



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

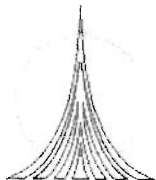
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

Evaluación de la relación de manganeso y el cobalto en suelos aledaños al distrito minero Molango

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO
P R E S E N T A:
JESABEL HERNÁNDEZ RIVERA

Director de tesis: Dra. Silke Cram Heydrich
Asesor interno: M. en C. A. Lourdes Castillo Granada

México D. F. 2005



0350550



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIAS

A las personas más maravillosas que **DIOS** me dio como padres, gracias por darme lo más preciado, la vida y por creer siempre en mí.

Victorina y Antonio

A mi hermana por apoyarme siempre contando con su apoyo en todos los momentos.

Azalea

A las personas más importantes, por estar a mi lado siempre, por su confianza depositada en mí y brindarme su apoyo incondicional.

Holanda y Edilberto

A mis hermanos por haberme mostrado su solidaridad en todos los momentos.

Miriam, Olivia, Neri, Eutiquio, Eric y Areli

A mis amigos de la FES Zaragoza, con quienes pase muchos momentos difíciles y felices para alcanzar un sueño que todos compartíamos.

Verónica, Sonia, Alicia, Marco, Emmanuel y Diego

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Doctora Silke Cram Heydrich, por la confianza para la realización de la tesis en el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) y por fungir como directora en mi tesis.

A la M. en C. Pilar Fernández Lomelí, por haberme dedicado su tiempo en la capacitación para la cuantificación de metales por espectrofotometría de absorción atómica, por la motivación que me brindó y por tener siempre tiempo para mí.

A la QFB Claudia Luz Villegas Hernández, por el apoyo incondicional en la preparación de muestras y capacitación para el uso del horno de microondas, y sobre todo por brindarme su amistad.

Agradezco a los miembros que formaron parte del sínodo, que con honestidad, profesionalismo y dedicación revisaron este trabajo: M. en C. A. Lourdes Castillo Granada, Q. Ma. Guadalupe de la Cruz Corona Vargas, QFB. A Guillermina Rojas Fernández y a la B. Maricela Arteaga Mejía.

También agradezco a mis compañeros tesisistas: Magali, Noemí Alberto y Carlo, por todos los momentos que nos la pasamos súper en el LAFQA.

INDICE

Introducción	1
Planteamiento del problema.....	4
Objetivos.....	4
Hipótesis.....	5
I. Marco teórico.....	6
1. Cobalto.....	6
1.1 Distribución en el ambiente.....	6
1.2 Límites permisibles.....	7
1.3 Disponibilidad en el ambiente.....	8
1.4 Mecanismo de sorción de Co a los óxidos de Mn.....	8
1.5 Importancia biológica del cobalto.....	9
2. Manganeso.....	11
2.1 Distribución en el ambiente.....	11
2.2 Límites permisibles.....	12
2.3 Disponibilidad en el ambiente.....	12
2.4 Propiedades de los óxidos de Mn.....	13
3. Nutrición mineral del ganado.....	14
4. Diseño experimental.....	15
4.1 Descripción del área de estudio.....	15
4.1.1 Uso de suelo.....	15
4.1.2 Ganadería.....	17
4.1.3 Actividad minera.....	17
4.1.4 Áreas de Producción.....	20
4.1.5 Problemas de contaminación ambiental.....	21
5.0 Selección de muestras.....	22
5.1 Información preliminar.....	22
5.2 Criterios de selección de muestras.....	23
5.3 Toma y preparación de muestras.....	25
5.3.1 Suelos.....	25
5.3.2 Plantas.....	25
6. Metodología.....	25
6.1 Instrumentos, equipos y materiales.....	26
6.2 Determinación de pH en una relación 1:5 suelos-agua.....	27
6.3 Determinación de Conductividad eléctrica.....	27
6.4 Digestión de suelos y plantas por horno de microondas.....	27
6.5 Extracción de Mn y Co extractable con DTPA en muestras compuestas de suelo.....	28
6.6 Preparación de estándares de Mn y Co.....	29
6.7 Cuantificación de metales por EAA.....	30
6.8 Validación del método.....	33
7. Resultados.....	38
7.1 Mn y Co total en suelos.....	38
7.2 Mn y Co disponible en suelos.....	43
7.3 Mn y Co en hojas de maíz.....	46
7.4 Mn y Co en pastos.....	48

7.5	Efecto del lavado.....	51
7.6	pH y CE.....	53
8.	Discusión de resultados.....	55
8.1	Relación entre Mn total y Co total.....	57
8.2	Relación entre el Mn total y Co disponible.....	60
9.	Conclusiones.....	64
10.	Recomendaciones.....	65
11.	Anexos.....	66
12.	Referencias.....	69

Introducción

En el distrito minero de Molango en el estado de Hidalgo, existen importantes yacimientos manganesíferos que son explotados y beneficiados por la Compañía Minera Autlán desde 1960, quien es el principal productor de manganeso (Mn) del país. En las unidades mineras de la Cía. Minera Autlán se procesan carbonatos de manganeso para producir manganeso grado metalúrgico, bióxido de manganeso grado batería, concentrado de bióxido de manganeso y nódulos de manganeso.

Durante los últimos años el área ha sufrido transformaciones debido a la Minería que introduce modificaciones al medio geográfico-físico por la construcción de presas de jales, pozos, galerías, rampas, chimeneas y tajos a cielo abierto que favorecen procesos de erosión y colapsos o deslaves. Los procesos de explotación y beneficio han propiciado la dispersión de compuestos de este elemento a través de emisiones atmosféricas, polvos, jales y drenajes, en las zonas aledañas a la mina y a las plantas de beneficio, afectando los suelos, la biota y los poblados cercanos (Cruz y Olvera, 2004).

Los pobladores de las comunidades inmediatas a los sitios de operación de la Cía. Minera Autlán se han quejado de afectaciones ocasionadas por las actividades mineras, entre las que destacan las provocadas por las emisiones atmosféricas de partículas de la planta de nodulación de la Unidad Molango en Otongo. Los problemas de salud que la población le atribuye al Mn son: enfermedades de la piel, diabetes, enfermedades respiratorias y neurológicas (similares al Parkinson). (ISAT, 2003). También se mencionan afectaciones por pérdida de la capacidad pesquera en los ríos, atribuidas principalmente a aportes de sedimentos ricos en Mn producidos por la erosión de los depósitos del material de descapote en las minas a cielo abierto, de los desechos de las plantas de nodulación y de las plantas de concentración de Mn en Nonoalco (jales). Además, se menciona la preocupación de que el Mn contenido en los polvos emitidos sea asimilado por plantas y animales y ocasione toxicidad o desbalances nutricionales, causando enfermedades en los animales de pastoreo y ante todo, que tenga un efecto en la salud de los pobladores de la zona. En el distrito minero de Molango, la actividad minera es de gran importancia, pero también la agricultura y la ganadería se han expandido en las últimas décadas (ISAT, 2003).

