades importantes en la generación de empleo y generación de sostenibilidad. Sin embargo, esta actividad es causante a su vez de graves problemáticas de contaminación, entre las que resulta más relevante la formación de drenajes ácidos de mina (DAM) que, además de un bajo pH, poseen elevados contenidos de sulfatos y metales pesados y, por consiguiente, son tóxicos en diversos grados para el hombre, la flora y la fauna.

Así pues, la minería en el municipio de California (Santander) ha ocasionado un interés en la realización de estudios de impacto ambiental, para evaluar la calidad de los suelos que son afectados por los DAM que allí se generan y que ocasionan que los metales pesados sean lixiviados rápidamente.

El trabajo experimental de esta investigación consistió en implementar las metodologías establecidas en las Normas Técnicas Colombianas 3656 y 3934. Se tomaron cinco puntos de muestreo de suelos afectados por los DAM, en la bocamina “El Tigre” del municipio de California (Santander). La cuantificación de Cobre, Plomo y Zinc en suelos se realizó en el laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomás de Bucaramanga, mediante la Técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica y el análisis de la concentración de Cobre, Plomo y Zinc para el DAM se realizó en el Laboratorio Químico de Consultas Industriales.

Los resultados obtenidos en las muestras de suelos se compararon con el Anexo 2 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente de Ecuador, reformado mediante Acuerdo Ministerial N° 061 del 2015: Norma de Calidad Ambiental del Recurso Suelo y Criterios de Remediación para Suelos Contaminados de ese mismo país, ya que no existe norma nacional al respecto. Por su parte, los resultados de la muestra de DAM se

compararon con la Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible.

Como corolario de lo anterior, la concentración de Cobre en todos los puntos de muestreo de suelo sobrepasó el valor máximo permisible (25mg/Kg) por la norma ecuatoriana; en la concentración de Plomo se obtuvo solo un punto que sobrepasó el valor permisible (19mg/Kg) y de la concentración de Zinc, cuatro de los cinco puntos de muestreo sobrepasaron el valor permisible (60mg/Kg). Así mismo, de los tres metales analizados en el DAM, el Cobre fue el metal que sobrepasó el valor (1,0mg/L) admitido por la Resolución 0631 de 2015, la concentración de Plomo no sobrepasó el valor permitido (0,20mg/L), y aunque la concentración de Zinc no sobrepasó el valor permitido (3,0mg/L) sí obtuvo un valor muy cercano al máximo admitido.

Palabras clave: drenaje ácido de mina, metales pesados, minería de oro, contaminación del suelo, pasivo ambiental.

Abstract

Mining is one of the main economic activities in Colombia, since it entails important opportunities in generating employment and sustainability. However, this activity is also responsible for serious pollution problems, among which the formation of acid mine drainage (AMD) is more relevant, which, in addition to a low pH, have high levels of sulfates and heavy metals and, consequently, they are toxic in varying degrees to humans, flora and fauna.

Thus, mining in the municipality of California (Santander) has caused an interest in conducting environmental impact studies, to evaluate the quality of the soils that are affected by the AMD that are generated there and that cause heavy metals be leached quickly.

The experimental work of this research consisted of implementing the methodologies established in the Colombian Technical Standards 3656 and 3934. Five sampling points were taken from the soils affected by the AMD, at the "El Tigre" mine entrance of the municipality of California (Santander) and the quantification of Copper, Lead and Zinc in soils was carried out in the research laboratory of the Santo Tomas University of Bucaramanga, with the Atomic Absorption team. In addition, the analysis of Copper, Lead and Zinc for the AMD was carried out in the Chemical Laboratory of Industrial Consultations.

The results obtained in the soil samples were compared with Annex 2 of book VI of the Unified text of secondary legislation of the Ministry of Environment of Ecuadorian, amended by ministerial agreement N°. 061 of 2015: norm of environmental quality of the soil resource and with the remediation criteria for contaminated soils of that same country, since there is no national norm in this regard. For its part, the results of the AMD sample were compared with

Resolution 0631 of March 17, 2015 of the Ministry of Environment and Sustainable Development and Decree 1594 of 1984.

As a corollary to the above, the concentration of Copper in all the soil sampling points exceeded the maximum value (30mg/Kg) allowed by the Ecuadorian norm; in the Lead concentration, only one point exceeding the permissible value (25mg/Kg) was obtained, and about the Zinc concentration, four of the five samples exceeded the permissible value (60mg/Kg). Likewise, of the three metals analyzed in the AMD, Copper was the metal that surpassed the value (1,0mg/L) admitted by Resolution 0631 of 2015, in the Lead concentration did not point exceeding the permissible value (0,20mg/L), and although the Zinc concentration did not exceed the permitted value (3,0mg/L), it did obtain a value very close to the maximum allowed.

Key words: acid mine drainage AMD, heavy metals, gold mining, soil contamination, environmental liability.

Introducción

Colombia por ser un país megadiverso posee una amplia escala de productos minerales y energéticos, que a su vez tienen consecuencias desfavorables al momento de su extracción sobre los bienes naturales; como es el caso de la actividad minera, que en la exploración, extracción y explotación interviene en los recursos ocasionando contaminación (Cabrera, Espitia, Rudas, Pardo, Fierro, Vargas, Negrete y Pardo, 2013) y modificaciones del entorno que generalmente pueden ser irreversibles. (Barettino, Loredo y Pendás, 2005) La minería de oro se ha catalogado como la actividad económica más antigua e importante del país, (Fundación para la Educación Superior y el Desarrollo (FEDESARROLLO, 2008) pero también la que ha dejado daños irreversibles al medio ambiente y a las poblaciones donde se lleva a cabo esta actividad. (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2012)

Las consecuencias medio ambientales no solo están asociados a la exploración, extracción y explotación de dichos minerales, (Barettino et al., 2005) sino también a los impactos ambientales y socioeconómicos que quedan al finalizar las actividades mineras o al abandono de las mismas, conocido como pasivos ambientales mineros (“PAM”).

Los PAM hacen referencia a los impactos ambientales generados en las operaciones mineras inactivas o abandonadas y con necesidad de restauración, mitigación o compensación por un daño ambiental. (Arango y Olaya, 2012) El drenaje ácido de mina (“DAM”) es el pasivo que representa el mayor problema ambiental en la actividad de minería metálica. (Consejo de la Minería Ambiental de la Columbia Británica, s.f.)

El DAM en efecto es una “máquina de contaminación perpetua”, porque las rocas donde se hallan los metales como el oro y la plata, al ser expuestas al agua y el aire forma ácido sulfúrico, permitiendo que este ácido disuelva otros metales peligrosos como arsénico, aluminio, cobalto,

cobre, cadmio, cromo, plomo y zinc de las rocas cercanas. (Alianza Mundial de Derecho Ambiental, 2010) Este drenaje es un promotor de la degradación a largo plazo de ríos, arroyos, vida acuática, suelos y vida terrestre por su aporte significativo de metales pesados. (Consejo de la Minería Ambiental de la Columbia Británica, s.f.)

La toxicidad de los metales depende en gran medida de la forma química en la cual sean introducidos al receptor. Se conoce que los metales pesados son peligrosos porque algunos son bioacumulables en diferentes sistemas vivos; (Martínez y Palacio, 2010) teniendo en cuenta que lo que hace tóxico a los metales pesados no son en general sus características esenciales (algunos de ellos son esenciales en pequeñas cantidades), sino las concentraciones en las que pueden presentarse.

Uno de los principales factores que influyen en la movilización de metales pesados en el suelo es el pH. (Martínez y Palacio, 2010) La acidificación en el suelo puede ser de origen natural o antropogénica. De origen natural a causa de la meteorización natural de las rocas y sedimentación de sulfuros. De origen antropogénico por vertimientos de aguas ácidas producidas en las actividades mineras e industriales, cambios en el uso del suelo y otras actividades. (Barettino et al., 2005)

En Santander a pesar de los problemas ambientales y socioeconómicos que conlleva la minería de oro, se ha venido desarrollando a pequeña escala. El departamento cuenta con cinco municipios (Girón, Suratá, San José de Miranda, Vetas y California) con yacimientos de dicho metal (Codazzi, s.f.) donde los primordiales municipios que desarrollan dicha minería son California y Vetas; pues debido a la morfología y calidad del suelo no es fácil llevar a cabo otro tipo de actividad que contribuya a la economía. (Acota, 2010) Actualmente solo se puede desarrollar minería en el municipio de California por el fallo jurídico que define la línea de

páramos y deja incluido a Vetas dentro del área de páramo. (Semana Sostenible, s.f.) California lleva a cabo la minería con mayor potencial de forma artesanal, principalmente de subsistencia y con bajo grado de tecnología, algunos mineros no están desarrollando la actividad pues están a la expectativa de vender a multinacionales, (Semana Sostenible, s.f.) por lo cual los DAM existentes quedarían como PAM al permanecer en el tiempo sin adecuado manejo y/o tratamiento, vertiendo directamente los afluentes en las quebradas Angosturas, Páez, La Baja, el Volcán, El Salado y río Vetas, quienes drenan sus aguas al río Suratá, del cual capta agua el Acueducto Metropolitano de Bucaramanga (Unidad de Planeación Minero Energético, 2006) afectando este recurso y abastecimiento, a parte de la población del Área Metropolitana de Bucaramanga.

El desarrollo de esta investigación se hace pertinente porque actualmente no existe gran información de estudios en Colombia sobre el contenido de metales pesados en los suelos cercanos a las actividades de exploración, producción y explotación minera influenciados por los DAM. Esta falta de información en gran parte se debe a que Colombia no cuenta con una legislación que regule el control del contenido de metales en los suelos.

En el año 2016 se realizó como estudio de caso en el municipio de California, la evaluación ambiental de un DAM en abandono, como parte de la propuesta de investigación para el cierre de este pasivo. Los metales con mayor presencia en los suelos directamente afectados por el DAM estudiado fueron: Hierro, Aluminio, Arsénico, Manganeso y Cobre. Asimismo, se encontraron otros metales relevantes por su alta toxicidad como son Cromo, Cadmio y Plomo. (Contreras, 2016)

Teniendo en cuenta lo anterior para el desarrollo de la presente investigación, se seleccionaron tres metales: Cobre, Plomo y Zinc, considerando la disponibilidad de equipos y reactivos del laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomas, sede Floridablanca.

La importancia de la determinación del contenido de estos metales en los suelos colindantes a un DAM de la bocamina el Tigre en estado de abandono del municipio de California, radica en contribuir al conocimiento del impacto de los DAM como PAM.

Para finalizar, se siguieron las metodologías de las NTC 3656 para la toma de muestras y NTC 3934 para la determinación del contenido de metales pesados en suelos, para posteriormente analizar y comparar los resultados, tomando como referencia la norma internacional ecuatoriana de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados, Anexo 2 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, reformado mediante Acuerdo Ministerial N° 061 del 2015, ya que no existen normas nacionales.

1. Determinación del Contenido de Metales Pesados en Suelos Colindantes a un Drenaje

Ácido de Mina en el Municipio de California, Santander, Colombia

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general. Determinar el contenido de Cobre, Plomo y Zinc, en suelos colindantes a un drenaje ácido de mina en el municipio de California, Santander, Colombia; para analizar la calidad del recurso suelo.

1.1.2 Objetivos específicos.

1. Realizar el muestreo del suelo colindante al drenaje ácido de mina de la bocamina el Tigre en el municipio de California (Santander) de acuerdo con la Norma Técnica Colombiana 3656.
2. Determinar el contenido de Cobre, Plomo y Zinc en las muestras colectadas, siguiendo la Norma Técnica Colombiana 3934.
3. Analizar los resultados del contenido de metales en suelos tomando como referencia la norma internacional ecuatoriana de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados, anexo 2 del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente de Ecuador.

2. Marco de Referencia

El Ministerio de Minas y Energía, bajo la coordinación de INGEOMINAS define la minería como:

Ciencia, técnica y actividad que tienen que ver con el descubrimiento y la explotación de yacimientos minerales. Estrictamente hablando, el término se relaciona con los trabajos subterráneos encaminados al arranque y al tratamiento de una mena o la roca asociada. En la práctica, el término incluye las operaciones a cielo abierto, canteras, dragado aluvial y operaciones combinadas que incluyen el tratamiento y la transformación bajo tierra o en superficie. La minería es una de las actividades más antiguas de la humanidad, consiste en la obtención selectiva de minerales y otros materiales a partir de la corteza terrestre. Casi desde el principio de la Edad de Piedra, hace 2,5 millones de años o más, viene siendo la principal fuente de materiales para la fabricación de herramientas. Se puede decir que la minería surgió cuando los predecesores del **Homo sapiens** empezaron a recuperar determinados tipos de rocas para tallarlas y fabricar herramientas. Al principio, implicaba simplemente la actividad, muy rudimentaria, de desenterrar el sílex u otras rocas. A medida que se vaciaban los yacimientos de la superficie, las excavaciones se hacían más profundas, hasta que empezó la minería subterránea. La minería de superficie se remonta a épocas mucho más antiguas que la agricultura. (2015)

2.1 Minería en Colombia

La minería en Colombia surge desde la época Precolombina, contribuyéndole al país en su desarrollo. Colombia posee un recurso potencial geológico, lo que hace posible la explotación de

una amplia variedad de productos mineros de gran valor económico como el carbón, níquel, esmeraldas y metales preciosos (oro, plata y platino). (La Minería en Colombia, s.f.) Existen dos modalidades de extracción de estos productos mineros: la primera es formal y de gran escala y la segunda es tradicional y artesanal a baja escala. (Defensoría del pueblo, s.f.)

