



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y ARQUITECTURA
ESCUELA PROFESIONAL DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



**CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL Y ESTRUCTURAL DE
MUESTRAS DE SEDIMENTO DE LA BAHÍA INTERIOR DE
PUNO - LAGO TITICACA POR TÉCNICAS FÍSICAS**

TESIS

PRESENTADA POR:

Bach. YHONY MAMANI ARCE

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
LICENCIADO EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**

PUNO – PERÚ

2020



DEDICATORIA

A mis padres Hilda y Domingo, a mis hermanas (o) y sobrinos (as).



AGRADECIMIENTO

Me gustaría emplear estas líneas para expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de una manera u otra han estado ahí durante esta ardua etapa; dado el orden inverso de realización de estos agradecimientos respecto a la elaboración de la memoria es posible que deje de plasmar algún nombre aquí. Si se diera el caso, apelo a su comprensión y espero que sepan disculparme además por el tiempo robado durante el desarrollo de este trabajo.

En primer lugar quiero expresar mi más profundo agradecimiento y reconocimiento al profesor Dr. Jorge Aurelio Bravo Cabrejos² y a la profesora Ms. María Luisa Cerón Loayza¹, investigadores y catedráticos de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, con los que me encuentro en deuda por la generosidad en la trasmisión de sus conocimientos y amplia experiencia en la materia, haberme orientado, dado sugerencias, todo su apoyo y paciencias durante el desarrollo del presente trabajo, a la Dra. Mariella Alzamora Camarena de la Universidad Federal de Rio de Janeiro (UFRJ) por su gentil colaboración por la toma de las medidas por Espectroscopia Mössbauer, su tiempo, paciencia en la observación de los resultados obtenidos.

Mi agradecimiento a los docentes y autoridades de la Escuela Profesional de Ciencias Físico Matemático de la Universidad Nacional del Altiplano por adentrarme en este mundo complicado de la Física, en especial al profesor Ms. Víctor Román Salinas quien de manera desinteresada ha empleado esfuerzo y tiempo para materializar uno de mis más grades objetivos, la culminación de mi carrera.

Mi agradecimiento al grupo del Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por permitir hacer las medidas con el fin de cumplir los objetivos planteados en la presente investigación. Así mismo un especial agradecimiento al grupo de Laboratorio de Análisis de Suelos de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por la recepción durante el tiempo que duro la pasantía que hizo posible llevar satisfactoriamente el presente trabajo.

A mis padres y hermanos por su gran amor, comprensión, confianza y soporte durante toda mi vida y por hacer que este sea más alegre y llevadero.

^{1,2}Laboratorio de Análisis de Suelos de la Facultad de Ciencias Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. ¹mceronl@unmsm.edu.pe ²jbravo8@hotmail.com



ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	
AGRADECIMIENTO	
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABLAS	
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS	
RESUMEN	10
ABSTRACT.....	11

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1. JUSTIFICACION	13
1.2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION.....	13
1.2.1. Objetivo General	13
1.2.2. Objetivos Específicos	13

CAPITULO II

REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN ENERGIA DISPERSIVA (FRXED) ..	14
2.2. DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS-X (DRX)	14
2.2.1. Determinación de Tamaño de Cristalito.....	17
2.3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	17
2.3.1. Efecto Mössbauer	17
2.3.2. Interacciones Hiperfinas	21
2.4. SEDIMENTOLOGIA	37
2.4.1. Generalidades	37
2.4.2. El Hierro en el Ambiente.....	38
2.4.3. Contaminación de Suelos y Sedimentos por Metales Pesados.....	40

CAPITULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. ÁREA DE ESTUDIO Y MUESTREO	43
3.1.1. Lago Titicaca	43
3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	45



3.3. TECNICAS EXPERIMENTALES DE MEDIDA	46
3.3.1. Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva.....	46
3.3.2. Difracción de Rayos-X (DRX).....	48
3.3.3. Espectroscopia Mössbauer	49

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS	52
4.2. ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN ENERGÍA DISPERSIVA.....	52
4.3. ANÁLISIS POR DIFRACTOMETRIA DE RAYOS-X	57
4.3.1. Tamaño de Cristalito	65
4.4. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	67
V. CONCLUSIONES.....	74
VI. RECOMENDACIONES	75
VII. REFERENCIAS.....	76
ANEXOS.....	80
ANEXO I: Caracterización por FRXED.....	80

Tema : Física del Estado Solido
Área : Física Aplicada
Linea de Investigación: Física Aplicada

FECHA DE SUSTENTACIÓN 17 DE ENERO DE 2020

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Aplicaciones de la técnica de difracción de rayos-X.....	16
Figura 2.2: Esquema del diagrama de difracción de rayos-X por un cristal (condición de Bragg) (Waseda et al., 2011).....	16
Figura 2.3: Retroceso de un núcleo libre durante la emisión de rayos gamma (Adaptado de Greenwood & Gibb, 1971).....	19
Figura 2.4: Distribuciones de energía de rayos gamma para emisión y absorción en átomos libres. La superposición se muestra sombreada y no a escala, ya que es extremadamente pequeña (Greenwood & Gibb, 1971).....	20
Figura 2.5: Ejemplo del espectro Mössbauer que muestra el caso más simple de núcleos de emisor y absorbente en el mismo entorno (Yang & Chen, 2007).....	22
Figura 2.6: (a) Desplazamiento de los niveles de energía nuclear debido a la interacción monopolar eléctrica. (b) Un espectro típico de Mössbauer en presencia de un desplazamiento isomérico (Yang & Chen, 2007).....	26
Figura 2.7: (a) La interacción cuadrupolar desdobra los niveles de energía de ^{57}Fe . (b) Un espectro Mössbauer con desdoblamiento cuadrupolar (Yang & Chen, 2007).....	29
Figura 2.8: (a) Desdoblamiento magnético de los niveles de energía nuclear ^{57}Fe . (b) Un espectro Mössbauer de FeF_3 a 4,2 K que muestra un sexteto debido al desdoblamiento magnético (Wertheim, 1964).....	33
Figura 2.9: Orientaciones relativas de \mathbf{B} , V_{ZZ} y la dirección de los rayos gamma (Yang & Chen, 2007).....	36
Figura 2.10: El efecto de una perturbación cuadrupolar de primer orden en un espectro magnético hiperfino para una transición $3/2 \rightarrow 1/2$ (Greenwood & Gibb, 1971).....	37
Figura 2.11: Estado de oxidación y radios iónicos (en escala) del Mn^{3+} , Ti^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} (De Oliveira, 2010).....	40
Figura 2.12: Reacciones en medio acuoso y en la interface agua – sedimento en condiciones normales (De Oliveira, 2010).....	42
Figura 2.13: Interferencia de los metales pesados en las reacciones en la interface agua – sedimento, compitiendo con el Fe^{3+} y Mn^{4+} (De Oliveira, 2010).....	43
Figura 3.1: Área de estudio bahía interior de Puno del Lago Titicaca.....	44
Figura 3.2: Puntos de muestreo.....	45
Figura 3.3: Colecta de muestra (punto 4) en la orillas de la bahía interior de Puno.....	46
Figura 3.4: (a) Pesado de las muestras y (b) Embolsado de las muestras.....	46



Figura 3.5: Arreglo experimental para la toma de espectros por FRXED.....	48
Figura 3.6: Sistema de FRX para la obtención de los espectros.....	48
Figura 3.7: Difractómetro de rayos X BRUKER AXS modelo D8 Focus (UNMSM)....	49
Figura 3.8: Esquema del sistema de medida de Espectroscopia Mössbauer	51
Figura 3.9: Sistema de Espectroscopia Mössbauer del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.....	51
Figura 4.1: Espectro característico por FRXED y su identificación de las energías correspondientes a los elementos químicos de M-1.1 (superficie) y M-1.2 (15 cm).....	54
Figura 4.2: Comportamiento de la concentración de los elementos mayoritarios en las muestras presentes.....	57
Figura 4.3: Difractograma de la muestra M-1.1 (superficie) y M-1.2 (15 cm).....	60
Figura 4.4: Difractograma de la muestra M-2.1 (superficie) y M-2.2 (15 cm).....	61
Figura 4.5: Difractograma de la muestra M-3.1 (superficie) y M-3.2 (15 cm).....	62
Figura 4.6: Difractograma de la muestra M-4.1 (superficie) y M-4.2 (15 cm).....	63
Figura 4.7: Difractograma de la muestra M-5.1 (superficie) y M-5.2 (15 cm).....	64
Figura 4.8: Ajuste con el programa Origin 8, línea roja, para el cálculo de FWHM.....	67
Figura 4.9: Espectro Mössbauer de la muestra M-1.1 (superficie).....	70
Figura 4.10: Espectro Mössbauer de la muestra M-2.1 (superficie).....	70
Figura 4.11: Espectro Mössbauer de la muestra M-3.1 (superficie).....	71
Figura 4.12: Espectro Mössbauer de la muestra M-4.1 (superficie).....	71
Figura 4.13: Espectro Mössbauer de la muestra M-5.1 (superficie).....	72



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1: Referencia geográfica y denominación de la colecta de muestras.....	45
Tabla 4.1: Propiedades físico químicas de las muestras de sedimento de la Bahía Interior de Puno.....	53
Tabla 4.2: Cuantificación de elementos químicos presentes en las muestras de sedimento de la bahía interior de Puno.....	55
Tabla 4.3: Instituciones que establecen los criterios y pautas para sedimentos de aguas dulces (límites máximos permisibles).....	56
Tabla 4.4: Caracterización de las fases estructurales por DRX y su respectiva formula química.....	65
Tabla 4.5: Tamaño de cristalito de las fases estructurales presentes en cada muestra...	67
Tabla 4.6: Resultados de los ajustes de los espectros Mössbauer. Area relativa (Área), Corrimiento Isomérico (ISO), Desdoblamiento Cuadripolar (QUA) y Campo Hiperfino (BHF).....	72
Tabla 4.7: Calculo de la concentración de las fases que contiene hierro	73



ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

FRXED	: Fluorescencia de Rayos-X en Energía Dispersiva
DRX	: Difractometría de Rayos-X
EMT	: Espectroscopia Mössbauer por Transmisión
FWHM	: Anchura a Media Altura
TA	: Temperatura ambiente
ppm	: Partes por millón (mg/kg)
ISQG	: Canadian Sediment Quality Guideline
NOAA	: National Oceanic and Atmospheric Administration
PEL	: Niveles de Efectos Probables
SEL	: Niveles de Efectos Severos



RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo la caracterización de diez muestras de sedimento colectados en 5 puntos de muestreo, extraídas a nivel de superficie y a 15 cm de profundidad, localizados en la Bahía Interior de Puno, Lago Titicaca. La Bahía Interior de Puno es un área restringida de 16 km² y representa una de las zonas del Lago Titicaca con un alto nivel de antropización. Las técnicas físicas analíticas utilizadas para su caracterización son la fluorescencia de rayos X en energía dispersiva (FRXED), difracción de rayos-X (DRX) y Espectroscopia Mössbauer por Transmisión (EMT), estas técnicas nos permiten identificar la composición elemental, las fases estructurales y estados de oxidación de los óxidos de hierro respectivamente en las muestras. Asimismo, se realizaron los análisis físico-químicos, tales como porcentaje de humedad, los cuales presentaron una diferencia promedio de 10.61 % comparando los resultados entre la parte superficial con las que se colectaron a una profundidad de 15 cm; potencial de hidrogeno (pH), que nos indican que las muestras presentan un comportamiento promedio ligeramente alcalino y la clase textural, cuyos resultados clasifican a las muestras como arenoso-franco (2 muestras) y franco-arenoso (8 restantes). Los resultados por FRXED permitieron identificar los elementos químicos presentes, tales como Si, Ca, Al, Fe, K, S, P, Ti, Cl, Mn, Cu, Zn, Sr, La, Y, Zr, V, Pb, Rb, As, Cr y Ni, por DRX permitió identificar la presencia de fases estructurales de cuarzo, calcita, albita, yeso, moscovita, pirita, vermiculita y hematita, y por la técnica de EMT permitió identificar fases que contienen hierro tales como dos sextetos adjudicados a hematita y magnetita, y dobletes asignados a Fe^{3+} y Fe^{2+} . Llegando a concluir que las técnicas físicas empleadas en el presente trabajo se complementan bastante bien que permitieron una caracterización más precisa.

Palabras Clave: Fluorescencia de Rayos-X, Difracción de Rayos-X, Espectroscopia Mössbauer, Bahía Interior de Puno, Lago Titicaca, Sedimento.



ABSTRACT

This work aims to characterize ten sediment samples collected at 5 sampling points extracted at surface level and 15 cm deep, located in the Inner Bay of Puno, Lake Titicaca. The Inner Bay of Puno is a restricted area of 16 km² and represents one of the areas of Lake Titicaca with a high level of anthropization. The analytical physical techniques used for its characterization are energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), X-ray diffractometry (XRD) and Transmission Mössbauer Spectroscopy (TMS). These techniques allow us to identify the elemental composition, the structural phases and oxidation states of iron oxides respectively in the samples. Likewise, physical-chemical analyzes were performed, such as percentage of humidity, which presented an average difference of 10.61% comparing the results for the superficial samples with those collected at a depth of 15 cm; hydrogen potential (pH), which indicates that the samples have a slightly alkaline average behavior, and their textural class, whose results classify the samples as sandy-loam (2 samples) and loam-sandy (remaining 8). The results by EDXRF allowed to identify the chemical elements present, such as Si, Ca, Al, Fe, K, S, P, Ti, Cl, Mn, Cu, Zn, Sr, La, Y, Zr, V, Pb, Rb, As, Cr and Ni. By XRD it was possible to identify the presence of structural phases of quartz, calcite, albite, gypsum, muscovite, pyrite, vermiculite and hematite and by the TMS technique it was possible to identify iron-containing phases such as two sextets assigned to hematite and magnetite, and doublets assigned to Fe^{3+} and Fe^{2+} . Coming to conclude that the physical techniques used in this work complement each other quite well that allowed a more precise characterization.

Key Words: X-Ray Fluorescence, X-Ray Diffractometry, Mössbauer spectroscopy, Inner Bay of Puno, Titicaca Lake, Sediment.



CAPITULO I

INTRODUCCION

El presente trabajo de tesis trata de la caracterización de muestras de sedimento, colectados en la Bahía Interior de Puno, mediante las técnicas físicas de: Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva (FRXED), Difractometría de Rayos-X (DRX) y Espectroscopia Mössbauer por Transmisión (EMT). Esta última técnica utiliza la transición resonante nuclear de γ 14.4 keV en el isótopo natural de Fe-57, la cual nos permite detectar y medir en forma selectiva la presencia de óxidos, hidróxidos, y oxihidroxidos de hierro y los minerales de arcilla (Cerón, 2001).

Los sedimentos son capas de partículas mineralógicas y orgánicas, a menudo muy finas, que se encuentran en el fondo de reservorios de aguas naturales, tales como lagos, ríos y océanos. La proporción de minerales respecto de la materia orgánica en los sedimentos varía substancialmente dependiendo del lugar. Los sedimentos son de gran importancia ambiental, debido a que son sumideros de muchos compuestos químicos, en especial de metales pesados y de compuestos orgánicos como los hidrocarburos aromáticos polinucleares y pesticidas, y de donde pueden ser transferidos a los organismos que habitan esta región. Así pues, la protección de la calidad de un sedimento es un componente de la gestión global del agua (Baird, 2004). Los diferentes elementos clásicos que componen los sedimentos provienen de la erosión; sin embargo, en estos últimos años el desarrollo urbano y movimiento de tierras, para satisfacer las necesidades de infraestructura física, ha acelerado el proceso de erosión manifestándose con elevados niveles de descargas de aguas contaminadas. En los alrededores de la Bahía Interior de Puno del lago Titicaca se evidencia grandes cantidades de desechos sólidos y líquidos.

El clima, en forma general, está caracterizada por una alternancia de una estación seca (Abril – Septiembre), otra con precipitaciones fluviales incipientes (Octubre – Diciembre) y finalmente una con tres meses con lluvias intensas (Enero – Marzo). En la formación del sedimento el clima juega un rol muy importante, en principal en la Bahía Interior de Puno, que se encuentra rodeada de cerros que facilitan las descargas de aguas directamente, arrastrando en su camino materia contaminante.

Existen estudios con anterioridad en el ámbito local (Moreno et al., 2018; Loza et al., 2016; IMARPE-FONCHIP, 2008; Espinoza, 2012), nacional (Beltrán et al., 2015) e internacional (De Oliveira, 2010; Monroy et al., 2014) que evidencian que los sedimentos juegan un rol importante en la conservación del agua.



Las técnicas utilizadas en este trabajo son; Fluorescencia de Rayos X, Difractometría de Rayos-X, y Espectroscopia Mössbauer, esta última es una técnica extremadamente útil en el estudio de la mineralogía, porque diferencia adecuadamente los diferentes estados de oxidación, coordinación del átomo Mössbauer estudiado y características estructurales (De Oliveira, 2010; Zee et al., 2005; Huaypar et al., 2007). La técnica es también usada intensamente para el estudio de sedimentos ricos en materia orgánica (Tripathi et al., 2016).

En este trabajo se estudia muestras de sedimentos colectados en la orilla de la Bahía Interior de Puno del lago Titicaca en cinco diferentes sitios denominados M-1, M-2, M-3, M-4 y M-5; los sitios muestreados son lugares donde desbordan grandes cantidades de desechos tóxicos en materia líquida y sólida.

1.1. JUSTIFICACION

El motivo por el cual se realiza este trabajo es para contribuir a la investigación en el marco ambiental tomando como una parte que conforma el entorno ambiental a muestras de sedimento de la Bahía Interior de Puno, empleando técnicas físicas que permiten caracterizar las muestras.

1.2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION

1.2.1. Objetivo General

- Caracterizar de manera elemental y estructural por técnicas físicas de muestras de sedimento de la Bahía Interior de Puno del Lago Titicaca.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Identificar los elementos y las fases estructurales que contienen las muestras.
- Cuantificar los elementos constituyentes de las muestras de sedimento de la Bahía Interior de Puno.
- Correlacionar la información que se obtiene por las técnicas físicas empleadas.



CAPITULO II

REVISIÓN DE LITERATURA

Dado que la investigación se centra en la caracterización de muestras de sedimento por técnicas físicas, en este capítulo, se presentará los aspectos físicos relevantes asociados a las técnicas empleadas y los procesos físicos asociados a la sedimentación.

2.1. FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN ENERGIA DISPERSIVA (FRXED)

La fluorescencia de rayos X, es una técnica analítica que permite obtener información sobre la composición elemental de un material que puede estar en estado sólido, líquido, o gaseoso. A su vez la técnica es rápida, precisa y no destructiva (Brouwer, 2010). Esta técnica se basa en la propiedad que tienen los átomos para emitir radiación X secundaria o fluorescente, con energías discretas, al ser excitados por radiación electromagnética o partículas ionizantes. La radiación primaria incidente sobre la muestra es absorbida expulsando electrones de capas interiores del átomo; luego, los electrones de capas exteriores pasan a ocupar los estados vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones con energías características. A esta radiación se le denomina fluorescente o secundaria que viene a ser como una huella dactilar de cada elemento químico excitado. Esta radiación secundaria es detectada por un dispositivo electrónico capaz de absorber rayos-X de energía menores que 50 keV. Y de esta forma permite identificar la composición elemental de la muestra a estudiar.

2.2. DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS-X (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X es una herramienta poderosa en la investigación de la estructura interna de los materiales cristalinos. En la actualidad tiene una gran aplicación, como se muestra en la figura 2.1, en el análisis microestructural, en la determinación de tamaño de cristalito la cual se relaciona directamente con el ensanchamiento del pico de difracción por la ecuación de Scherrer, además del efecto de la microdeformación del material (Martinez L., 2007).

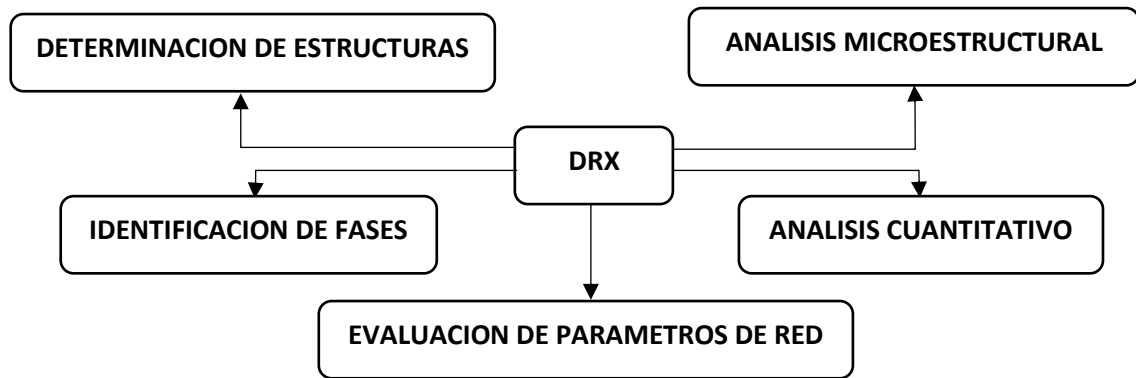


Figura 2.1: Aplicaciones de la técnica de difracción de rayos-X (Elaborado por el equipo de trabajo).

La difracción de los rayos-X por los cristales es, esencialmente, un proceso de dispersión coherente en virtud del cual los rayos-X dispersados por cada átomo se refuerzan mutuamente en determinadas direcciones del espacio, las cuales son, precisamente, aquellas en que los rayos-X dispersados están en fase y producen interferencia constructiva de ondas (Bermudez, 1967). La ley de Bragg desarrollada en 1913 da una representación muy simple de la difracción de los rayos-X, considerando el fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto tal como lo muestra la figura 2.2.

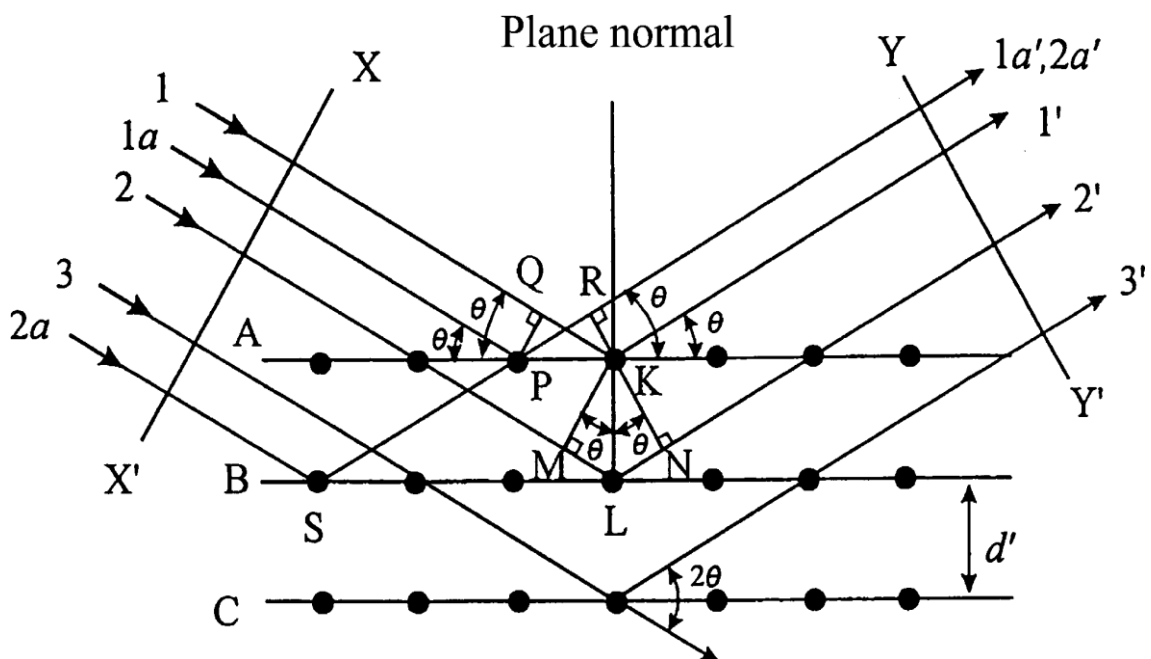


Figura 2.2: Esquema del diagrama de difracción de rayos-X por un cristal (condición de Bragg) (Waseda et al., 2011)



Para deducir la ecuación de Bragg, consideramos los átomos **K** y **L** que dispersan a los rayos incidentes **1** y **2** respectivamente por un ángulo 2θ ; dicho rayo establece una diferencia de caminos, es decir:

$$2L2' - 1K1' = ML + LN = 2KL \sin \theta$$

donde $KL = d'$, d' es la distancia interplanar.

Esto ocurre para todos los átomos contenidos en los planos del cristal. La superposición de los rayos dispersados por los átomos **S** y **P** en la dirección mostrada (figura 2.2) tendrá un múltiplo que la misma para la superposición de los átomos **K** y **L**. Los rayos dispersados **1** y **2** estarán completamente en fase si esta diferencia de caminos es igual a un número entero n de longitudes de onda, esto se expresa matemáticamente por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d' \sin \theta$$

donde n es llamado el orden de la reflexión y es igual al número de longitudes de onda de la diferencia de caminos entre los rayos-X dispersados por los planos adyacentes del cristal (véase figura 2.2).

Para ambos valores fijos de λ y d' , la difracción ocurre en varios ángulos de incidencia tal como $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$, correspondientes a $n = 1, 2, 3, \dots$. En el primer orden de reflexión ($n = 1$), la diferencia de camino entre dos rayos-X dispersados denotados por $1'$ y $2'$, figura 2.2, es una longitud de onda. La diferencia de caminos entre los rayos-X dispersados $1'$ y $3'$ es dos veces la longitud de onda, etc. Los rayos-X difractados por todos los átomos en todos los planos son considerados completamente en fase para producir el haz de rayos-X difractado con intensidades apreciables en una particular dirección lo cual satisface la ley de Bragg. La ecuación anterior puede ser reescrita como:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

donde $d = d'/n$. De esta forma es frecuentemente usada la ley de Bragg.