La deforestación también ha tenido gran impacto en el distrito minero de Molango. Anteriormente, la vegetación característica se componía principalmente por bosques templados formados de encinos y pinos; pero en los últimos años se observa la disminución de la superficie de bosques provocada por la apertura de nuevos espacios agropecuarios ante el crecimiento poblacional. El uso actual del suelo en estos municipios consiste en agricultura de temporal y pastizales inducidos que revelan una creciente importancia del sector agropecuario (Cruz y Olvera, 2004).

La ganadería¹ que se práctica en esta área es de tipo extensivo, por lo que se han abierto grandes extensiones dedicadas a esta actividad provocando un cambio de uso de suelo en el área con la consecuente pérdida de recursos forestales. Este cambio de uso de suelo ha generado, problemas de erosión de suelos que se han desarrollado a partir de rocas de la facie manganesífera y contienen concentraciones elevadas de Mn (Cruz y Olvera, 2004).

Se han realizado estudios para evaluar la influencia de las actividades mineras en el distrito minero Molango. El Instituto de Salud, Ambiente y Trabajo (ISAT) realizó un estudio en 1997-1998, para evaluar si las emisiones de polvos ricos en Mn tienen un impacto negativo en la salud de los pobladores de la comunidad de Chiconcuac estado de Hidalgo (Santos-Burgoa et al, 2001). Este estudio contempló la evaluación de sintomatologías respiratorias y exámenes neuropsicológicos, en el se reportaron niveles altos de Mn en sangre de los pobladores que habitan en esta comunidad ($7.5-88 \mu\text{g L}^{-1}$), también se informa sobre casos con menor capacidad cognitiva en los individuos estudiados, lo cual se atribuyó a la exposición al Mn, principalmente por vía respiratoria (Santos-Burgoa et al, 2001).

El Mn en cantidades menores $10 \mu\text{g L}^{-1}$, es adecuado para un buen funcionamiento del organismo, en cantidades mayores a $15 \mu\text{g L}^{-1}$, puede provocar perturbaciones mentales y neuropsicológicas, pérdida de habilidades motoras y de rápidos movimientos manuales, así como la dificultad de mantener el equilibrio y causar problemas respiratorios (ATDSR, 1997).

Siebe y Cram (2003) realizaron investigaciones para estudiar el comportamiento del Mn en el ambiente y para evaluar la influencia de las actividades mineras en la zona manganesífera correspondiente al distrito Minero Molango. En este estudio se reportan los siguientes intervalos de concentración de Mn en diferentes matrices ambientales tabla 1.

¹ En los últimos años la ganadería ha tenido un gran desarrollo, debido a que en este periodo se promovieron los créditos para la adquisición de ganado, además que en el área la cría del ganado es principalmente para consumo local y no requiere de muchos cuidados para su mantenimiento ya que pastorea libremente.

Tabla 1. Concentraciones de Mn en diferentes matrices ambientales.

Matriz	Concentración de Mn
Agua de pozo	0.02-0.05 mg L ⁻¹
Agua de río	0.05-5.52 mg L ⁻¹
Sedimentos de río	0.3 a 21.5 %
Suelo superficial contenidos totales	1700 y 7435 mg kg ⁻¹
Suelo superficial Mn extractable (DTPA)	40 a 150 mg kg ⁻¹
Tejidos vegetales (Pastos y hojas de maíz)	235 - 950 mg kg ⁻¹
Granos de maíz	< 8.4 mg kg ⁻¹

También analizaron perfiles de suelos en dos localidades del distrito minero con el fin de conocer los contenidos de Mn asociados a los óxidos amorfos y cristalinos, en donde se observó que el Mn en los suelos se encuentra predominantemente en forma de óxido (Siebe y Cram, 2003).

Las altas concentraciones de óxidos de Mn en los suelos contribuyen a inmovilizar a otros metales, entre los que destacan los elementos potencialmente tóxicos cadmio y plomo, pero también, se inmovilizan los micronutrientes cobalto, zinc y cobre (Kabata-Pendias y Pendias, 1992), en este caso, se producen problemas de deficiencias en los organismos, provocando pérdidas sustanciales de productividad, de cultivos agrícolas y en la producción ganadera.

El Mn es un constituyente importante del suelo debido a que es un elemento esencial para las plantas y controla el comportamiento de otros micronutrientes. A través de procesos de intemperización, los compuestos de Mn son oxidados bajo condiciones ambientales, liberando óxidos de Mn, los cuales reprecipitan y se concentran fácilmente en forma de minerales secundarios de este elemento. Las características físicas de los óxidos e hidróxidos de Mn, tales como el tamaño pequeño de partícula y, consecuentemente, una extensa superficie de contacto, tienen importantes implicaciones geoquímicas. Los compuestos de Mn poseen una alta capacidad de sorción para iones de metales lo cual, puede repercutir en la disponibilidad de estos metales para las plantas (López, 1984).

Tal es el caso de la adsorción de cobalto (Co) a los óxidos de Mn (MnO₂). McKenzie, (1970). Murray y Dillard (1979) encontraron una fuerte evidencia que el Co se oxida y se adsorbe a los óxidos de Mn (MnO₂) (McKenzie, 1989).

La fuerte adsorción de Co al Mn es importante en la agricultura, se ha reportado que, en suelos con altos niveles de Mn, se presenta una fuerte unión del Co libre en el suelo y otros metales a la superficie de los óxidos, causando bajos niveles de Co en las plantas (Taylor y McKenzie, 1966, Adams et al., 1969).

Si bien el Co es un elemento que se encuentra distribuido ampliamente en la corteza terrestre, para que pueda ser absorbido por las plantas, es necesario que se encuentre en forma disponible. Su presencia en el forraje es esencial para el crecimiento y desarrollo de los rumiantes, necesario para la síntesis de vitamina B₁₂, que es requerida para el funcionamiento de sistemas enzimáticos.

Existen estudios que reportan que la deficiencia de Co en la dieta del ganado vacuno provoca anemia, adelgazamiento, incoordinación muscular y ocasionalmente la muerte (Miller et al., 1993).

Planteamiento del problema

El contenido normal de Mn en suelos es 950 mg Kg⁻¹. Sin embargo, por la presencia de rocas en el área de estudio con altos contenidos de este elemento, los suelos presentan concentraciones elevadas (7435 mg Kg⁻¹), además por las actividades mineras que se realizan en el Distrito Minero de Molango, en los últimos años ha habido un aporte adicional a los suelos aledaños a las áreas con actividades mineras de polvos ricos en Mn. Se ha reportado que en suelos con altos niveles de óxidos de Mn, se presenta una fuerte unión del Co a la superficie de los óxidos, con lo cual se disminuye la disponibilidad de Co para los pastos, causando bajos niveles, a su vez puede provocar una deficiencia de este elemento en el ganado que se alimenta de estos pastos.