Se conoce que la minería en Colombia se ha reforzado como el sector de mayor interés en el crecimiento económico a partir del Plan Nacional de Desarrollo 2010-2014; pues esta actividad representa más del 21% de las exportaciones totales del país. (FEDESARROLLO, 2008) En el oriente colombiano (Arauca, Casanare y los Santanderes) la producción minera aún no está del todo desarrollada, aunque existen grandes reservas de carbón y otros minerales. (Cabrera et al., 2013)

El avance de la producción minera en Colombia se muestra en el desempeño del empleo laboral del sector y las políticas que favorecen su aumento en exploración, explotación y exportación. A pesar de la alta y grave afectación ambiental y social generada por la minería, en Colombia los títulos mineros se otorgan sin ningún tipo de rigor técnico, ni jurídico; permitiendo que las actividades mineras se realicen a cielo abierto o subterráneo, siendo legales o ilegales; teniendo como consecuencias residuos tóxicos sobre los ecosistemas y comunidades rurales por el mal manejo de los residuos mineros. Además, del gran impacto que esta actividad genera sobre el suelos, agua, aire, biodiversidad y el paisaje. (Cabrera et al., 2013)

2.2 Minería en Santander

Santander ha desarrollado su vida económica entorno a otros sectores y no es un departamento minero por tradición, posee un potencial importante asegurado en las reservas de

metales preciosos y carbón existentes en varias zonas de la región. (Cámara de comercio de Bucaramanga, s.f.)

La minería que se ha venido desarrollando en este departamento es a pequeña escala lo que conlleva a la informalidad y a que las personas de la región se acogieran al decreto 2636 de 1994, la cual les permite la explotación con planes de manejo ambiental, concesiones de agua y permisos de vertimiento sin tener que presentar licencias ambientales. (Acota, 2010)

La Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga (CDMB) y el MINMINAS, en pro de contrarrestar y minimizar las descargas incontroladas de arenas cianuradas procedentes de la minería de oro, instauró un programa en la que se daba un día específico a la semana a las empresas para realizar dichas descargas. (Alcaldía de California, s.f.)

La Resolución N°2090 artículo 1 de 2014, que delimita el Páramo de Saturbán sobre los 3100 msnm y la Corte Constitucional eliminó la posibilidad del Plan de Desarrollo Nacional 2014-2018, en relación con la autorización de la actividad minera en páramos. En consecuencia la minería en Vetas no es posible y en California en las áreas que no hagan parte del páramo Saturbán. (Alcaldía de California, s.f.)

2.3 Minería en California

California es uno de los municipios productores de oro en el departamento de Santander, debido a la morfología y calidad del suelo. El municipio se localiza en la Provincia de Soto, a 51Kms al Noreste de la ciudad de Bucaramanga; se encuentra en las estribaciones de la Cordillera Oriental del Sistema Montañoso Andino Colombiano, con topografía ondulada y quebrada, con pendientes fuertes inclinadas hasta escarpadas. (Alcaldía de California, s.f.)

Las minas de California se encuentran entre los 2000 y 3500 m.s.n.m. La explotación de las minas de este municipio se da desde tiempos precolombinos según estudios realizados en la zona. Desde 1555 hasta 1644 este municipio fue un gran productor de oro y posteriormente fueron abandonadas las minas; ya en 1886 las minas fueron explotadas habitualmente por empresas privadas con permisos adquiridos por el gobierno y desde ese tiempo se crearon pequeñas empresas. (Acota, 2010)

La riqueza principal del municipio se debe a la explotación de las minas auroargentíferas ubicadas en los sitios La Baja, Angostura y La Alta; (Cámara de comercio de Bucaramanga, s.f.)

El problema principal en el desarrollo de la actividad minera en California se debe a que se ha encontrado gran cantidad de minerales de Cu (calcopirita, calcosina, covelina, digenita y bornita), de As (enargita, tennantina) y de Sb (tetraedrita), que incurre en forma negativa en el proceso de cianuración; y hace necesario tener un manejo especial en la concentración de cianuro en el proceso de recuperación del metal precioso. (Acota, 2010) Además, los suelos de California son de textura franco arenosa, superficiales y con exceso de drenaje, que al momento de la exploración y explotación de las minas éstas generan drenajes ácidos de mina, los cuales necesitan ser tratadas para mitigar estas soluciones acidas. (Moreno y Jiménez, 2012)

2.4 Drenajes Ácidos de Mina (DAM)

El Ministerio de Minas y Energía, bajo la coordinación de INGEOMINAS define el Drenaje Ácido de Mina (DAM) como:

El DAM es un agua de pH bajo, enriquecida en sulfatos y con grandes concentraciones de acidez. La acidez de los DAM es producida por oxidación e hidrólisis de minerales de sulfuros y está representada por acidez de mineral (hierro, aluminio, manganeso y otros metales, que

depende de la geología del depósito) y acidez del ion hidrógeno. (Ministerio de Minas y Energía, 2015)

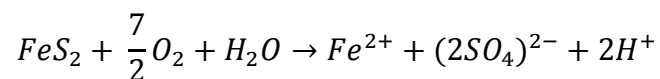
El fenómeno del DAM es un proceso que ocurre de forma natural y que no únicamente ocurre en las minas, pues es el resultado de la oxidación de minerales sulfurados y lixiviación de metales asociados, que son expuestos al aire y al agua. (Salvador, 2015)

El DAM en efecto es una “máquina de contaminación perpetua”, pues este drenaje es un promotor en la devastación a largo plazo de ríos, arroyos y vida acuática. Aunque el DAM no es la única amenaza para las corrientes de agua de la minería, si es la de mayor impacto. (Díaz, 2013)

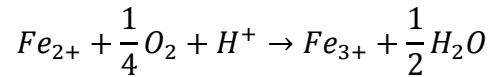
La geología es primordial en la generación del DAM, debido a que la composición mineralógica de las rocas con altos contenidos de sulfuros, recae de forma directa en la composición del DAM. (Peña y Pérez, 2009)

Principalmente este drenaje contaminado contiene: pH por debajo de 7 hasta 1,5; acidez creciente, alcalinidad decreciente, concentraciones altas de sulfatos, metales (disueltos o totales) y sólidos disueltos totales (SDT) y sólidos suspendidos totales (SST). (Díaz, 2013) Además, de generar sedimentos de color rojo-naranja por causa de precipitados de hierro.

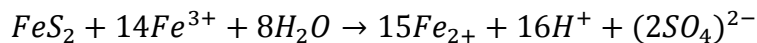
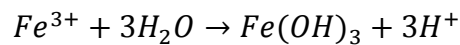
Las reacciones para generar el ácido principalmente radica en que los sulfuros reaccionan con el oxígeno y el agua para formar sulfato (SO_4^{2-}), hierro ferroso (Fe^{2+}) e iones de hidrogeno (H^+). (Simate and Ndlovu, 2014)



Luego, el hierro ferroso reacciona con el oxígeno para formar hierro férrico (Akcil & Koldas, 2006)



Teniendo en cuenta el pH en el ambiente alrededor del sitio de oxidación, el hierro férrico puede precipitar en forma de hidróxido a niveles de pH por encima de 3,5; esto forma el precipitado rojo que se observa en la mayoría de minas que generan ácido y durante la reacción se liberan iones de hidrogeno adicionales. Asimismo, el hierro férrico puede ser utilizado como oxidante, porque a medida que se desarrolla la generación de ácido y se consume la alcalinidad disponible puede promover la oxidación química de los minerales sulfurosos. (Salvador, 2015)



La velocidad del suministro de oxígeno es el que controla principalmente la velocidad de oxidación química. Así, la oxidación por hierro férrico a niveles de pH inferiores de 4,5 se convierte en el proceso de oxidación dominante y la velocidad de producción de hierro férrico, a partir del ferroso, en el proceso de oxidación controlante (por catálisis biológica, esta reacción es relativamente rápida). (Peña y Pérez, 2009)

La mayor particularidad de los DAM en la actividad minera es que una vez hayan sido generados, se convierte en un proceso de formación cíclica, irreversible y permanente por años o décadas si no se elimina uno de los agentes que lo causan. (Chaparro, 2015)

2.4.1 DAM en Colombia. En la minería colombiana, principalmente en la de carbón y oro se han detectado DAM. Las características fisicoquímicas de los efluentes de DAM son similares tanto en la minería subterránea como a cielo abierto. (Moreno y Jiménez, 2012)

La regulación de la contaminación por DAM en Colombia se lleva cabo mediante la Norma de vertimientos, la cual reglamenta la Resolución 631 de 2015, y la de prevención y remediación de los DAM según el Código de Minas (ley 685 de 2001). (Montoya, 2015)

2.4.2 DAM en Santander. En el departamento de Santander exactamente en los municipios de California y Vetas la generación de DAM es común en las explotaciones de oro y plata, por la geología de la zona que es representada por rocas ígneas y metamórficas. (Peña y Pérez, 2009)

2.4.3 DAM en California. En el municipio de California por la composición litológica de la zona, de sulfuros y otros minerales que al descomponerse acidifican las aguas, se tienen características similares con los DAM. La minería de California era de tipo artesanal y en su mayoría subterránea, pero con la llegada de multinacionales se ha tecnificado la exploración (aunque se encuentran en trámites de licencias ambientales para explotación), aunque se sigue obteniendo caídas de agua que al estar en contacto con la composición de las rocas con altos contenidos de sulfuros se descomponen produciendo DAM. (Moreno y Jiménez, 2012)

2.5 Metales en el suelo

En los suelos y las plantas, los metales pesados están presentes en bajas concentraciones. La contaminación de los suelos por los metales pesados se debe a su alta concentración y su biodisponibilidad. (Alianza Mundial de Derecho ambiental, 2010) Además, se encuentran distribuidos en los perfiles de los suelos teniendo en cuenta las propiedades intrínsecas del metal y las características de los suelos. (Puga, Sosa, Lebgue, Quintana y Campos, 2006)

La mayoría de los metales tienden a estar disponibles a pH ácido ya que son menos adsorbidos; teniendo como excepción el As, Mo, Se y Cr, que son más móviles a pH alcalino. Del mismo modo, los suelos arcillosos retienen más metales por adsorción, mientras que los suelos arenosos carecen de capacidad de fijación y puede contaminarse el nivel freático. (Galán y Romero, 2008)

Los metales pesados como el Cobre, Plomo, Mercurio, etc., se caracterizan por su alta conductividad eléctrica, y la capacidad de desplazarse hacia los metales preciosos (oro y plata). (Granada y Escobar, 2012) En general, la movilidad de los metales pesados es muy baja, quedando acumulados en los primeros centímetros del suelo, así, en los horizontes inferiores son lixiviados en muy pequeñas cantidades. (Galán y Romero, 2008)

En el medio ambiente los metales cambian la alcalinidad del suelo, dependiendo de la concentración. Asimismo, contaminan el agua y los cultivos. El principal problema de la contaminación al medio ambiente por metales se basa en que su efecto es silencioso, no se ve, y cuando se observa el daño ya es tarde. Por consiguiente, es importante controlar las fuentes de contaminación con metales pesados y realizar remediación en los suelos y agua contaminada. (Eróstegui, 2009)

En Colombia no existe normativa para la regulación de la concentración de metales pesados en suelos, por esta razón se hace necesario el uso de normas internacionales como referente comparativo. En Latinoamérica son varios los países que cuentan con normatividad sobre la calidad del recurso suelo, siendo Ecuador el de condiciones edafoclimáticas similares a la Colombianas, razón por la cual el presente estudio las tomará como referencia.

2.5.1 Cobre. El Cobre (Cu) es uno de los metales de transición e importante metal no ferroso. Su número atómico es 29, su densidad es de 8,96g/mL, su punto de fusión es 1083°C y el de ebullición es 2595°C. Se extiende en el ambiente naturalmente por fenómenos naturales, así como por procesos industriales y agrícolas. Se deposita en su mayoría parte en el agua y en el suelo. A menudo es encontrado en asentamientos industriales, cerca de minas, vertederos y lugares de residencia. (Lenntech, s.f.)

Es un nutriente esencial para animales, seres humanos y plantas pues estabiliza la clorofila, impidiendo la degradación precoz. Se absorbe por vías digestivas y se distribuye por todo el organismo almacenándose en el hígado, corazón, riñones y músculos. (Larios, 2014)

La disponibilidad de cobre en el suelo se ve afectada por el contenido de materia orgánica, textura, pH y balance de nutrientes. Los suelos arenosos por naturaleza tienen bajos contenidos de cobre, así, pues, se incrementa a cuanto más fina es la textura del suelo. Además, a medida que el pH incrementa la concentración de cobre decrece, porque el Cobre es retenido por las arcillas y la materia orgánica haciéndolo menos disponible. (Conozca la deficiencia del cobre, s.f.)

El Cobre no se rompe en el ambiente y por eso se puede acumular en plantas y animales cuando este es encontrado en suelos. En suelos ricos en Cobre sólo un número pequeño de plantas pueden vivir. (Lenntech, s.f.)