En general, la reflexión de orden n -ésimo desde un cierto plano de cristal ($h k l$) con el espaciado interplanar d podría considerarse la reflexión de primer orden desde el plano ($nh nk nl$). Como el plano ($nh nk nl$) es paralelo al plano ($h k l$), la reflexión desde

el plano ($nh nk nl$) es equivalente a la reflexión de primer orden desde el espacio del plano a la distancia ($d = d'/n$). Desde ese punto de vista, 2θ se llama ángulo de reflexión en muchos casos.

2.2.1. Determinación de Tamaño de Cristalito

La ecuación de Scherrer relaciona la forma de un pico de reflexión desde un plano de átomos y la dimensión del cristal en la dirección de la normal a ese plano. La ecuación es (Aparicio C. & Carbajal A., 2010; Aguilar, 2009):

$$t = \frac{k\lambda}{B_{1/2} \cos \theta} \quad (2.2)$$

donde: t es tamaño del cristal en la dirección evaluada; λ es la longitud de onda de la radiación de rayos-X; θ es el ángulo de la reflexión evaluada; k es una constante que depende de la forma del cristal, en el caso de partículas esféricas se considera $k = 0.9$; y $B_{1/2}$ es el ancho que presenta la reflexión a mitad de la altura (conocido como FWHM por sus siglas en inglés, full width at half its maximum intensity).

2.3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Mientras trabajaba en su tesis doctoral, Rudolf Mössbauer tropezó con un extraño fenómeno. Su grandeza puede demostrarse por el hecho de que no ignoró esta pequeña irregularidad peculiar en su sistema de conteo de rayos gamma hizo un esfuerzo por comprender este efecto desconocido desde el punto de vista tanto experimental como teórico. En sus primeros trabajos publicados en 1958, las características importantes se describieron claramente (Mössbauer, 1958). El reconocimiento en forma de premio Nobel fue otorgado a Rudolf Mössbauer unos años después en 1961 (Mössbauer, 1961).

La amplia y diversa aplicabilidad del efecto Mössbauer, comúnmente conocida como espectroscopía Mössbauer, la convierte en una herramienta poderosa en la mayoría de las disciplinas de las ciencias naturales que van desde la física nuclear hasta la biología (Gonser, 1975). Se dará una explicación básica de la técnica y de aspectos que concierne a la tesis. Un análisis detallado de la física asociada al efecto Mössbauer puede encontrarse en la bibliografía específica recopilada al final de la tesis.

2.3.1. Efecto Mössbauer

A. Retroceso y ancho de línea

Los núcleos en átomos experimentan una variedad de transiciones de nivel de energía, a menudo asociadas con la emisión o absorción de un rayo gamma. En un átomo libre, el núcleo excitado retrocede cuando emite un rayo γ , debido a la conservación del

momento, lo que hace que el rayo gamma emitido sea de menor energía que la energía de la transición nuclear. Lo mismo se observa en la absorción donde el núcleo absorbente rebota, lo que significa que la energía del fotón absorbido resonantemente debe ser mayor que la de la transición.

Los dos principales obstáculos en el camino para lograr la emisión y absorción gamma nuclear resonante son el cambio de energía de retroceso y la energía de efecto Doppler. La figura 2.3 muestra un átomo aislado, en la fase gaseosa, que experimenta una transición nuclear desde un estado excitado, E_e , al estado fundamental, E_f .

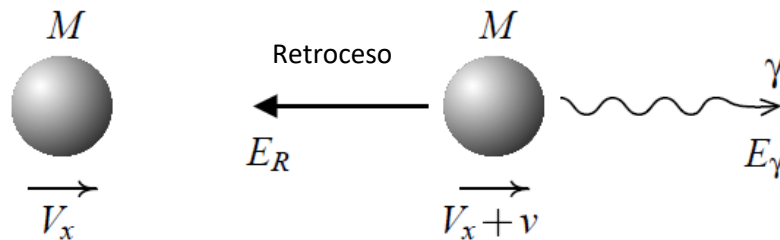


Figura 2.3: Retroceso de un núcleo libre durante la emisión de rayos gamma (Adaptado de Greenwood & Gibb, 1971)

La energía cinética de retroceso del núcleo libre, E_R , es inversamente proporcional a la masa del núcleo, M , y directamente proporcional al cuadrado de la energía del rayo gamma emitido, E_γ , y está dada por

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2.3)$$

donde E_γ/c es el momento lineal de fotón emitido.

La energía del rayo gamma también se ampliará a una distribución mediante la energía de efecto Doppler, $E_D = Mv \cdot V_x$, que es proporcional a la velocidad inicial, V_x , del movimiento térmico aleatorio del átomo, y v del retroceso del núcleo. Esto se puede expresar como

$$\overline{E_D} = E_\gamma \sqrt{\frac{2\overline{E_k}}{Mc^2}} \quad (2.4)$$

donde $\overline{E_k}$ es la energía cinética media por grado de libertad translacional de un átomo libre (Greenwood & Gibb, 1971).

El ancho natural de línea de Heisenberg también amplía la forma de la línea. La incertidumbre en la vida media del estado excitado, Δt , se relaciona con la incertidumbre en la energía del estado excitado, ΔE , según el principio de incertidumbre de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \quad (2.5)$$

La geometría del equipo también introduce un ancho instrumental.

Los valores típicos del ensanchamiento natural de línea debido a esto son del orden de 10^6 veces menores que los debidos a E_R y \overline{E}_D para átomos aislados y pueden despreciarse en este caso.

Las mismas ecuaciones se aplican para la absorción. Esto lleva a una distribución de las energías de los rayos gamma emitidos y absorbidos como se muestra en la Figura 2.4. La superposición de resonancia es extremadamente pequeña y prácticamente inútil como base de una técnica.

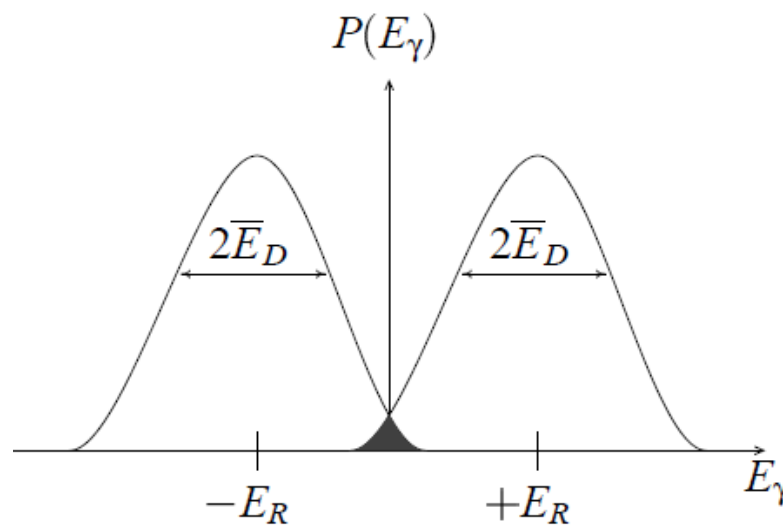


Figura 2.4: Distribuciones de energía de rayos gamma para emisión y absorción en átomos libres. La superposición se muestra sombreada y no a escala, ya que es extremadamente pequeña (Greenwood & Gibb, 1971).

B. Emisión libre de retroceso

El efecto Mössbauer ocurre cuando los átomos forman parte de la red de un sólido o matriz. Las energías del enlace químico en sólidos (1-10 eV) son mucho mayores que las energías de retroceso de átomos libres, E_R . La masa de la matriz, M , incrementa drásticamente, que puede ser del orden de 10^{15} mayor que un solo átomo. Se puede ver en las ecuaciones 2.3 y 2.4 que E_R y E_D ahora serán insignificantes en este caso.

Sin embargo, aunque el núcleo está unido dentro de la red, todavía está libre para vibrar. La energía de retroceso aún se puede transferir a la red como una energía de vibración fonónica. Si la energía de retroceso es menor que el modo vibratorio

cuantificado más bajo, ocurrirá un evento libre de retroceso. La probabilidad de tal evento se rige por el factor libre de retroceso, f , que se da como

$$f = \exp\left(\frac{-E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar c^2}\right) \quad (2.6)$$

donde $\langle x^2 \rangle$ es la amplitud vibratoria cuadrática media del núcleo emisor o absorbente (Greenwood & Gibb, 1971; Gonser, 1975). Se puede ver que f disminuye exponencialmente con el cuadrado de la energía del rayo gamma; esta es la razón por la cual el efecto Mössbauer solo se detecta en isótopos con un estado excitado muy bajo. El otro factor dependiente, $\langle x^2 \rangle$, es una función tanto del enlace químico como de la temperatura.

Cuando se usa el modelo de Debye en lugar del modelo de Einstein, tenemos que considerar la gran cantidad de niveles de oscilador en el sólido y su distribución de frecuencia. Cada uno de los niveles disponibles tiene una cierta probabilidad de ser excitado por el retroceso. La energía media transferida a la red es nuevamente E_R y una línea libre de retroceso aparece en E_o , la línea Mössbauer. Cuantitativamente, el modelo de Debye da la siguiente expresión para la fracción sin retroceso (Gonser, 1975)

$$f = \exp\left\{-\frac{3E_R}{2k_B\theta_D} \left[1 + 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx\right]\right\} \quad (2.7)$$

donde $x = \hbar\omega/k_B T$ y $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ es la temperatura de Debye. Esta es una fórmula aproximada de la fracción f sin retroceso que se usa a menudo en la práctica.

A bajas temperaturas donde $T \ll \theta_D$ podemos reducir la ecuación 2.7 a la aproximación

$$f = \exp\left\{-\frac{E_R}{k_B\theta_D} \left[\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2}\right]\right\}, \quad T \ll \theta_D \quad (2.8)$$

En el límite de alta temperatura

$$f = \exp\left\{-\frac{6E_R T}{k_B\theta_D^2}\right\}, \quad T \gg \theta_D/2 \quad (2.9)$$

El área total del espectro Mössbauer es proporcional a f del átomo absorbente; de esta forma un cambio en el factor f modificará el área de absorción del espectro Mössbauer, dando información sobre alteraciones o cambios en el sitio estructural de ocupación por los átomos.

C. La técnica Mössbauer

La técnica de la espectroscopía Mössbauer implica el uso de los rayos gamma emitidos en una transición nuclear por un nucleido de una fuente radiactiva para sondear

a nucleidos del mismo tipo en la muestra que se estudiará. La fuente contiene el nucleido padre del isótopo Mössbauer, incrustado en una matriz rígida para garantizar un alto factor f . Los rayos gamma emitidos por este pasan a través del material que se está investigando y los que se transmiten a través del material absorbente se detectan y se cuentan.

Si los núcleos en la fuente y el absorbente están en el mismo entorno (es decir, la energía de la transición nuclear es igual en ambos núcleos para Fe-57 con $\gamma = 14.4 \text{ KeV}$), los rayos gamma se absorberán de forma resonante y se observará un pico de absorción. Este fenómeno ocurre realmente bajo ciertas condiciones bastante estrictas se logre la pérdida energética por excitación fonónica.

Para sondear los niveles de energía en los núcleos en diferentes ambientes debemos modular la energía del rayo gamma Mössbauer. Esto se logra moviendo la fuente en relación con el absorbedor o viceversa. El efecto Doppler produce un cambio de energía en la energía del rayo gamma que nos permite modular los niveles de energía resonante en el absorbedor.

El caso más simple se muestra en la figura 2.5. El espectro registrado es un gráfico de la intensidad de transmisión versus la velocidad de la fuente en mm/s. El eje v , a través del efecto Doppler en la energía del rayo gamma, es efectivamente una escala de energía. La forma de la línea del pico registrado en una muestra delgada es teóricamente una Lorentziana, con un FWHM (Anchura a media altura) del doble de la incertidumbre en la energía del estado excitado, Γ .

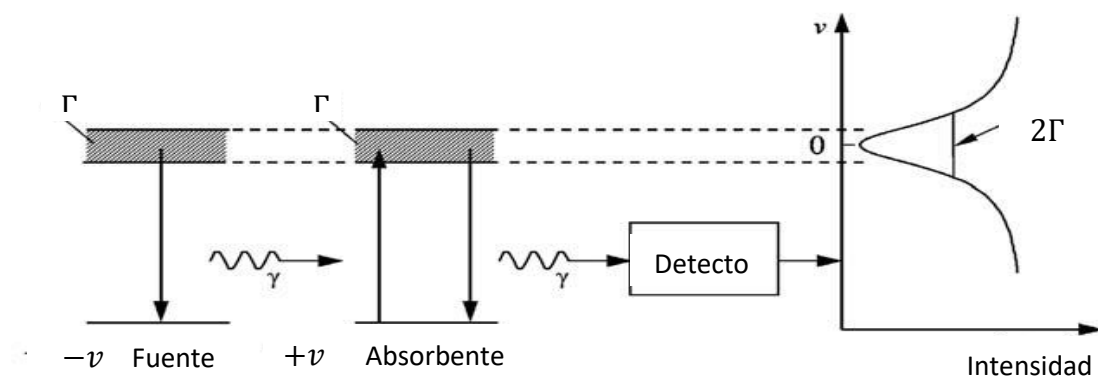


Figura 2.5: Ejemplo del espectro de Mössbauer que muestra el caso más simple de núcleos, emisor y absorbente en el mismo entorno (Yang & Chen, 2007).

2.3.2. Interacciones Hiperfinas

Las interacciones entre un núcleo y su entorno se conocen como interacciones hiperfinas. La energía asociada a estas interacciones es muy pequeña en comparación con

los niveles de energía del núcleo en sí, pero la resolución extrema de energía del efecto Mössbauer permite que se observen estas interacciones. La espectroscopía Mössbauer es simplemente la ciencia de usar el efecto Mössbauer para observar interacciones hiperfinas para estudiar el entorno microscópico que rodea al núcleo. En Espectroscopía Mössbauer, existen principalmente los siguientes tres tipos de interacciones hiperfinas (Yang & Chen, 2007):

- La interacción electrostática entre orbitales electrónicos s en el átomo que ocupan el volumen nuclear y la carga nuclear, descritos por el parámetro hiperfino llamado “Corrimiento Isomérico” (ISO).
- La interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico producidos por el electrón y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear, descrito por el llamado “Corrimiento cuadrupolar” (ϵ) o por el “desdoblamiento cuadrupolar” (QUA).
- La interacción entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo al núcleo llamado interacción Zeeman nuclear que depende del “campo magnético hiperfino” (Hnf).

El núcleo no se puede considerar como una carga puntual, ya que tiene un cierto volumen finito y una distribución de carga dentro de él. Elegimos el centro del núcleo como el origen del sistema de coordenadas, es decir, $r' = 0$. Sea $\rho_n(r')$ la densidad de carga nuclear en r' , y $V(r')$ sea el potencial eléctrico en r' debido a toda la carga eléctrica externas al núcleo. Su energía de interacción de Coulomb es (Yang & Chen, 2007)

$$E_e = \int_{Vol} \rho_n(r')V(r')dv' \quad (2.10)$$

donde la integral está sobre todo el volumen del núcleo. Debido a que el diámetro nuclear es pequeño en comparación con la extensión de la carga eléctrica externa que produce $V(r')$, podemos aproximar el potencial eléctrico por su expansión de Taylor cerca del origen:

$$V(r') = V(0) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x'_i} \right)_0 x'_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_i \partial x'_j} \right)_0 x'_i x'_j + \dots \quad (2.11)$$

Sustituyendo la ecuación (2.10) en (2.11), tenemos;

$$E_e = V(0) \int \rho_n(r') dv' + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x'_i} \right)_0 \int \rho_n(r') x'_i dv'$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{j,i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_i \partial x'_j} \right)_0 \int \rho_n(r') x'_i x'_j dv' + \dots \quad (2.12)$$

En esta expansión, el primer término es la energía de interacción con el potencial si el núcleo se trata como una carga puntual igual $eZ = \int \rho_n(r') dv'$, con las otras cargas del sólido donde está alojado. Esta energía es una constante debido a que no puede experimentar un campo eléctrico, y por lo tanto no tendrá ningún efecto sobre lo que estamos estudiando. El segundo término es cero, porque el núcleo no posee momento dipolar eléctrico. El tercer término (indicado por E_3) no es cero, y su significado físico se puede entender más fácilmente si lo reescribimos en términos de una suma de dos contribuciones (Yang & Chen, 2007):

$$E_3 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \frac{1}{3} r'^2 \rho_n(r') dv' + \frac{1}{6} \sum_{j,i=1}^3 V_{ij} Q_{ij} \quad (2.13)$$

donde

$$Q_{ij} = \int (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) \rho_n(r') dv' \quad (2.14)$$

es conocido como el tensor de momento cuadrupolar nuclear, y

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_i \partial x'_j} \right)_0 \quad (2.15)$$

es el tensor de gradiente de campo eléctrico evaluado en el núcleo.

En la ecuación (2.13), la primera contribución es la energía de interacción monopolar, que se debe al volumen finito del núcleo. La segunda contribución es la energía de interacción cuadrupolar debido a la existencia de un momento cuadrupolar en algunos de los estados nucleares.

A. Desplazamiento isomérico

Para simplificar los cálculos, podemos elegir un nuevo sistema de coordenadas x , y , z como el sistema de eje principal del tensor de gradiente de campo eléctrico donde el tensor V_{ij} es diagonal y su traza está dada por la ecuación de Poisson (en unidades erg)

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = -4\pi \rho_e(0) \quad (2.16)$$

donde $\rho_e(0) = -e|\psi(0)|^2$ es la densidad de carga de electrones “s” en el origen. Si usamos δE para representar el primer término en la ecuación (2.13), y llevamos a cabo la suma usando (2.16), se vuelve

$$\delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (2.17)$$

donde $\langle r^2 \rangle$, es el radio cuadrático medio de la distribución de carga nuclear y está dado por:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_{Vol} r^2 \rho_n(r) dv}{\int_{Vol} \rho_n(r) dv} = \frac{\int_{Vol} r^2 \rho_n(r) dv}{Ze} \quad (2.18)$$

De la ecuación (2.17), vemos que, debido al volumen finito del núcleo, el nivel de energía aumentará en una cantidad δE con respecto a un núcleo de carga puntual. Esto sucede independientemente de si el núcleo está en su estado fundamental o en estado excitado. Sin embargo, el radio nuclear en un estado excitado puede ser diferente de aquel en el estado fundamental, y los cambios de energía correspondientes δE^g y δE^e son por lo tanto diferentes. Además, en la fuente de radiación y en el absorbedor, el mismo isótopo de Mössbauer puede estar en diferentes entornos químicos, lo que da como resultado $|\psi_s(0)|^2 \neq |\psi_a(0)|^2$. Entonces, en un caso general, $\delta E_s^g \neq \delta E_a^g$ y $\delta E_s^e \neq \delta E_a^e$, como se muestra en la figura 2.6 (a). La energía del rayo gamma emitido por una fuente es

$$E_s = E_0 + \delta E_s^e - \delta E_s^g \quad (2.19)$$

donde E_0 es energía libre de retroceso. Y la absorción resonante puede ocurrir en un absorbedor solo si la energía del rayo gamma es

$$E_a = E_0 + \delta E_a^e - \delta E_a^g \quad (2.20)$$

La Figura 2.6 (b) muestra un espectro de Mössbauer, donde la posición del pico tiene un desplazamiento de δ con respecto a la velocidad cero, es decir, la resonancia ocurre en $v \neq 0$. Este δ se conoce como desplazamiento isomérico, que se puede calcular tomando la diferencia entre las ecuaciones (2.20) y (2.19):

$$\begin{aligned} \delta &= E_a - E_s = \frac{2\pi}{3} Z e^2 (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2) (\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g) \\ \delta &= \frac{2\pi}{3} Z e \Delta \rho(0) \Delta \langle r^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.21)$$

Aquí, $\Delta \langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g$ es la diferencia entre los radios cuadráticos medios del estado excitado y el estado fundamental, uno de los parámetros del núcleo. Además, $\Delta \rho(0) = e(|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2)$ es la diferencia entre las densidades de carga de electrones “s” en los núcleos absorbente y la fuente. Cabe mencionar que para el ^{57}Fe , $\Delta \langle r^2 \rangle$ es negativo, esto indica que un incremento de la densidad electrónica en el absorbente disminuye su energía de transición respecto a la fuente y da lugar a un corrimiento isomérico negativo (ISO).

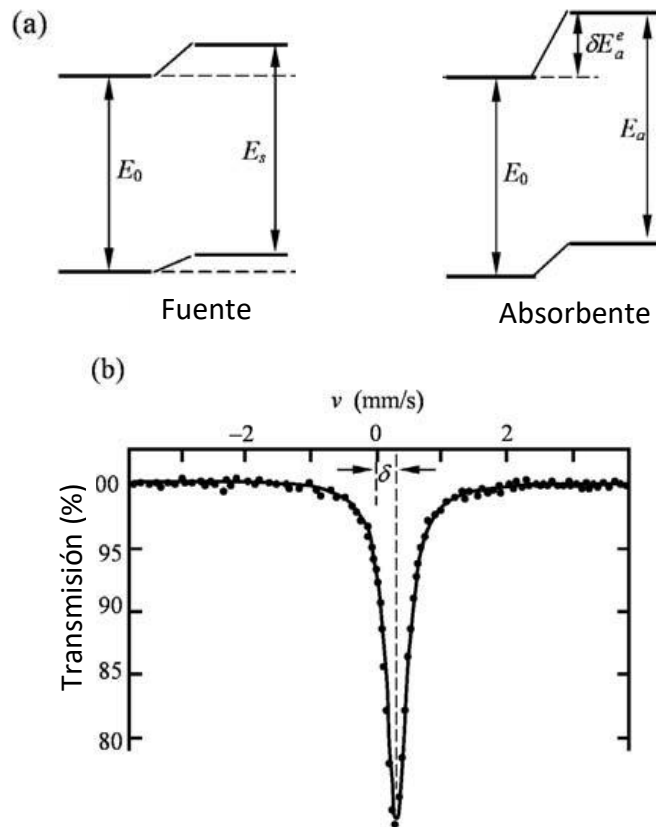


Figura 2.6: (a) Desplazamiento de los niveles de energía nuclear debido a la interacción monopolar eléctrica. (b) Un espectro Mössbauer típico en presencia de un desplazamiento isomérico (Yang & Chen, 2007).

Los valores de la densidad electrónica, que están determinados, principalmente, por los electrones “s” en el núcleo, también pueden verse afectados por la densidad de los electrones “p”, “d” y “f” produciéndose el llamado efecto de apantallamiento. En el caso del Fe metálico este efecto se explica basándose en la naturaleza de las funciones de onda de los electrones 3s, 4s y 3d. Un aumento de electrones d producirá una repulsión electrostática con los electrones 3s, 4s, de manera que dilata el volumen de la coraza electrónica, disminuyendo la densidad de electrones “s” en el núcleo produciendo un aumento del corrimiento isomérico. Por el contrario, una situación inversa a la anterior conducirá a una disminución del ISO. Por ejemplo, esto se puede observar en el cambio en el estado de valencia del Fe^{3+} a Fe^{2+} , donde la aceptación de un electrón “d” al pasar de Fe^{3+} a Fe^{2+} , incrementa la repulsión entre los electrones 3d y 3s, reduciendo la densidad de electrones “s” en el núcleo. En tal sentido, la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} , se manifiesta en la disminución del corrimiento isomérico.

Se deduce, tomando en consideración lo anterior, que el corrimiento isomérico origina el desplazamiento en los estados energéticos y, por consiguiente, en la energía de

transición nuclear, y esto se manifiesta como el desplazamiento del centroide del espectro Mössbauer como un todo. Entonces el desplazamiento isomérico δ puede proporcionar información importante sobre el carácter de un enlace químico, así como el estado de oxidación, número de coordinación del átomo estudiado, etc. (Chen y Yang 2007).

B. Interacción cuadripolar eléctrica

Este es el resultado de la interacción del momento cuadripolar nuclear, Q , con el gradiente del campo eléctrico producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo. El momento cuadripolar nuclear refleja la desviación del núcleo de la simetría esférica. Un núcleo oblato (aplanado) tiene un momento cuadripolar negativo, mientras que un prolato (alargado) tiene un momento cuadripolar positivo. Los núcleos con espín 0 o 1/2 son esféricamente simétricos y tienen un momento cuadripolar cero; este es el caso del estado fundamental de ^{57}Fe , con $I = 1/2$, que no se desdobla.

En el caso de un núcleo axialmente simétrico, podemos elegir su eje de simetría (es decir, su eje de cuantificación) como el eje z' principal del tensor de momento cuadripolar nuclear definido en la ecuación (2.14). En dicho sistema de coordenadas, solo los elementos diagonales Q_{11} , Q_{22} y Q_{33} son distintos de cero. También tenemos $Q_{11} = Q_{22}$ debido a la simetría axial y $Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = 0$ debido a que se tiene en cuenta su estructura clásica, es decir, que es un operador tensorial simétrico. Por lo tanto, solo se necesita una cantidad Q independiente para describir el momento cuadripolar nuclear para este caso, que se define así

$$eQ = Q_{33} \quad (2.22)$$

o

$$Q = \frac{1}{e} \int (3r'^2 - r'^2) \rho_n(r') dv' \quad (2.23)$$

Si un núcleo tiene una forma prolato (más largo a lo largo del eje z' , y más corto a lo largo del eje x' o y'), entonces $Q > 0$; si tiene una forma ovalada, entonces $Q < 0$. Cuando un núcleo posee espín $I = 0$ o 1/2, el núcleo tiene simetría esférica, y $Q = 0$. Solo cuando $I > 1/2$ habrá interacción cuadripolar eléctrica.