Objetivos

Objetivo general

Determinar si el contenido de Mn en suelo está relacionado con la concentración de Co disponible en suelo y con su contenido en pastos y hojas de maíz en un área afectada por actividades mineras que producen Mn.

Objetivos particulares:

Determinar la concentración de:

- ✓ Mn y Co total en suelos de áreas afectadas por las actividades mineras, como en suelos de áreas sin actividad minera.
- ✓ Mn y Co disponible en suelos de áreas afectadas por las actividades mineras, como en suelos de áreas sin actividad minera.
- ✓ Determinar la concentración de Mn y Co total en pasto y hojas de maíz.

Hipótesis

Dado que se ha reportado que los óxidos de Mn poseen una alta capacidad de sorción, para iones de metales, como el Co, entonces, en suelos ricos en manganeso se esperan bajas concentraciones de Co en las plantas.

I. Marco teórico

1. Cobalto

El Co es un elemento natural que se encuentra en las rocas, suelo, agua, plantas y animales. Es un metal brillante, blanco azulado, las aleaciones de Co se usan para la elaboración de instrumentos quirúrgicos, manufactura de motores de aviones, imanes, herramientas para triturar y cortar, articulaciones artificiales para la rodilla y cadera. Los compuestos de Co se usan también para colorear vidrios, cerámicas, secador de esmaltes y pinturas para porcelana.

Los estados de oxidación más importantes del Co son +2 y +3; de los cuales, el +2 es el más estable.

El Co III es un agente oxidante muy fuerte, como lo muestra el potencial de la reacción:



El Co^{3+} puede oxidar el agua a oxígeno, y lo hace con bastante rapidez. En consecuencia prácticamente no hay química del ion libre Co^{3+} en solución acuosa. Sin embargo, los complejos de Co III son importantes, como por ejemplo, la vitamina B_{12} ; y son oxidantes considerablemente más débiles que el Co^{3+} acuoso (Bruce y Rodie, 1990).

El hidróxido de Co ($\text{Co}(\text{OH})_2$) es insoluble y ligeramente anfótero. Se disuelve fácilmente en ácidos diluidos, pero es necesario un álcali muy concentrado para disolverlo a $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ (Bruce y Rodie, 1990).

1.1 Distribución en el ambiente

El Co es un elemento vestigial, el contenido promedio de Co en la corteza terrestre y en rocas ígneas es de 18 y 25 ppm, respectivamente (Abbasi et al., 1989, Smith y Carson, 1981). Se encuentra asociado con hierro, níquel, cobre, manganeso y arsénico. Los minerales principales de los que forma parte son: esmaltita (CoAs_2), cobaltita (CoAsS), linetita (Co_3As_2) y carrolita (CuCo_2S_4).

En general, menos del 2% de especies de Co se encuentran disueltas en agua; el resto se precipita y adsorbe en la superficie del suelo y sedimentos. En aguas contaminadas, la cantidad de cobalto disuelto, puede incrementarse con la formación de complejos orgánicos solubles (U.S Department of Health & Human Services, 1992).

El contenido normal de Co en suelos superficiales se encuentra en intervalos de 1 a 400 ppm, generalmente de 3 a 15 ppm (Kabata-Pendias y Pendias, 1984). Bowen, (1979) ha reportado que la concentración en suelos es de 8 mg kg^{-1} y Smith y Carson, (1981) de $1\text{-}40 \text{ mg kg}^{-1}$ de Co; sin embargo, también se han reportado elevadas concentraciones de Co en suelo causado por actividades antropogénicas (U.S Department of Health & Human Services, 1992), por ejemplo suelos cercanos a yacimientos, rocas fosfatadas o instalaciones de beneficio de minerales y suelos contaminados por tráfico aéreo, terrestre, etc., pueden presentar concentraciones de cobalto, hasta de 800 mg kg^{-1} (Smith y Carson 1981 y Kloke et al. 1984).

Se considera que los suelos que contienen menos de 0.5 a 3 mg kg^{-1} son deficientes en este elemento, ya que las plantas para forraje que crecen en estos suelos, no van a absorber el suficiente Co como para cubrir los requerimientos en la dieta del ganado vacuno y ovejuno (menos de $0.08\text{-}0.1 \text{ mg kg}^{-1}$) (U.S Department of Health & Human Services, 1992).

En aguas dulces, el contenido de Co generalmente varía de 0.1 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Sin embargo, en aguas de ríos contaminados, se pueden encontrar concentraciones elevadas de $4500 \mu\text{g L}^{-1}$ Forstner y Wittmann, (1981).

Las concentraciones de Co en aguas marinas normalmente se encuentran en el orden de $0.002 \mu\text{g L}^{-1}$ (Knauer et al., 1982 y Merian, 1991).

1.2 Límites permisibles

En agua potable los límites permisibles, en los EUA y otros países como la USSR es de 1 mg L^{-1} . Para peces y protozoarios, los límites de tolerancia se encuentran entre 0.01 y 0.1 mg L^{-1} (Jung, 1979 y Merian, 1991).

La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de 0.1 mg m^{-3} en el ambiente de trabajo durante una jornada de ocho horas diarias, 40 horas semanales (ATSDR, 2000).

En la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 que establece los límites máximos permisibles de diversos elementos y compuestos en agua para uso y consumo humano no se establece un límite permisible de Co.

1.3 Disponibilidad en el ambiente

La movilidad del Co depende de la naturaleza del suelo, su disponibilidad y transporte depende de los procesos de adsorción/desorción. El Co es retenido por óxidos de Fe y Mn, materiales cristalinos como aluminosilicatos y goetita, así como, sustancias orgánicas naturales presentes (U.S Department of Health & Human Services, 1992), de modo que sólo una pequeña parte del Co permanece libre y, por lo tanto, móvil.

La movilidad del Co en el suelo se incrementa al decrecer el pH, y al disminuir los óxidos minerales cristalinos y otros adsorbentes presentes en el suelo (U.S Department of Health & Human Services, 1992). Agentes quelatantes orgánicos como el EDTA mejoran la movilidad de Co en el suelo. Otros agentes como los que se obtienen de la degradación de las plantas, también pueden incrementar la movilidad de Co. Sin embargo, ambos tipos de quelatantes (EDTA y materia orgánica) disminuyen la absorción de Co por las plantas (Killet et al., 1984; McLaren et al., 1986; Toste et al., 1984), debido a que forman complejos muy estables con los cationes metálicos di y trivalentes y los retienen con mas fuerza.

También, la disponibilidad del Co para las plantas puede estar influida por el pH; a medida que el pH del suelo se incrementa, la disponibilidad y la absorción del Co en el forraje decrece; pH básicos provocan una disminución de formas asimilables de Co.