Cuando el Cobre termina en el suelo este es fuertemente atado a la materia orgánica. Como resultado este no viaja muy lejos antes de ser liberado y es difícil que entre en el agua subterránea. En el agua superficial el cobre puede viajar largas distancias, tanto suspendido sobre las partículas de lodos como en iones libres. (Porcuna, 2010)

2.5.2 Plomo. El Plomo (Pb) es un metal pesado de color blanco azulado, con tendencia al gris plateado, de alta densidad ($11,35\text{g/cm}^3$). Su número atómico es 207.2, su punto de fusión es $327,4^\circ\text{C}$ y el de ebullición es 1740°C . (Guarda y Gomero, 2009)

El Plomo se encuentra naturalmente en tres estados de oxidación Pb^{2+} , metal y Pb^{4+} . El Pb^{4+} sólo puede existir bajo condiciones extremas de pH y potencial de óxido-reducción. Los minerales más comunes del plomo son los minerales de óxidos, carbonatos y sulfatos. En general, el plomo se encuentra en todas las rocas de la corteza terrestre. (British Columbia Ministry of Environment, 2004)

La emisión de Plomo en el ambiente que contaminan la atmósfera, el suelo y los cursos de agua son los que incluyen en los procesos industriales plomo o productos que lo contienen, y las naftas adicionadas de la tetraetilo de Plomo. La principal contaminación ambiental se debe a los compuestos inorgánicos de Plomo. (Cousillas, Mañay, Pereira, Rampoldi, De León, Soto, Piazza y Pieri, 1996)

El Plomo en los organismos vivos no es esencial, algunos animales como crustáceos y otros invertebrados son muy sensibles cuando se encuentra en exceso. La principal vía de exposición para la población es la ingesta e inhalación. (Larios, 2014) La toxicidad de plomo en el hombre se debe a la afinidad que tiene éste por los grupos sulfhidrilo (SH) de las proteínas, lo que hace que se una de forma irreversible alterando completamente su función. Esta toxicidad tiene efectos en el tubo digestivo, neuromusculares, en el sistema nervioso central, en las vías renales y hematológicas. (Guarda et al., 2009)

2.5.3 Zinc. El Zinc (Zn) está ampliamente distribuido en la naturaleza, pero no es abundante, ya que representa sólo el 0,012% de la corteza terrestre. En suelos su concentración media es de 50mg/Kg. (Rubio, González, Martín-Izquierdo, Revert, Rodríguez y Hardisson, 2007)

Está fuertemente relacionado con la presencia de Plomo y Cadmio, lo que conlleva a que cuando hay problemas con uno de ellos los otros estén presentes. Es biodisponible en pH inferiores a 7 ya que se encuentra en estado iónico (Zn^{+2}). A pH superiores a 7,7 precipita como hidróxido, carbonato o sulfuro, lo que disminuye su movilidad/solubilidad. En relación con el contenido total de Zinc en suelos, es baja en la fase acuosa. La biodisponibilidad del Zinc se ve afectada además por la humedad, el contenido de arcillas y materia orgánica. Una pequeña cantidad de Zinc en el agua puede aumentar a medida que la acidez aumente. Las altas concentraciones de Zinc pueden inhibir la absorción de Cobre. (Larios, 2014) Las plantas a menudo tienen una toma de Zinc que sus sistemas no pueden manejar, debido a la acumulación de Zinc en el suelo. En suelos ricos en Zinc sólo un número limitado de plantas tiene la capacidad de sobrevivir. (Noulas, Tziouvalekas and Karyotis, 2018)

En los humanos demasiada cantidad de Zinc puede causar problemas eminentes en la salud, como es úlcera de estómago, irritación de la piel, vómitos, náuseas y anemia. Niveles altos de Zinc pueden dañar el páncreas y disturbar el metabolismo de las proteínas, y causar arterioesclerosis. (Lenntech, s.f.)

2.6 Espectroscopia de Absorción Atómica

La espectroscopia de absorción atómica (EAA) tiene como fundamento la absorción por radiación de una longitud de onda determinada. La radiación es absorbida selectivamente por átomos con niveles de energía cuya diferencia en energía corresponde en valor a la energía de los

fotones de incidencia. Se utiliza la Ley de Beer, que relaciona la pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores. (Castro, 2000)

Los componentes del EAA son una fuente de radiación que emite una línea específica, un nebulizador que forma pequeñas gotas para una atomización más eficiente, un quemador para favorecer la formación de átomos a partir de los componentes en solución, un sistema óptico que separe la radiación de longitud de onda de interés de todas las demás radiaciones que entran a dicho sistema, un detector que transforma las señales de intensidad de radiación electromagnética a señales eléctricas o de intensidad correspondiente, un sistema electrónico para amplificar la señal eléctrica producida y por último, un sistema de lectura que puede ser un graficador, una serie de datos que pueden ser procesados a su vez por una computadora, etc. (Pérez, s.f.)

La técnica de EAA consta de una muestra es forma líquida que es aspirada a través de un tubo capilar y es conducida a un nebulizador donde se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración. (Skoog, West y Holler, 2001)

La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector y pasa a un amplificador o sistema electrónico y por último a un sistema de lectura. (Sierra, Gómez, Morante, Pérez, Sánchez y Gañán, 2010)

2.7 Estado del Arte

Puga y et al (2006), realizaron un estudio para evaluar la contaminación del suelo por Plomo, Cadmio, Zinc y Arsénico en el área de San Francisco del Oro, Chihuahua, México, área contaminada por desechos de la industria minera. Para este estudio extrajeron 30 muestras de suelo a diferentes distancias y a tres diferentes profundidades: 0-40, 40-60 y 60-80cm para análisis de concentraciones de metales pesados utilizando la técnica de absorción atómica. Los resultados obtenidos muestran que la mayor concentración de metales se da en las muestras de los sitios cercanos a los jales (apilamiento de rocas molidas), y a medida que se aleja de ellos ésta concentración va disminuyendo.

Martínez y Palacio (2010), determinaron Cadmio y Plomo en suelos, granos de cacao frescos y fermentados utilizando la técnica de espectroscopia de absorción atómica de llama. Esta investigación la realizaron en dos fases. La primera con el fin de validar las técnicas analíticas para la cuantificación de estos metales, donde durante seis días realizaron lectura sobre un lote compuesto de dos blancos de reactivo, dos estándares de concentración conocidas, dos muestras naturales y dos muestras adicionadas con los cuales determinaron las figuras de mérito basándose en el protocolo de validación propuesto por el Instituto Nacional de Salud. La segunda fase empleando las técnicas anteriormente validadas, consistió en el análisis de muestras de cacao y suelo en tres fincas cacaoteras de San Vicente de Chucurí. Los resultados obtenidos muestran la presencia de Cadmio en granos de cacao y suelos superando los niveles establecidos por la Organización Mundial de la Salud; en cuanto a los resultados de la concentración de Plomo no superan los valores establecidos para suelos contaminados.

Martí, Salcedo, Troilo, Filippini, Drovandi y Valdés (2011), evaluaron en Mendoza, Argentina el contenido total de Plomo, Cadmio, Zinc y Cobre en la capa superficial del suelo, el

cual clasificaron en siete tipos. Tomaron 200 muestras y se efectuó una digestión ácida en caliente para los extractos analizarlos mediante espectrofotometría de absorción atómica. Las concentraciones determinadas se mantuvieron por debajo de las exigencias de la legislación Argentina, permitiendo clasificar estos suelos como no contaminados o ligeramente contaminados.

Posada (2011), realizó una revisión crítica al sector de la minería aurífera desarrollada en Colombia, ampliada en cinco capítulos en los que analizó los procesos de explotación aurífera, los principales impactos ambientales causados por las actividades mineras y las técnicas más apropiadas de remediación, análisis de las técnicas de producción más limpia aplicables a la minería aurífera nacional y el marco legal aplicado a la minería colombiana.

Díaz J. (2013), estudió el DAM de la Mina Cascabel del municipio de Marmato, Caldas, Colombia; para determinar qué impacto ambiental ocasionaba el DAM. Primero realizó la caracterización fisicoquímica del agua de los parámetros de pH, temperatura, olor, color, turbiedad, DOB₅, DQO, SST, SDT, sulfatos, Hierro, Aluminio, Arsénico, Cadmio, Cromo y Cobre para posteriormente implementar un tratamiento consistente en un sistema reductor y productor de alcalinidad usando el hidróxido de Sodio. En los resultados se encontró que el DAM presentaba metales pesados como: Cobre, Cromo, Hierro y Plomo, así como sólidos suspendidos y otros metales como: aluminio, arsénico, cadmio, manganeso, mercurio y zinc, además de la presencia de sulfatos. Al implementar el tratamiento los resultados muestran que se reduce la presencia de algunos elementos y se reduce la concentración de los metales.

Roqueme, Pineda, Marrugo y Aparicio (2014), determinaron metales pesados en suelos agrícolas del valle medio y bajo del río Sinú, departamento de Córdoba, Colombia. Para la determinación usaron la técnica de absorción atómica con llama (Mn, Cu, Zn, Ni), horno de

grafito (Pb, Cd) y vapor frío (Hg). Los resultados evidencian la necesidad de líneas base para la concentración de los metales pesados a través de todo el país, teniendo en cuenta las diferentes composiciones de los materiales parentales del suelo y la exposición a procesos de contaminación como, riego con aguas contaminadas, uso de enmiendas orgánicas, uso de fertilizantes u otros.

Mahecha, Trujillo y Torres (2015), determinaron la concentración de metales pesados (Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr) en suelos de producción agrícola intensiva y con tiempo mayor a diez años sin descanso, de la región del Ariari, Meta, Colombia. Para la determinación seleccionaron diez fincas y en cada una de ellas tomaron una muestra. Posteriormente, realizaron el análisis de acuerdo con el método de digestión de ácido nítrico, ácido clorhídrico y peróxido de hidrogeno y espectrofotometría de absorción atómica con llama de Aire-Acetileno. En los resultados en general, de los metales pesados analizados se obtuvieron concentraciones por fuera de los niveles de toxicidad que plantean organismos de referencial mundial como la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos –EPA, con excepción del Cr que fue el único que estuvo dentro del rango de toxicidad.

Pérez y Romero (2015), seleccionaron una zona minera del estado de San Luis Potosí, México, para evaluar la contaminación de suelos por metales pesados usando parámetros indirectos; el uso de la susceptibilidad magnética, la conductividad eléctrica y el pH. Los resultados indican que los valores más altos de susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica y de pH bajos se dieron en los residuos mineros lo que demuestra que son fuente potencial de contaminación de los suelos.

Ramírez y Navarro (2015), analizaron metales pesados en muestras de suelos usados principalmente en cultivos de arroz, los cuales son irrigados con agua del río Guatiquía,

Villavicencio, Colombia. Usaron como metodología la descrita en la Norma Técnica Colombiana 3934 y se basaron en una norma internacional para determinar el grado de contaminación de los suelos. Las concentraciones obtenidas de los metales analizados (Cadmio, Cobre, Plomo, Níquel y Zinc) se hallan por debajo de los parámetros internacionales permitidos según lo reportado por la lista holandesa del Ministerio de Salud Pública Holandés de 1994.

Jiménez y Palacio (2016), determinaron el contenido de metales pesados (Cobre, Cromo, Mercurio, Plomo y Zinc) en sedimentos generados por la actividad minera en los ríos Vetas y Suratá y en la quebrada La Baja. Usaron como metodologías el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater y del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM). De los metales analizados el Cobre, Zinc, Plomo y Mercurio sobrepasaron los valores admitidos por la norma canadiense de Directrices de calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática.

3. Diseño de Metodología

Para lograr los objetivos propuestos en esta investigación se propuso la metodología mostrada en la figura 1.

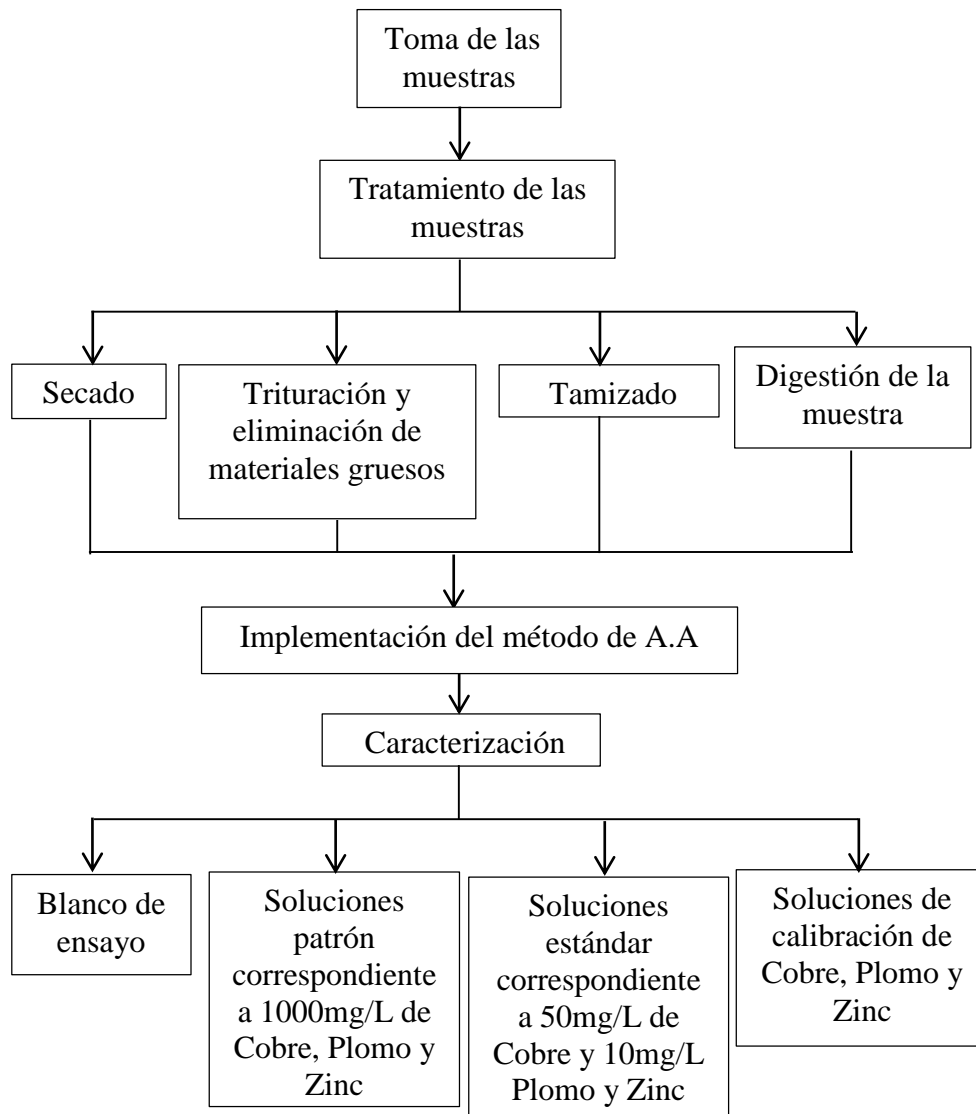


Figura 1. Diagrama de procedimiento

En general la metodología constó de varias etapas mostradas en la *Figura 1*. Estas etapas se describen a continuación.