Para estudiar las interacciones cuadripolares en un sólido, el sistema de eje principal del tensor gradiente de campo eléctrico, como se definió anteriormente, debe elegirse de manera que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Dado que el gradiente de campo eléctrico en el núcleo solo puede surgir de electrones con $l > 0$, que tienen densidad electrónica en el núcleo, la ecuación (2.16) para este caso se convierte en la ecuación de Laplace (Wertheim, 1964) (Yang & Chen, 2007).

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2.24)$$

Como resultado, solo se necesitan dos parámetros independientes para describir el gradiente de campo eléctrico. Estos dos parámetros generalmente se toman como V_{zz} y un parámetro de asimetría η , definido por $\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}$. Es evidente que $0 \leq \eta \leq 1$.

La Hamiltoniana para la interacción cuádrupolar es

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij} \quad (2.25)$$

Se puede expresar eventualmente como:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta \frac{(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)}{2} \right] \quad (2.26)$$

donde $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ y $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$ son los operadores de subida y bajada, respectivamente. Si el tensor de gradiente de campo eléctrico tiene una simetría axial (es decir $\eta = 0$), los valores propios del Hamiltoniano \mathcal{H}_Q son (Wertheim, 1964) (Gonser, 1975)

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.27)$$

donde $m = I, I-1, \dots, -I$ es el número cuántico magnético.

El nivel de energía de 14.4 keV de ^{57}Fe tiene un espín nuclear de $I = 3/2$, y este nivel de energía se desdobra en dos estados ($m = \pm 3/2$ y $m = \pm 1/2$) debido a la interacción cuádrupolar, porque el número cuántico m en la ecuación (2.27) aparece solo como su cuadrado, cada subnivel es doblemente degenerado. Los valores propios de energía de los dos subniveles y los vectores propios correspondientes son (Yang & Chen, 2007)

$$E_0 - E_Q \left(\pm \frac{3}{2} \right) = E_0 + \frac{eQV_{zz}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.28)$$

$$E_0 - E_Q \left(\pm \frac{1}{2} \right) = E_0 - \frac{eQV_{zz}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.29)$$

El estado fundamental de ^{57}Fe tiene $I = 1/2$, entonces $Q = 0$ y el nivel de energía no se desdobra, como se muestra en la figura 2.7 (a).

La transición Mössbauer entre estados está de acuerdo a la regla de selección $\Delta m = 0, \pm 1$. En este caso, para la radiación dipolar M1, se determina que las únicas

transiciones permitidas son: $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ y $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$. De esta forma, el espectro Mössbauer resulta de un absorbente policristalino con orientación aleatoria, consta de un doblete llamado doblete cuadrupolar, como se ve en la figura 2.7 (b) con ambas líneas de igual intensidad. En el caso de una muestra que presente textura, o cuando el factor f es anisotrópico, la intensidad de estas líneas puede ser diferente.

La diferencia de energía entre los dos subniveles en (2.28) y (2.29) es

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.30)$$

Ahora que el estado de excitación de ^{57}Fe se desdobra en dos estados, el espectro Mössbauer del estado fundamental se convierte en un doblete, como se muestra en la figura 2.7 (b). La separación ΔE_Q entre las dos líneas de resonancia se conoce como desdoblamiento cuadrupolar, que es otro parámetro importante en la espectroscopia Mössbauer.

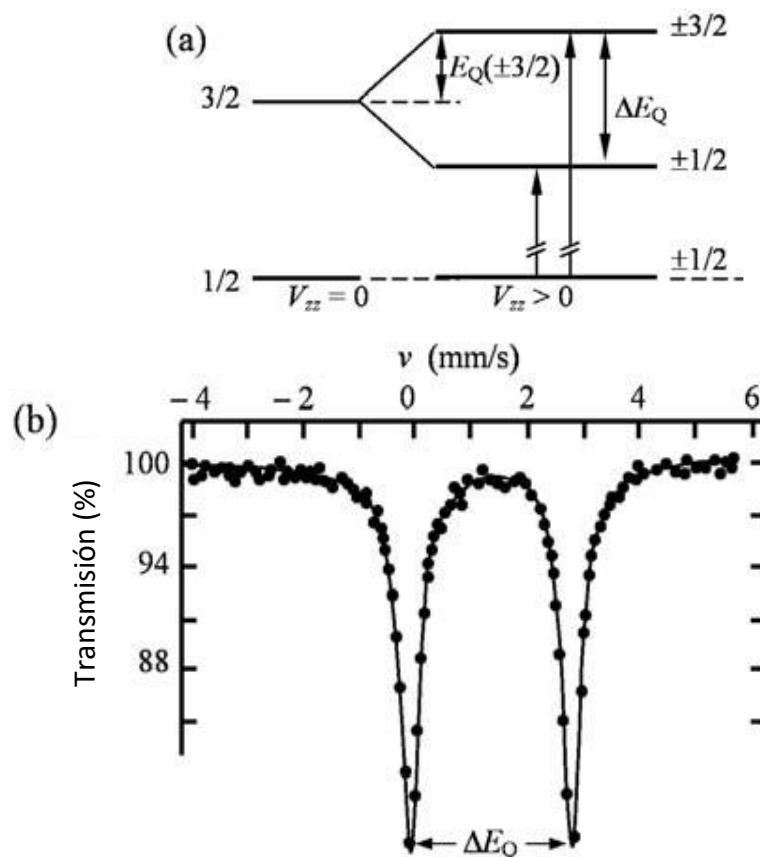


Figura 2.7: (a) La interacción cuadrupolar desdobra los niveles de energía de ^{57}Fe . (b) Un espectro de Mössbauer del desdoblamiento cuadrupolar (Yang & Chen, 2007).

La contribución al gradiente de campo eléctrico (i.e. V_{ZZ}) total es debido principalmente a dos fuentes (Greenwood & Gibb, 1971) (en principio, los electrones de la coraza, la cual posee una distribución esférica de carga, no contribuyen a V_{ZZ})

- La asimetría de la distribución de carga electrónica en la capa de valencia del átomo Mössbauer, que se llama *contribución de los electrones de valencia*.
- Cargas externas, es decir, las cargas en iones que rodean al átomo Mossbauer en una simetría baja, denominado *contribución de la red*.

Teniendo en consideración las dos contribuciones al gradiente de campo eléctrico, se tiene:

$$\frac{V_{ZZ}}{e} = q = (1 - R)q_{val} + (1 - \gamma_{\infty})q_{red} \quad (2.31)$$

donde R y γ_{∞} son los factores de Stemheimer (Gonser, 1975) conocidos como factores de apantallamiento y antiapantallamiento. El primer termino q_{val} , depende de una distribución asimétrica de los electrones de valencia que puede variar significativamente con la temperatura dado que para determinadas configuraciones electrónicas la población de los orbitales depende fuertemente de la temperatura. El segundo termino q_{red} , es la contribución debida a las cargas exteriores al átomo Mössbauer (en la que se considera disposición geométrica de carga, presencia de un defecto, iones distantes, etc).

En el Fe^{3+} , con una configuración $3d^5$ esféricamente simétrica, el termino q_{val} es nulo y la contribución al gradiente de campo eléctrico proviene del termino q_{red} . En el Fe^{2+} , con una configuración $3d^6$, existe una contribución importante de q_{val} . En tanto que si la distribución de electrones de valencia como la de las cargas externas al núcleo tienen alta simetría (es decir cubica), entonces q , o el gradiente de campo eléctrico, es nulo. También, si existe presencia de partículas pequeñas (menores que el micrón) un doblete suele presentarse. Esto se explica en función del estado de relajación superparamagnética que presenta los momentos atómicos cuando el volumen de la partícula se reduce.

En consecuencia, el desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) proporciona información acerca de la deformación de la red cristalina y de la presencia de partículas pequeñas en estados superparamagnéticos.

C. Interacción magnética hiperfina. División Magnética

La interacción entre el momento dipolar magnético nuclear μ y el campo magnético B externo y/o interno en el núcleo producido por los electrones o iones circundantes se denomina interacción magnética hiperfina. Esta interacción eleva la

degeneración del nivel de energía de un núcleo de spin I y lo divide en $(2I + 1)$ estados. El efecto Zeeman nuclear, en principio, era imposible de observar antes del descubrimiento del efecto Mössbauer, porque el desdoblamiento entre los estados nucleares es demasiado pequeño para resolverlas. Utilizando el efecto Mössbauer, Hanna observó por primera vez la interacción hiperfina magnética en el núcleo, es decir, el efecto Zeeman nuclear.

El hamiltoniano de la interacción entre el momento dipolar magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}$ y el campo magnético \mathbf{B} es

$$\mathcal{H}_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} = -g\mu_N I_z B \quad (2.32)$$

donde I_z es la componente z del espín nuclear \mathbf{I} en la dirección \mathbf{B} ; B es la magnitud del campo magnético hiperfino cuya dirección define el eje z , g es el factor- g nuclear y μ_N es el magnetón de Bohr nuclear ($eh/4\pi m_p = 5.04929 \times 10^{-24} \text{ erg} \cdot \text{s}$).

Resolviendo la ecuación (2.32) se obtiene los estados de energía del núcleo en el campo magnético, como:

$$E_M = -g\mu_N B m \quad (2.33)$$

con $m = I, I - 1, \dots, -I$, numero cuántico magnético.

El primer estado excitado de ^{57}Fe con spin $3/2$ se desdobra en cuatro estados separados por igual $g_e B \mu_N$, mientras que el estado fundamental con spin $1/2$ se desdobra en dos estados, como se muestra en la figura 2.8 (a). El factor $-g_g$ del estado fundamental, en general, es diferente de g_e del estado excitado; por lo tanto, la separación entre los estados en el estado fundamental es diferente de la del estado excitado. Como la transición γ en ^{57}Fe es del tipo dipolo magnético (M1), puede tener lugar siempre que se obedezca la regla de selección $\Delta m = \pm 1$ o 0 . Por lo tanto, las seis transiciones permitidas dan seis líneas de absorción como se muestra en la figura 2.8 (b).

La posición de cada línea en el sexteto característico se puede calcular fácilmente de acuerdo con la ecuación (2.33). Como se puede ver en la figura 2.8 (b), las separaciones sucesivas entre líneas adyacentes están en la proporción de $1:1:x:1:1$, donde para ^{57}Fe $x = (g_g - |g_e|)/|g_e| \approx 3/4$, $g_g = 0.1808$, y $g_e = -0.1031$.

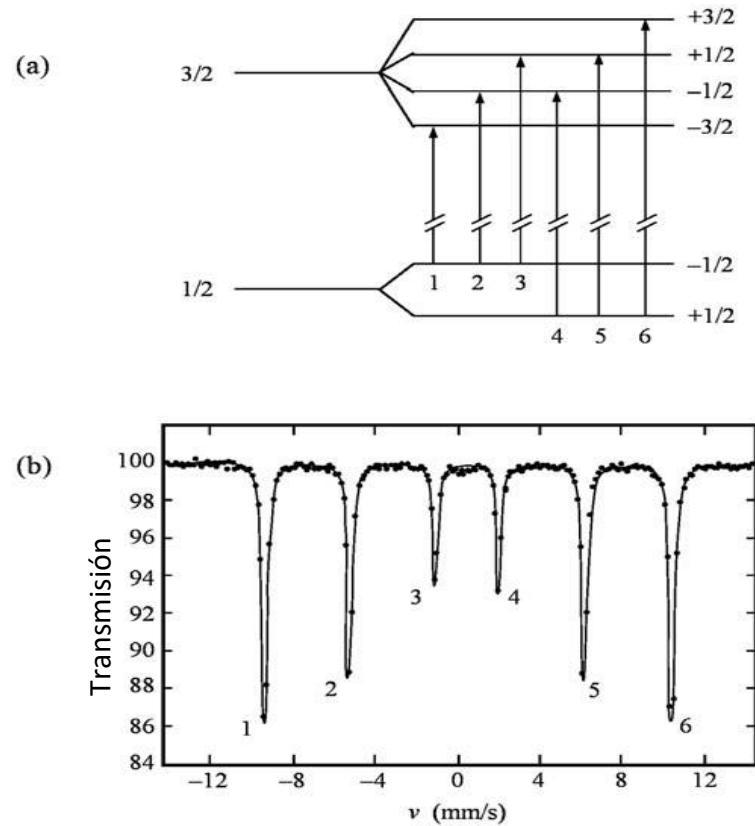


Figura 2.8: (a) Desdoblamiento magnético de los niveles de energía nuclear en ^{57}Fe . (b) Un espectro Mössbauer de FeF_3 a 4,2 K que muestra un sexteto debido al desdoblamiento magnético (Wertheim, 1964).

Campo magnético efectivo

Una forma conveniente de describir la interacción hiperfina magnética es utilizando el campo magnético efectivo, que es la suma del campo magnético local en el núcleo Mössbauer por la red cristalina y el campo magnético hiperfino por los propios electrones del átomo de Mössbauer:

$$B_{eff} = B_{loc} + B_{hf} \quad (2.34)$$

El campo local por la red puede deberse al ordenamiento magnético del material, o puede aplicarse externamente, o ambos. Puede tener las siguientes contribuciones:

$$B_{loc} = B_{ext} - DM + \frac{4\pi}{3}M \quad (2.35)$$

donde B_{ext} es un campo externo, M es magnetización, DM representa el campo de desmagnetización, y $4\pi M/3$ representa el campo de Lorentz. En general, el campo local es mucho más pequeño que el campo hiperfino.

El campo hiperfino B_{hf} tiene tres contribuciones:

$$B_{hf} = B_s + B_L + B_D \quad (2.36)$$

donde B_s se llama campo de contacto de Fermi producido por la interacción directa de los electrones “s” no apareados y los núcleos atómicos, y esta expresado por:

$$B_s = \frac{2\mu_0}{3} \mu_B \sum_n [|\uparrow \psi_s(0)|^2 - |\downarrow \psi_s(0)|^2] \quad (2.37)$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr y $|\uparrow \psi_s(0)|^2$ y $|\downarrow \psi_s(0)|^2$ representan las densidades de electrones ns de spin-up y spin-down en el núcleo, respectivamente. En realidad, tal diferencia en las densidades del spin es causada por electrones “d” no apareados. Para comprender este mecanismo, consideremos ^{57}Fe como ejemplo. La razón básica es que existe una interacción de intercambio que reduciría ligeramente la repulsión entre los electrones que tienen el mismo número cuántico de espín m_s . Los electrones desapareados “d” tienen todo el mismo espín (por ejemplo, spin-up, o $m_s = +1/2$), y tienden a repeler los electrones spin-down “s” más que los electrones spin-up, por lo tanto, polarizando los spines en la coraza perfectamente equilibradas. Los electrones “s” que tienen densidades relativamente grandes en el núcleo se polarizan en dos grupos que interactúan diferencialmente con el núcleo. Esta interacción neta es equivalente a un campo magnético, llamado campo de contacto de Fermi, en la dirección opuesta al campo generado por los espines de los orbitales d. En compuestos de hierro, B_s es el más grande entre los tres términos en la ecuación (2.36). En Fe^{3+} de alto spin ($3d^5$), el número de electrones “d” no apareados es el más grande, lo que resulta en una polarización de espín máxima de los electrones “s”, y el campo de contacto de Fermi llega a ser tan alto como 50 a 60 T, mientras que Fe^{2+} de alto spin ($3d^6$) tiene cuatro electrones “d” no apareados, por lo que B_s es más bajo y varía en el rango de 20 a 50 T.

B_L se llama el campo orbital, debido a los movimientos orbitales de los electrones desapareados alrededor del núcleo. Este movimiento constituye una corriente circular, que a su vez produce un campo magnético en el núcleo:

$$B_L = -\frac{\mu_0}{2\pi} \mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle L_z \rangle \quad (2.38)$$

donde L_z es la componente z del momento angular orbital. Para Fe^{3+} ($3d^5$) en un sólido, el momento angular orbital tiende a cero, $L_z \approx 0$. Cuando el acoplamiento espín-órbita mezcla los estados no degenerados con el estado excitado, introduciendo así un momento angular en el estado fundamental, B_L tiene un valor finito. Debido a que la mezcla del estado excitado puede hacer que el factor g del ion se desvíe del valor de solo 2 de espín, B_L viene dado como:

$$B_L = -\frac{\mu_0}{2\pi}\mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle (g-2) \langle S_z \rangle \quad (2.39)$$

Para Fe^{3+} $g \approx 2$, y en consecuencia $B_L \approx 2$. Para Fe^{2+} de alto spin, $B_L \approx 20$ T y opuesto a B_S . Los valores B_L para compuestos de tierras raras son relativamente grandes (Yang & Chen, 2007).

El tercer término de la ecuación (2.36) es el campo dipolar en el núcleo, producido por el momento magnético de espín total de los electrones de valencia. Se puede escribir como

$$B_D = \frac{\mu_0}{8\pi}\mu_B \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle (3 \cos^2 \theta - 1) \langle S_z \rangle \quad (2.40)$$

donde θ es el ángulo entre la dirección de la radiación gamma incidente y la dirección del campo magnético.

Obviamente, B_D es cero para una distribución de carga con simetría cúbica. Para los iones del grupo Fe , B_D es pequeño incluso en sistemas no cúbicos, que van solo de 0 a 8 T. Sin embargo, en los compuestos de tierras raras donde el momento orbital no se hace cero, B_D puede ser bastante grande.

Una condición necesaria para un campo magnético hiperfino es que el átomo tenga un momento magnético debido a electrones desapareados. Hay dos características principales asociadas con este campo: es muy fuerte ($B_{hf} \approx -33$ T en $\alpha - Fe$) y es local (no en toda la red). Hay varias formas de medir el signo del campo magnético hiperfino. Una es aplicar un campo magnético externo de 2 a 5 T y detectar si B_{eff} aumenta o disminuye. Cuando aumenta, B_{hf} es positivo; de lo contrario, es negativo.

El B_{eff} en materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos. En materiales ferromagnéticos, el acoplamiento entre espines de diferentes átomos es muy fuerte (magnetización espontánea), formando áreas conocidas como dominios. Dentro de cada dominio, los momentos magnéticos de todos los átomos son paralelos entre sí. Incluso a temperatura ambiente, el núcleo siente la interacción de un B_{eff} estable, aunque los dominios puedan tener orientaciones aleatorias. En los compuestos paramagnéticos, el acoplamiento entre los momentos atómicos es débil y la excitación térmica causa fluctuaciones aleatorias de los espines. Como resultado, el campo hiperfino en el núcleo también fluctúa rápidamente, de modo que el núcleo puede no captar los valores instantáneos de B_{eff} , pero el valor promedio $B_{eff} = 0$. El proceso de fluctuación tiene un tiempo característico denominado tiempo de relajación τ_R . Es posible observar el campo hiperfino solo cuando se cumple la siguiente condición, $\tau_R > \tau_L$ (τ_L es el período

de precesión de Larmor del núcleo). Para muchos compuestos paramagnéticos, τ_R puede aumentarse al disminuir tanto la temperatura como la densidad de los núcleos Mössbauer en el material, lo que permite la observación del desdoblamiento hiperfina magnética. Este fenómeno se puede observar en los trabajos de Mejía y Bravo (2014), Cerón y Bravo (2009), Tripathi, et al., (2016), Zee, et al., (2005). En dichos trabajos a temperatura ambiente se observa sitios; magnéticos y paramagnéticos, sin embargo, a bajas temperaturas se manifiesta sitios magnéticos, dobletes y distribuciones de campo hiperfino.

El efecto Mössbauer ha encontrado amplias aplicaciones en magnetismo y en la investigación de materiales magnéticos. Sin la necesidad de un campo magnético externo aplicado, la espectroscopía Mössbauer se puede utilizar para estudiar la dependencia de la temperatura de la magnetización espontánea, la magnitud y la orientación de los campos hiperfinos y la estructura magnética de los nuevos materiales, un trabajo relacionado es de Huaypar et al., 2007. También se puede usar para medir las temperaturas de ordenamiento (T_C, T_N) y la temperatura de reorientación del espín, detectar transiciones de fase y determinar composiciones de fase, estudiar anisotropía de red magnética y fenómenos de relajación, etc.

El magnetismo surge principalmente de los momentos magnéticos atómicos. Los metales de transición (3d, 4d, 5d), los lantánidos (4f) y los actínidos (5f) tienen electrones de valencia sin llenar y momentos magnéticos atómicos. Afortunadamente, muchos isótopos de estos elementos son nucleidos Mössbauer, por ejemplo, ^{57}Fe , ^{61}Ni , ^{99}Ru , ^{193}Ir , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{159}Tb , ^{161}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{170}Yb y ^{237}Np . Obviamente, ^{57}Fe es el mejor porque el Fe es el elemento más importante en el magnetismo e ideal para la espectroscopía Mössbauer. No es sorprendente que la mayoría de los estudios de efecto Mössbauer en magnetismo involucren ^{57}Fe .

D. Combinación de las interacciones magnética y cuadrupolar eléctrica

A menudo se da el caso cuando están presentes tanto un campo magnético como un gradiente de campo eléctrico. La forma del espectro Mössbauer depende no solo de las densidades relativas de estas dos interacciones, sino también de las orientaciones relativas del eje principal del gradiente de campo eléctrico, el campo magnético y la radiación incidente. En el sistema del eje principal del gradiente de campo eléctrico (ver Figura 2.9), el hamiltoniano total es la suma de las ecuaciones. (2.26) y (2.32) es

$$\mathcal{H}_{QM} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q$$

$$\mathcal{H}_{QM} = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta \frac{(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)}{2} \right] - g\mu_N B \left\{ \left[\frac{1}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \cos \phi + \frac{1}{2}(\hat{I}_+ - \hat{I}_-) \sin \phi \right] \sin \theta + \hat{I}_z \cos \theta \right\} \quad (2.41)$$

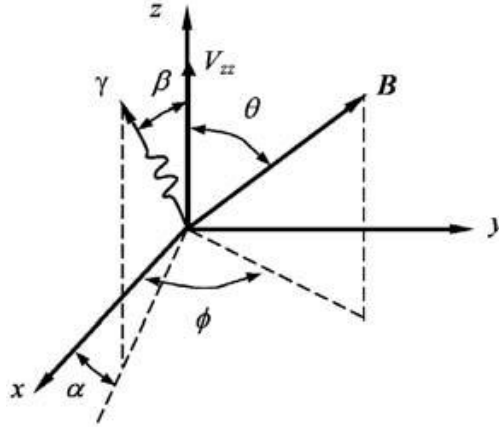


Figura 2.9: Orientaciones relativas de B , V_{ZZ} y la dirección de los rayos gamma (Yang & Chen, 2007).

Tanto las interacciones cuadrupolares como las magnéticas dependen del ángulo θ , por lo tanto, cuando ambas están presentes, la interpretación del espectro puede ser compleja.

La situación se puede simplificar mucho si se hacen dos suposiciones

- El gradiente de campo eléctrico es axialmente simétrico, con su eje principal, dado por V_{ZZ} , que hace un ángulo θ con eje magnético
- El gradiente de campo eléctrico de la interacción cuadrupolar es mucho menor que la interacción magnética, es decir, $eQV_{ZZ} \ll \mu B$.

La solución al hamiltoniano de la ecuación de onda puede obtenerse tratando la interacción cuadrupolar como una perturbación de modo que los niveles de energía resultantes estén dados por (Greenwood & Gibb, 1971) (Wertheim, 1964).

$$E_{QM} = -gmB\mu_N + (-1)^{|m|+\frac{1}{2}} \left[\frac{eQV_{ZZ}}{4} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \right] \quad (2.42)$$

dando un espectro como en la Figura 2.10.

Para la mayoría de los espectros de ^{57}Fe , el resultado es un cambio en la posición relativa de las líneas 1, 6 con respecto a las líneas 2, 3, 4, 5. Para un desdoblamiento cuadrupolar- positiva, las líneas 1, 6 se desplazan positivamente con respecto a las líneas 2, 3, 4, 5 y viceversa. Las separaciones de línea son iguales cuando no hay efecto cuadrupolar o cuando $\cos \theta = 1/\sqrt{3}$.

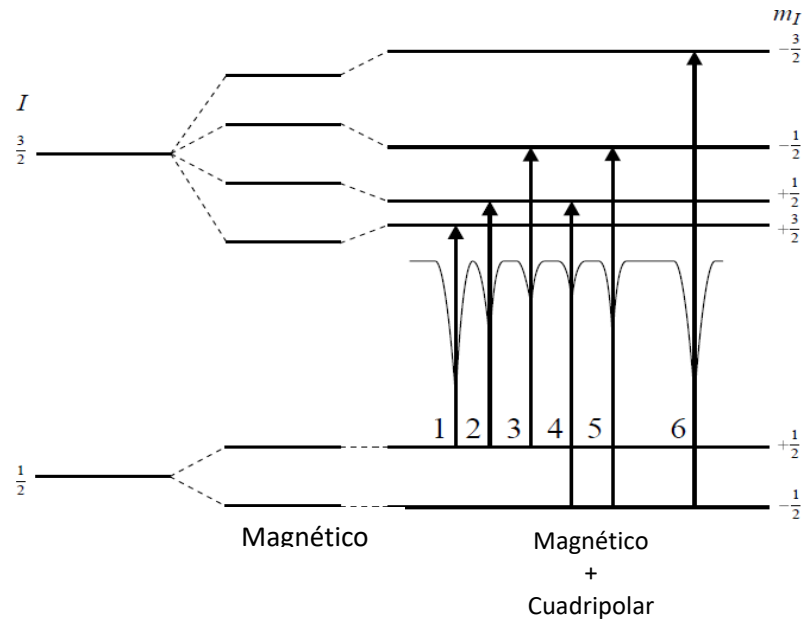


Figura 2.10: El efecto de una perturbación cuadripolar de primer orden en un espectro magnético hiperfino para una transición $3/2 \rightarrow 1/2$ (Greenwood & Gibb, 1971).