Otro factor que influye en la disponibilidad del Co es el potencial oxido-reductor (Eh). La reducción del potencial redox, como en el caso de los suelos inundados o de capas profundas que no contienen oxígeno, puede cambiar la especiación del Co. Una disminución en el Eh puede propiciar la reducción de los estados de valencia de hierro y manganeso, con la subsecuente liberación del cobalto adsorbido de los óxidos minerales a su estado libre (Co^{+2}). (U.S Department of Health & Human Services, 1992).

Otros factores que gobiernan la distribución y comportamiento de Co en suelos son: humedad, textura (arcillas) y el contenido de materia orgánica en el suelo. Se ha reportado que suelos ricos en materia orgánica tienen bajos contenidos y baja disponibilidad de Co (Kabata-Pendias y Pendias, 1984).

1.4 Mecanismo de sorción de Co a los óxidos de Mn

La sorción de Co por los óxidos cristalinos de Mn al parecer es diferente a diferentes valores de pH y generalmente se basa en el intercambio de Co^{+2} por Mn^{+2} y en la formación de hidróxidos de $\text{Co}(\text{OH})_2$, precipitados en la superficie del óxido.

Dawson et al, (1985), Murray y Dillard, (1979), Mckenzie, (1989) han propuesto varios mecanismos redox para la sorción de Co por los óxidos de Mn. Estos incluyen: 1) oxidación de Co^{+2} a Co^{+3} en la interfase del óxido, 2) reducción de Mn^{+4} a Mn^{+3} en el enrejado del cristal del óxido, y 3) reemplazo de Mn^{+3} o Mn^{+4} por Co^{+3} . (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

1.5 Importancia biológica del cobalto

No se ha demostrado que sea un elemento esencial para las plantas; sin embargo, es fundamental en el proceso de fijación de nitrógeno por parte de la asociación simbiótica leguminosa- *Rhizobium*, en la producción de cobamidas en los nódulos de las raíces.

Es un componente fundamental de la vitamina B_{12} , constituye el 4% de su estructura química. Su función en el cuerpo humano es la maduración de glóbulos rojos y funciona como coenzima en el metabolismo de los aminoácidos. Los síntomas por deficiencia son anemia y glóbulos rojos malformados.

El ganado de pastoreo depende principalmente de los forrajes para cubrir sus requerimientos nutricionales (Miller et al., 1993), la presencia de Co en forrajes es muy importante para la alimentación de los rumiantes, los microorganismos gastrointestinales del rumen lo requieren para la síntesis de vitamina B_{12} , que posteriormente será absorbida por el hospedero. Los rumiantes dependen de la síntesis bacteriana para obtener vitaminas del complejo B (McDonald et al, 1988), la producción de vitamina B_{12} en el rumen depende del contenido de Co en el forraje y del consumo total.

Los rumiantes tienen un requerimiento metabólico de vitamina B_{12} , más que del Co. El rumiante joven requiere de vitamina B_{12} antes de que su rumen sea funcional, debido a que la coenzima B_{12} es sintetizada a partir de la vitamina B_{12} , la cual participa en numerosas reacciones bioquímicas. Una de las funciones más importantes de la coenzima B_{12} es la biosíntesis de grupos metílicos, que son necesarios para la síntesis de colina, metionina y timina, esta última indispensable para la síntesis del DNA. Esta transferencia del grupo metilo resulta esencial también para un funcionamiento normal del sistema nervioso (Miller et al., 1993).

El propionato es el principal ácido graso glucogénico producido en la digestión de los rumiantes constituye una fuente importante de glucosa, ingresa a la vía gluconeogénica principal a través del ciclo del ácido cítrico después de su conversión a succinil-CoA, en donde es necesaria la intervención de la coenzima B_{12} . Como los rumiantes no absorben cantidades apreciables de glucosa en el conducto gastrointestinal, dependen de la gluconeogénesis para satisfacer sus necesidades corporales de glucosa.

Los cambios característicos en animales gravemente afectados por falta de Co incluyen bajos niveles de glucosa en plasma y de alcalino fosfatasa, degeneración grasa del hígado y hemosisiderosis del bazo. Puede producir hipoplasia y otras anomalías de la médula ósea (Miller et al., 1993). Los primeros síntomas clínicos de la deficiencia de Co en el rumiante aparecen cuando el contenido en sangre de vitamina B₁₂ desciende del intervalo normal que se encuentra entre 1-3 mg L⁻¹ a 0.3 mg L⁻¹ o menos.

Se ha reportado que 0.11 µg mg⁻¹ de Co en peso seco en la ingesta son adecuados para el crecimiento saludable de los rumiantes, pero se presentan síntomas de deficiencia por debajo de estos niveles (Jarvis, 1984b). En la tabla 2 se puede observar concentraciones reportadas por diferentes autores.

Tabla 2. Requerimientos sugeridos de Co y Mn para los rumiantes (base seca)

Elemento	GANADO VACUNO		VACAS LECHERAS EN LACTACIÓN	REFERENCIA
	Valor sugerido	Intervalo*	Valor sugerido	
Cobalto (ppm)	0.10	0.07-0.11	0.1	NRC (1980)
Cobalto (ppm)	0.10	0.05- 0.10		McDowell et al. (1984)
Manganeso (ppm)	20	10-40	40	NRC (1980)

NRC National Research Council

* Al enunciar un intervalo debemos reconocer que los requerimientos de la mayoría de los minerales son afectados por una variedad de factores relacionados a la dieta y al animal.

La deficiencia de Co afecta al ganado vacuno, ovejas, cabras y posiblemente a los rumiantes salvajes. Los corderos son particularmente sensibles, seguidos por ovejas adultas, terneros y vacas adultas. La gravedad de la deficiencia de cobalto puede variar desde benigna hasta aguda. El tiempo que debe transcurrir para que se presenten los síntomas por deficiencia depende del consumo en la dieta, y de las reservas de la vitamina B₁₂ en el hígado y los riñones (Miller et al., 1993). Los síntomas de la deficiencia de Co incluyen: falta de apetito, adelgazamiento, reducción del crecimiento o pérdida de peso, descenso en la producción de leche, pelaje áspero, en ovejas lana que se rompe fácilmente y anemia, que se detecta por palidez de la piel y de las mucosas (Miller et al., 1993). Una deficiencia extrema o prolongada puede originar adelgazamiento, incoordinación muscular, marcha vacilante y ocasionalmente, la muerte.

La deficiencia en los nutrimentos puede deberse a que existen factores que propician la inmovilización de los nutrientes en el suelo, lo cual impide la captación de los mismos por la planta. Cuando la concentración de uno o más nutrientes se encuentran por abajo de la concentración normal en los tejidos vegetales, los animales que se alimentan de ellos, son susceptibles de presentar síntomas de deficiencia y desarrollar enfermedades.