3.1 Toma de Muestras

Las muestras fueron tomadas el 18 de septiembre de 2017 de una única zona de muestreo, a la entrada de la bocamina “El Tigre”, localizada en el municipio de California, Santander, la cual adquiere drenaje ácido de mina (DAM). La metodología utilizada fue la descrita en la NTC 3656, por lo tanto, el área de muestreo fue 60m^2 , usando el método del zigzag, en el cual se distribuyó equidistantemente cinco puntos en líneas preestablecidas a lo largo y ancho del terreno (*Figura 2*).

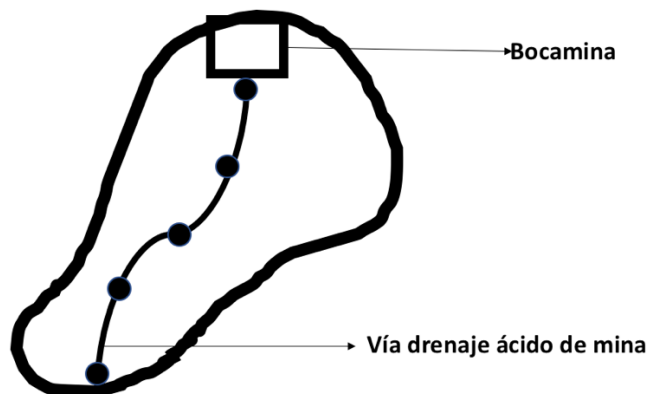


Figura 2. Esquema de muestreo: Zigzag

Fuente: Norma Técnica Colombiana NTC 3656. (ICONTEC, 1994)

Se tomaron una muestra por cada punto para un total de cinco muestras simples, a una distancia entre cada punto de 15m y a una profundidad de 25cm. Asimismo, se tomó una muestra adicional de suelo en el parque del municipio de California como blanco de ensayo (suelo de referencia). Posteriormente, se rotularon y se conservaron en bolsas plásticas de polietileno de 2Kg selladas herméticamente y previamente etiquetadas, luego, se almacenaron en una nevera a una temperatura de 4°C y se llevaron al laboratorio hasta su posterior análisis. (ICONTEC, 1994).

3.2 Tratamiento de las Muestras

3.2.1 Secado. Se realizó un secado con el propósito de retirar la humedad presente en las muestras. Se esparció todo el material en una bandeja que no absorbía humedad del suelo. Se realizó el secado con un horno a una temperatura de 80 °C, durante 24 horas donde aproximadamente cada 3 horas se distribuía la muestra para aumentar la eficiencia del secado. (ICONTEC, 1995)

3.2.2 Trituración y eliminación de materiales gruesos. Se retiraron las piedras y basuras, mayores de 2mm, mediante tamizado y a mano. (ICONTEC, 1995)

3.2.3 Tamizado. Se tamizaron las muestras secas y trituradas sobre una malla de 60 micras con el propósito de separar la fracción gruesa de la fracción fina. Se retiraron y se pesaron las piedras y basura que quedarán en el tamiz. La muestra tamizada se guardó en bolsa plástica de polietileno sellada herméticamente, mantenida a temperatura ambiente hasta su posterior procedimiento. (ICONTEC, 1995)

3.2.4 Digestión de la muestra. Se pesaron 2,5g de la muestra seca y se le adicionaron 25mL de HCl a 1M y se agitó durante 1 hora; luego, se dejó en reposo durante 24 horas. Cumplido el tiempo, se prosiguió a filtrar con papel cuantitativo y en un balón de 50mL se aforó el filtrado con agua desionizada. (Instituto de Hidrología, 2009)

Una vez finalizada la digestión se midieron las concentraciones de los metales Cobre, Plomo y Zinc en la matriz por la técnica de absorción atómica por llama de aire/acetileno. (Instituto de Hidrología, 2009)

3.3 Implementación del método analítico

Para la implementación del método se siguió el procedimiento para la estandarización de métodos analíticos. (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

3.3.1 Linealidad. Se tuvo en cuenta la proporcionalidad entre la concentración del analito y la señal producida por el equipo, se midió con el coeficiente de determinación R^2 . (Eurachem, 2005)

3.3.2 Rechazo de datos. Para la determinación de rechazo de datos, si el T calculado era mayor al valor de T 95% para rechazo de datos (Anexo A), el dato era rechazado. Además, se tuvo en cuenta que máximo dos datos podían ser rechazados, y si la aplicación del criterio de rechazo daba positivo para más de dos datos, el ensayo se debía repetir. (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

$$T = \frac{X_{alto} - X_{prom}}{s} \text{ Para un valor alto}$$

$$T = \frac{X_{prom} - X_{bajo}}{s} \text{ Para un valor bajo}$$

Dónde: X_{alto} = Es el valor más alto de los datos

X_{bajo} = Es el valor menor de los datos

X_{prom} = Es el promedio de los datos

S= Es la desviación estándar

3.3.3 Determinación del límite de detección (LD). Se analizaron 10 veces el blanco de la curva para cada método y se calculó el promedio y la desviación estándar. Se aplicó para la determinación del límite de detección la siguiente ecuación (Anexo B): (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

$$LD = X + 3S$$

3.3.4 Determinación del límite de cuantificación (LC). Se añadió a la muestra blanco una concentración conocida del analito de interés que fuera por encima del límite de detección. Se analizaron 10 veces y se calculó el promedio, la desviación estándar, coeficiente de variación y el porcentaje de error. (Eurachem, 2005) Se calculó para la prueba t-student el valor mínimo, valor máximo, T_{bajo} , T_{alto} , y se compararon con el valor de la distribución t al 99% (para 10 datos es 2,76) y el valor t t_{n-1} grados de libertad (para 10 datos es 2,82). Se aplicó para la determinación del límite de cuantificación la siguiente ecuación (Anexo C): (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

$$LC = X + 10S$$

3.3.5 Precisión. La precisión se da en términos de coeficiente de variación (CV). La precisión aceptada en el laboratorio es de <10%. (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

$$CV = \frac{S * 100}{X}$$

3.3.6 Exactitud. Los resultados no deben exceder el 10% del valor verdadero. (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

$$\%Error = \left(\frac{X_{exp} - X_{real}}{X_{real}} \right) * 100$$

3.3.7 Sensibilidad.

$$m = \frac{\sum X_i Y_i - (\sum X_i \sum Y_i / n)}{\sum X_i^2 - ((\sum X_i^2) / n)}$$

Dónde m es la pendiente de la curva de calibración. (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

3.3.8 Rango de aplicación. Se determinó el rango de aplicación una vez hallada la linealidad de la curva de calibración.

3.4 Caracterización

Para la determinación del contenido de metales Cobre, Plomo y Zinc en las muestras de suelo se llevó a cabo de acuerdo a la metodología descrita en la Norma Técnica Colombiana NTC 3934, “Calidad del suelo. Determinación del contenido de Cadmio, Cromo, Cobalto, Cobre, Plomo, Manganeso, Níquel y Zinc en extractos de suelo con agua regia. Métodos de espectrofotometría de absorción atómica de llama y horno de grafito”. (ICONTEC, 2003)

3.4.1 Blanco de ensayo. Se pesaron 2,5g de suelo de referencia y se le adicionó 25mL de HCl a 1M, se agitó durante 1 hora y se dejó en reposo durante 24 horas. Posteriormente, se filtró con

papel cuantitativo y en un balón de 50mL se aforó el filtrado con agua desionizada. (ICONTEC, 2003)

3.4.2 Soluciones patrón correspondiente a 1000mg/L. Los patrones de 1000mg/L de Cobre, Plomo y Zinc ya se encontraban disponibles en el laboratorio.

3.4.3 Soluciones estándar.

3.4.3.1 Solución estándar de Cobre correspondiente a 50mg/L. Se transfirió con una pipeta 5mL de la solución patrón de Cobre a diferentes balones volumétricos de 100mL. Se agregó 1mL de ácido nítrico a cada uno y se llevó hasta el aforo con agua desionizada. (ICONTEC, 2003)

3.4.3.2 Solución estándar de Plomo correspondiente a 10mg/L. Se transfirió con una pipeta 1mL de la solución patrón de Plomo a diferentes balones volumétricos de 100mL. Se agregó 1mL de ácido nítrico a cada uno y se llevó hasta el aforo con agua desionizada. (ICONTEC, 2003)

3.4.3.3 Solución estándar de Zinc correspondiente a 10mg/L. Se transfirió con una pipeta 1mL de la solución patrón de Zinc a diferentes balones volumétricos de 100mL. Se agregó 1mL de ácido nítrico a cada uno y se llevó hasta el aforo con agua desionizada. (ICONTEC, 2003)

3.4.4 Solución blanco de la curva. En un balón de 25mL se adicionaron 3mL de ácido clorhídrico, 1mL de ácido nítrico y se aforó con agua desionizada.

3.4.5 Soluciones de calibración.

3.4.5.1 Soluciones de calibración de Cobre. De la solución estándar de 50mg/L de Cobre se transfirió con una pipeta 0,5mL, 1,75mL, 2,5mL, 5mL, 7,5mL, 10mL, 12,5mL, 15mL, 17,5mL y 20mL a una serie de balones volumétricos de 25mL. Se adicionó a cada balón 3mL de ácido clorhídrico y 1mL de ácido nítrico, se diluyó con agua hasta el aforo y se mezcló bien. (ICONTEC, 2003) La medición se realizó con una llama de aire/acetileno.

Estas soluciones corresponden a concentraciones de 1mg/L, 3,5mg/L, 5mg/L, 10mg/L, 15mg/L, 20mg/L, 25mg/L, 30mg/L, 35mg/L y 40mg/L, respectivamente.

3.4.5.2 Soluciones de calibración de Plomo. De la solución estándar de 10mg/L de Plomo se transfirió con una pipeta 1,25mL, 2mL, 2,5mL, 5mL, 7,5mL, 10mL, 12,5mL, 15mL, 17,5mL y 20mL a una serie de balones volumétricos de 25mL. Se adicionó a cada balón 3mL de ácido clorhídrico y 1mL de ácido nítrico, se diluyó con agua hasta el aforo y se mezcló bien. (ICONTEC, 2003) La medición se realizó con una llama de aire/acetileno.

Estas soluciones corresponden a concentraciones de 0,5mg/L, 0,8mg/L, 1mg/L, 2mg/L, 3mg/L, 4mg/L, 5mg/L, 6mg/L, 7mg/L y 8mg/L, respectivamente.

3.4.5.3 Soluciones de calibración de Zinc. De la solución estándar de 10mg/L de Zinc se transfirió con una pipeta el volumen de 0,25mL, 1,25mL, 2mL, 2,5mL, 3,75mL, 4,5mL, 5mL, 7,5mL, 8,75mL y 10mL a una serie de balones volumétricos de 25mL. Se adicionó a cada balón

3mL de ácido clorhídrico y 1mL de ácido nítrico, se diluyó con agua hasta el aforo y se mezcló bien. La medición se realizó con una llama de aire/acetileno.

Estas soluciones corresponden a concentraciones de 0,1mg/L, 0,5mg/L, 0,8mg/L, 1mg/L, 1.5mg/L, 1,8mg/L, 2mg/L, 3mg/L, 3,5mg/L y 4mg/L, respectivamente. (ICONTEC, 2003)

3.5 Análisis de Resultados

Para el análisis de los resultados se tuvo en cuenta la norma internacional ecuatoriana de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados, anexo 2 del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente.

El análisis con respecto a criterios de calidad de suelo se realizó teniendo en cuenta la tabla 1:

Tabla 1. *Criterios de Calidad de Suelo*

Sustancia	Suelo (mg/Kg en Peso Seco)
Cobre	25
Plomo	19
Zinc	60

Fuente: Norma de Calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados.(Tapia, 2015)

Se continuó con el análisis de los resultados con respecto a Criterios de Remediación o Restauración del suelo, ver tabla 2:

Tabla 2. *Criterios de remediación o restauración – Valores Máximos Permitidos*

Sustancia	Unidad (concentración en Peso Seco)	Uso del suelo			
		Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
Cobre	mg/Kg	63	63	91	91
Plomo	mg/Kg	60	140	150	150
Zinc	mg/Kg	200	200	380	360

Fuente: Norma de Calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados. (Tapia, 2015)

La determinación del contenido de los metales de Cobre, Plomo y Zinc en suelos con DAM, se realizaron en el laboratorio de ciencias básicas de la facultad de Química Ambiental de la Universidad Santo Tomás sede Floridablanca.