2.4. SEDIMENTOLOGIA

2.4.1. Generalidades

Una vez ocurrida la erosión tiene como consecuencia final la sedimentación. La sedimentación es el proceso mediante el cual se acumulan partículas de tierra o suelo en el fondo de los cuerpos de agua haciendo que disminuya el espacio disponible para el almacenaje del agua en ríos, lagos y quebradas (Gonzales, 2005)

Es evidente que este proceso natural ha sido afectado por el desarrollo urbano y movimiento de terreno para satisfacer necesidades de infraestructura física (construcciones). Este movimiento de terreno acelera drásticamente el proceso de erosión y sus efectos en la bahía interior de Puno.

La sedimentación de óxido de hierro, minerales de arcilla y materia orgánica ocurre principalmente en ambientes lacustres o en el océano. En ambos casos el medio de cambio, en la mineralogía de los minerales de arcilla y también de los óxidos de hierro, ocurren en la interface sedimento – agua debido al intemperismo.

En las fases iniciales de la deposición del sedimento, la solución acuosa se vuelve más concentrada en compuestos disueltos, alterando el equilibrio químico y las condiciones de intemperismo. Los elementos en solución tienen un potencial químico diferente de los presentes en los minerales de arcilla, óxido de hierro y materia orgánica formados durante el proceso (Velde, 1992).

Varios minerales de arcilla, óxido de hierro y aluminio tienen su origen en ambientes superficiales. Las relaciones que ocurren entre ellos son minerales de arcilla – arcilla y óxido – arcilla, con una cierta contribución de elementos químicos de las soluciones sedimentarias. Los minerales de arcilla son muy afectados por el potencial de oxidación del ambiente. El material orgánico controla el estado de oxidación del silicato en ambientes sedimentarios (Velde, 1992).

La acción de organismos vivos, en materia sedimentaria en la interface de sedimento – agua es bien conocida. Puede suceder a través de bioturbación, por animales excavadores, o por acción microbiana que cambian el estado de oxidación del hierro, o que convierten sulfuros en sulfato. Esta acción química tiende a permitir que algunos elementos sufran difusión, o incluso puedan fijarse por un proceso microbiano en forma de sulfato, sulfuro o carbono mineral. Estas fases minerales pueden ser destruidas y los elementos podrían entonces migrar a capas superiores. Una fijación secundaria trae los elementos en otro ciclo que los mueve para capas inferiores, y así sucesivamente. En

resumen, la interface sedimento - agua provoca una recolección de ciertos elementos donde los animales bioturbadores y microorganismos son activos (Velde, 1992).

2.4.2. El Hierro en el Ambiente

El *Fe* es uno de los elementos más abundantes en el medio ambiente y uno de los principales constituyentes de diferentes minerales primarios (minerales constituyentes de rocas), tales como los minerales del grupo de los anfibios, olivinos y piroxenos, y de minerales como biotita, piritita y magnetita (Langmuir, 1997). El *Fe* puede tanto ser encontrado en la forma de Fe^{2+} como en su forma más oxidada Fe^{3+} y aparece en diferentes concentraciones, de acuerdo con las condiciones naturales del suelo, sedimento y litosfera. Los sedimentos se vuelven enriquecidos de *Fe*, cuando esto ocurre asociado con *Cr*, *Ni* y *Mg* o *V*, *Ti* y *P* principalmente si proceden de rocas máximas. El *Fe* es un elemento poco tóxico y esencial para la mantención de la fauna, flora y vida humana.

En los suelos y sedimentos el *Fe* aparece principalmente en la forma de Fe_2O_3 y raramente en la forma de FeO . Las formas más estables de los compuestos de hierro, en las condiciones de superficie, son los óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} , dentro de los cuales son conocidas un gran número de diferentes cristalizaciones, como por ejemplo: la goethita ($\alpha - FeOOH$) y la hematita ($\alpha - Fe_2O_3$). Minerales microcristalinos y fases amorfas, como ferrihidrita ($Fe_2O_3 \cdot 2FeOOH \cdot 2.6H_2O$ o semejantes), son también constituyentes comunes en sedimentos (Guberlet, 1996).

A. EL hierro en minerales

En función de la estructura cristalina y de la composición, los minerales microcristalinos portadores de hierro, comúnmente encontrados en el medio natural, pueden ser diferenciados en tres grupos; los minerales de arcilla, los carbonatos y los óxidos y oxihidróxido de hierro, aquí generalizados como óxidos de hierro.

Para el primer grupo de minerales, los minerales de arcilla, el hierro ocurre en dos estados de oxidación, Fe^{2+} y Fe^{3+} , en coordinación octaédrica, y ocasionalmente, el Fe^{3+} ocurren en coordinación tetraédrica. En los óxidos de hierro, entretanto, el Fe^{3+} es el estado predominante. En carbonatos, el hierro ocurre en la forma Fe^{2+} en minerales como la siderita.

Algunos óxidos de hierro presentan compuestos isoestructurales equivalentes. La goethita puede presentar la sustitución del hierro por aluminio, o por manganeso; la hematita la sustitución del hierro, por aluminio o titanio. La sustitución isomórfica del

hierro por otros cationes en los óxidos de hierro depende de las similitudes de los radios iónicos y de los estados de oxidación de los cationes (figura 2.13)

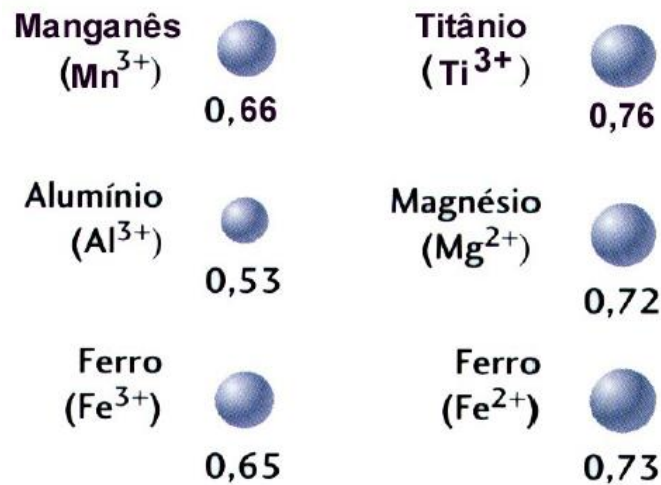


Figura 2.11: Estado de oxidación y radios iónicos (en escala) del Mn^{3+} , Ti^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} (De Oliveira, 2010).

Las propiedades magnéticas de silicatos, carbonatos y óxidos, que constituyen la mayor parte de los sedimentos, siendo sus propiedades semejantes al de los suelos terrestres, difieren de éstos en cuanto al ambiente de formación y la presencia y proporción de minerales que contienen hierro.

B. Hierro en silicatos y minerales de arcilla

El hierro es insoluble en SiO_2 (sílice), esta no contribuye para las propiedades paramagnéticas de los suelos, siendo los silicatos de suelos que contribuyen para las propiedades paramagnéticas son los minerales de arcilla monocristalinos, con tamaño de grado menor que 0.02mm. Para la simetría tetraédrica los cationes más comunes que ordenan esta estructura son Si^{4+} y Al^{3+} , si la simetría es octaédrica son incluidos los cationes Al^{3+} , Fe^{2+} y ocasionalmente, el Fe^{3+} .

La solubilidad del hierro en los minerales de la familia de la caolinita ($AlSi_2O_5(OH)_4$), que son importantes constituyentes de suelos tropicales es limitado a aproximadamente 1% de hierro por 100g de material. Muchos otros minerales de arcillas contienen de 5% a 10% de hierro por 100g de material, como por ejemplo la illita y la clorita (Fabris & Coey, 2002).

C. Hierro en carbonatos

Suelos calcáreos y carbonatos que son constituidos principalmente de una mezcla de calcita ($CaCO_3$) y dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), pueden contener pequeñas cantidades, debido a baja solubilidad, de Fe^{2+} sustituyendo Ca^{2+} en la calcita,

produciendo siderita ($FeCO_3$), o el Mg^{2+} , produciendo ankerita ($CaFe(CO_3)_2$), contribuyendo así para los valores de susceptibilidad magnética medidos para este mineral (Fabris & Coey, 2002)

Óxido de hierro

El hierro en suelos y sedimentos es principalmente encontrado en la forma de óxidos y oxihidróxido que son heredados de rocas de origen o formados durante la deposición de sedimentos.

Los óxidos de hierro encontrados en mayor abundancia en suelos y sedimentos tropicales son: hematita ($\alpha - Fe_2O_3$), goethita ($\alpha - FeOOH$), lepidocrocita ($\gamma - FeOOH$), ilmenita ($FeTiO_3$), magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) y en la forma de hidróxido de hierro denominado ferridrita ($Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$) (Fabris & Coey, 2002).

2.4.3. Contaminación de Suelos y Sedimentos por Metales Pesados

La contaminación de suelos y sedimentos por metales pesados, que sean de origen natural o antrópica produce un conjunto de alteraciones físico-químicas. Los metales pesados compiten con los cationes Fe^{3+} y Mn^{4+} , por los electrones disponibles por los constituyentes químicamente activos de los sedimentos (minerales de arcilla, materia orgánica, etc.) en ambientes reductores.

La concentración y los estados de oxidación de los metales pesados afectan de manera substancial las propiedades magnéticas de los sedimentos. En especial la susceptibilidad magnética, que es extremadamente dependiente de la concentración y estado de oxidación del Fe .

Es esencial conocer el valor de la susceptibilidad magnética de los sedimentos lacustres, y la concentración de Fe y de los demás elementos presentes. Los estados de oxidación de los elementos presentes pueden competir con el Fe de modo que alteran las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} en el sedimento, tanto en forma libre, como combinados en óxidos e hidróxidos (De Oliveira, 2010).

El estado de oxidación del Fe depende fundamentalmente del potencial reductor de la región de interface agua – sedimento, donde ocurren todas las reacciones de oxidación-reducción. Se puede considerar que las capas ya depositadas no participan de las reacciones y desconsiderar la acción de organismos que pueden perturbar las capas de sedimentos. Por lo tanto, son un archivo de sitios químicos presentes en momentos de la deposición. Con eso tendríamos una historia de las condiciones ambientales del local, cosa que no se trata en el presente trabajo, sin embargo, sería parte de un trabajo a futuro.

Los metales pesados, en condiciones normales, constituyen una pequeña fracción de los cationes en soluciones. Su interferencia en las reacciones de oxi-reducción del Fe^{3+} y del Mn^{4+} , que es la fracción más grande de los cationes en solución es mínima, conforme la figura 2.12.

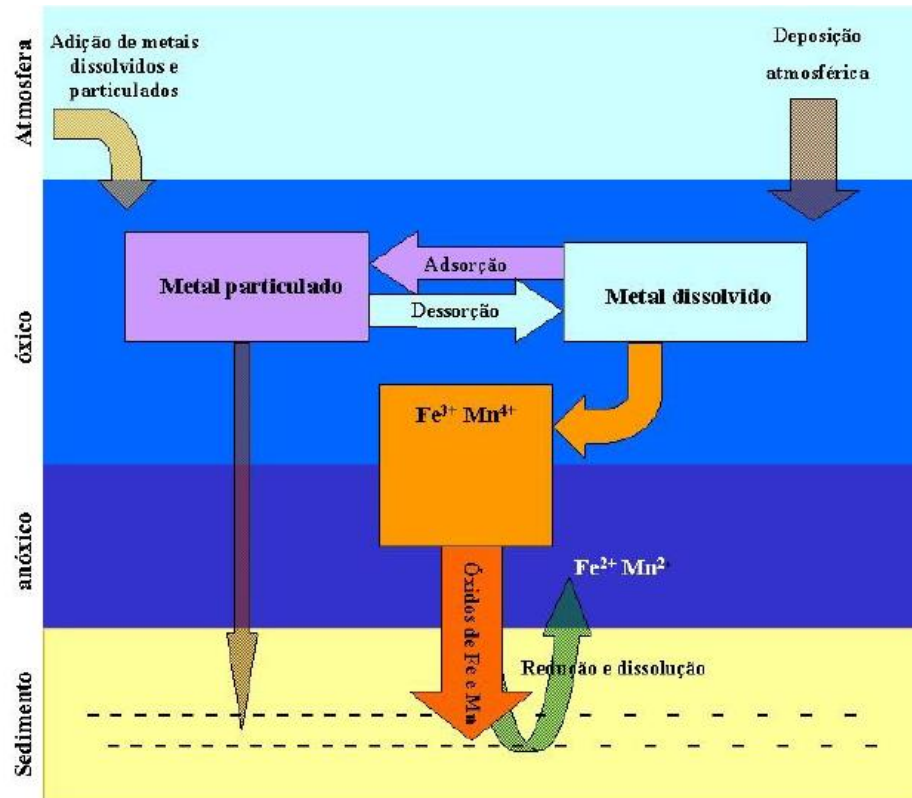


Figura 2.12: Reacciones en medio acuoso y en la interface agua – sedimento en condiciones normales (De Oliveira, 2010).

El crecimiento de la concentración de cationes de metales pesados en soluciones, debido a las fuentes naturales (rocas que contienen minerales), o las antrópicas (alcantarillado, basura, contaminación atmosférica) aumenta la concentración de sus precipitaciones y óxidos en las capas sedimentarias. Considerando que la cantidad de cargas negativas en la interface agua – sedimento, se conserva, esto aumenta la probabilidad de los cationes de metales pesados absorbiendo electrones. Luego estos compiten con el Fe^{3+} y Mn^{4+} en la interface agua – sedimento. Por lo tanto, las concentraciones de Fe^{3+} y Mn^{4+} y sus óxidos también crecen como se muestra en la figura 2.13.

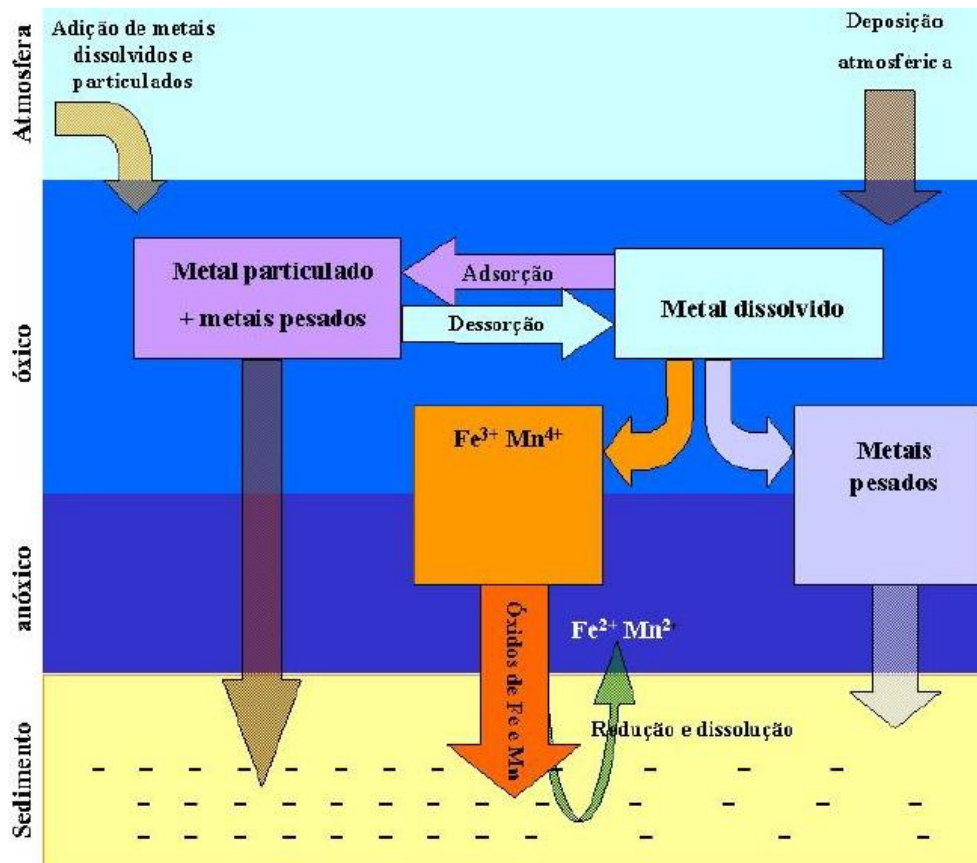


Figura 2.13: Interferencia de los metales pesados en las reacciones en la interfase agua – sedimento, compitiendo con el Fe^{3+} y Mn^{4+} (De Oliveira, 2010).

CAPITULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. ÁREA DE ESTUDIO Y MUESTREO

3.1.1. Lago Titicaca

El Lago Titicaca se encuentra en la altiplanicie de Perú y Bolivia, a una altitud de 3.810 m.s.n.m., tiene un área total de 8.167 km² por lo que el Lago presenta tres zonas: el Lago Grande con 6.311 km² y una profundidad máxima de 281 m; el Lago Pequeño con 1,292 km² y una profundidad máxima de 45 m y la Bahía de Puno con 564 km² y una profundidad máxima de 30 m. Dentro de esta bahía se distingue la Bahía Interior del mismo nombre con 16 km², frente a la cual se encuentra la ciudad de Puno (Salazar & Vilca, 2017).

A. Bahía interior de Puno

La Bahía Interior de Puno, figura 3.1, es una porción que no supera el 1% de todo el Lago, sin embargo sus 16 Km² no han sido valorados adecuadamente ya que en la actualidad es una cubeta casi colapsada ecológicamente y aun a pesar de ello continua proveyendo beneficios (Carpio et al., 2016). Dicha Bahía sufre un alto nivel de antropización provocando una alteración en la composición del sedimento es por tal motivo que se escoge esta zona de estudio.



Figura 3.1: Área de estudio bahía interior de Puno del Lago Titicaca (Capturado por el equipo de trabajo).

Las muestras se colectaron en los 5 puntos marcados como se indica en la figura 3.2, el 10 de noviembre de 2018, en cada punto se tomó dos muestras; a superficie y a 15 cm de profundidad. La colecta de las muestras se realizó con una pala y almacenada en una bolsa de polietileno con sello hermético.



Figura 3.2: Puntos de muestreo (Capturado por el equipo de trabajo).

En la tabla 3.1, se muestra los puntos, las coordenadas geográficas, el código de rotulación y la descripción de referencia de las muestras colectadas.

Tabla 3.1: Referencia geográfica y denominación de la colecta de muestras.

Punto	Coordenadas	Código	Colectado a	Descripción
1	-15.825042	M-1.1	Superficie	A unos metros de la Isla Esteves
	-69.999236	M-1.2	15 cm	
2	-15.829823	M-2.1	Superficie	A unos metros de la puerta principal de la UNA.
	-70.014726	M-2.2	15 cm	
3	-15.830756	M-3.1	Superficie	Bajando calle los Incas a unos metros de la costanera.
	-70.017292	M-3.2	15 cm	
4	-15.846946	M-4.1	Superficie	A unos metros del terminal Zonal de Puno
	-70.014132	M-4.2	15 cm	
5	-15.850336	M-5.1	Superficie	Junto al tratamiento del desagüe
	-70.005136	M-5.2	15 cm	

FUENTE: Elaborado por el equipo de trabajo



Figura 3.3: Colecta de muestra (punto 4) en la orilla de la Bahía Interior de Puno (Capturado por el equipo de trabajo)

3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Cada muestra se dejó a temperatura ambiente (17 °C) durante 7 días quedando semi secas, luego, se embolso con sus respectivas rotulaciones con un peso promedio de 350 g, como se muestra en la figura 3.4, para llevarla a la Ciudad de Lima al Laboratorio de Análisis de Suelos de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (FCF - UNMSM). Para el análisis las muestras se secaron en una mufla, marca Therm Concept modelo KLE 05/11, a 60 °C, a esta temperatura las pérdidas y alteraciones de metales pesados son mínimas (Iskandar, et al., 1972; Braja, 1997; Kersten & Forstner, 1986), durante 48 horas. Las muestras no fueron tratadas porque los procesos de separación química pueden reducir la proporción de metales pesados en muestras naturales (Mangini, 2009).



Figura 3.4: (a) Pesado de las muestras y (b) Embolsado de las muestras (Capturado por el equipo de trabajo)



Propiedades físico-químicos de las muestras

Cada muestra tiene sus propias características físico-químicas: contenido de agua (por gravimetría), grado de alcalinidad, coloración y textura. El grado de alcalinidad es una propiedad química del suelo que tiene un efecto importante en el desarrollo de los seres vivos y fue medido con un equipo de marca Waterproof pHTester 10BNC que usa un electrodo acoplado; dicha medida, se hizo en suspensión de agua destilada en una proporción 1:1; el análisis de textura nos permite determinar al tipo de suelo perteneciente y fue medido por el método de bouyucos (o hidrómetro); se usó un hidrómetro modelo 152H de rango -5 a 60 g/l. Y para determinar el color de las muestras se usó las cartillas de Munsell edición 2009. Los ensayos se realizaron siguiendo el protocolo Manual de Prácticas de Ensayos de Laboratorio de Bravo et al. (2003) y Soil Mechanics Laboratory Manual de Brajas (1997). Todas las medidas de las propiedades físico químicas se realizaron en el Laboratorio de Análisis de Suelos de la FCF de la UNMSM.

3.3. TECNICAS EXPERIMENTALES DE MEDIDA

3.3.1. Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva

Las mediciones de ensayo se realizaron utilizando un equipo semi portátil fabricado por la empresa AMTEK. Utiliza un tubo de rayos X con blanco de Au y se operó a 30 kV y una corriente 15 μ A. El equipo utiliza un detector de rayos X de Si-PIN enfriado por efecto Peltier hasta 48 °C bajo cero. El arreglo experimental (figura 3.5) permite detectar rayos X característicos de energías < 30 keV emitidos por los átomos ionizados del material con $Z > 12$. Para el análisis cuantitativo se hizo uso del programa desarrollado en el Laboratorio Análisis de Suelos que simula todos los procesos físicos asociados con la interacción de los rayos X primarios y secundarios con el aire, el analítico y el detector de rayos X, teniendo en cuenta la geometría del arreglo experimental y la respuesta del detector (Dr. Jorge Bravo comunicación privada). El programa utiliza una distribución en energía $f(E)$ de los rayos X primarios que fue deducida por la simulación de espectros de FRXED tomados de muestras patrones. La calidad de la simulación del espectro se hace aplicando la técnica de regresión estadística y se puede evaluar en términos del parámetro Chi-2. La información sobre las propiedades atómicas de los elementos se ha obtenido de bases de datos del OIEA, NIST y otras instituciones.

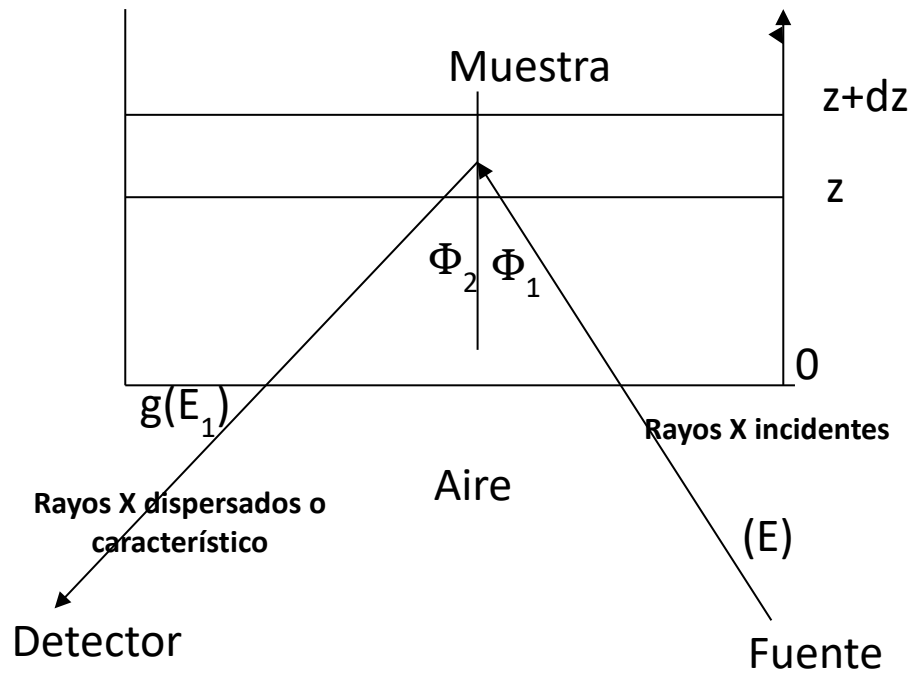


Figura 3.5: Arreglo experimental para la toma de espectros por FRXED (Elaborado por el equipo de trabajo)

Para el análisis por FRXED las muestras de sedimento de la Bahía Interior de Puno fueron tamizadas ($< 80 \mu\text{m}$) y comprimidas en una matriz en forma de pastilla con una fuerza de 3 toneladas por 3 minutos en una prensa hidráulica. La figura 3.6 nos muestra una fotografía del ensamblaje del sistema de toma de datos del equipo. Todas las medidas se realizaron a temperatura 25°C y a atmosfera de ambiente.



Figura 3.6: Sistema de FRX para la obtención de los espectros (Capturado por el equipo de trabajo)

3.3.2. Difracción de Rayos-X (DRX)

Para las medidas de las fases estructurales de las muestras de sedimento se usó un difractómetro de rayos-X (figura 3.7) marca BRUKER AXS modelo D8-Focus del Laboratorio de Rayos X de la FCF de la UNMSM. Dicho equipo usa la geometría Bragg Brenato y un tubo de rayos X con ánodo de $Cu K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. El detector utilizado es un dispositivo lineal PSD Lynxeye. Y para la identificación de las fases estructurales se usó el software Crystallographica Search-Match.

Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, tamizadas ($< 80 \mu\text{m}$) y colocadas en la porta muestra en polvo, para que los cristales estén orientados aleatoriamente, para su respectivo análisis por DRX. Las condiciones de medida del difractómetro fueron de un rango angular de 4° a 70° en 2θ con un paso de 0.02° y un tiempo de paso de 1 segundo.



Figura 3.7: Difractómetro de rayos X BRUKER AXS modelo D8 Focus (UNMSM)
(Capturado por el equipo de trabajo)



3.3.3. Espectroscopia Mössbauer

Las medidas a temperatura ambiente fueron realizadas en el Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). El equipo Mössbauer empleado es un espectrómetro convencional en la modalidad de transmisión que trabaja con una fuente radioactiva de Co – 57 en una matriz de rhodio con una actividad estimada de 50 mCi. Los espectros fueron ajustados usando el programa NORMOS de Brand. Para almacenar los espectros se utilizo 1024 canales.

El diagrama esquemático del espectrometro Mössbauer se muestra en la figura 3.8, donde podemos observar que la fuente de Co-57 esta fija en al extremo de un eje conectado a un transductor, que ejecuta movimientos de oscilacion en direccion longitudinal. Dicho transductor es controlado por un grnerador de señal, que modula la velocidad de desplazamiento de la fuente Co-57, sincronizado por una onda sinusoidal.

La deteccion de la radiacion gamma no absorbida por la muestra se realiza a través de un contador proporcional. Los pulsos procedentes de este detector son amplificados en dos etapas por medio de un pre amplificador y por un amplificador.

De los pulsos obtenidos estamos interesados en los que corresponde a rayos γ de energia 14.4 keV, que son seleccionados por el analizador monocanal. Despues de la separacion, el pulso resultante es almacenado en uno de los 1024 canales en funcion del instante de llegada dentro de un periodo de oscilacion, seleccionado por un analizador multicanal acoplado a un computador estandar. Un pulso de referencia previsto por generador de funcion hace la sincronizacion entre el analizador y el generador de señal a fin de que el analizador multicanal relacione cada canal con la velocidad de desplazamiento de la fuente radioactiva y consecuentemente con la energia de los fotones emitidos.

El sistema de adquisicion es controlado por medio de un software, que acompaña al analizador multicanal.

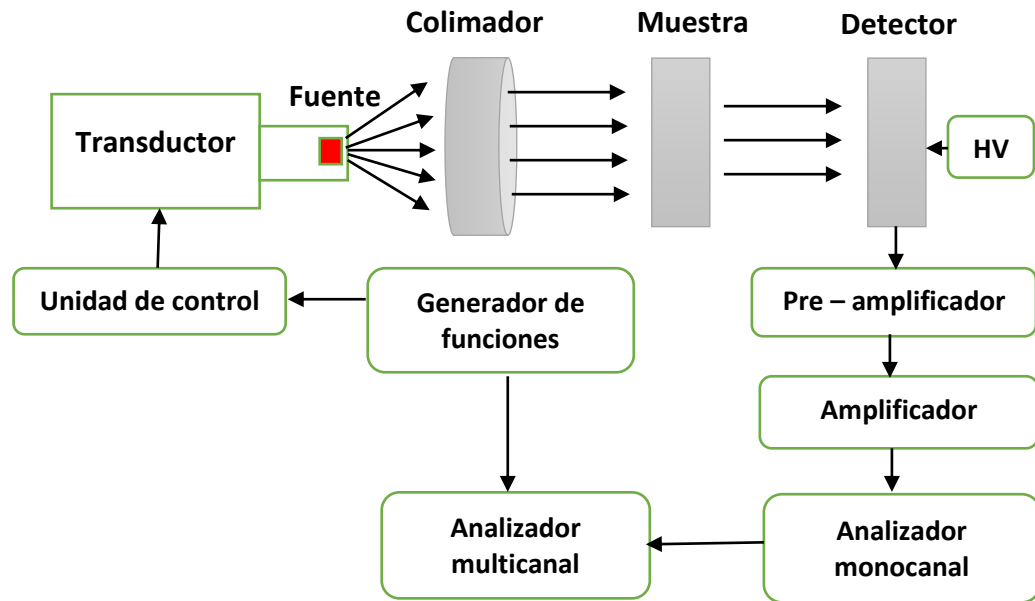


Figura 3.8: Esquema del sistema de medida de espectroscopia Mössbauer (Elaborado por el equipo de trabajo).



Figura 3.9: Sistema de Espectroscopia Mössbauer del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (Captura por el equipo de trabajo).

Cuantificación del Fe presente en las muestras de sedimento

Se puede cuantificar el contenido de hierro en una muestra sobre la base que, en condiciones de grosor óptico resonante delgado, cada núcleo de Fe-57 contribuye un área de absorción igual a $fn\sigma_0\delta(\pi\Gamma_n/2)$ si está expuesta a una radiación γ que posee un factor Mössbauer igual a f_F (Bravo, et al., 2003). Se hace un estimado del porcentaje del contenido total de Fe por peso en la muestra, a partir de la absorción gamma resonante integrada y usando estimados para el factor fG , para la radiación γ 14.4 keV en el haz incidente, G . Se utiliza la siguiente relación (Cerón, 2001):

$$\text{Concentracion (\%)} = \rho_s \left(\frac{A_c \text{ (mm/s)}}{0.01 \text{ mm/s}} \right) \left(\frac{A_{pm} \text{ (cm}^2\text{)}}{M \text{ (mg)}} \right) \left(\frac{100}{f_F G} \right) \quad (3.1)$$

donde: ρ_s es la densidad superficial de la muestra, A_{pm} es el área de la porta muestra, M es la masa de la muestra, G la fracción de radiación γ 14.4 keV que procesa el detector con muestra. El área corregida A_c , por tiempo muerto, es:

$$A_c = A_c^G \left(\frac{1}{1 - C\tau} \right) \quad (3.2)$$

donde A_c^G es el área corregida por radiación de fondo del pico de energía $\gamma = 14.4 \text{ keV}$, τ es el tiempo muerto y C es la tasa cuentas registradas.

El área corregida A_c^G con energía γ 14.4 keV es:

$$A_c^G = A_m \left(\frac{1}{f_F} \right) \quad (3.3)$$

donde A_m es el área espectral medido.

Suponiendo que B_o no es afectado por la muestra. La fracción G de radiación γ 14.4 keV que procesa el detector con muestra es igual a:

$$G = \frac{G_o T}{G_o T + B_o} \quad (3.4)$$

donde G_o es la fracción de radiación γ 14.4 keV que procesa el detector sin muestra, B_o es la fracción de radiación de fondo que procesa el detector y T es la transmisión de la muestra, $T = e^{-x}$, y x es el grosor óptico no resonante total de la muestra.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS

Los resultados de los ensayos realizados de las propiedades físico químicas de las muestras de sedimento de la Bahía Interior de Puno del Lago Titicaca se muestran en la tabla 4.1

Tabla 4.1: Propiedades físico químicas de las muestras de sedimento de la Bahía Interior de Puno.

Propiedades	M-1.1	M-1.2	M-2.1	M-2.2	M-3.1	M-3.2	M-4.1	M-4.2	M-5.1	M-5.2
Agua (%)	55.18	48.37	96.23	68.18	10.08	6.34	21.27	12.21	47.59	- -
pH	7.56	7.56	7.92	7.34	7.24	7.43	7.46	7.25	6.58	6.09
Coloración*	gris	gris	gris	gris	marrón grisáceo	marrón	marrón	marrón	gris oscuro	gris oscuro
Arena (%)	60.68	72.25	74.14	83.28	53.46	48.68	62.54	55.68	72.68	81.68
Limo (%)	35.40	20.14	15.54	11.40	42.94	46.22	33.00	41.86	23.36	14.14
Arcilla (%)	3.92	7.61	10.32	5.32	3.60	5.10	4.46	2.46	3.96	4.18
Textura	Fo Ao	Fo Ao	Fo Ao	Ao Fo	Fo Ao	Fo Ao	Fo Ao	Fo Ao	Fo Ao	Ao Fo

*Carta de colores de Munsell: gris (2.5 Y (6/1) – (5/1)), marrón grisáceo (10 YR (5/2)), marrón (7.5 YR (5/2) – (5/3)) y gris oscuro (10 YR (4/1))

FUENTE: Elaborado por el equipo de trabajo

De la tabla 4.1 se observa que el contenido de agua a superficie es mayor que a profundidad con una diferencia promedio de 10.61 %, sin considerar M-5.2. Cabe mencionar que para dicho ensayo se tomó 50 g de muestra luego de haber secado a temperatura ambiente durante 7 días a 17 °C. Por otro lado, el potencial de hidrogeno (pH) tiene un comportamiento promedio ligeramente alcalino de pH=7.24. Y, por último, en la distribución textural se tiene dos muestras en la clasificación de arenoso franco y a ocho restantes como franco arenoso.

4.2. ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN ENERGÍA DISPERSIVA

La figura 4.1 muestra los espectros característicos de FRXED y la identificación de las energías características correspondientes a los elementos químicos para las muestras colectadas del punto 1, a superficie M-1.1 y a 15 cm de profundidad M-1.2 (en el Anexo II se muestra todos los resultados). Estos espectros cubren el rango en energía

de 1 a 17 keV, para los cuales se acumuló en promedio 1 millón 750 mil cuentas para cada muestra. En dichos espectros pueden observarse los picos $K\alpha$ correspondientes a Al, Si, S, K, Ca y Fe con energías características de 1.486 keV, 1.739 keV, 2.312 keV, 3.312 keV, 3.690 keV y 6.398 keV respectivamente. Así mismo los picos característicos de los elementos Cl, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y y Zr se manifiestan con baja concentración como se muestra en la tabla 4.2 y figura 4.1. También se observa los rayos-X características provenientes del ánodo de Au del tubo de rayos X; picos de escape y picos suma; el pico de Ar que está presente en el aire.

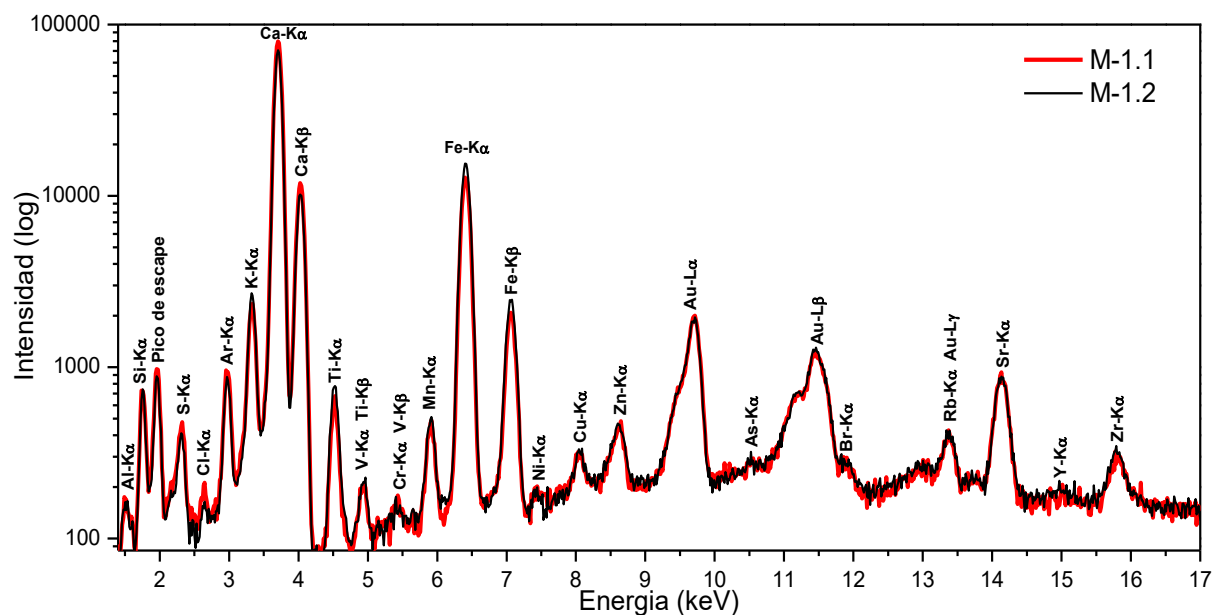


Figura 4.1: Espectro característico por FRXED y su identificación de las energías correspondientes a los elementos químicos de M-1.1 (superficie) y M-1.2 (15 cm) (Elaborado por el equipo de trabajo).

Los resultados de la cuantificación de los elementos químicos presentes en las muestras de sedimento de la Bahía Interior de Puno se muestran en la Tabla 4.2. Estos resultados muestran elementos químicos con mayor concentración de Al, Si, Ca y Fe. Y los elementos de S, Cl y K con una moderada concentración comparada con los restantes elementos químicos. Cabe mencionar que la concentración total de los elementos químicos, ver Tabla 4.2, está en un promedio de 47 %. La variación estaría asociada a la presencia de materia orgánica en las muestras, es decir, presencia de elementos como C, H, O y N.

Los valores obtenidos por la técnica de FRXED en la Tabla 4.2 son resultados preliminares, para corroborar dicho resultado se puede complementar por técnicas como espectrofotometría de absorción atómica u otros métodos de cuantización. Sin embargo,

como una primera aproximación se puede hacer una comparación para clasificar los niveles de efectos probables de la concentración en metales traza (Ni, Pb, Cr, Cu, Zn y As) con valores de referencia establecidos por instituciones de estándares de calidad.

Tabla 4.2: Cuantificación de los elementos químicos presentes en las muestras de sedimentos de la Bahía Interior de Puno.

Elemento	M-1.1	M-1.2	M-2.1	M-2.2	M-3.1	M-3.2	M-4.1	M-4.2	M-5.1	M-5.2
Al (%)	4.7919	5.3059	7.7511	6.0957	11.2220	11.1917	9.3079	8.7499	6.1017	6.8552
Si (%)	11.0904	15.7400	18.9342	17.0120	34.3302	31.2988	30.2799	30.2052	14.0382	17.0808
P (%)		0.8967	0.3716		0.3784	0.3995	0.4029	0.4353	0.5390	0.6096
S (%)	0.9252		2.5715	3.7997	0.6256	0.5875	1.6940	0.6517	0.7713	3.7902
Cl (%)	0.2119	0.1500	1.0534	0.1203	0.0886	0.0248	0.1031	0.0319	0.2309	0.1842
K (%)	0.7773	1.0879	1.6339	0.9232	1.7046	1.7336	1.7810	1.7961	0.7493	1.0994
Ca (%)	27.2086	24.4300	9.1226	8.1117	6.7675	6.0208	3.1035	2.2418	7.6647	7.0011
Ti (%)	0.1258	0.1283	0.1828	0.2917	0.3995	0.4361	0.4800	0.5076	0.1767	0.1972
V (%)	0.0117	0.0100	0.0115	0.0030	0.0095	0.0090	0.0128	0.0128	0.0040	0.0046
Cr (ppm)	45	17	20	67	18	17	20	20	42	44
Mn (%)	0.0488	0.0497	0.0914	0.1045	0.0701	0.0586	0.2778	0.3043	0.2839	0.0344
Fe (%)	1.5029	1.7654	2.4339	2.9291	2.8663	3.1174	4.3949	4.5499	4.0312	2.5926
Ni (ppm)		10		20	30	34	32	32	34	35
Cu (ppm)	36	45	240	306	666	435	1481	1751	1934	1262
Zn (ppm)	206	180	259	295	525	439	1009	1199	1091	706
As (ppm)	46	36	45	20	41	39	49	49	50	53
Rb (ppm)	26	155		9						26
Sr (ppm)	951	60	754	274	225	212	301	331	359	951
Y (ppm)	22	685		20	24	22		21	25	22
Zr (ppm)	48	24	36	53	130	108	165	221	80	48
La (ppm)			265		291	276	309	312	383	
Pb (ppm)				100					80	80
Total (%)	46.8325	49.6851	44.3198	39.5069	58.6573	55.0360	58.1744	49.8801	34.9987	39.7520
Chi^2	10.23	10.83	9.18	9.34	10.69	9.53	8.51	8.89	7.95	7.88

FUENTE: Elaborado por el equipo de trabajo

Los valores de PEL muestran los niveles de efectos probables (PEL por sus siglas en inglés) dentro del cual ocasionalmente ocurren efectos adversos según ISQG

(Canadian Sediment Quality Guidline), es decir, si la concentración de los metales en las muestras presenta estos valores de la tabla 4.3 los efectos biológicos probables serán ocasionalmente adversos. Al superar estos niveles los efectos ocurrirán con frecuencia efectos biológicos adversos (SEL), es decir, más del 50 % de efectos adversos ocurren por encima del PEL según ISQG.

Tabla 4.3: Instituciones que establecen los criterios y pautas para sedimentos en agua dulce (límites máximos permisibles).

Metal	ISQG ¹	PEL ²	NOAA ³	CBSQG ⁴
Ni (ppm)	--	--	36	36
Pb (ppm)	35	91.3	91.3	83
Cr (ppm)	37.3	90	90	76.5
Cu (ppm)	35.7	197	197	91
Zn (ppm)	--	--	315	290
As (ppm)	5.9	17	17	21.4
Al (%)	--	--	--	1.9
Fe (%)	--	--	4*	3
Mn (%)	--	--	--	7.8

FUENTE: Elaborado por el equipo de trabajo

*SEL: Nivel de efectos severos

^{1,2}Canadian Sediment Quality Guidline for Protection of Aquatic Life (2001), Summary Table: https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf

³National Oceanic and Atmospheric Administration (2008), Screening Quick Reference Tables: <https://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/SQuiRTs.pdf>

⁴Consensus-Based Sediment Quality Guidelines (2003), Recommendations for Use and Applications, Departamento de Recursos Naturales de Wisconsin: <https://dnr.wi.gov/files/PDF/pubs/rr/RR088.pdf>

La concentración de Ni en la distribución espacial; superficial y a 15 cm de profundidad, está dentro de los valores de referencia en todos los puntos de colecta con niveles de efectos probables (PEL) dentro del cual ocasionalmente ocurren efectos biológicos adversos. En el punto 1 de colecta (muestras M-1.1 y M-1.2) la concentración de los metales traza está dentro de los valores de referencia, es decir, dentro de PEL, mencionados en la tabla 4.3, con la excepción de As. Por otro lado, está claro que hay aumento en la concentración en las muestras colectadas a superficie de As, Zn y Cr con un aumento de 10, 26 y 28 ppm respectivamente.

En las muestras M-2.1 y M-2.2 los metales que están dentro de los rangos PEL son Zn y Cr y los metales de Cu, As y Pb exceden, es decir, están dentro de los rangos de SEL; dicho de otro modo, estos últimos metales presentan niveles en los cuales ocurrirán con frecuencia efectos biológicos adversos. En este punto se observa que disminuye la

concentración de los metales de Cu, Zn, Cr y Pb. El As, sin embargo, aumenta en 25 ppm. Según la literatura reportada (Monroy et al., 2014) sedimentos enriquecidos con materia orgánica tienen la capacidad de retener metales pesados por su capacidad de transformarlos en compuestos complejos que podría ser parte de una respuesta de por qué la concentración a 15 cm de profundidad es mayor. A parte de ello, la contaminación de aguas por acción antrópica causa reducción de pH, causando precipitaciones y consecuentemente inmovilización de cationes de óxidos de elementos pesados, aumentando su concentración en suelos y sedimentos (Kabata & Pendias, 1992).

En los puntos 3, 4 y 5 de colecta de las muestras se tiene resultados alarmantes de los metales Zn, Cu y As que exceden en un amplio rango los valores de referencia mencionados en la tabla 4.3; a su vez, se observa enriquecimiento a superficie de Zn y Cu en los puntos 3 y 5, con mayores cantidades en el punto 5, de 672 y 385 ppm respectivamente. Por otro lado, el Cr y Pb están dentro de los rangos de PEL establecidos por las instituciones de estándares de calidad del sedimento (tabla 4.3).

En la figura 4.2 se muestra como varía la concentración de los elementos químicos mayoritarios de Al, Si, S, Cl, K, Ca y Fe (tabla 4.2) con relación a cada muestra tanto a superficie y a 15 cm de profundidad. La diferencia de la concentración de los elementos mayoritarios entre la superficie y a 15 cm de profundidad es moderadamente ligera con un promedio de 1.237 %. Dicho valor indica que hay un enriquecimiento en la concentración de elementos que estaría asociada a la descarga de aguas servidas directamente hacia la Bahía Interior de Puno.

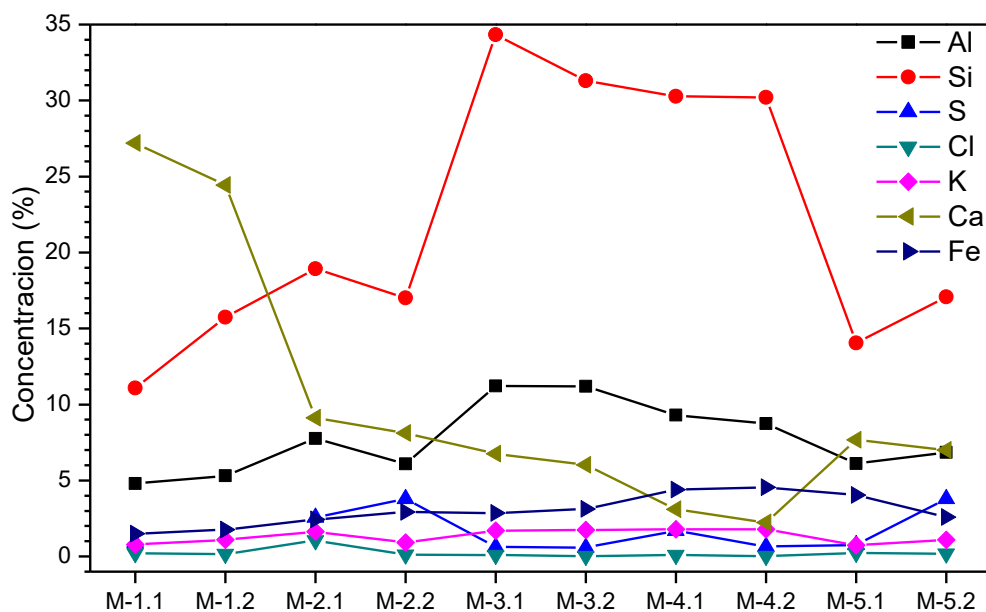


Figura 4.2: Comportamiento de la concentración de los elementos mayoritarios en las muestras presentes (Elaborado por el equipo de trabajo).

Estos resultados sugieren que las muestras de sedimento están conformadas mayormente por minerales de composición con los elementos Al, Si, S, K, Ca y Fe caracterizados por la técnica de FRXED.

4.3. ANÁLISIS POR DIFRACTOMETRIA DE RAYOS-X

Las figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7 muestran los difractogramas de las muestras colectadas a superficie y a 15 cm de profundidad. Los difractogramas fueron corregidos debido a que presentaban corrimientos de los patrones de difracción en un rango angular de $\pm 0.12^\circ$ en promedio. El corrimiento mencionado es debido a la posición de la muestra, propia del arreglo experimental. Para alinear los difractogramas se tomó como referencia al pico característico más intenso de cuarzo con $2\theta = 26.67^\circ$. El valor de referencia de cuarzo para la corrección es debido que las muestras están compuestas de silicio, ver tabla 4.2.

En el difractograma de la muestra M-1.1 se encontró fases estructurales de calcita correspondiente a las distancias interplanares de (3.020 Å, 1.866 Å y 1.902 Å), cuarzo (3.341 Å y 4.252 Å), yeso (4.275 Å y 7.577 Å), moscovita (4.462 Å) y albita (3.182 Å). Así mismo, para M-1.2 se observa las mismas fases estructurales, con variaciones ligeras entre las dos muestras, como se muestra en la figura 4.3, así como, de calcita (disminuye) y cuarzo (incrementa). Por otro lado, en dichas muestras no se observa las fases de óxidos de hierro; esto no significa que no estén presentes; DRX no detecta las fases minoritarias y las fases mal cristalizadas debido a la gran intensidad de las fases mayoritarias (Zee et al, 2005, Niragu, 1967). Mas adelante este resultado se caracterizará con la EMT que permite caracterizar las fases que contienen hierro.

En las muestras M-2.1 y M-2.2 se observa la presencia de picos de calcita, cuarzo, yeso, moscovita, albita, pirita, hematita y vermiculita. En M-2.2 se observa la presencia de albita (3.182 Å) con picos intensos. Dicho mineral tiene similar patrón de difracción que anortita y es debido a la similitud en sus composiciones químicas (tabla 4.4). Sin embargo, la diferencia de sus distancias interplanares nos conduce a descartar la fase de anortita y asociar a albita. Para tener la certeza se puede recurrir a un refinamiento por métodos convencionales; uno de ellos es el método Rietveld. Por otro lado, los difractogramas de ambas presentan varias superposiciones, por mencionar algunos, cuarzo y moscovita con distancias interplanares de (3.341 Å) [100] y (3.368 Å) [>100] respectivamente, pirita (2.708 Å) [85] y hematita (2.703 Å) [100]. Así mismo se observa, entre ambos difractogramas, la variación en sus intensidades de las fases de calcita, yeso



y albita, que son las más apreciables. También se observa la presencia de dos nuevas fases; vermiculita, piritita y hematita con distancia interplanares de (14.917 Å), (1.633 Å), (2.704 Å) respectivamente.