2. Manganeso

El Mn es uno de los elementos traza más abundante en la litosfera. Comprende aproximadamente el 0.1% de la corteza terrestre (Graedel, 1978; NAS 1973), y se encuentra naturalmente en prácticamente todos los suelos, atmósfera y rocas.

2.1 Distribución en el ambiente

Los niveles de concentración de Mn en los suelos se encuentran alrededor de 40 a 900 mg kg⁻¹, con un promedio de 330 mg kg⁻¹ (Cooper 1984; Eckel y Langley 1988; EPA 1985; Rope et al., 1988; Schroeder et al., 1987). El valor máximo reportado por Eckel y Langley en 1988 es de 7000 mg kg⁻¹, los suelos presentan intervalos de concentración de Mn entre 20 y 3000 mg kg⁻¹ (Reinmann y Caritat, 1998) y 100 a 4000 mg kg⁻¹ (Dragun, 1988).

El Mn existe en el suelo principalmente como dióxido de Mn, es muy insoluble en agua que contiene dióxido de carbono. Puede formar diferentes compuestos en la solución del suelo y también varios óxidos de composición diferente. Los minerales de manganeso se encuentran distribuidos extensamente, los más comunes son los óxidos, carbonatos, y silicatos. Las menos principales son pirolusita (MnO₂), rodocrosita (MnCO₃), manganita (Mn₂O₃·H₂O), hausmanita (Mn₃O₄), brainita (3Mn₂O₃·MnSiO₃) y rodonita (Mn-SiO₃) (Adriano, 1986).

Norrish declaró que la litioforita, es más probable encontrarla en suelos ácidos y neutros, mientras birnesita, se encuentra en suelos alcalinos. Sin embargo otras formas cristalinas de óxidos de manganeso se han observado en suelos, los más estables a condiciones oxidantes son: pirolusita, manganita y hausmanita. McKenzie, (1975) concluyo que birnesita, litioforita y hallandita son las formas cristalinas mas comunes, mientras que todorokita y pirolusita son menos comunes. (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

El Mn es el componente principal metálico de los nódulos² depositados sobre el fondo marino.

2.2 Límites permisibles

Para agua potable se establece un límite permisible de 0.05 mg L⁻¹ en la Comunidad Europea y en la EPA (Environmental Protection Agency); la organización mundial de la salud (WHO) recomienda un máximo de 0.5 mg L⁻¹. En la Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994) se establece un límite máximo permisible de 0.15 mg L⁻¹ de Mn.

2.3 Disponibilidad en el ambiente

En condiciones reductoras (anaeróbicas), el Mn en forma de dióxido se reduce de un estado de oxidación IV a un estado II, y se solubiliza. Además puede formar complejos estables con sustancias húmicas en el agua, que pueden ser aún más resistentes a la oxidación que solamente las especies inorgánicas. La velocidad de oxidación se puede incrementar por la presencia de ciertos catalizadores inorgánicos o mediante la acción de microorganismos.

La oxidación y reducción de este elemento en el suelo, son de naturaleza principalmente microbiana. La oxidación microbiana del Mn ocurre en intervalos de pH de 5.5-8.9 (Lloyd et al, 1995).

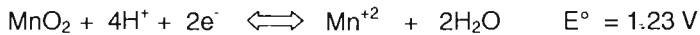
Los estados de oxidación más frecuentes en los minerales son; Mn⁺², Mn⁺³ y Mn⁺⁴; el estado de oxidación +2 es más frecuente en los minerales, formando silicatos (Kabata-Pendias y Pendias, 1984). También pueden estar adsorbidos a las superficies de los óxidos de Fe, en forma de complejos orgánicos, o en forma intercambiable como Mn⁺², así como soluble en la solución del suelo.

Los compuestos de Mn son importantes constituyentes del suelo ya que, es un elemento esencial para la nutrición de plantas y controla el comportamiento de otros micronutrientes.

Durante la intemperización los compuestos de Mn se oxidan bajo condiciones ambientales, liberando óxidos, los cuales reprecipitan y se concentran fácilmente en forma de minerales secundarios.

² Los nódulos polimetálicos, llamados también nódulos de manganeso, son objetos esferoidales de color negruzco, con peso hasta de 55 kilogramos y tamaño variable. Se originan por precipitaciones de sustancias minerales en suspensión en el mar (Lieneman et al. 1997).

La disponibilidad en el suelo depende del tipo de suelo, pH, y del potencial redox, como se ilustra en la reacción siguiente:



Para que pueda ser absorbido por las raíces de las plantas, éste debe encontrarse como Mn^{2+} o como quelato. Al pH prevaleciente en la mayoría de los suelos (5.5 – 6.5) la mayor parte del Mn se encuentra como MnO_2 insoluble.

La oxidación y reducción de Mn controlan la cantidad del elemento disponible para su captación. Las condiciones oxidantes pueden reducir fuertemente la disponibilidad y micronutrientes asociados, mientras que condiciones reductoras conducen a una mayor disponibilidad, aún a una concentración tóxica por la planta (McKenzie, 1989).

2.4 Propiedades de los óxidos de Mn

Las características físicas de los óxidos e hidróxidos de Mn, tales como el tamaño de partícula pequeño y, consecuentemente, una extensa superficie de contacto tienen importantes implicaciones geoquímicas.

Tanto los óxidos de Mn como los de Fe pueden incorporar una diversidad de elementos de transición (por ejemplo, As, Cu, Ni, Zn, Co, Mo y Pb), ya sea por adsorción en la superficie de los óxidos o por incorporación en la estructura.

Propiedades de los óxidos de Mn que contribuyen a la adsorción de metales (McKenzie, 1989).

- La superficie del óxido metálico es reactiva, por lo tanto la adsorción es específica.
- Los óxidos de Mn presentan una carga superficial, dependiendo del pH y un bajo potencial de carga cero por lo que la carga superficial de los óxidos de Mn es negativa a los pH encontrados en la mayor parte de los suelos (pH 5.5-6.5).
- Tienen un tamaño de partícula pequeño y por lo tanto una superficie de contacto mayor.
- Las estructuras de las capas son capaces de desarrollar una carga superficial mucho mayor que la que se esperaría del área superficial, originando un área de contacto mayor.
- Las estructuras (octaédricas) son tales que iones extraños se acomodan fácilmente.

La fuerte adsorción de Co es considerada importante en la agricultura, Taylor y McKenzie, (1966) encontraron varios casos, en los cuales casi todo el cobalto de los suelos se asocia con los óxidos de Mn; Adams et al., (1969) demuestran que la disponibilidad de Co hacia las plantas es controlada en gran medida por la cantidad de Mn presente en el suelo.

3. Nutrición mineral del ganado

Hay por lo menos 15 elementos minerales que son esenciales para la nutrición de los rumiantes: los 7 macroelementos, calcio, fósforo, potasio, sodio, cloro, magnesio y azufre, y los 9 microelementos, hierro, iodo, zinc, cobre, manganeso, cobalto, molibdeno, y selenio.