Para el procedimiento se usó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Thermo Solar Ice 3000 acoplado al equipo Vapor Kit modelo VP100 (*Figura 3*). El equipo de absorción atómica fue calibrado de acuerdo con el programa de SOOLAR, donde se establece la concentración requerida por el equipo para cada metal (Anexo D).



Figura 3. Equipo de absorción atómica acoplado al generador de hidruros.
Fuente: Autora

4. Resultados y Discusión

4.1 Caracterización de Cobre

4.1.1 Límite de detección y cuantificación. La determinación del límite de detección y límite de cuantificación se realizó siguiendo la metodología descrita en la sección 3.3.3 y 3.3.4 respectivamente.

Para la determinación del límite de detección se analizó 10 veces el blanco de la curva; el promedio fue de 0,002, la desviación estándar fue de $4,5714 \times 10^{-19}$, el coeficiente de variación fue de $2,2857 \times 10^{-14}\%$ y el límite de detección fue de 0,002; lo que indica que los datos obtenidos son precisos y confiables, y se encuentran dentro del rango de valores $< a 10\%$ para el coeficiente de variación y $< a 1$ para la desviación estándar. Además, se realizó el análisis de T-Student, el cual permite evaluar la estimación de la incertidumbre de medición del equipo y garantizar la efectividad del método y del límite de detección (Anexo B).

Para la determinación del límite de cuantificación (Anexo C) se realizaron 10 lecturas de la solución de 1mg/L. Obteniendo de las lecturas un promedio de 0,066, una desviación estándar de $1,4628 \times 10^{-17}$, coeficiente de variación de $2,2164 \times 10^{-14}\%$ y un porcentaje de error de 0%. Respecto a estos resultados los valores presentaron una exactitud y precisión aceptables para la determinación de Cobre (menores de 10%).

4.1.2 Linealidad, sensibilidad y rango de aplicación. La linealidad se hizo siguiendo la metodología 3.3.1 y fue evaluada para calcular el intervalo de trabajo, que corresponde a la curva de calibración desde el límite de cuantificación 1mg/L hasta 40mg/L. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 4; donde se puede observar que el coeficiente de determinación $R^2 = 0,999$ es un valor muy cercano a uno, por lo tanto, es un valor aceptable y permite asegurar la conservación de la linealidad en el método y la relación directamente proporcional entre absorbancia y concentración.

La sensibilidad corresponde al valor de la pendiente obtenida en la curva de calibración del método de Cobre, su valor fue de 0,0472.

El rango de aplicación de concentraciones en el cual es ajustable el método para la determinación de Cobre en suelos, está entre el límite de cuantificación de 1mg/L a 40mg/L (Figura 4).

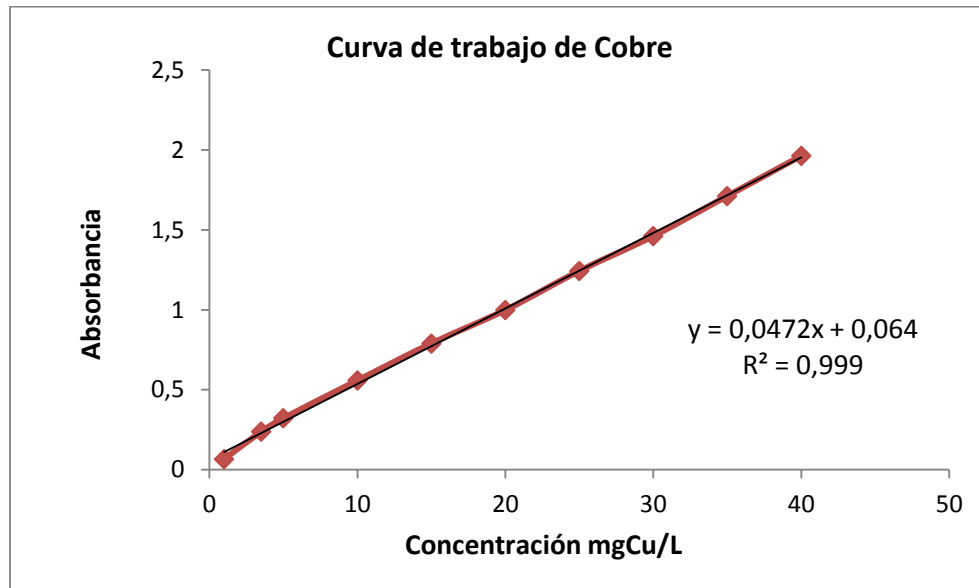


Figura 4. Curva de trabajo de Cobre.

Fuente: Autora

4.1.3 Resultado de Cobre en las muestras de suelo. Empleando la técnica de absorción atómica se determinó la concentración de Cobre en las muestras de suelo tomadas en los diferentes puntos de muestreo y se analizaron por triplicado. (Tabla 3).

Tabla 3. Concentración de mgCu/Kg en suelo.

	mgCu/L	mgCu/Kg	Promedio mgCu/Kg	Desviación estándar
Punto 1	13,86	277,2	273,3	0,224
	13,72	274,4		
	13,42	268,4		
Punto 2	24,75	495,0	487,3	0,477
	24,51	490,2		
	23,83	476,6		
Punto 3	31,31	626,2	624,1	0,131
	31,25	625,0		
	31,06	621,2		

Tabla 3. (Continuación)

	15,91	318,2		
Punto 4	15,51	310,2	311,7	0,293
	15,34	306,8		
	20,13	402,6		
Punto 5	19,92	398,4	393,7	0,601
	19,00	380,0		
Suelo de referencia	5,47	109,4		
	5,55	111,0	109,6	0,066
	5,42	108,4		

Fuente: Autora

El valor máximo encontrados en mg/Kg de Cobre en el punto 1, punto 2, punto 3, punto 4 y punto 5 fue de 277,2 – 495,0 – 626,2 – 318,2 y 402,6 y el valor mínimo fue de 268,4 – 476,6 – 621,2 – 306,8 y 380,0 respectivamente. No se realizó rechazo de datos porque tanto los valores de T_{alto} y T_{bajo} no sobrepasaron el valor (1,15) de $T_{\text{teórico}}$ 95% para rechazo de datos. (Anexo E).

La precisión corresponde al valor del coeficiente de variación, donde los resultados obtenidos en cada punto de muestreo son aceptables ya que son menores al 10%.

Los niveles de concentración de Cobre encontrados en las muestras de suelo recolectadas en suelo colindante a la bocamina “El Tigre” se compararon con la norma internacional ecuatoriana de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados, presentados en la Figura 5.

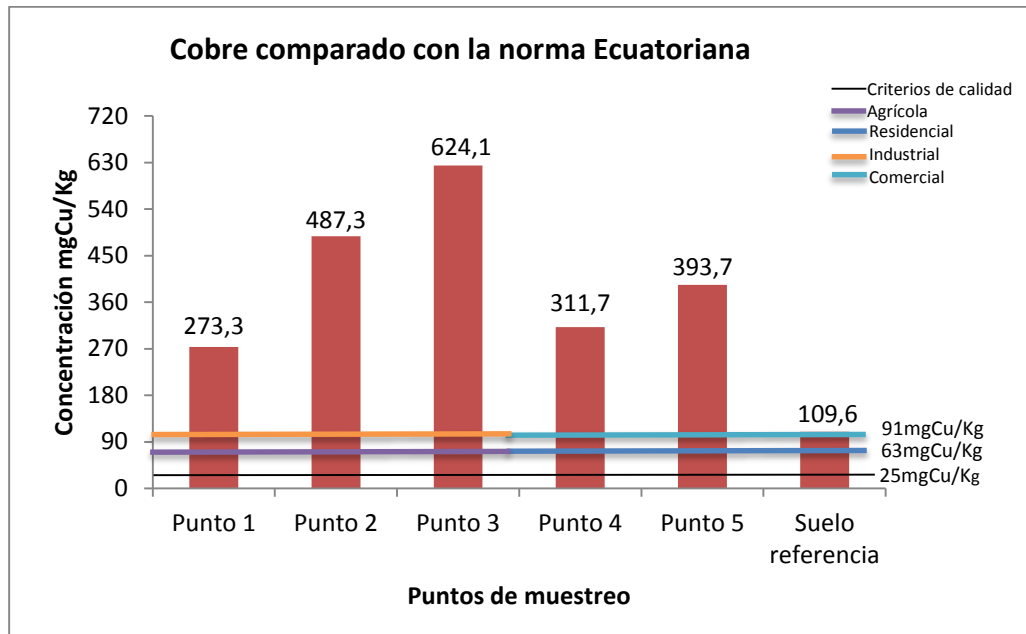


Figura 5. Concentración de Cobre en suelo recolectados, comparado con la concentración máxima permisible de la norma ecuatoriana.

Fuente: Autora

De acuerdo con la norma ecuatoriana el límite máximo permisible para la concentración de Cobre en suelos es de 25mg/Kg. Los resultados (*Figura 5*) muestran que la concentración de Cobre en todos los puntos de muestreo sobrepasaron en forma muy significativa el valor permisible en 248,3mg/Kg, 462, 3mg/Kg, 599,1mg/Kg, 286,7mg/Kg y 368,7mg/Kg para el punto1, punto2, punto3, punto4 y punto5 respectivamente, y por lo tanto según la norma ecuatoriana no se garantiza el equilibrio ecológico, la salud y el bienestar de la población al no cumplir con este parámetro. (Tapia, 2003)

Asimismo, la norma ecuatoriana establece que los valores máximos permisibles para la restauración de suelos contaminados, de uso agrícola y residencial es de 63mgCu/Kg, e industrial y comercial en 91mgCu/Kg. De acuerdo con esto, los resultados en todos los puntos de muestreo del suelo colindante a la bocamina sobrepasan esta normativa, lo cual también sucede con el suelo de referencia.

La concentración de Cobre en mg/Kg en el punto de muestreo del suelo de referencia (que no se encuentra en terreno de mina pero si en el municipio de California) es de 109,6. Este valor de fondo o de referencia local sobrepasa el valor permisible de la norma ecuatoriana. Del mismo modo, teniendo en cuenta el valor de referencia de Cobre en suelos a nivel mundial, que está entre 6-80mg/Kg (Rueda, Rodríguez y Madriñán, 2011) la concentración obtenida en el suelo de referencia local sobrepasa estos valores.

Como corolario de lo anterior y teniendo en cuenta que los suelos de California son de textura franco-arenosa, superficiales y con exceso de drenaje, (Acota, 2010) se define que tienen un impacto ambiental negativo persistente en los recursos suelo y agua, cuyo origen puede estar directamente relacionado con las características del suelo y con las actividades mineras que se realizaron en la zona de muestreo antes de ser abandonada.

Asimismo, Acota (2010) atribuye que el municipio se caracteriza por tener mayor aporte de minerales de Cobre (calcopirita, calcosina, covelina, digenita y bornita), y que la textura admite una carencia en la capacidad de fijación, que conlleva a la contaminación del nivel freático. (Galán y Romero, 2008) De igual forma, se tiene que la movilidad depende del tipo de suelo, obteniendo que para un suelo franco-arenoso es: $Cu > Zn > Mo > Cd > Ni > Pb > Cr$. (Davis, Carlton-Smith, Stark y Campbell, 1988)

4.2 Caracterización de Plomo

4.2.1 Límite de detección y cuantificación. Para la determinación del límite de detección se analizó 10 veces el blanco de la curva; el promedio fue de 0,002, la desviación estándar fue de $4,5714 \times 10^{-19}$, el coeficiente de variación fue de $2,2857 \times 10^{-14}\%$ y el límite de detección fue de

0,002; lo que indica que los datos obtenidos son precisos y confiables, ya que se encuentran dentro del rango de valores $< a 10\%$ para el coeficiente de variación y $< a 1$ para la desviación estándar. Además, se realizó el análisis de T-Student, el cual permite evaluar la estimación de la incertidumbre de medición del equipo y garantizar la efectividad del método y del límite de detección (Anexo B).

Para la determinación del límite de cuantificación (Anexo C) se realizaron 10 lecturas de la solución de 0,5mg/L, dio un promedio de 0,0193, una desviación estándar de 0,0004, coeficiente de variación de 2,5028% y un porcentaje de error de 2,1761%. Respecto a estos resultados los valores presentaron una exactitud y precisión aceptables para la determinación de Plomo (menores de 10%).

4.2.2 Linealidad, sensibilidad y rango de aplicación. La linealidad se hizo siguiendo la metodología 3.3.1 y fue evaluada para calcular el intervalo de trabajo, que corresponde a la curva de calibración desde el límite de cuantificación 0,5mg/L hasta 8mg/L. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 6; donde se puede observar que el coeficiente de correlación $R^2=0,9996$ es un valor muy cercano a uno, por lo tanto es un valor aceptable ya que permite asegurar la conservación de la linealidad en el método y la relación directamente proporcional entre absorbancia y concentración.

La sensibilidad corresponde al valor de la pendiente obtenida en la curva de calibración del método de Plomo, su valor fue de 0,0374.

El rango de aplicación de concentraciones en el cual es ajustable el método para la determinación de Plomo en suelos, está entre el límite de cuantificación de 0,5mg/L a 8mg/L (*Figura 6*).