Las muestras M-3.1 y M-3.2 presentan una ligera variación en la intensidad. Al igual que las muestras anteriores, se observa presencia de picos de calcita, cuarzo, yeso, moscovita, albita, vermiculita y hematita. Con una mayor proporción de cuarzo que está superpuesta con moscovita en la reflexión de (3.338 Å) [100] y (3.378 Å) [>100]. Dicho resultado se puede corroborar con la tabla 4.2 que muestra una alta concentración de Si. Así mismo se puede observar una disminución de calcita comparada con las muestras del punto 1 (M-1.1 y M-1.2).

El difractograma de las muestras M-4.1 y M-4.2 presenta reflexiones de cuarzo, calcita, moscovita, anortita, yeso, vermiculita y hematita. Donde se puede observar, en M-4.1, superposición de hematita y albita en la reflexión de (2.517 Å) con intensidad de [70] y [20] respectivamente. Se observa también variaciones en sus intensidades de moscovita, cuarzo y calcita, que son las más notorias.

Por último, las muestras M-5.1 y M-5.2 muestran la presencia de picos de albita, cuarzo, calcita y yeso con mayores intensidades. Al igual que la anterior muestra, la intensidad disminuye en la muestra M-5.1. En la muestra M-5.2 se observa la fase de yeso (7.545 Å) con mayor intensidad que las demás muestras, a su vez muestra una similitud con el difractograma de la muestra M-2.2.

De estos resultados se debe tener en consideración que las fases estructurales de cuarzo y moscovita con reflexiones de (3.34 Å) y (3.35 Å) respectivamente (Anthony et al, 2002), de manera general, hacen evidente la superposición de ambas fases estructurales debido a la pequeña variación de sus distancias interplanares. Dicha superposición se puede observar en todas las muestras.

Los resultados obtenidos son corroborados por la técnica de FRXED que se muestra en la tabla 4.2, mostrando mayor concentración en los elementos que conforman las fases estructurales caracterizados por DRX, tal como se esperaba.

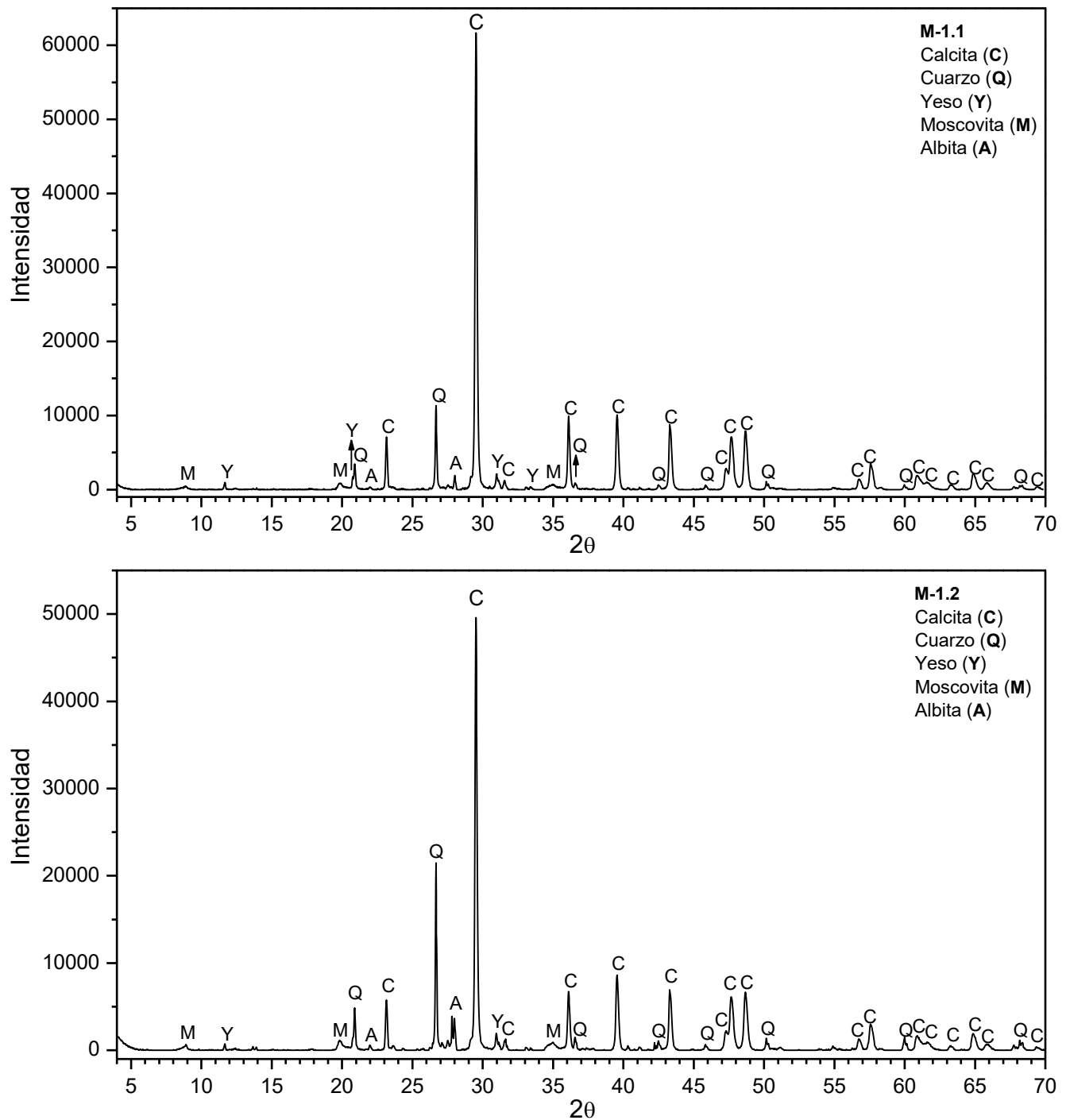


Figura 4.3: Difractogramas de las muestras M-1.1 (superficie) y M-1.2 (15 cm)
(Elaborado por el equipo de trabajo)

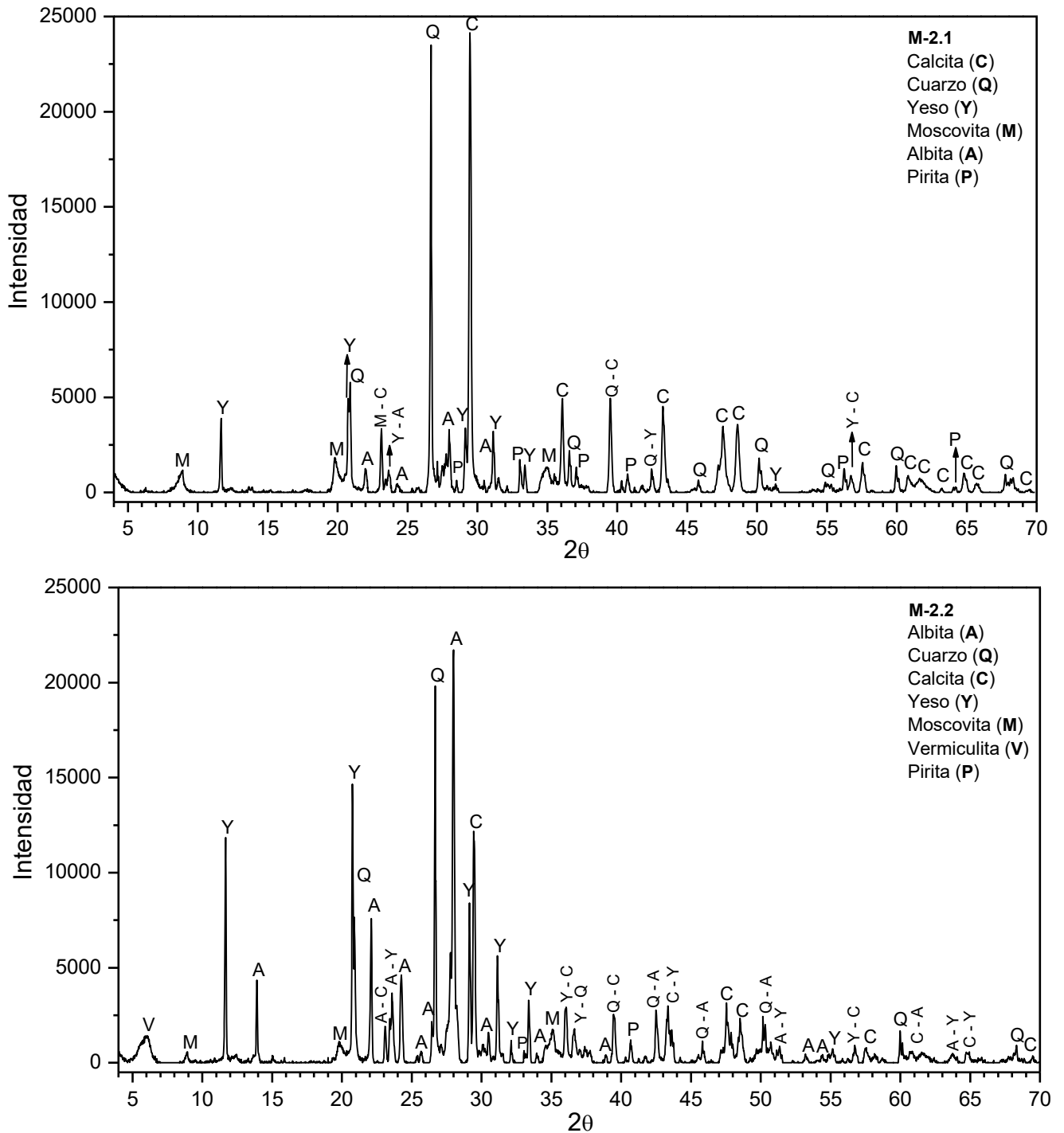


Figura 4.4: Difractogramas de las muestras M-2.1 (superficie) y M-2.2 (15 cm)
(Elaborado por el equipo de trabajo)

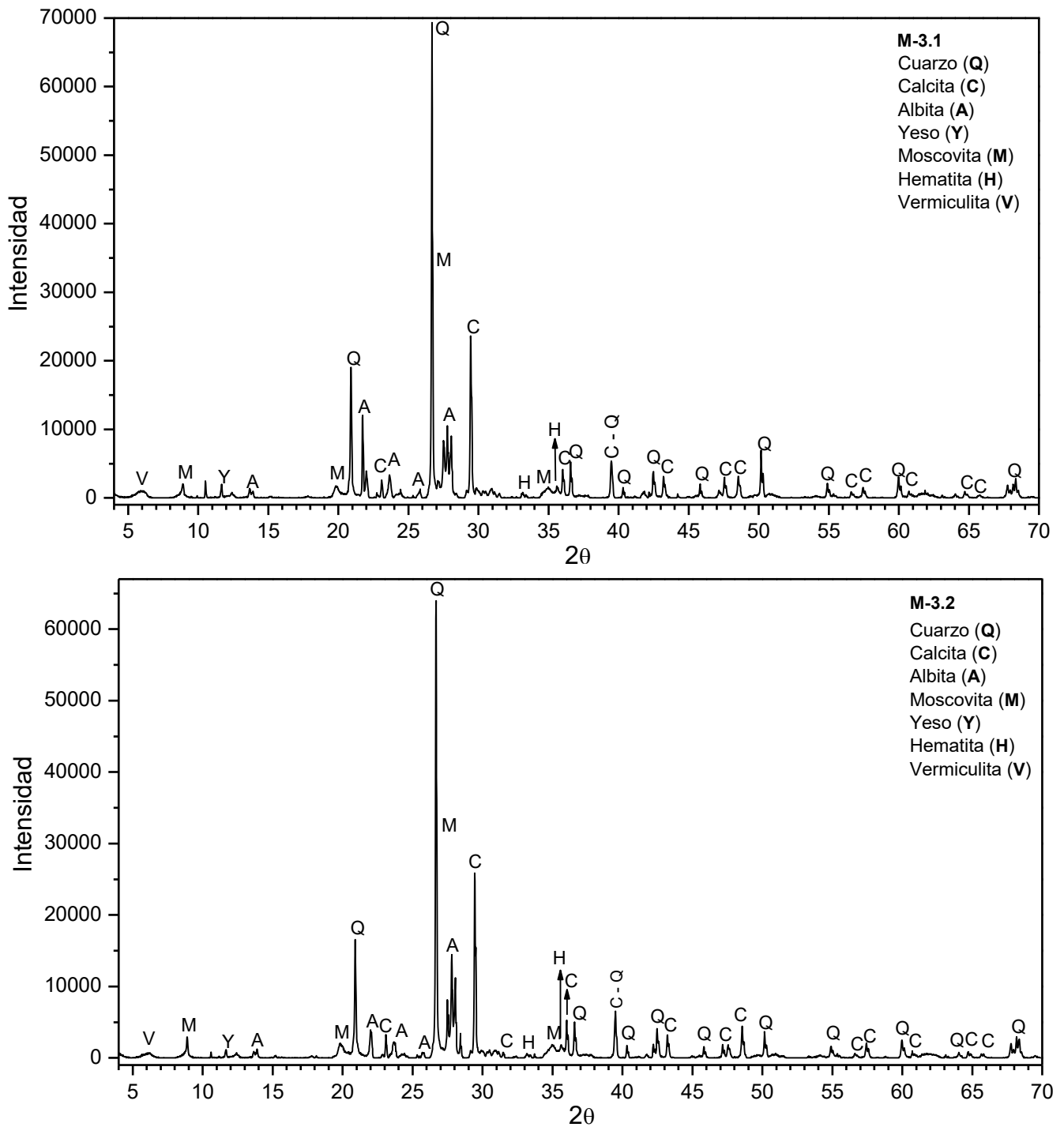


Figura 4.5: Difractogramas de las muestras M-3.1 (superficie) y M-3.2 (15 cm)
(Elaborado por el equipo de trabajo)

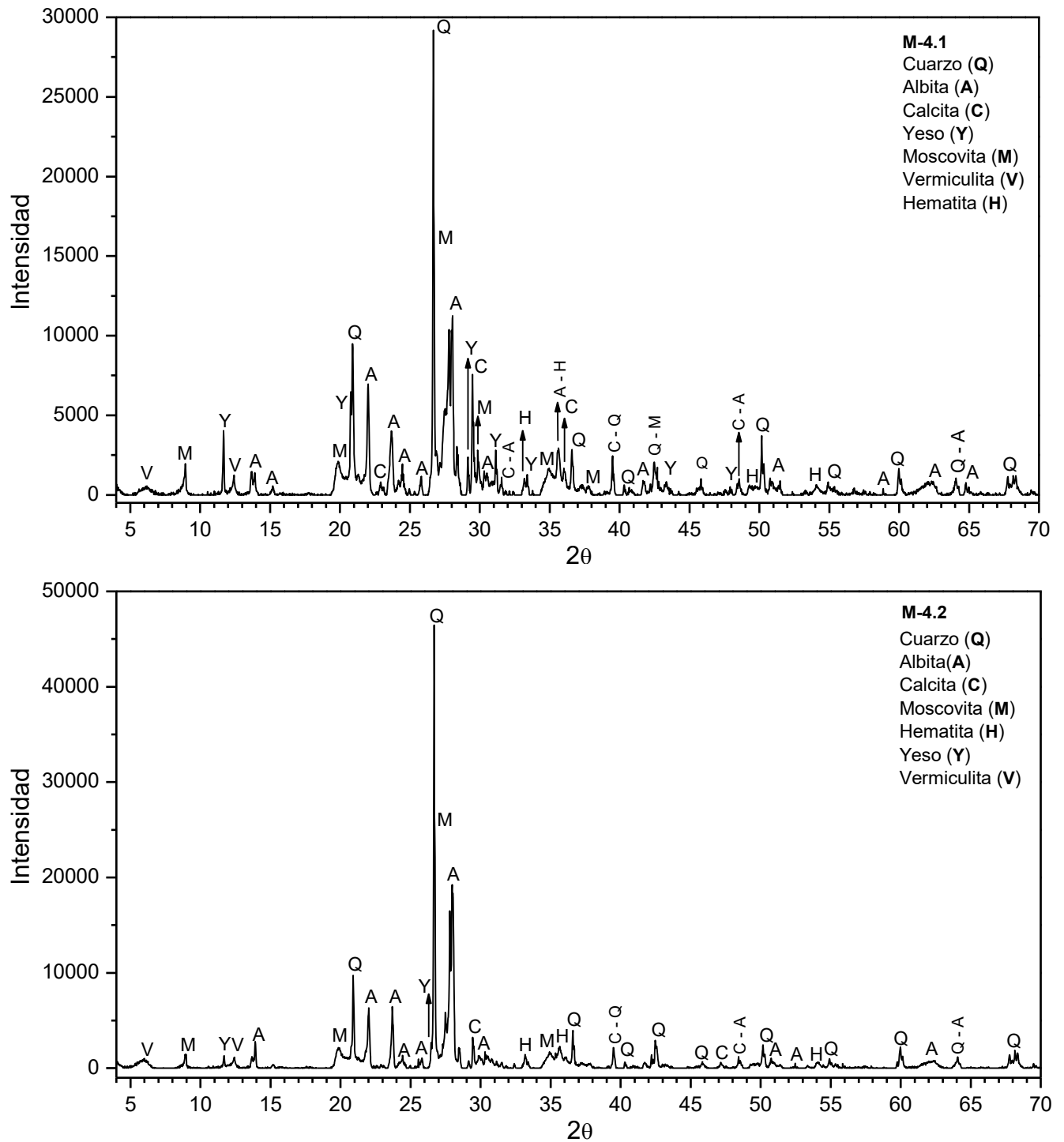


Figura 4.6: Difractogramas de las muestras M-4.1 (superficie) y M-4.2 (15 cm)
(Elaborado por el equipo de trabajo)

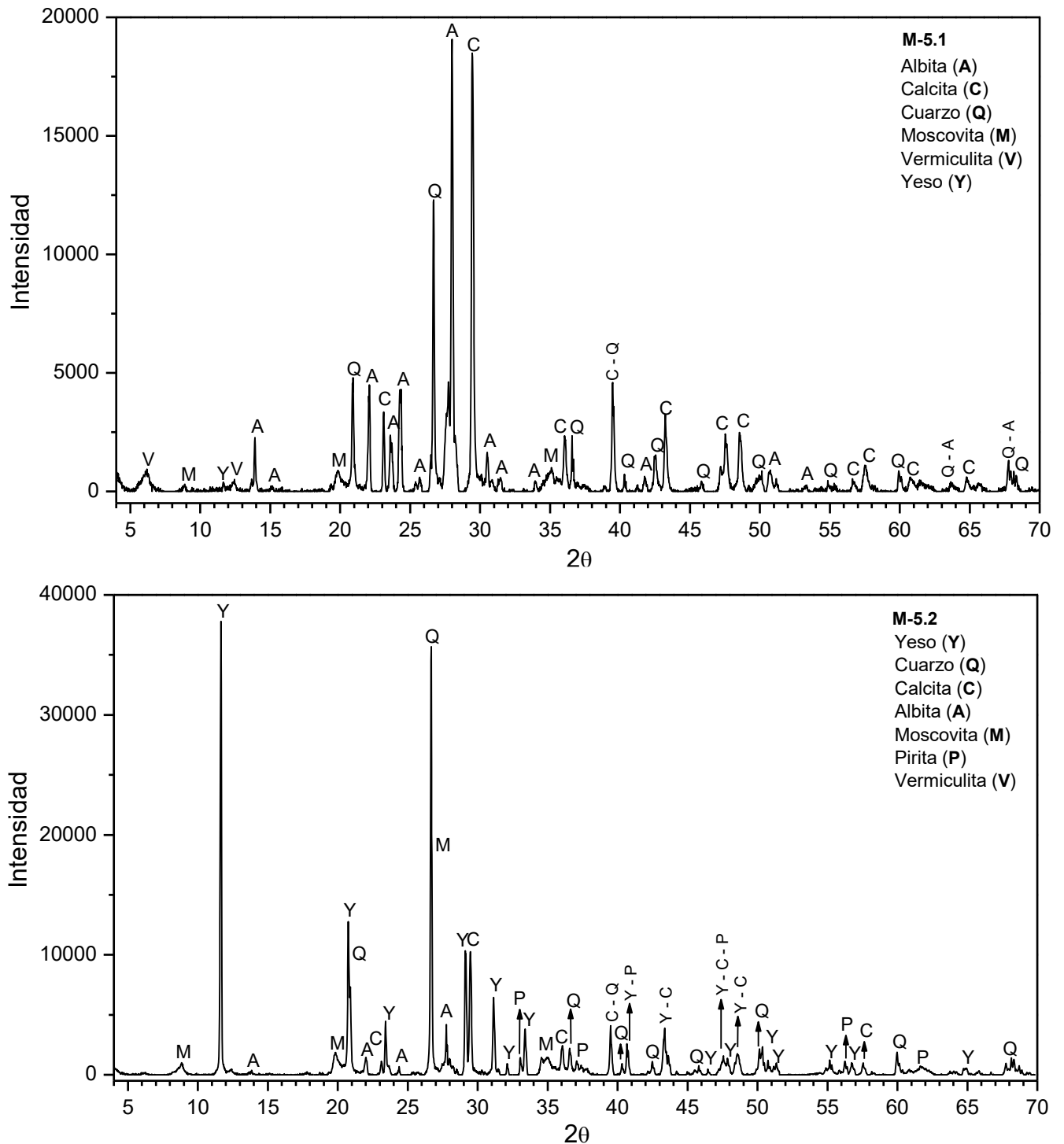


Figura 4.7: Difractogramas de las muestras M-5.1 (superficie) y M-5.2 (15 cm)
(Elaborado por el equipo de trabajo)

En la tabla 4.4 se muestran los resultados de la identificación de las fases estructurales de cada muestra y sus respectivas fórmulas estequiométricas. Se lista en forma descendente, de acuerdo a la intensidad de las fases estructurales.

Tabla 4.4: Caracterización de las fases estructurales por DRX y su respectiva fórmula estequiométrica.

MUESTRA	Mineral	Formula Estequiométrica
M-1.1	Cuarzo	SiO_2
	Calcita	$CaCO_3$
	Albita	$Na(Al Si_3O_8)$
	Yeso	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$
	Moscovita	$K(Al, Fe)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
M-1.2	Cuarzo	SiO_2
	Calcita	$CaCO_3$
	Albita	$Na(Al Si_3O_8)$
	Yeso	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$
	Moscovita	$K(Al, Fe)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
M-2.1	Cuarzo	SiO_2
	Calcita	$CaCO_3$
	Albita	$Na(Al Si_3O_8)$
	Yeso	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$
	Moscovita	$K(Al, Fe)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Pirita	FeS_2
M-2.2	Cuarzo	SiO_2
	Calcita	$CaCO_3$
	Albita	$Na(Al Si_3O_8)$
	Yeso	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$
	Moscovita	$K(Al, Fe)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Vermiculita	$Mg_3(Al, Fe)(Si, Al)O_{10}(OH)_2$
M-3.1	Cuarzo	SiO_2
	Calcita	$CaCO_3$
	Albita	$Na(Al Si_3O_8)$
	Yeso	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$
	Moscovita	$K(Al, Fe)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Hematita	Fe_2O_3
M-3.2	Cuarzo	SiO_2
	Calcita	$CaCO_3$
	Albita	$Na(Al Si_3O_8)$
	Yeso	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$
	Moscovita	$K(Al, Fe)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Hematita	Fe_2O_3
	Vermiculita	$Mg_3(Al, Fe)(Si, Al)O_{10}(OH)_2$

M-4.1	Cuarzo	SiO_2
	Calcita	$CaCO_3$
	Albita	$Na(Al Si_3 O_8)$
	Yeso	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$
	Moscovita	$K(Al, Fe)(Si_3 Al)O_{10}(OH)_2$
	Hematita	$Fe_2 O_3$
	Vermiculita	$Mg_3(Al, Fe)(Si, Al)O_{10}(OH)_2$
M-4.2	Cuarzo	SiO_2
	Calcita	$CaCO_3$
	Albita	$Na(Al Si_3 O_8)$
	Yeso	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$
	Moscovita	$K(Al, Fe)(Si_3 Al)O_{10}(OH)_2$
	Hematita	$Fe_2 O_3$
	Vermiculita	$Mg_3(Al, Fe)(Si, Al)O_{10}(OH)_2$
M-5.1	Cuarzo	SiO_2
	Calcita	$CaCO_3$
	Albita	$Na(Al Si_3 O_8)$
	Yeso	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$
	Moscovita	$K(Al, Fe)(Si_3 Al)O_{10}(OH)_2$
	Vermiculita	$Mg_3(Al, Fe)(Si, Al)O_{10}(OH)_2$
M-5.2	Cuarzo	SiO_2
	Calcita	$CaCO_3$
	Albita	$Na(Al Si_3 O_8)$
	Yeso	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$
	Moscovita	$K(Al, Fe)(Si_3 Al)O_{10}(OH)_2$
	Pirita	FeS_2
	Vermiculita	$Mg_3(Al, Fe)(Si, Al)O_{10}(OH)_2$

FUENTE: Elaborado por el equipo de trabajo

4.3.1. Tamaño de Cristalito

A partir de los difractogramas obtenidos se puede calcular el tamaño de cristalito (ecuación 2.2) de cada fase estructural presente en las muestras, midiendo el ancho a media altura (FWHM) de los picos característicos. Utilizando el programa Origin pro 8, se determinó el FWHM haciendo un ajuste como se muestra en la figura 4.8 de los picos característicos que no se superponen ya que los valores para FWHM podrían variar.

Como ejemplo, tenemos en la figura 4.8 de la muestra M-1.1, el ajuste respectivo para el cálculo del FWHM requerido para el cálculo del tamaño de cristalito (ecuación 2.2). En la figura 4.8 se observa el ajuste correspondiente a los planos de reflexión.