El ganado que pastorea, muchas veces recibe sólo la sal común como suplemento mineral, y depende casi totalmente de los forrajes para satisfacer sus requerimientos.

Los elementos esenciales existen en las células y tejidos del organismo animal en diversas combinaciones funcionales y químicas, en concentraciones características dependiendo del elemento y tejido. Las concentraciones de los elementos esenciales deben mantenerse dentro de unos límites bastante estrechos para salvaguardar la integridad estructural de los tejidos, mantener inalterado el crecimiento, la salud y la productividad del animal. Una ingestión continua de una ración deficiente, desequilibrada o excesiva de un mineral provoca cambios en la forma o concentración de éste en tejidos y fluidos corporales, hasta alcanzar valores por debajo o por encima de los límites permisibles. En tales circunstancias, pueden desarrollarse lesiones bioquímicas, viéndose adversamente afectadas las funciones fisiológicas y presentándose trastornos estructurales que varían con el elemento, el grado y la duración de la deficiencia dietética (McDowell et al, 1984).

Un gran número de animales en muchas partes del mundo consumen raciones que no satisfacen sus necesidades (McDowell et al, 1984). En consecuencia, aparecen desórdenes nutritivos que oscilan entre enfermedades agudas y severas por déficit o toxicidad mineral, caracterizadas por signos clínicos bien definidos, desde cambios patológicos y alta mortalidad, hasta cambios ligeros y transitorios difíciles de diagnosticar con certeza y que se suelen expresar como crecimiento, producción y fertilidad insatisfactoria o poco económica.

La concentración de minerales en los cultivos y en las plantas forrajeras depende básicamente de cuatro factores interdependientes:

- el género y la especie de la planta
- el tipo de suelo donde la planta crece
- las condiciones climáticas y estacionales durante el crecimiento
- el estado de maduración de las plantas

La fuerte adsorción de Co es considerada importante en la agricultura, Taylor y McKenzie, (1966) encontraron varios casos, en los cuales casi todo el cobalto de los suelos se asocia con los óxidos de Mn; Adams et al., (1969) demuestran que la disponibilidad de Co hacia las plantas es controlada en gran medida por la cantidad de Mn presente en el suelo.

3. Nutrición mineral del ganado

Hay por lo menos 15 elementos minerales que son esenciales para la nutrición de los rumiantes: los 7 macroelementos, calcio, fósforo, potasio, sodio, cloro, magnesio y azufre, y los 9 microelementos, hierro, iodo, zinc, cobre, manganeso, cobalto, molibdeno, y selenio.

El ganado que pastorea, muchas veces recibe sólo la sal común como suplemento mineral, y depende casi totalmente de los forrajes para satisfacer sus requerimientos.

Los elementos esenciales existen en las células y tejidos del organismo animal en diversas combinaciones funcionales y químicas, en concentraciones características dependiendo del elemento y tejido. Las concentraciones de los elementos esenciales deben mantenerse dentro de unos límites bastante estrechos para salvaguardar la integridad estructural de los tejidos, mantener inalterado el crecimiento, la salud y la productividad del animal. Una ingestión continua de una ración deficiente, desequilibrada o excesiva de un mineral provoca cambios en la forma o concentración de éste en tejidos y fluidos corporales, hasta alcanzar valores por debajo o por encima de los límites permisibles. En tales circunstancias, pueden desarrollarse lesiones bioquímicas, viéndose adversamente afectadas las funciones fisiológicas y presentándose trastornos estructurales que varían con el elemento, el grado y la duración de la deficiencia dietética (McDowell et al, 1984).

Un gran número de animales en muchas partes del mundo consumen raciones que no satisfacen sus necesidades (McDowell et al, 1984). En consecuencia, aparecen desórdenes nutritivos que oscilan entre enfermedades agudas y severas por déficit o toxicidad mineral, caracterizadas por signos clínicos bien definidos, desde cambios patológicos y alta mortalidad, hasta cambios ligeros y transitorios difíciles de diagnosticar con certeza y que se suelen expresar como crecimiento, producción y fertilidad insatisfactoria o poco económica.

La concentración de minerales en los cultivos y en las plantas forrajeras depende básicamente de cuatro factores interdependientes:

- el género y la especie de la planta
- el tipo de suelo donde la planta crece
- las condiciones climáticas y estacionales durante el crecimiento
- el estado de maduración de las plantas

Los contenidos minerales en plantas, generalmente reflejan las condiciones en que el suelo suministra minerales absorbibles por las raíces vegetales. Las plantas reaccionan ante los aportes inadecuados de minerales del suelo limitando su crecimiento o reduciendo la concentración en sus tejidos de los elementos deficientes o más comúnmente, por ambos procedimientos a la vez.

La absorción de Co y Mn por las plantas es favorecida por condiciones ácidas y potenciales redox bajos (Underwood, 2002). El contenido de Co y Mn en pastos se ve notablemente aumentado en terrenos inundados, debido a que en suelos encharcados el potencial redox es bajo, y predomina el Mn^{+2} , que origina especies de Mn más solubles y por lo tanto asimilables (Underwood, 2002). Normalmente, el potencial redox de los suelos es alto, por lo que cabría esperar que únicamente existiera Mn^{4+} , que genera especies químicas insolubles y no asimilables para las plantas.

Todas las plantas forrajeras contienen Co en concentraciones que varían con la especie y condiciones del suelo, aunque no varían con la madurez de la planta (Minson, 1990). Por ejemplo se han analizado muestras de hierba de prado mixto procedentes de Escocia. Mitchell, (1957) encontró que las concentraciones de Co oscilaban entre 0.02 y 0.22 con una media de 0.09 mg kg^{-1} materia seca.

4. Diseño experimental

4.1 Descripción del área de estudio

4.1.1 Uso de suelo

El distrito manganesífero de Molango en el estado de Hidalgo, ha sufrido cambios de uso de suelo en los últimos 25 años. Estos han sido causados por el rápido incremento de la población, la cual ejerce una presión sobre la explotación de los recursos naturales y la ampliación de las áreas agrícolas y de pastoreo (Cruz y Olvera, 2004).

En la tabla 3 se muestra el cambio que ha sufrido el uso de suelo en el distrito minero de Molango en 24 años (1976 al 2000), en donde se ha reducido la superficie con bosque debido al incrementado de la superficie agrícola en un 12.4 % y el pecuario en un 4.6 % (figura 1).

Los contenidos minerales en plantas, generalmente reflejan las condiciones en que el suelo suministra minerales absorbibles por las raíces vegetales. Las plantas reaccionan ante los aportes inadecuados de minerales del suelo limitando su crecimiento o reduciendo la concentración en sus tejidos de los elementos deficientes o más comúnmente, por ambos procedimientos a la vez.