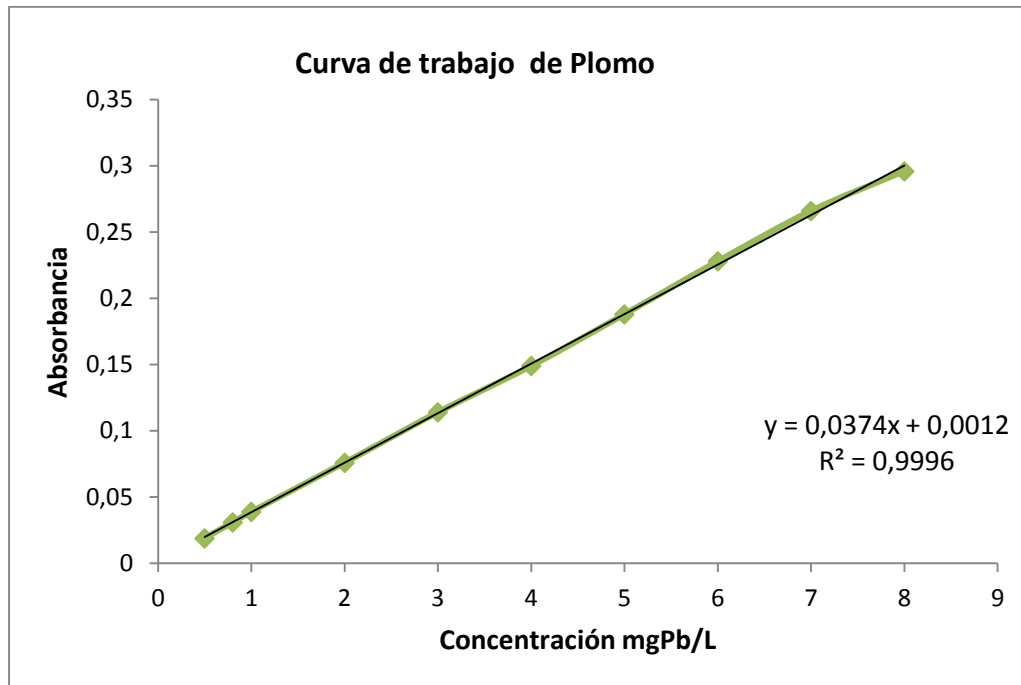


Figura 6. Curva de trabajo de Plomo.

Fuente: Autora

4.2.3 Resultado de Plomo en las muestras de suelo. Utilizando la técnica de absorción atómica se determinó la concentración de Plomo en las muestras de suelo tomadas en los diferentes puntos de muestreo y se analizaron por triplicado. (Tabla 4).

Tabla 4. Concentración de mgPb/Kg en suelo.

	mgPb/L	mgPb/Kg	Promedio mgPb/Kg	Desviación estándar
Punto 1	0,529	10,58	9,87	0,040
	0,449	8,98		
	0,503	10,06		
Punto 2	0,556	11,12	11,66	0,027
	0,583	11,66		
	0,610	12,20		

Tabla 4. (Continuación)

	0,663	13,26		
Punto 3	0,636	12,72	12,73	0,265
	0,610	12,20		
	0,904	18,08		
Punto 4	0,930	18,60	18,61	0,027
	0,957	19,14		
	1,225	24,50		
Punto 5	1,251	25,02	25,03	0,027
	1,278	25,56		
Suelo de referencia	0,880	17,60		
	0,886	17,72	17,70	0,004
	0,888	17,76		

Fuente: Autora

El valor máximo encontrados en mg/Kg de Plomo en el punto 1, punto 2, punto 3, punto 4 y punto 5 fue de 10,58 – 12,20 – 13,26 – 19,14 y 25,56 y el valor mínimo fue de 8,98 – 11,12 – 12,20 – 18,08 y 24,50 respectivamente. No se realizó rechazo de datos porque tanto los valores de T_{alto} y T_{bajo} no sobrepasaron el valor (1,15) de $T_{\text{teórico}}$ 95% para rechazo de datos. (Anexo F).

La precisión corresponde al valor del coeficiente de variación, donde los resultados obtenidos en cada punto de muestreo son aceptables ya que son menores al 10%.

Los niveles de concentración de Plomo encontrados en las muestras de suelo recolectadas se compararon con la norma internacional ecuatoriana de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados, presentados en la Figura 7.

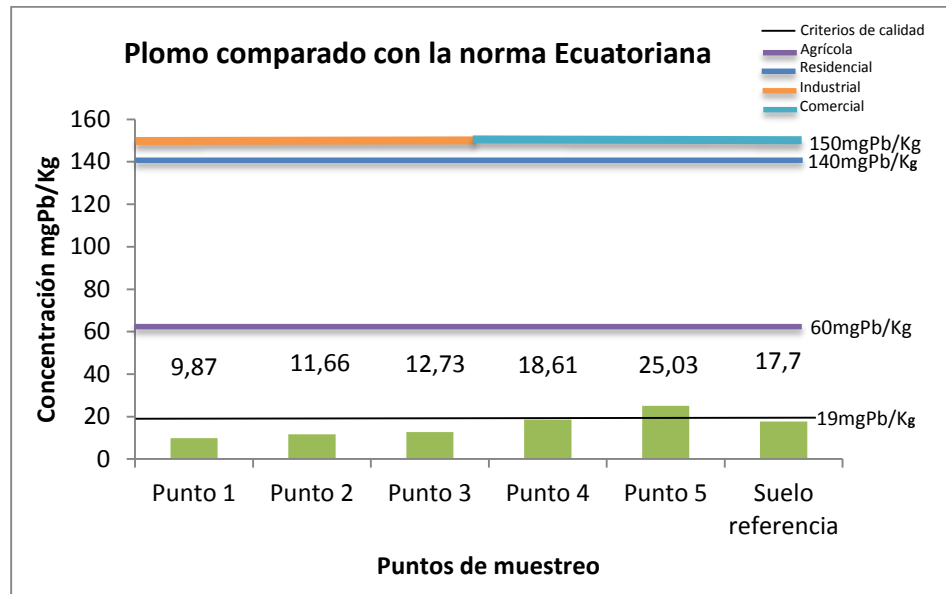


Figura 7. Concentración de Plomo en suelo recolectados, comparado con la concentración máximo permisible de la norma ecuatoriana.

Fuente: Autora

Según la norma ecuatoriana la concentración máximo permisible para Plomo en suelos es de 19mg/Kg. Los resultados (*Figura 7*) muestran que en los cinco puntos de muestreo de la bocamina punto1, punto2, punto3, punto4 y punto5 se observa que la concentración del metal va en aumento a medida que se aleja de la entrada de la bocamina, obteniéndose así que el punto5 sea el único que sobrepasa la concentración en 31,7%.

Igualmente, teniendo en cuenta la norma ecuatoriana para restauración de suelos contaminados, el valor máximo permisible para suelos de uso agrícola es de 60mg/Kg, de uso residencial de 140mg/Kg e industrial y comercial de 150mg/Kg; los resultados muestran los puntos de muestreo evaluados no sobrepasan los valores permisibles, por lo que se considera que el DAM no genera aportes importantes de este metal al suelo.

La concentración de Plomo en mg/Kg en el punto de muestreo del suelo de referencia es de 17,7 no sobrepasando el valor permisible por la norma ecuatoriana, cumpliendo así con este parámetro.

Como inferencia de lo anterior y teniendo en cuenta el valor de referencia de Plomo en suelos a nivel mundial, que está entre 10-84mg/Kg, (Rueda et al., 2011) se deduce que la concentración de Plomo en estos puntos de muestreo no conllevan a un impacto ambiental negativo en el suelo.

4.3 Caracterización de Zinc

4.3.1 Límite de detección y cuantificación. Para la determinación del límite de detección se analizó 10 veces el blanco de la curva; el promedio fue de 0,0163, la desviación estándar fue de 0,0006, el coeficiente de variación fue de 4,14% y el límite de detección fue de 0,0019; lo que indica que los datos obtenidos son precisos y confiables, ya que se encuentran dentro del rango de valores < a 10% para el coeficiente de variación y < a 1 para la desviación estándar. Además, se realizó el análisis de T-Student, el cual permite evaluar la estimación de la incertidumbre de medición del equipo y garantizar la efectividad del método y del límite de detección (Anexo B).

Para la determinación del límite de cuantificación (Anexo C) se realizaron 10 lecturas de la solución de 0,1mg/L. Presentó un promedio de 0,0941, una desviación estándar de 0,0008, coeficiente de variación de 0,9305% y un porcentaje de error de 0%. Respecto a estos resultados los valores presentaron una exactitud y precisión aceptables para la determinación de Zinc (menores de 10%).

4.3.2 Linealidad, sensibilidad y rango de aplicación. La linealidad se hizo siguiendo la metodología 3.3.1 y fue evaluada para calcular el intervalo de trabajo, que corresponde a la curva de calibración desde el límite de cuantificación 0,1mg/L hasta 4mg/L. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 8; donde se puede observar que el coeficiente de correlación $R^2=$

0,9993 es un valor muy cercano a uno, por lo tanto es un valor aceptable ya que permite asegurar la conservación de la linealidad en el método y la relación directamente proporcional entre absorbancia y concentración.

La sensibilidad corresponde al valor de la pendiente obtenida en la curva de calibración del método de Zinc, su valor fue de 0,1477.

El rango de aplicación de concentraciones en el cual es ajustable el método para la determinación de Zinc en suelos, está entre el límite de cuantificación de 0,1mg/L a 4mg/L (Figura 8).

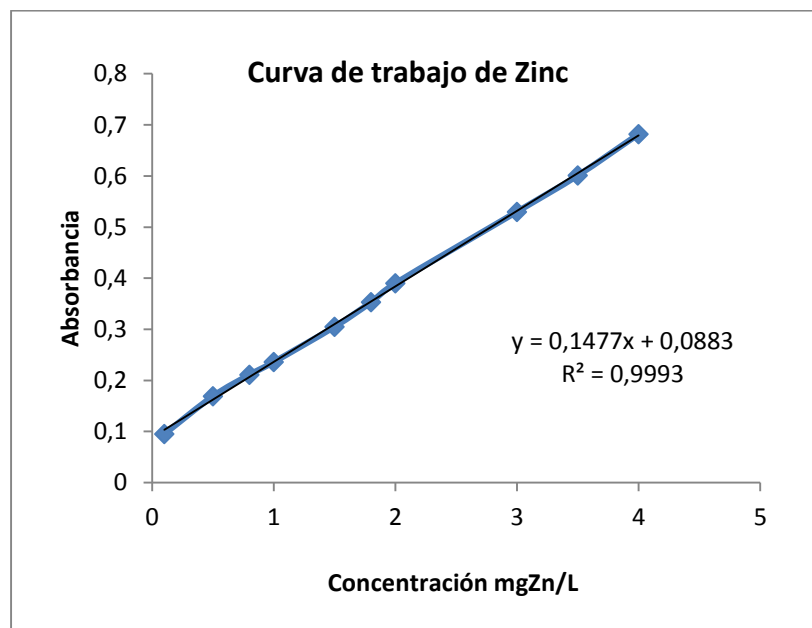


Figura 8. Curva de trabajo de Zinc.

Fuente: Autora

4.3.3 Resultado de Zinc en las muestras de suelo. Empleando la técnica de absorción atómica se determinó la concentración de Zinc en las muestras de suelo tomadas en los diferentes puntos de muestreo y se analizaron por triplicado (Tabla 5).

Tabla 5. Concentración de mgZn/Kg en suelo.

	mgZn/L	mgZn/Kg	Promedio mgZn/Kg	Desviación estándar
	3,288	65,76		
Punto 1	3,302	66,04	65,90	0,007
	3,295	65,90		
	3,248	64,96		
Punto 2	3,234	64,68	64,91	0,011
	3,255	65,10		
	3,200	64,00		
Punto 3	3,194	63,88	64,05	0,010
	3,214	64,28		
	3,295	65,90		
Punto 4	3,255	65,10	65,59	0,016
	3,288	65,76		
	3,194	63,88		
Punto 5	3,207	64,14	64,01	0,021
	3,200	64,00		
Suelo de referencia	0,709	14,18		
	0,709	14,18	14,23	0,007
	0,716	14,32		

Fuente: Autora

El valor máximo encontrados en mg/Kg de Zinc en el punto 1, punto 2, punto 3, punto 4 y punto 5 fue de 66,04 – 65,10 – 64,28 – 65,90 y 64,14 y el valor mínimo fue de 65,76 – 64,68 –

64,00 – 65,10 y 63,88 respectivamente. No se realizó rechazo de datos porque tanto los valores de T_{alto} y T_{bajo} no sobrepasaron el valor (1,15) de $T_{\text{teórico}}$ 95% para rechazo de datos. (Anexo G).

La precisión corresponde al valor del coeficiente de variación, donde los resultados obtenidos en cada punto de muestreo son aceptables ya que son menores al 10%.

Los niveles de concentración de Zinc encontrados en las muestras de suelo recolectadas se compararon con la norma internacional ecuatoriana de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados, presentados en la Figura 9.