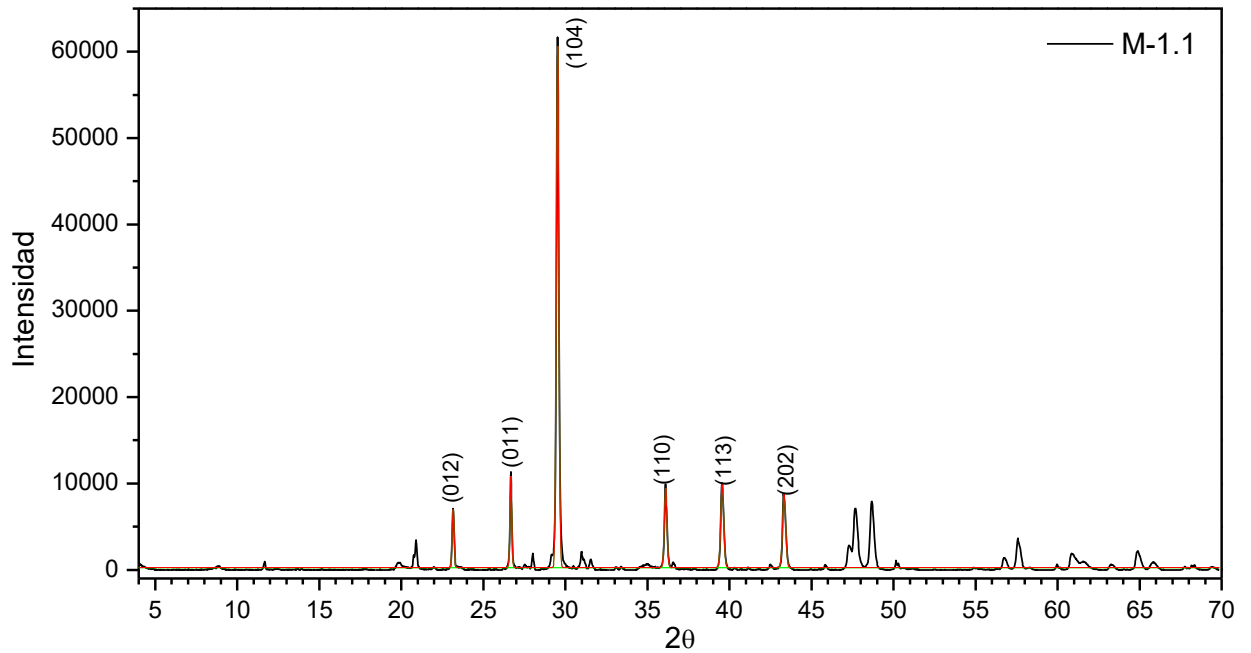


Figura 4.8: Ajuste con el programa Origin 8, línea roja, para el cálculo del FWHM (Elaborado por el equipo de trabajo)

En la Tabla 4.5 se muestra el resultado del tamaño de cristalito de las fases mayoritarias en cada muestra.

Tabla 4.5: Tamaño de cristalito de las fases estructurales presentes en cada muestra .

Muestra	Fase estructural	h k l	2θ (°)	FWHM (°)	λ (nm)	T. cristalito (nm)
M-1.1	Calcita	0 1 2	23.164	0.114	0.154	71.189
	Cuarzo	0 1 1	26.684	0.113	0.154	71.983
	Calcita	1 0 4	29.531	0.152	0.154	54.047
	Calcita	1 1 0	36.119	0.158	0.154	52.818
	Calcita	1 1 3	39.566	0.180	0.154	46.903
	Calcita	2 0 2	43.334	0.189	0.154	45.111
M-1.2	Cuarzo	1 0 0	20.897	0.110	0.154	73.237
	Calcita	0 1 2	23.162	0.116	0.154	69.767
	Cuarzo	0 1 1	26.687	0.107	0.154	76.505
	Calcita	1 0 4	29.531	0.152	0.154	53.958
	Calcita	1 1 0	36.119	0.163	0.154	51.313
	Calcita	1 1 3	39.566	0.180	0.154	46.812
	Calcita	2 0 2	43.331	0.187	0.154	45.680
M-2.1	Cuarzo	0 1 1	26.679	0.111	0.154	73.236
	Calcita	1 0 4	29.479	0.147	0.154	55.758
	Calcita	1 1 0	36.074	0.163	0.154	51.174
	Calcita	1 1 3	39.515	0.153	0.154	55.265
	Calcita	2 0 2	43.296	0.187	0.154	45.623
M-2.2	Yeso	0 2 0	11.672	0.079	0.154	101.225
	Albita	-2 0 1	22.097	0.107	0.154	75.527



	Cuarzo	0 1 1	26.681	0.103	0.154	79.337
	Albita	0 4 0	27.992	0.143	0.154	57.076
	Yeso	0 0 2	31.156	0.113	0.154	73.066
M-3.1	Cuarzo	1 0 0	20.906	0.095	0.154	85.344
	Cuarzo	0 1 1	26.692	0.100	0.154	81.543
	Cuarzo	1 0 4	29.466	0.113	0.154	72.390
	Calcita	1 1 3	39.498	0.127	0.154	66.431
M-3.2	Cuarzo	1 0 0	20.906	0.095	0.154	85.344
	Cuarzo	0 1 1	26.692	0.100	0.154	81.543
	Cuarzo	1 0 4	29.466	0.113	0.154	72.390
	Calcita	1 1 3	39.498	0.127	0.154	66.431
M-4.1	Albita	-2 0 1	22.015	0.134	0.154	60.468
	Cuarzo	0 1 1	26.693	0.104	0.154	78.281
	Calcita	1 0 4	29.501	0.120	0.154	68.592
M-4.2	Cuarzo	1 0 0	20.912	0.112	0.154	72.049
	Albita	-2 0 1	22.005	0.149	0.154	54.128
	Albita	1 1 1	23.707	0.130	0.154	62.288
	Cuarzo	0 1 1	26.694	0.101	0.154	80.824
M-5.1	Cuarzo	1 0 0	20.908	0.128	0.154	62.896
	Albita	-2 0 1	22.074	0.123	0.154	65.758
	Calcita	0 1 2	23.120	0.094	0.154	86.580
	Cuarzo	0 1 1	26.683	0.115	0.154	71.155
	Albita	0 4 0	28.004	0.131	0.154	62.634
	Calcita	1 0 4	29.467	0.147	0.154	55.885
	Calcita	1 1 3	39.507	0.160	0.154	52.891
M-5.2	Yeso	0 2 0	11.651	0.090	0.154	88.566
	Yeso	-1 2 1	20.793	0.190	0.154	42.525
	Cuarzo	0 1 1	26.677	0.106	0.154	77.147
	Yeso	0 0 2	31.150	0.118	0.154	70.036
	Calcita	1 1 3	39.515	0.133	0.154	63.649

FUENTE: Elaborado por el equipo de trabajo

4.4. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Las medidas se realizaron a temperatura ambiente. La velocidad de medida utilizada fue de -11.5074 mm/s el tiempo de medida para cada muestra fue 1 a 3 días. La cantidad de muestra usada fue de 73 mg en promedio y el tamaño de la porta muestra fue de 0.5 cm. No se realizó ningún tratamiento químico, separación magnética, ni dilución en las muestras debido a que el objetivo fue medir las muestras en el estado más próximo posible a sus condiciones originales en el punto de colecta.

Los espectros de las muestras M-1.1, M-2.1, M-4.1 y M-5.1 fueron ajustados con un componente magnético, adjudicado a la hematita, y dos dobletes paramagnéticos asignados a sitios de Fe^{3+} y Fe^{2+} , adjudicados a piritita y glauconita respectivamente. El



espectro de la muestra M-3.1 fue ajustada con dos sitios magnéticos y tres dobletes paramagnéticos; uno de los sitios magnéticos está caracterizado por un ancho de línea estrecho y un campo hiperfino mayor; mientras que en el segundo sitio magnético está caracterizado por un ancho de línea mayor y un campo hiperfino menor que el primero; dos de los dobletes fueron asignados a sitios Fe^{2+} adjudicados a illita, que es mucho menor con un área de 5.1652 % (ver Tabla 4.6), y pirita, que predomina en esta muestra, y el otro a Fe^{3+} adjudicado a glauconita. Por otro lado, los sitios de Fe^{2+} (pirita), predominan en todas las muestras, con un área relativa mayor que las restantes fases (ver Tabla 4.6); este resultado podría estar asociado a la presencia de S (Langmuir, 1997), ver Tabla 4.2. Sin embargo, Nigaru (1967) menciona que solo una pequeña parte del hierro puede estar presente como FeS aunque una proporción significativa del azufre puede estar contenida en él sedimento. Para corroborar este resultado se puede hacer separación selectiva por métodos químicos, que no se discute en el presente trabajo.

Por otro lado, en el espectro de M-1.1, se observa dos dobletes asignados a sitios Fe^{3+} (pirita) y Fe^{2+} (glauconita) respectivamente y un sexteto asignado a hematita, que no se observa por DRX, y esto es debido a la baja concentración de Fe, que se observa por la técnica de FRXED, ver tabla 4.2. Así mismo, se puede observar, al igual que en las restantes muestra, la presencia de pirita con un área relativamente mayor sobre los demás sitios paramagnéticos y magnéticos.

Estos resultados nos muestran que las técnicas empleadas se complementan permitiendo una caracterización más precisa y en virtud sustentan la hipótesis planteada en este presente trabajo.

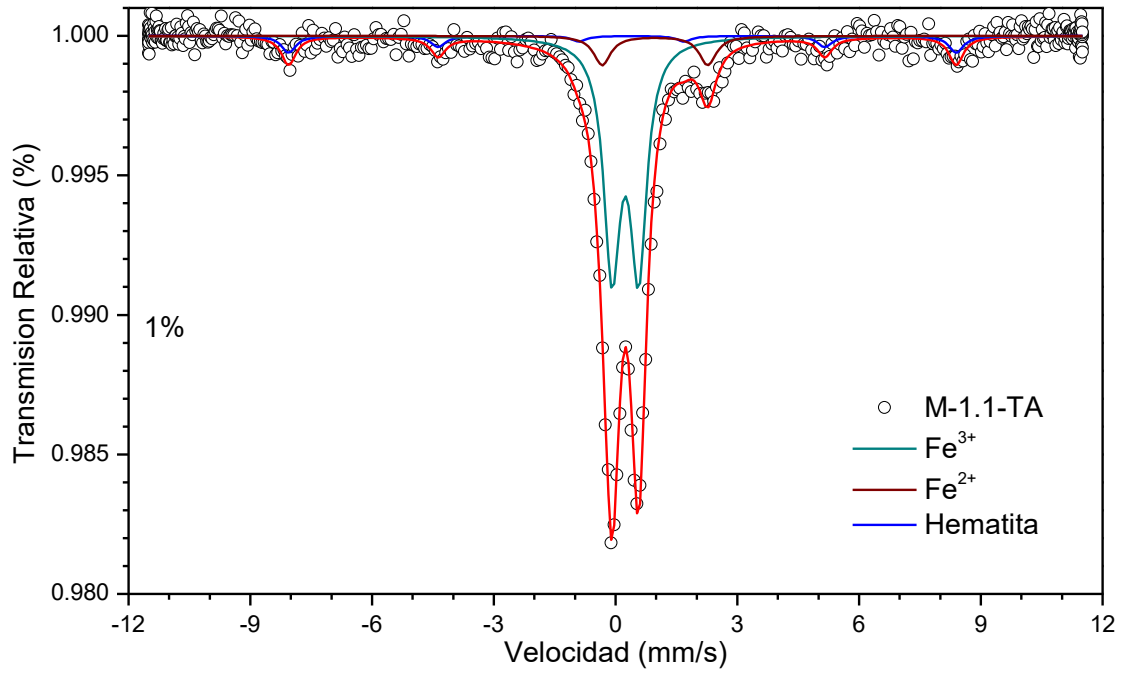


Figura 4.9: Espectro Mössbauer de la muestra M-1.1 (superficie) (Elaborado por el equipo de trabajo)

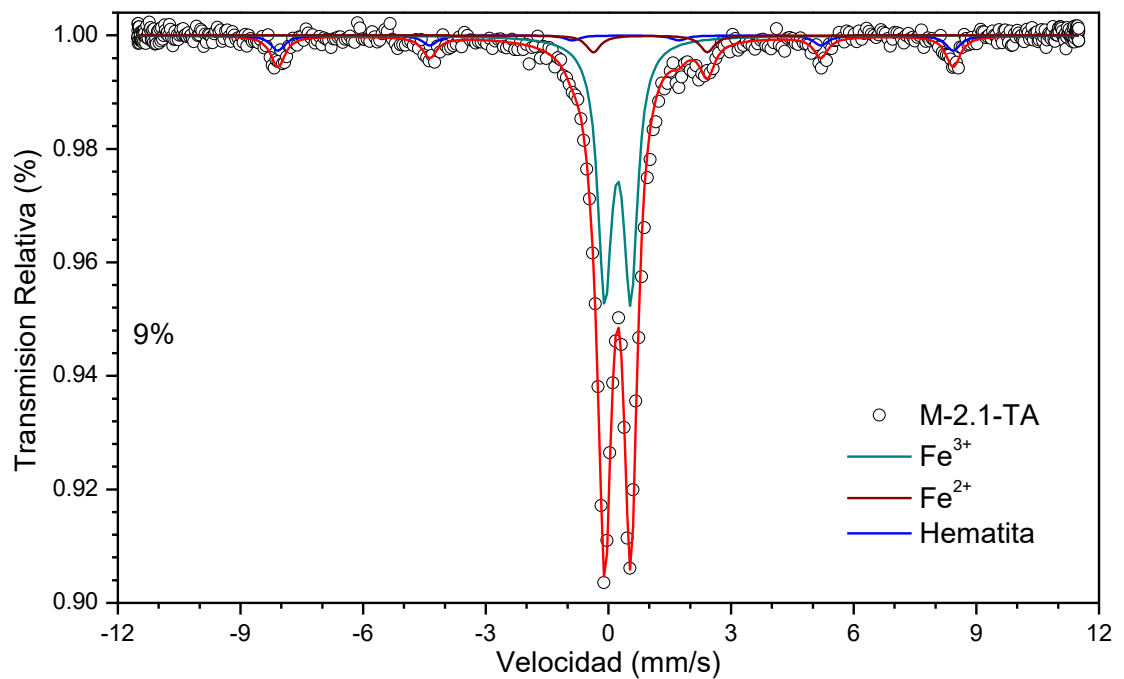


Figura 4.10: Espectro Mössbauer de la muestra M-2.1 (superficie) (Elaborado por el equipo de trabajo)

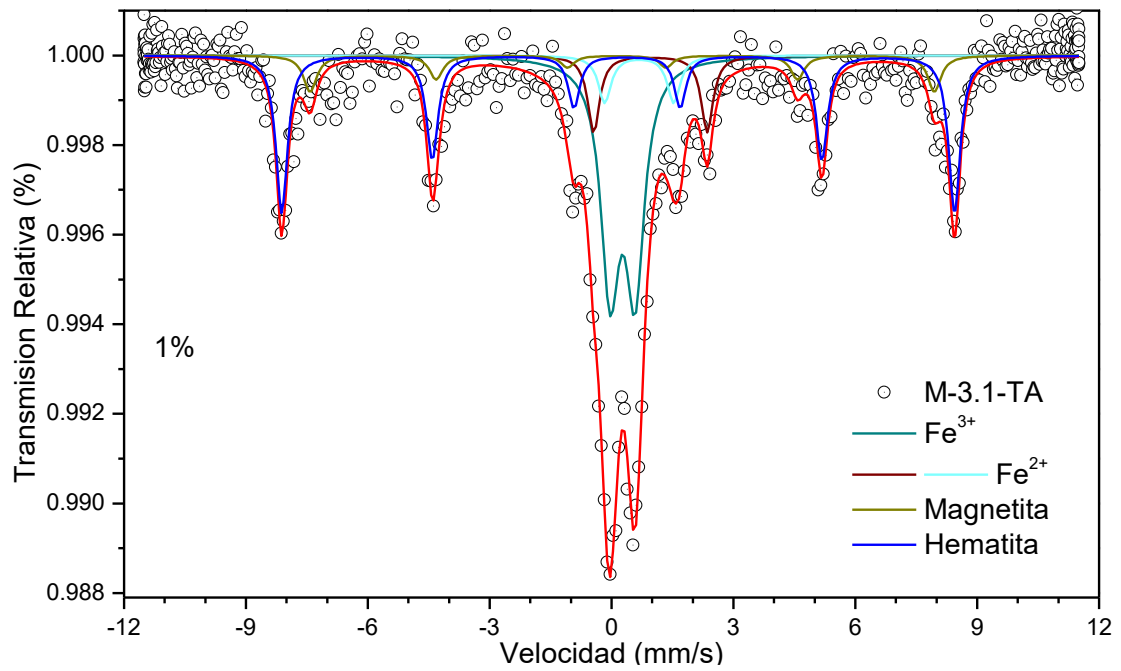


Figura 4.11: Espectro Mössbauer de la muestra M-3.1 (superficie) (Elaborado por el equipo de trabajo)

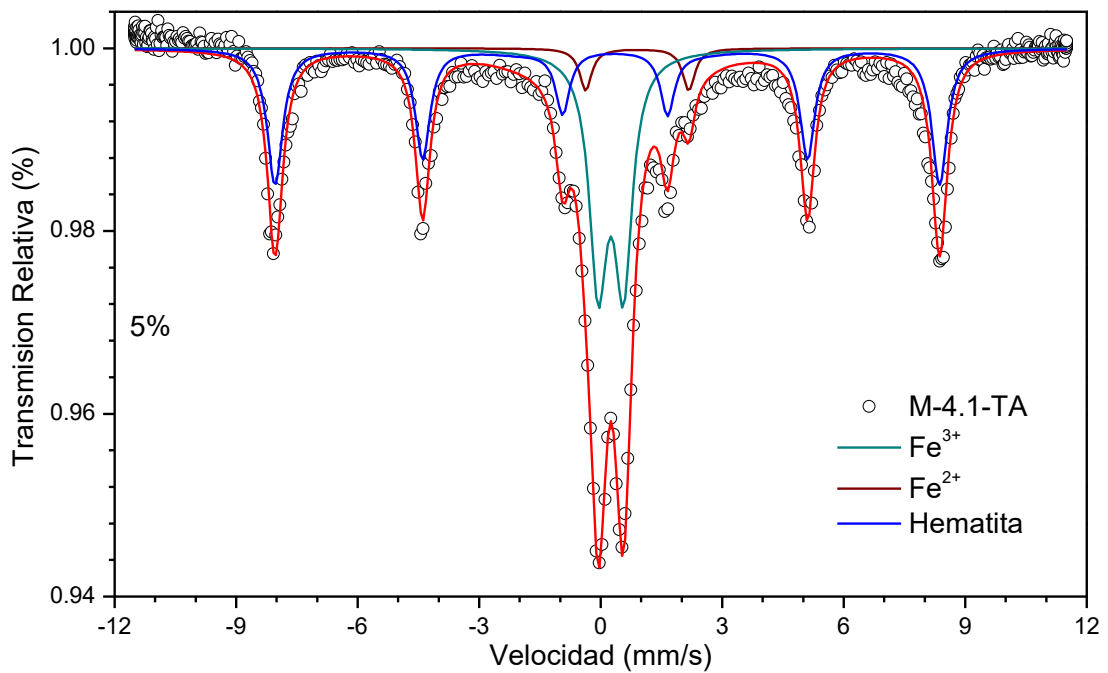


Figura 4.12: Espectro Mössbauer de la muestra M-4.1 (superficie) (Elaborado por el equipo de trabajo)

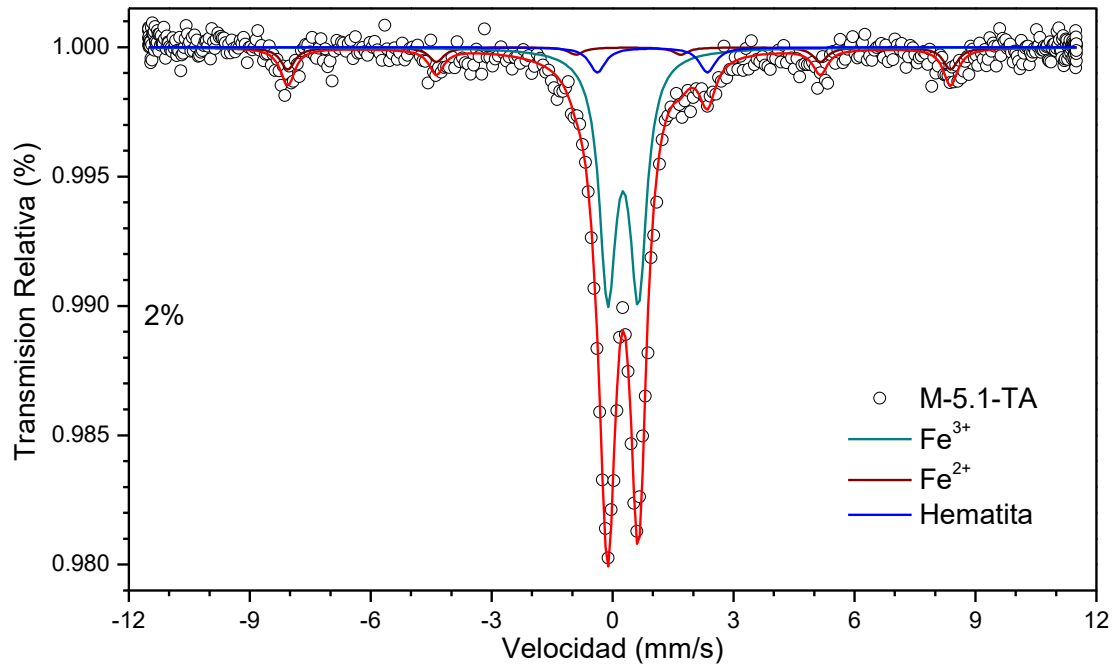


Figura 4.13: Espectro Mössbauer de la muestra M-5.1 (superficie) (Elaborado por el equipo de trabajo)

En la Tabla 4.5 se muestra los parámetros hiperfinos calculados para los espectros tomados a temperatura ambiente.

Tabla 4.6: Resultados de los ajustes de los espectros Mössbauer. Área relativa (Área), Corrimiento Isomérico (ISO), Desdoblamiento Cuadripolar (QUA) y Campo Hiperfino (BHF).

Muestra	Mineral		ISO	QUA	BHF	WID	Área (mm/s)	Área (%)	Chi ²
M-1.1	Hematita $\alpha - Fe_2O_3$	Fe ³⁺	0.2803	-0.2242	51.0170	0.4364	0.0028	9.5254	
	Pirita FeS_2	Fe ³⁺	0.2389	0.6553		0.4850	0.0233	79.2850	0.9560
	Glauconita	Fe ²⁺	0.9702	2.6001		0.5079	0.0033	11.1900	
M-2.1	Hematita $\alpha - Fe_2O_3$	Fe ³⁺	0.2921	-0.2393	51.2290	0.4240	0.0146	11.0460	
	Pirita FeS_2	Fe ³⁺	0.2263	0.6335		0.4097	0.1109	83.0630	1.9718
	Glauconita	Fe ²⁺	1.0248	2.7880		0.4150	0.0078	5.8861	
M-3.1	Hematita $\alpha - Fe_2O_3$	Fe ³⁺	0.2715	-0.2202	51.3590	0.3447	0.0085	28.2730	
	Magnetita Fe_3O_4	Fe ³⁺	0.1962	0.1342	47.6530	0.3947	0.0026	8.5290	0.9380
	Pirita FeS_2	Fe ³⁺	0.2715	0.6138		0.5486	0.0153	50.8190	

	Glauconita	Fe ²⁺	0.9565	2.7930		0.3524	0.0022	7.2145	
	Illita	Fe ³⁺	0.6812	1.7001		0.3800	0.0016	5.1652	
M-4.1	Hematita $\alpha - Fe_2O_3$	Fe ³⁺	0.2590	-0.1925	50.8830	0.4187	0.0771	47.6140	
	Pirita FeS_2	Fe ³⁺	0.2498	0.6223		0.5270	0.0780	48.1570	3.8801
	Glauconita	Fe ²⁺	0.9021	2.5454		0.3600	0.0068	4.2295	
M-5.1	Hematita $\alpha - Fe_2O_3$	Fe ³⁺	0.2787	-0.2292	50.9920	0.4382	0.0040	11.5990	
	Pirita FeS_2	Fe ³⁺	0.2581	0.7581		0.5010	0.0275	80.4850	1.1439
	Glauconita	Fe ²⁺	0.9865	2.7287		0.4800	0.0027	7.9153	

FUENTE: Elaborado por el equipo de trabajo

En la Tabla 4.7 se muestra la concentración calculada de cada fase que contiene hierro, para el caculo se hizo uso de la ecuación 3.1. Estos valores calculados están próximos a los obtenidos por la técnica de FRXED. La diferencia podría deberse a que en el presente trabajo no se hizo corrección por tiempo muerto (ecuación 3.2), más si se considera la corrección por tiempo muerto, que es un valor intrínseco de cada espectrómetro Mossbauer, el área relativa incrementará por lo tanto la concentración también. Bajo estas consideraciones, solo se consideró la corrección de área por radiación de fondo del pico de energía γ 14.4 keV que procesa el detector (ecuación 3.3). Y para los valores del factor-f se obtuvo de los trabajos reportados por Fritsch y Pietzsch (1983) para pirita 0.5200, Sturhahn y Chumakov (1999) para hematita 0.7920, Sorescu (2011) para magnetita 0.7520.

Tabla 4.7: Cálculo de la concentración de las fases que contiene hierro.