La absorción de Co y Mn por las plantas es favorecida por condiciones ácidas y potenciales redox bajos (Underwood, 2002). El contenido de Co y Mn en pastos se ve notablemente aumentado en terrenos inundados, debido a que en suelos encharcados el potencial redox es bajo, y predomina el Mn^{+2} , que origina especies de Mn más solubles y por lo tanto asimilables (Underwood, 2002). Normalmente, el potencial redox de los suelos es alto, por lo que cabría esperar que únicamente existiera Mn^{4+} , que genera especies químicas insolubles y no asimilables para las plantas.

Todas las plantas forrajeras contienen Co en concentraciones que varían con la especie y condiciones del suelo, aunque no varían con la madurez de la planta (Minson, 1990). Por ejemplo se han analizado muestras de hierba de prado mixto procedentes de Escocia. Mitchell, (1957) encontró que las concentraciones de Co oscilaban entre 0.02 y 0.22 con una media de 0.09 mg kg^{-1} materia seca.

4. *Diseño experimental*

4.1 *Descripción del área de estudio*

4.1.1 *Uso de suelo*

El distrito manganesífero de Molango en el estado de Hidalgo, ha sufrido cambios de uso de suelo en los últimos 25 años. Estos han sido causados por el rápido incremento de la población, la cual ejerce una presión sobre la explotación de los recursos naturales y la ampliación de las áreas agrícolas y de pastoreo (Cruz y Olvera, 2004).

En la tabla 3 se muestra el cambio que ha sufrido el uso de suelo en el distrito minero de Molango en 24 años (1976 al 2000), en donde se ha reducido la superficie con bosque debido al incrementado de la superficie agrícola en un 12.4 % y el pecuario en un 4.6 % (figura 1).

Tabla 3. Superficie y porcentaje por clase de uso de suelo en la zona de estudio. Año 1976-2000.

USO	1976		2000	
	HECTÁREAS (Ha)	%	HECTÁREAS (Ha)	%
Agrícola	14164.4	13.7	27016.5	26.16
Pecuario	16575.4	16	21347.9	20.6
Forestal	72167.3	69.8	53975.4	52.2
Minero	-	-	271.4	0.26
Asentamientos humanos	-	-	44.36	0.04
Cuerpos de agua	343.84	0.3	595.96	0.57
Total	103250.94	100	103251.52	100

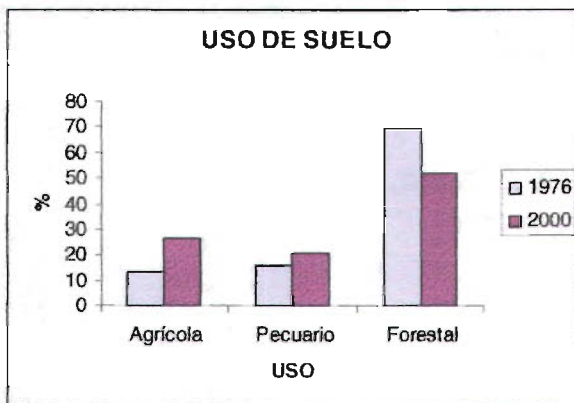


Figura 1. Comparación de las superficies de uso de suelo 1976-2000, en el distrito minero de Molango Estado de Hidalgo.

El uso actual de suelo en estos municipios, es la agricultura de temporal y pastizales inducidos que revelan la importancia del sector agropecuario.

La agricultura de temporal tiene una amplia distribución en los municipios manganesíferos y ha ocupado áreas que anteriormente eran bosques.

Los pastizales inducidos tienen una distribución distinta a la agricultura, ya que se hallan casi por completo en las porciones montañosas del área de estudio, aunque han iniciado su desplazamiento hacia las llanuras. Ambas áreas ocupan antiguos espacios forestales que, en un principio, fueron utilizadas para la agricultura y, en un momento posterior, para la práctica del pastoreo.

4.1.2 Ganadería

Esta actividad ha tenido un gran dinamismo entre 1976 y 2000, debido a que se promovieron los créditos para la adquisición de ganado, además la ganadería que se practica en esta área es de tipo extensivo, que consiste en dejar pastar libremente a los animales en los pastos que crecen en forma natural. Lo anterior trajo consigo la apertura de grandes extensiones dedicadas a la ganadería, provocando un cambio en el uso de suelo en el área con pérdida de la zona forestal. La carga de ganado es de una cabeza por hectárea, se sigue trabajando con la cruce de suizo con cebú. En cuanto a ganado menor se sigue trabajando con ganado ovino de la raza pelibuey, sulfo y criollo (Cruz y Olvera, 2004).

La ganadería es importante para la economía familiar, ya que el ganado se utiliza para el autoconsumo, durante la investigación en campo y en entrevistas con productores se constató que actualmente son pocas las familias dedicadas a la producción de quesos y obtención de leche.

No existe la inducción de pasto especial para el ganado. La mayoría de las familias cuentan con algunas cabezas de ganado, cerdos, guajolotes y pollos de los cuales obtienen carne, huevo, queso y leche para autoconsumo y una parte se destina a la venta como ingreso monetario complementario. También los animales son criados para su utilización en fiestas particulares.

4.1.3 Actividad minera

En el distrito minero Molango en el estado de Hidalgo, existen importantes yacimientos manganesíferos cuya prospección, extracción y beneficio han estado en manos de la Compañía Minera Autlán desde 1960 y es el principal productor de Mn en el país con el 99.6 % de la producción nacional.

La formación geológica que contiene al yacimiento se encuentra plegada y aflora en sitios cercanos a la superficie en franjas localizadas dentro de los municipios de Molango, Xochicoatlán, Tlanchinol, Lolotla y Tepehuacán (figura 2), en los que se distribuyen instalaciones, minas y plantas de beneficio de las dos unidades mineras que explotan el manganeso (Molango y Nonoalco), el área de estudio también es conocida como Distrito manganesífero de Molango. Los yacimientos manganesíferos afloran en un área de 50 por 25 km con orientación Norte-Sur. (Consejo de Recursos Minerales, 1992).