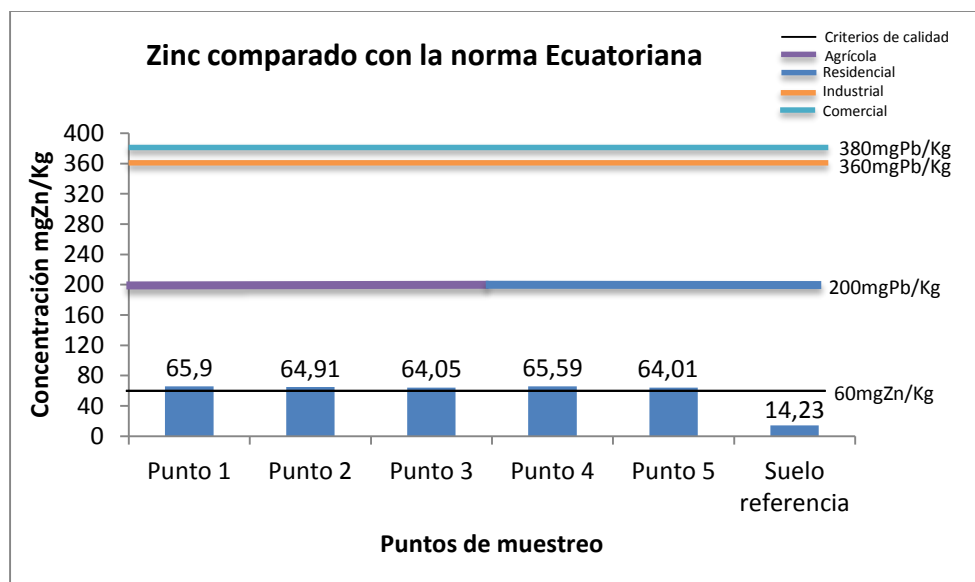


Figura 9. Concentración de Zinc en suelo recolectados, comparado con la concentración máximo permisible de la norma ecuatoriana.

Fuente: Autora

Según la norma ecuatoriana la concentración máximo permisible para Zinc en suelos es de 60mg/Kg. Los resultados (Figura 9) muestran que la concentración en el punto1, punto2, punto3, punto4 y punto5 sobrepasaron en un 9,8%, 8,2%, 6,8%, 9,3% y 6,7% respectivamente el valor permisible, lo que indica que no cumplen con este parámetro.

Igualmente, teniendo en cuenta la norma ecuatoriana para los valores máximos permisibles para la restauración de suelos contaminados, de uso agrícola y residencial es de 200mg/Kg e

industrial de 360mg/Kg y comercial de 380mg/Kg; los resultados muestran que los puntos de muestreo evaluados no sobrepasan los valores permisibles, por lo tanto, no deben ser restaurados y/o remediados.

La concentración de Zinc en mg/Kg en el punto de muestreo del suelo de referencia, es 14,23 no sobrepasa el valor permisible por la norma ecuatoriana, ni el valor de referencia en suelos a nivel mundial, que está entre 17-125mg/Kg. (Rueda et al., 2011)

Con respecto a lo anterior y teniendo en cuenta que los cinco puntos de muestreo de la bocamina no cumplen con el valor permisible por la norma ecuatoriana, se le puede atribuir este impacto negativo de la calidad del suelo al DAM, pues, una pequeña cantidad de Zinc en el agua puede aumentar a medida que la acidez aumente. (Larios, 2014) Además, es notable la diferencia entre el valor de fondo con los valores de los demás puntos de muestreo colindantes al DAM.

Las implicaciones de cantidades altas de Zinc en seres humanos producen daños en el páncreas, riñones y causar arteriosclerosis. Asimismo, las altas concentraciones de Zinc en el suelo muestreado pueden provocar una interferencia en el desarrollo de microorganismos. (Lenntech, s.f.)

4.3 Caracterización del DAM

La determinación de la concentración de Cobre, Plomo y Zinc en el DAM de la bocamina “El Tigre” se realizó en el Laboratorio Químico de Consultas Industriales, empleando la técnica de absorción atómica.

Inicialmente se realizó un análisis físico del DAM in situ, se encontró un DAM sin olor, sin color y con una turbiedad de 115 NTU (Unidades Nefelométricas de turbidez).

En la tabla 6 se encuentran los resultados de los análisis del DAM, los límites permitidos por la Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015 del MINAMBIENTE artículo 10 aplicable a vertimientos de actividades de minería de oro. Esta última tomada como referencia debido a que el DAM llega a la Quebrada La Baja tributaria al Río Suratá, cuyo uso es consumo humano dado por el municipio de Bucaramanga.

Tabla 6. *Comparación de los resultados de los análisis del DAM y los límites permitidos.*

Análisis	Unidades	Muestra	Límites permisibles
		DAM	Resolución 0631 de 2015 Art. 10
pH	Unidades de pH	5	6 - 9
Cobre	mgCu/L	1,24	1,0
Plomo	mgPb/L	<0,014	0,20
Zinc	mgZn/L	2,69	3,0

Fuente: Autora

El resultado obtenido en la medición del pH del DAM de la bocamina, muestra característica ligeramente ácida, lo cual no es adecuado para la naturaleza, pues puede alterar o inhibir los procesos biológicos y químicos que normalmente se deben llevar a cabo, aportando consigo consecuencias adversas como la degradación del ecosistema, contaminación de aguas, entre otras. (Díaz, 2013)

En cuanto a los metales analizados en el DAM, se encuentran concentraciones significativas de Cobre y Zinc, siendo el Cobre de mayor importancia debido a que sobrepasa el valor permisible para el vertimiento y para el uso esperado en la corriente receptora. Las concentraciones de Plomo no sobrepasan el valor permisible.

Correlacionando resultados obtenidos en las muestras de suelo con los del DAM se puede evidenciar que tienen una relación directa, ya que tienen el mismo comportamiento en el orden de concentración de cada metal. Es decir, en el caso del Cobre las concentraciones son altas y no cumple con los valores permitidos tanto por la norma ecuatoriana como por la resolución 0631 de 2015; le sigue las concentraciones de Zinc, que en las muestras de suelo de la bocamina sobrepasan el valor permisible por la norma ecuatoriana y registran un valor muy cercano al admitido por la resolución 0631 de 2015. En el caso del plomo se evidencia que no sobrepasa los valores admitidos tanto por la norma ecuatoriana como por la resolución 0631 de 2015.

5. Conclusiones

La toma de las muestras de suelo para análisis tiene tanta importancia como la exactitud de las determinaciones de laboratorio. Se logró garantizar la homogeneidad de un procedimiento estandarizado en las muestras obtenidas según la Norma Técnica Colombiana 3656.

Se consiguió implementar en el laboratorio de Investigaciones de ciencias básicas de la Universidad Santo Tomas la técnica de espectrofotometría de absorción atómica de llama para la determinación del contenido de Cobre, Plomo y Zinc en las muestras colectadas según la Norma Técnica Colombiana 3934.

Los resultados de los análisis de las muestras de suelo de la bocamina “El Tigre” de California, Santander muestran un problema ambiental debido al elevado contenido de Cobre (273,3mg/Kg, 487,3mg/Kg, 624,1mg/Kg, 311,7mg/Kg y 393,7mg/Kg) y Zinc (65,90mg/Kg, 64,91mg/Kg, 64,05mg/Kg, 65,59mg/Kg y 64,01mg/Kg) que sobrepasan los valores permisibles por la norma ecuatoriana (Cobre 25mg/Kg y Zinc 60mg/Kg) en todos los puntos de muestreo de

suelo. Por ello, en conclusión, se hace necesaria principalmente la remediación de la concentración de Cobre en esta zona, pues afecta la calidad del recurso, impidiendo así, algún uso futuro del mismo como construir, cultivar o albergar algún ecosistema.

De acuerdo con los niveles encontrados en el DAM de pH y metales, que en ciertas cantidades actúan como contaminantes, se concluye que éste está generando un impacto ambiental negativo en el suelo y el agua, pues sus aguas no tienen un punto final concreto para ser tratadas y conducidas por tuberías hasta el cuerpo receptor; por el contrario, se vierten directamente al suelo hasta finalmente llegar a la quebrada La Baja.

6. Recomendaciones

Complementar el análisis de metales pesados evaluando otros metales en los suelos colindantes a DAM, en el cuerpo receptor Quebrada La Baja y sedimentos en el lecho de la corriente, en diferentes condiciones climáticas del año con el fin evaluar la biodisponibilidad de los metales en estos tres componentes.

Es preciso el estudio de los DAM con el objetivo de predecir la ocurrencia de estos. Una buena y significativa contribución, podría ser un mejor conocimiento de los procesos naturales del ambiente y los tratamientos que se les puede realizar a los mismos, tanto en minas activas como inactivas.

Se sugiere a las autoridades ambientales que el desarrollo de la minería de forma artesanal sea limitado, tecnificada y regulada en casos para los cuales se evidencien pasivos ambientales.

Ante la importancia del Páramo de Saturbán y áreas cercanos, como el caso de estudio, se hace indispensable que las autoridades ambientales realicen estudios de nivel de fondo de metales y regulen la disposición de residuos mineros al suelo.

Sería de gran repercusión que Colombia estableciera su propia legislación para suelos para próximos trabajos de investigación, pues por no poseerla se hace necesario utilizar normas internacionales.

Referencias

- Acota. (2010). Guía Mineroambiental Para El Beneficio Del Oro En El Distrito Minero Vetas-California. Universidad Industrial de Santander.
- Akcil, A. Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 14, pág. 1139-1145.
- Alcaldía de California. Sitio web del municipio California en Santander. Recuperado el 11 de Abril de 2016 de la fuente: <http://www.california-santander.gov.co/index.shtml#3>
- Alianza Mundial de Derecho Ambiental. (2010). Guía para evaluar EIAs de Proyectos Mineros. Primera Edición. Estados Unidos.
- Arango, M. Olaya, Y. (2012). Problemática de los pasivos ambientales mineros en Colombia. *Gestión y Ambiente*. Vol. 15 (3), pág. 125-13.
- Barettino, D. Loredo, J. Pendás, F. (2005). Acidificación de suelos y aguas: problemas y soluciones. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.
- British Columbia Ministry of Environment. (2004). Lands Park. Water Quality Criteria for Lead. Canadá.
- Cabrera, M. Espitia, J. Rudas, G. Pardo, L. Fierro, J. Vargas, F. Negrete, R. Pardo, L. (2013). Minería en Colombia. Fundamentos para superar el modelo extractivista. Madrid.
- Cámara de comercio de Bucaramanga. Sector minero. Santander en el 2010 Recuperado el 11 de Abril de 2016 de la fuente: [http://www.camaradirecta.com/temas/documentos/pdf/informes de actualidad/2011/mineria2010.pdf](http://www.camaradirecta.com/temas/documentos/pdf/informes%20de%20actualidad/2011/mineria2010.pdf)
- Castro, E. (2000). Principios básicos de espectroscopía. Editorial Universidad Autónoma de Chihuahua, México. Pág. 123-203.
- Chaparro. (2015). Drenajes ácidos de mina. Formación y manejo. *Revista ESAICA*. Vol. 1. pág

53-57.

Codazzi, A. Aspectos economicos de Santander, Colombia. Recuperado el 22 de Diciembre de 2016 de la fuente: <http://cecuca.com/AmericaLatina/Colombia/Santander/aspeco6.htm>

Conozca la deficiencia del cobre. Recuperado el 11 de Abril de 2016 de la fuente: [http://www.ipni.net/ppiweb/iamex.nsf/\\$webindex/5F5044E7DA7EEABE06256ABF0059F50E/\\$file/Conozca+la+deficiencia+de+cobre.pdf](http://www.ipni.net/ppiweb/iamex.nsf/$webindex/5F5044E7DA7EEABE06256ABF0059F50E/$file/Conozca+la+deficiencia+de+cobre.pdf)

Consejo de la Minería Ambiental de la Columbia Británica. Drenaje Ácido de la Minería. Canadá. Recuperado el 11 de Abril de 2016 de la fuente: https://miningwatch.ca/sites/default/files/amd_esp.pdf

Contreras, Alix. (2016). Propuesta para el cierre de un DAM de una mina abandonada, ubicada en el municipio de California, Departamento de Santander, Colombia. Tesis de grado obtenido no publicado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Cousillas, A. Mañay, N. Pereira, L. Rampoldi, O. De Leon, S. Soto, N. Piazza, N. Pieri, D. (1996). Determinación del grado de Impregnación Plúmbica en niños de un barrio deMontevideo (Malvín Norte). *Acta Farm Bonaer. Vol. 15 (4), pág. 10.*

Davis, R. Carlton-Smith, C. Stark, J. Campbell, J. (1988) Distribution of metals in grassland soils following surface applications of sewage sludge. *Environmental Pollution. Vol. 49 (2), pág. 99-115.*

Defensoria del pueblo. Minería de hecho en Colombia. Recuperado el 22 de Diciembre de 2016 de la fuente: [http://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/F11B784C597AC0F005257A310058CA31/\\$FILE/La-miner%C3%ADa-de-hecho-en-Colombia.pdf](http://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/F11B784C597AC0F005257A310058CA31/$FILE/La-miner%C3%ADa-de-hecho-en-Colombia.pdf)

Díaz, J. (2013). Tratamiento biológico como alternativa para disminuir el impacto ambiental