Muestra	Mineral	Concentración calculada (%)	Concentración Total (%)	FRXED (Fe %)
M-1.1	Hematita	0.0626		
	Pirita	1.2065	1.3424	1.5029
	Glauconita	0.0733		
M-2.1	Hematita	0.2465		
	Pirita	4.3304	4.7089	2.4339
	Glauconita	0.1320		
M-3.1	Hematita	0.4316		
	Magnetita	0.1444	2.5759	2.8663



	Pirita	1.7989		
	Glaucionita	0.1107		
	Illita	0.0903		
<hr/>				
M-4.1	Hematita	1.2974		
	Pirita	3.0441	4.4568	4.3949
	Glaucionita	0.1153		
<hr/>				
M-5.1	Hematita	0.1853		
	Pirita	2.9832	3.2956	4.0312
	Glaucionita	0.1271		
<hr/>				

FUENTE: Elaborado por el equipo de trabajo

V. CONCLUSIONES

Se determinó y cuantificó la concentración de los elementos presentes en las muestras colectadas en la Bahía Interior de Puno por FRXED. El Si es el más abundante seguido de Ca, Al, Fe, K, S, P, Ti, Cl, Mn, Cu, Zn, Sr, La, Y, Zr, V, Pb, Rb, As, Cr y Ni. Químicamente estas muestras colectadas en los 5 puntos presentan una distribución vertical similar en composición y diferente en concentración, que se esperaba, y estaría asociado al drenaje directo de las aguas servidas hacia la Bahía Interior de Puno. Los elementos traza, en los puntos 2, 3, 4, 5 de colecta, mostraron alarmantes concentraciones sobrepasando los niveles establecidos por instituciones de estándares de calidad del sedimento. Por otro lado, se observa un aumento en la superficie del 0.0611 % en promedio de la concentración de los elementos químicos comparando con 15 cm de profundidad de colecta; este resultado nos conduce a concluir que es necesario tomar acciones para reducir las aguas servidas hacia la Bahía Interior de Puno.

La técnica de DRX permitió identificar las fases estructurales de cuarzo y calcita que están presentes en todas las muestras con intensidades muy pronunciadas y sus picos principales son (1 0 4) y (0 1 1) respectivamente. Este resultado se confirma con las medidas de FRXED mostrando altas concentraciones de Si y Ca. Así mismo, se observa la presencia de las fases estructurales de albita, yeso, moscovita, vermiculita con concentraciones relativamente bajas. También se observa la presencia de fases estructurales que contienen hierro; pirita y hematita en las muestras de los puntos 2 y 3 de colecta. En los puntos 1 y 5 de colecta dichas fases que contiene hierro se muestran con intensidades bajas. Para este análisis se complementó con la técnica de Mössbauer.

La técnica de EMT tomadas a temperatura ambiente permitió caracterizar la presencia de sitios magnéticas (hematita y magnetita) y paramagnéticas (Fe^{3+} y Fe^{2+}), que pasan desapercibidos por las medidas de DRX debido a la baja concentraciones de hierro como se muestra por FRXED, tal es el caso de las muestras M-1.1 y M-1.2.

Las técnicas empleadas; Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva, Difractometría de Rayos-X y Espectroscopia Mössbauer por Transmisión, se complementan bastante bien y esto permite corroborar y sustentar la tesis planteada en el presente trabajo.



VI. RECOMENDACIONES

El presente trabajo de tesis marca el inicio de la caracterización de sedimentos, a diferentes profundidades, de la Bahía Interior de Puno empleando técnicas analíticas de caracterización. Que contribuye al área de geoquímica y calidad del agua que está relacionado íntimamente con el sedimento. Para analizar el comportamiento de las concentraciones de los elementos y de la mineralogía es necesario coleccionar muestras a profundidades superiores a 15 cm, de la que se tomó en el presente trabajo, para tener una base de datos y poder estudiar la formación de los sedimentos que juega un rol importante en la conservación del agua. Así mismo, se sugiere hacer las medidas en un tiempo prolongado debido a la alta concentración del Si, en especial en los puntos 3 y 4 debido a que presentan altas concentraciones de Si. También se sugiere hacer medidas a temperatura más baja, en lo que concierne a la técnica de espectroscopia Mössbauer, para resolver mejor las fases que contienen hierro debido a que a temperatura ambiente presentan parámetros similares.

Establecer vínculos de trabajo entre Universidades, tal es el caso de este presente trabajo, y aparte de ello con Facultades de Ingeniería y Ciencias, con la finalidad de realizar proyectos que permitan integrar de manera complementaria los métodos de caracterización utilizados en cada una de las facultades o universidades y de esta manera enriquecer los proyectos.



VII. REFERENCIAS

- Aguilar, C. (2009). ANALISIS DEL TAMAÑO DE CRISTALITO EN ALEACIONES Cu-Mo PROCESADAS POR ALEADO MECANICO. *Revista de Facultad de Ingenieria*, 1-8.
- Anthony, J., Bideaux, R., Bladh, K., & Nichols, M. (2002). *Handbook of Mineralogy*. Chantilly, USA: Mineralogical Society of America.
- Aparicio C., M. E., & Carbajal A., G. G. (2010). Utilidad de la difraccion de los rayos X en las nanociencias. *Mundo Nano*, 62-72.
- Baird, C. (2004). *Quimica Ambiental*. Barcelona, España: Reverte S.A.
- Beltrán, D., Palomino, R., Moreno, E., Peralta, C., & Montesinos, D. (2015). Calidad del agua de la bahia interior de Puno, lago Titicaca durante el verano 2011. *Revista Peruana de Biología* 22(3), 335-340.
- Bermudez, J. (1967). *Teoría y práctica de la espectroscopia de rayos X*. Madrid - España: Alhambra.
- Braja, J. D. (1997). *Soil Mechanics Laboratory Manual*. Austin - Texas: Engineering Press.
- Brand, R. A. (1995). *NORMOS Mossbauer Fitting Program, User's Guide*. Alemania: Universitat Duisburg.
- Bravo, J. A., Cerón, M. L., & Fabián, J. (2003). Optimization Criteria in Mossbauer Spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, 253 - 261. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000003787.44308.ae>.
- Bravo, J., Cerón, M., Mejía, M., Huaypar, Y., Fabian, Y., & Trujillo, A. (2003). *Manual de procedimientos de ensayos de Laboratorio*. Lima Perú: UNMSM.
- Brouwer, P. (2010). *THEORY OF XRF*. The Netherlands: PANalytical BV.
- Calrpio, A. L., Peralta, C. G., & Aliaga, N. C. (2016). Caracterización morfobatimétrica y estimación de sedimento de la bahía inteior de Puno, lago Titicaca, mediante tecnologia CIG. *Investigación Altoandina*, 237 - 248.
- Cerón Loayza, M., & Bravo Cabrejos, J. (2009). CARACTERIZACION MINEROLOGICA DE UN IMPACTO METEORITO EN LA LOCALIDAD DE CARACAS - PUNO. *Revista de Investigación de Física* , 5 - 13.
- Cerón, M. L. (2001). *Estudio Mineralología de Suelos Agrícolas por Espectroscopia Mossbauer*. Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.



- De Oliveira, J. F. (2010). *Caracterização de Sedimentos Marinhos do Litoral do Estado de São Paulo, Plataforma Continental do Rio de Janeiro e da Ilha Rei George, Antartica, por Espectroscopia Mossbauer, PIXE, e Susceptibilidade Magnética: um Estudo de Magnetismo Ambiental*. Brazil: São Paulo.
- Espinoza, G. (2012). *Diagnostico Ambiental de la Microcuenca Ciudad y Bahía de Puno*. Puno.
- Fabris, J., & Coey, J. (2002). *Espectroscopia Mossbauer do Fe(57) e Medidas Magneticas na Analise de Geomateriais*. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciencias do Solo: Topicos em Ciencias do Solos.
- Fritzsche, E., & Pietzsch, C. (1983). Lamb Mossbauer Fraction and Mean Square Displacement of Iron in Pyrite. *Physica status solidi*, K113 - K115. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210790242>.
- Gonser, U. (1975). *Mossbauer Espectroscopy*. New Yor: Springer-Verlag Berlin Heidelberg .
- Gonzales, C. (2005). *Sedimentacion*. Puerto Rico: Colegio de ciencias agricolas.
- Greenwood, N. N., & Gibb, T. C. (1971). *Mössbauer Spectroscopy*. London: Chapman and Hall Ltd.
- Guberlet, J. (1996). *Cubatão: Desenvolvimento, Exclusão Social e Degradação Ambiental*. FAPESP: Universidade de São Paulo.
- Huaypar, Y., Vetter, L., & Bravo, J. (2007). The metallurgic furnaces at the Curamba Inca site (Peru): a study by Mossbauer spectroscopy and X-ray diffractometry. *Hyperfine Interact*, 15-21.
- Huaypar, Y., Vetter, L., & Bravo, J. (2007). The Metallurgic Furnaces at the Curamba Inca Site (Peru): a study Mossbauer spectroscopy and X-ray diffractometry. *Hyperfine Interact*, 175 : 15- 21. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-540-85559-0_3.
- IMARPE-FONCHIP, E. r. (2008). *Estudio de la Contaminación Acuática en el Lago Titicaca y Principales Afluentes*. Puno.
- Iskandar, I. K., Syers, J. K., Jacob, L. W., & Keeney, D. R. (1972). Determination of Total Mercury in Sediments and Soils. *Analyst* 92, 388 - 393. DOI: <https://doi.org/10.1039/AN9729700388>.
- Kabata, A., & Pendias, H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*. Florida: Publicaciones Lewis.



- Kersten, M., & Forstner, U. (1986). CHEMICAL FRACTIONATION OF HEAVY METALS IN ANOXIC ESTUARINE AND COASTAL SEDIMENTS. *Wat. Sci. Tech* 18, 121 - 130. DOI: 10.2166/wst.1986.0187.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous environment geochemistry*. New Jersey: PRENTICE HALL.
- Loayza, M. L. (2018). *Estudio y caracterización de meteoritos peruanos*. Lima: Facultad de Ingeniería de Ciencias Físicas - UNMSM.
- Loza Del Carpio, A., Gamarra Peralta, C., & Condori Aliaga, N. (2016). Caracterización morfobatimétrica y estimación de sedimentos de la bahía interior de Puno, lago Titicaca, mediante tecnología SIG. *Revistas de Investigacion Altoandinas*, 237-248.
- Mangini, J. (2009). Metais Demais. *Revista Fapesp*.
- Martinez L., G. (2007). *Analisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalito y microdeformación de Compuesto Tipo Hidrotaicita de Cobalto*. Mexico: Instituto Politécnico Nacional.
- Mejia, M., & Bravo, J. (2014). Análisis mineralógico de la fracción arcilla de suelos tropicales del Perú por difracción de rayos X y Espectroscopia Mossbauer. *Revista de Investigacion de Física*, 1-6.
- Monroy, M., Maceda, A., & De Sostoa, A. (2014). Metal concentration in water, sediment and four fish species from Lake Titicaca reveals a large-scale environmental concern. *Science of the Total Environmental*, 233-244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.134>.
- Moreno Terraza, E., Argota Pérez, G., Alfaro Tapia, R., Aparicio Saavedra, M., Atencion Limachi, S., & Goyzueta Camacho, G. (2018). Cuantificación de metales en sedimentos superficiales de la bahía interior, lago Titicaca-Perú. *Revista de Investigación Altoandinas*, 9-18.
- Mossbauer, R. (1958). Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir 191. *Zeitschrift fur Physik*, 124-143. DOI: 10.1007/BF01344210.
- Mossbauer, R. (1961). Recoilless nuclear resonance absorption of gamma radiation. *Nobel lecture*, 584-601. DOI: 10.1126/science.137.3532.731.
- Munsell. (2009). *Soil Color Charts*. Munsell Color.
- Niragu., J. O. (1967). *THE DISTRIBUTION OF IRON IN LAKE SEDIMENTS*. Madison EEUU: University of Wisconsin.



- Salazar, J. J., & Vilca, W. F. (2017). *Fuentes de contaminacion en el lago Titicaca*. Lima - Perú: Autoridad Nacional del Agua.
- Sorescu, M. (2011). Recoilless fraction of cobalt-doped magnetite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 590 - 596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.01.013>.
- Stevens, J. G., Khasanov, A. M., Miller, J. W., Pollak, H., & Li, Z. (2002). *Mossbauer Mineral Handbook*. Asheville - Carolina del Norte: One University Heights.
- Sturhahn, W., & Chumakov, A. (1999). Lamb-Mossbauer factor and second-order Doppler shift from inelastic nuclear resonant absorption. *Hyperfine Interactions*, 809 - 824. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1017060931911>.
- Tripathi, R., Bhatia, B., Sharma, R., Petel, K., Meena, S., Ganwani, G., & Mathur, S. (2016). 57-Fe Mossbauer spectroscopy study of organic rich sediments (source rocks) from test well CT-1, Chinnewala structure of Jaisalmer basin, India. *Geoscience Frontiers* (7), 793-798. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.09.007>.
- Trujillo, A., Mejia, M., Bravo, J., Cerón, M., & Rufasto, E. (2009). ESTUDIO MINEROLOGICO DE UN SUELO PERTENECIENTE AL FONDO VIVERO FRUTÍCOLA MOTUPE LAMBAYAQUE, USANDO TÉCNICAS ANALÍTICAS Y COMPLEMENTARIAS. *TECNIA*, 29 - 34.
- Velde, B. (1992). *Introduccion to clay minerals*. Hong Kong: Springer-Science+Business Media, B.V.
- Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). *X-ray Diffraction Crystallography*. Londres - Nueva York: Springer_Verlag Berlin Heidelberg.
- Wertheim, G. K. (1964). *Mossbauer Effect: Principles and applications*. NEW YORK AND LONDON: ACADEMIC PRESS.
- Yang, D.-p., & Chen, Y.-L. (2007). *Mossbauer Effect in Lattice Dynamics*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Zee, C., Slomp, C., Rancourt, D., Lange, G., & Raaphorst, W. (2005). A Mossbauer spectroscopic study of iron redox transition in eastern Mediterranean sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 441-453. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.003>.

ANEXOS

ANEXO I: Caracterización por FRXED

Las figuras A.1, A.2, A.3, A.4 y A.5 muestran la caracterización de las energías de los rayos-X característicos correspondientes a los elementos químicos presentes en cada muestra medidas por FRXED

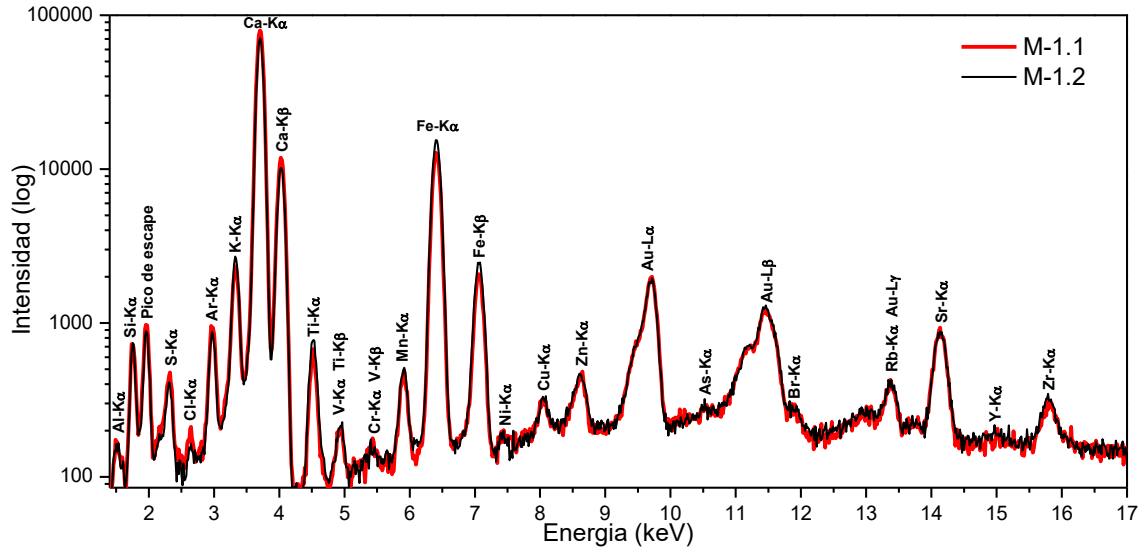


Figura A.1: Energías de los rayos-X característicos de las muestras M-1.1 (superficie) y M-1.2 (15 cm) (Elaborado por el equipo de trabajo).

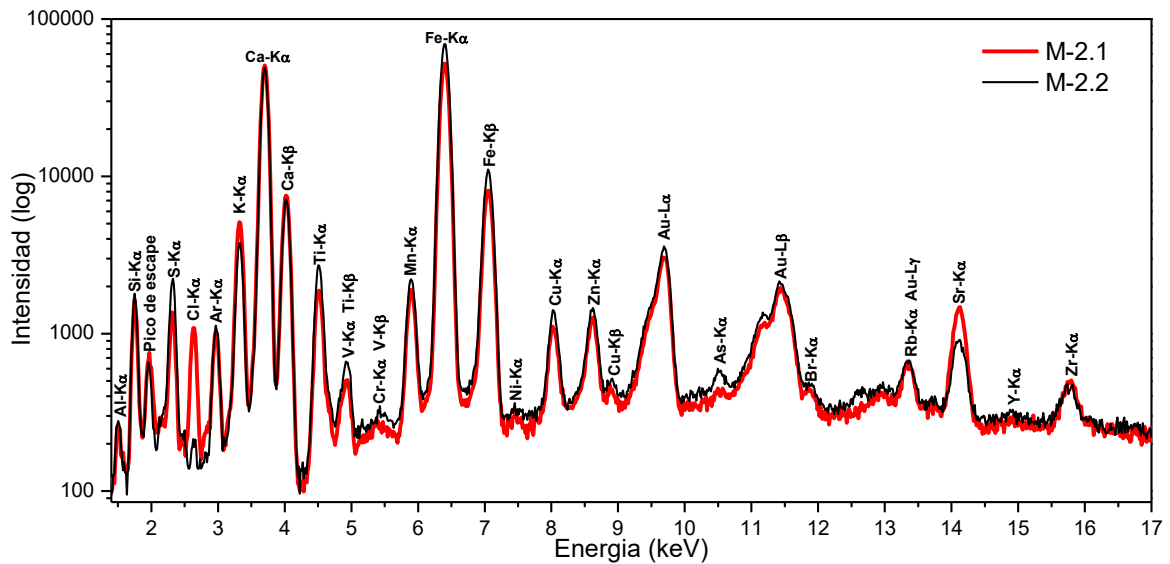


Figura A.2: Energías de los rayos-X característicos de las muestras M-2.1 (superficie) y M-2.2 (15 cm) (Elaborado por el equipo de trabajo).

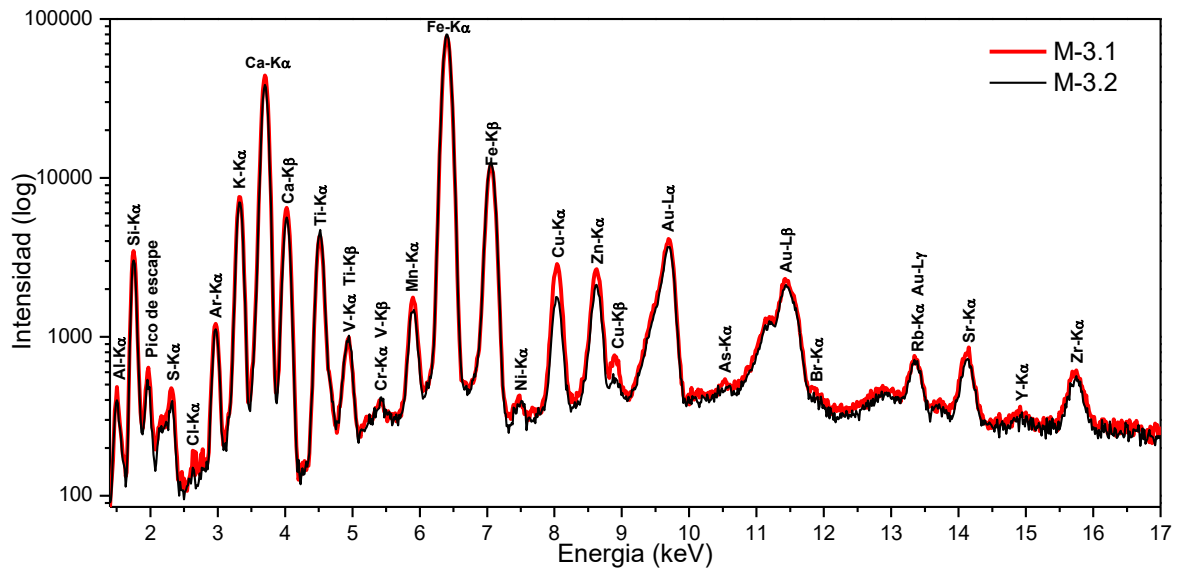


Figura A.3: Energías de los rayos-X característicos de las muestras M-3.1 (superficie) y M-3.2 (15 cm) (Elaborado por el equipo de trabajo).

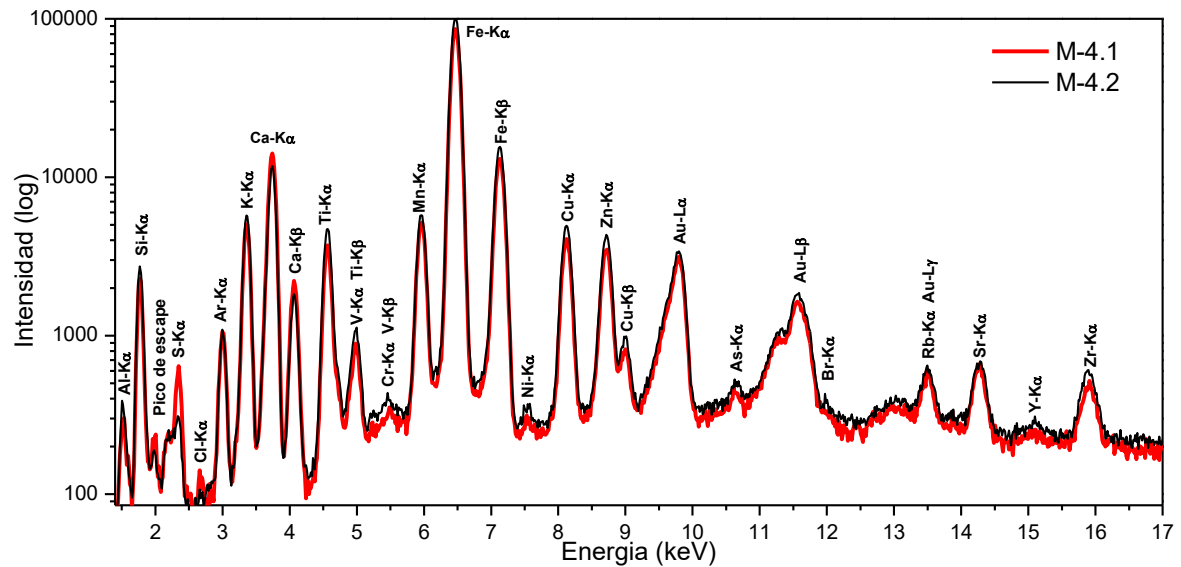


Figura A.4: Energías de los rayos-X característicos de las muestras M-4.1 (superficie) y M-4.2 (15 cm) (Elaborado por el equipo de trabajo).

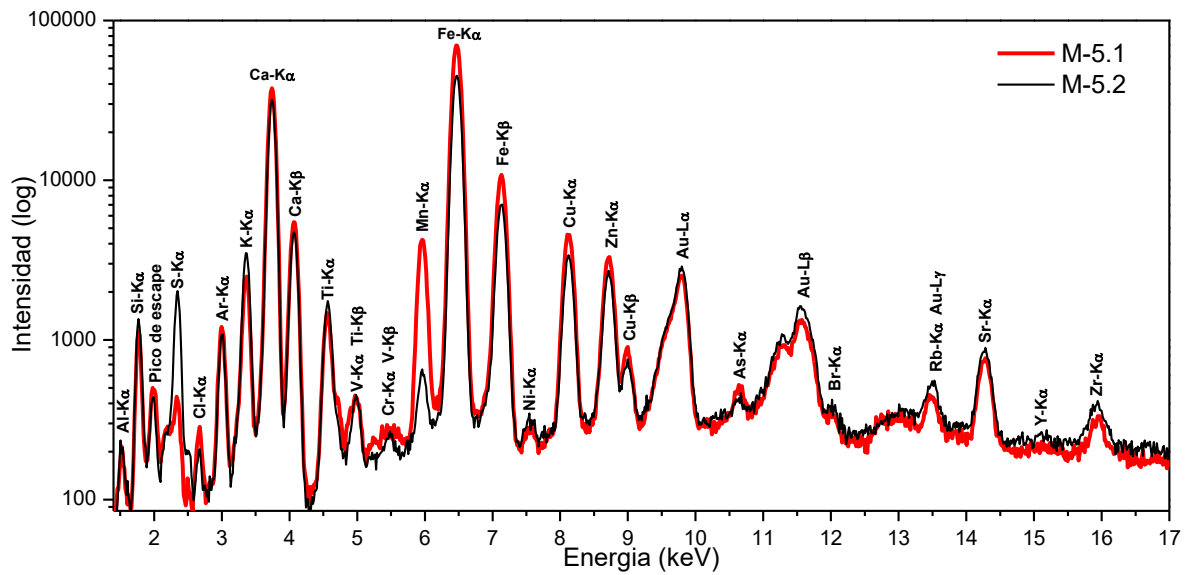


Figura A.5: Energías de los rayos-X característicos de las muestras M-5.1 (superficie) y M-5.2 (15 cm) (Elaborado por el equipo de trabajo).