- ocasionado por el drenaje ácido, generado por la actividad minera en el municipio de Marmato-Caldas. Universidad de Manizales. Colombia.
- Dosal, María A. Villanueva, Marcos. (2008). Curvas de calibración en los métodos analíticos. Recuperado el 22 de Septiembre de 2017 de la fuente: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION_23498.pdf
- Eróstegui. (2009). Contaminación por metales pesados. *Revista Científica. Ciencia médica. Vol. 12 (1)*.
- Eurachem. (2005). Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito: Guía de Laboratorio Para La Validación de Métodos y Temas Relacionados. México, D.F.
- Fedesarrollo. (2008). La minería en Colombia: impacto socioeconómico y fiscal. *Fundación para la Educación Superior y el Desarrollo. Vol. 7 (2)*.
- Galán, E. Romero, A. (2008) Contaminación de suelos por metales pesados. Universidad de Sevilla. España.
- Granada, G. Escobar, D. (2012) Análisis y cuantificación de metales pesados (Pb, Cd, Ni, y Hg) en agua, sedimentos y bioacumulación en la especie *Rhandia Wagne* (Barbudo) del río Cauca en el municipio de la Virginia. Universidad tecnológica de Pereira. Colombia.
- Guarda, C. Gomero, J. (2009). Determinación de plomo en suelos debido a la contaminación por fábricas aledañas al Asentamiento Humano cultura y progreso del distrito de Ñaña – Chacacayo. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Perú.
- ICONTEC. (1994). Norma Técnica Colombiana. NTC 3656. Gestión Ambiental. Suelo. Toma De Muestras De Suelo Para Determinar Contaminación. Recuperado el 16 de Abril de 2016 de la fuente: <http://tienda.icontec.org/brief/NTC3656.pdf>
- ICONTEC. (2003). Norma Técnica Colombiana. NTC 3934. Calidad Del Suelo. Determinación

- Del Contenido De Cadmio, Cromo, Cobalto, Cobre, Plomo, Manganeso, Níquel Y Zinc En Extractos De Suelo Con Agua Regia. Métodos De Espectrofotometría De Absorción Atómica De Llama Y Horno De Grafito. Recuperado el 16 de Abril de 2016 de la fuente: <http://www.slideserve.co.uk/ntc-3934-pdf>
- ICONTEC. (1995). Norma Técnica Colombiana. NTC-ISO 11464. Gestión Ambiental. Calidad Del Suelo. Pretratamiento De Las Muestras De Suelo Para Análisis Físicoquímicos. Recuperado el 12 de Diciembre de 2016 de la fuente: <https://tienda.icontec.org/wp-content/uploads/pdfs/NTC-ISO11464.pdf>
- Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. (2006). Estandarización de métodos analíticos. Colombia.
- Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. (2009). Resolución N°0066 protocolos de muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización físicoquímica de los residuos o desechos peligrosos en el país. Colombia.
- Larios, M. (2014) Niveles de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en los suelos de ribera de la cuenca del Río Turia. Universidad de Lleida. España.
- La minería en Colombia. La minería en Colombia: recorrido histórico - La Minería en Colombia Recuperado el 22 de Diciembre de 2016 de la fuente: <http://lamineria.com.co/lombia/2014/04/14/la-mineria-en-colombia-recorrido-historico/>
- Lenntech. Cobre (Cu) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente. Recuperado el 11 de Abril de 2016 de la fuente: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>
- Lenntech. Zinc (Zn) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente. Recuperado el 11 de Abril de 2016 de la fuente:

<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/zn.htm>

Mahecha, J. Trujillo, J. Torres, M. (2015). Contenido de Metales Pesados en Suelos Agrícolas de la Región del Ariari, Departamento del Meta. *Revista ORINOQUIA*. Vol. 19 (1), pág. 118-122.

Martí, L.; Salcedo, C.; Troilo, S.; Filippini, M. F.; Drovandi, A.; Valdés, A. (2011). Evaluación de metales pesados en suelos de los oasis irrigados de la Provincia de Mendoza. *Revista FCA*. Vol. 43 (2), pág. 203–221.

Martínez, G. Palacio, C. (2010) Determinación de metales pesados cadmio y plomo en suelos y granos de cacao frescos y fermentados mediante espectroscopía de absorción atómica de llama. Universidad Industrial De Santander. Bucaramanga. Colombia.

Ministerio de Minas y Energía. (2015). Glosario técnico minero. Consultado el día 4 mayo de 2016 de la World Wide Web: <https://www.minminas.gov.co/documents/10180/698204/GLOSARIO+MINERO+FINA+L+29-05-2015.pdf/cb7c030a-5ddd-4fa9-9ec3-6de512822e96>

Montoya. (2015). Identificación de drenajes ácidos con sensores remotos. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Colombia.

Moreno, R. Jimenez, J. (2012). Mejoramiento del actual tratamiento activo y propuesta de un método pasivo para el manejo de drenajes ácidos en el distrito minero auroargentífero Vetas-California (Santander). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Colombia.

Noulas, C. Tziouvalekas, M. Karyotis, T. Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*.

Peña, J. Pérez, W. (2009). Manejo De Drenajes Ácidos De Mina (DAM). Universidad Industrial

- de Santander. Colombia.
- Pérez, G. Espectrometría. Recuperado el 10 de Febrero de 2017 de la fuente:
https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_absorcio_n_atmica
- Pérez, I. Romero, F. (2015). Uso de parámetros indirectos para la evaluación de la contaminación de suelos por metales pesados en una zona minera de San Luis Potosí. *Revista Sociedad Geológica Mexicana. Vol. 67 (1), pág. 1-12.*
- Porcuna, J. (2010). Cobre. *Revista Agroecología. Vol. 1. Pág. 62*
- Posada, L. (2011). Estudio de las Principales Técnicas de Remediación de Efluentes Líquidos Contaminados por Drenajes Ácidos de Mina de Oro en Colombia. Universidad Industrial de Santander. Colombia.
- Programa De Las Naciones Unidas Para El Medio Ambiente. Ministerio De Ambiente Y Desarrollo Sostenible. (2012). Sinopsis Nacional de la Minería Aurífera Artesanal y de Pequeña Escala. Bogotá D.C.
- Puga, S. Sosa, M. Lebgue, T. Quintana, C. Campos, A. (2006). Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera. *Ecología Aplicada. Vol. 5 (1/2), pág. 149-155.*
- Ramírez, M. Navarro, M. (2015). Análisis de metales pesados en suelos irrigados con agua del río Guatiquía. *Revista Ciencia en Desarrollo. Vol. 6 (2), pág. 167-175.*
- Real Academia Española. (s.f.). Diccionario de la lengua española. Consultado el día 4 de mayo de 2016 de la World Wide Web: <http://dle.rae.es/?id=NT2erac>
- Roqueme, J. Pineda, J. Marrugo, J. Aparicio, A. (2014). Metales pesados en suelos agrícolas del valle medio y bajo del río Sinú, departamento de Córdoba. Universidad de Córdoba. Colombia.

- Rueda, G.; Rodríguez, J.; Madriñán, R. (2011). Metodologías para establecer valores de referencia de metales pesados en suelos agrícolas: perspectivas para Colombia. *Revista Universidad Nacional de Colombia. Acta Agronómica. Vol. 6 (3), pág. 203-217.*
- Rubio, C. González, D. Martín-Izquierdo, R. Revert, C. Rodríguez, I. Hardisson, A. (2007) Alimentos funcionales. El zinc: oligoelemento esencial. Universidad de la Laguna. España.
- Salvador, O. (2015). Recuperación de los metales pesados presentes en el drenaje ácido de mina mediante la precipitación selectiva para su posterior utilización. Universidad Nacional del Centro del Perú. Perú.
- Semana Sostenible. El fracaso de Saturbán. Recuperado el 22 de Diciembre de 2016 de la fuente: <http://sostenibilidad.semana.com/medio-ambiente/articulo/santurban-el-fracaso-de-la-delimitacion/34878>
- Sierra, I. Gómez, S. Morante, S. Pérez, D. Sánchez, A. Gañán, J. (2010). Análisis Instrumental. Experiencia de Innivación Docente en la URJC. Universidad Rey Juan Carlos. Barcelona, España.
- Simate, G. Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol. 2 (3), pág. 1785– 1803.*
- Skoog, D. West, D. Holler, F. (2001). Fundamentals of Analytical Chemistry, Sixth Edition. Barcelona, España.
- Tapia, L. (2003). Anexo 2 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria Del Ministerio del Ambiente: Norma De Calidad Ambiental Del Recurso Suelo Y Criterios De Remediación Para Suelos Contaminados.
- Unidad De Planeación Minero Energético. Ministerio De Minas Y Energías. (2006).

Formulación de una iniciativa de producción más limpia dirigida al sector de los metales preciosos en pequeña escala en Colombia para ser implementada a través de los centros ambientales mineros -CAMs- u otros instrumentos técnicos. Colombia.

Apéndices

Apéndice A. Valores t para el 95% de rechazo de datos

n	95%	n	95%	n	95%	n	95%
3	1,15	11	2,24	19	2,53	27	2,69
4	1,46	12	2,29	20	2,56	28	2,71
5	1,67	13	2,33	21	2,58	29	2,72
6	1,82	14	2,37	22	2,60	30	2,74
7	1,94	15	2,41	23	2,62	40	2,87
8	2,03	16	2,44	24	2,64	50	2,96
9	2,11	17	2,47	25	2,66	60	3,03
10	2,18	18	2,50	26	2,67	100	3,21

Fuente: Estandarización del métodos analíticos. (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2006)

Apéndice B. Absorbancias de blanco: determinación del límite de detección

Blanco	Absorbancia Cu	Absorbancia Pb	Absorbancia Zn
1	0,002	0,002	0,016
2	0,002	0,002	0,016
3	0,002	0,002	0,017
4	0,002	0,002	0,016
5	0,002	0,002	0,016
6	0,002	0,002	0,016
7	0,002	0,002	0,017
8	0,002	0,002	0,017
9	0,002	0,002	0,017
10	0,002	0,002	0,015
Promedio	0,002	0,002	0,0163
Desviación estándar	$4,5714 \times 10^{-19}$	$4,5714 \times 10^{-19}$	0,0006
CV%	$2,2857 \times 10^{-14}$	$2,2857 \times 10^{-14}$	4,14
T_{alto}	-0,9486	-0,9486	1,0371
T_{bajo}	0,9486	0,9486	1,9260
T_{teórico 95%}	2,18	2,18	2,18
LD=(X+3SD)	0,002	0,002	0,018

Fuente: Autora

Apéndice C. Concentración conocida: determinación del límite de cuantificación

Ensayo	Absorbancia Cu	Absorbancia Pb	Absorbancia Zn
	1mg/L	0,5mg/L	0,1mg/L
1	0,066	0,019	0,095
2	0,066	0,019	0,096
3	0,066	0,019	0,094
4	0,066	0,020	0,094
5	0,066	0,020	0,094
6	0,066	0,019	0,094
7	0,066	0,020	0,094
8	0,066	0,019	0,093
9	0,066	0,019	0,094
10	0,066	0,019	0,093
Promedio	0,066	0,0193	0,0941
Desviación estándar	$1,4628 \times 10^{-17}$	0,0004	0,0008
CV%	$2,2164 \times 10^{-14}$	2,5028	0,9305
%Error	0	2,1761	0
T_{alto}	-0,9487	1,4491	2,1699
T_{bajo}	0,9487	0,6210	1,2562
T_{teórico 95%}	2,18	2,18	2,18
LC=(X+10SD)	0,066	0,024	0,103

Fuente: Autora

Apéndice D. Condiciones de lectura para metales del equipo de absorción atómica

Elementos	Longitud de onda (nm)	Concentración mg/L	Absorbancia requerida	Tipo de llama
Cu	324,8	3,5	0,4	Aire-acetileno
Pb	217,0	7,0		
Zn	213,9	1,0		

Fuente: equipo de absorción atómica – Software SOLAAR

Apéndice E. Resultado de Cobre en muestras de suelo.

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
1 (mg/L)	13,86	24,75	31,31	15,91	20,13
2 (mg/L)	13,72	24,51	31,25	15,51	19,92
3 (mg/L)	13,42	23,83	31,06	15,34	19,00
Promedio	13,67	24,36	31,21	15,59	19,68
Desviación estándar	0,224	0,477	0,131	0,293	0,601
CV%	1,645	1,959	0,418	1,877	3,053
T_{alto}	0,860	-1,118	0,792	-0,262	0,743
T_{bajo}	-0,237	-0,307	-0,332	-1,105	-0,394
T_{teórico 95%}	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
Promedio mgCu/Kg	273,3	487,3	624,1	311,7	393,7

Fuente: Autora

Apéndice F. Resultado de Plomo en muestras de suelo.

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
1 (mg/L)	0,529	0,556	0,663	0,904	1,225
2 (mg/L)	0,449	0,583	0,636	0,930	1,251
3 (mg/L)	0,503	0,610	0,610	0,957	1,278
Promedio	0,493	0,583	0,636	0,930	1,251
Desviación estándar	0,040	0,027	0,265	0,027	0,027
CV%	8,266	4,631	4,165	2,849	2,118
T_{alto}	0,866	1	1	1	1
T_{bajo}	1	1	0,994	0,994	0,994
T_{teórico 95%}	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
Promedio mgCu/Kg	9,87	11,66	12,73	18,61	25,03

Fuente: Autora

Apéndice G. Resultado de Zinc en muestras de suelo.

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
1 (mg/L)	3,302	3,234	3,214	3,295	3,194
2 (mg/L)	3,288	3,248	3,200	3,255	3,200
3 (mg/L)	3,295	3,255	3,194	3,288	3,207
Promedio	3,295	3,246	3,203	3,279	3,200
Desviación estándar	0,007	0,011	0,010	0,021	0,007
CV%	0,213	0,329	0,320	0,651	0,203
T_{alto}	1	0,873	1,104	0,733	1,025
T_{bajo}	1	1,091	0,844	1,139	0,973
T_{teórico 95%}	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
Promedio mgCu/Kg	65,90	64,91	64,05	65,59	64,01

Fuente: Autora