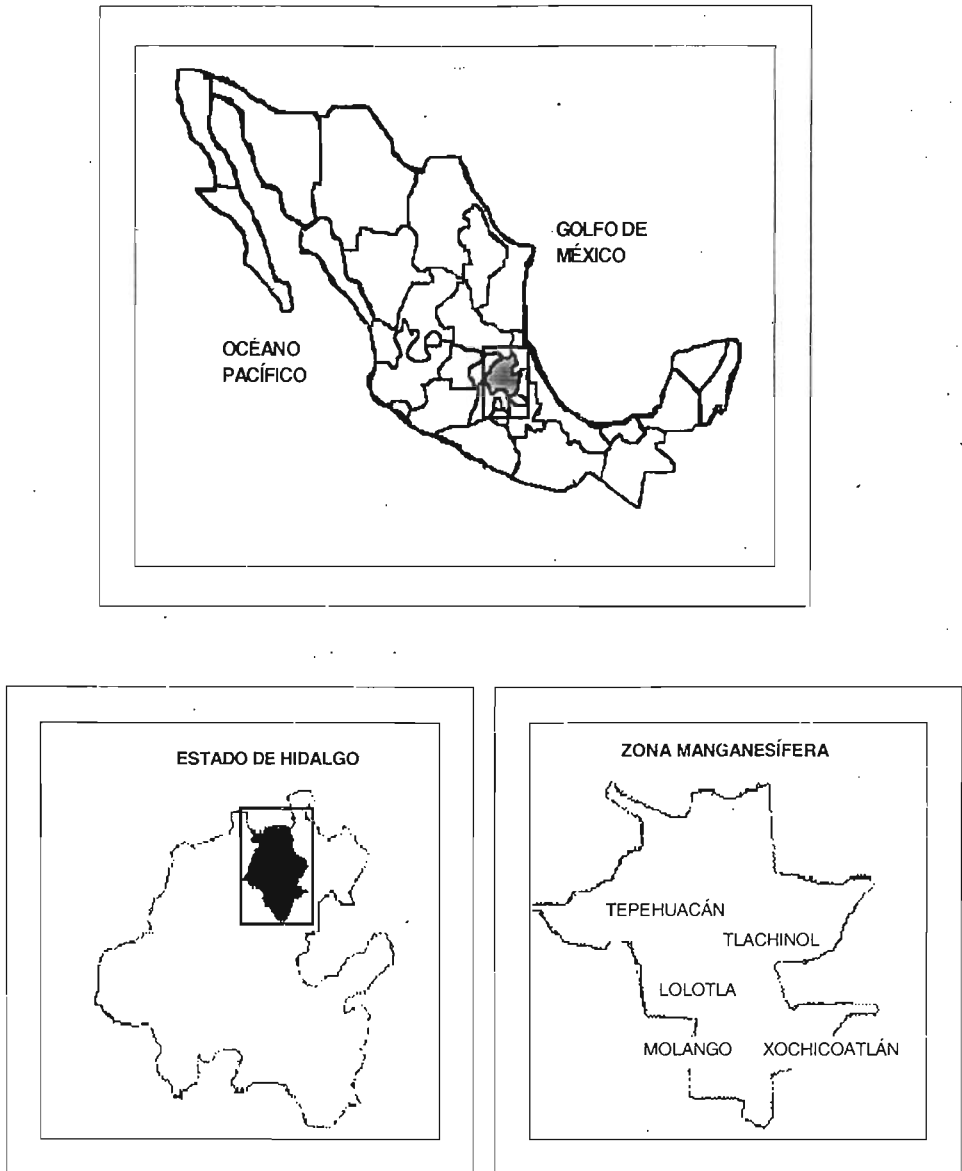


Figura 2. Localización geográfica de los municipios manganesíferos del norte de Hidalgo México.

El yacimiento consiste de una potente serie rítmica pelítico-calcárea de mares profundos en extractos de 10 a 30 centímetros de espesor: las calizas son de color negro y gris oscuro, microcristalinas y margosas con alto contenido de materia orgánica y Mn; las lutitas son calcáreas, con impregnaciones de calcopirita y Mn; esta secuencia intertemperiza en almendrillas y lajas astillosas.

El Mn se encuentra en forma de carbonato de manganeso (rodocrosita y manganocalcita), cuyas concentraciones mayores están en la parte basal de la formación Chipoco, y también como dióxido de manganeso (pirolusita), cuyas concentraciones mayores se localizan en las partes superficiales del yacimiento.

En el área de Tetzitlan existe Mn como óxidos, los cuales derivan de los carbonatos y son yacimientos epigenéticos recientes. Están compuestos de bióxidos de manganeso: nstutita, pirolusita, criptomelano, hausmanita y birnesita que presenta arcilla interestratificada de color amarillo ocre, hematita y limonita. Un análisis promedio del mineral es: Mn 37.6 %, Fe 8.0 %, SiO₂ 2.9 %, CaO 1 % y MgO 0.1 % (Alexandri y Martínez, 1988).

4.1.4 Áreas de Producción

Desde 1964, en la unidad Nonoalco se produce bióxido de Mn grado batería para la elaboración de pilas secas; recientemente, en 1994, se inició la producción de bióxido de Mn grado cerámico que sirve como pigmento para la industria cerámica. Asimismo, en esa misma década, la compañía construyó la planta Malila, adyacente a la mina de Nonoalco, para procesar un nuevo producto: óxido de manganeso (MnO), el cuál se utiliza como materia prima en la fabricación de fertilizante y complemento alimenticio para animales (bovino y avícola), en la industria farmacéutica para la elaboración de complementos vitamínicos y en la industria química para producir quelatos de manganeso.

La extracción de óxidos de manganeso (pirolusita) se realiza en varios tajos a cielo abierto (Alumbres, Cerro Prieto 1 y 2, Tepiolo y el panteón) en las cercanías a Nonoalco, abarcando un área de 5 Ha aproximadamente. El material extraído es procesado en planta Nonoalco, donde es triturado y clasificado por gravimetría, separando los materiales ricos en Mn de los materiales mas ligeros a través de tamices y utilizando agua para arrastrar el material ligero en suspensión (Siebe y Cram, 2003). Este material es desechado a presas de lodos, situadas a los alrededores de la planta, mientras que el agua utilizada se recircula. El producto final es un material fino con un contenido de dióxido de Mn de 70 % grado batería. (<http://autlan.com.mx/inicio.htm>).

Por otro lado en la unidad Molango se produce carbonato de manganeso (rodocrosita) grado metalúrgico, las unidades Molango y Naopa representan el depósito de mineral de manganeso grado metalúrgico más importante de América del Norte y uno de los diez yacimientos más grandes del mundo. Este producto se destina a la industria de ferroaleaciones y del acero. (<http://autlan.com.mx/inicio.htm>).

La extracción de carbonatos de manganeso se realiza en la unidad Molango, en dos minas a cielo abierto (Chipoco y Naopa) y en una mina subterránea (Tetzintlan). El método de extracción de la mina subterránea consiste en barrenar, hacer explotar, cargar y transportar el mineral y rellenar la parte extraída. Las minas a cielo abierto sólo usan barrenadoras y palas cargadoras. Una vez que el mineral es extraído, se transporta a la planta trituradora, en donde parte se vende como carbonato de manganeso a la industria siderúrgica, mientras que la otra parte pasa a un proceso de calcinación donde se obtienen nódulos de Mn. En Molango existe el único horno de nodulación en el mundo, mediante el cual se producen los nódulos de manganeso³. Durante el proceso se generan 200 toneladas de polvo al día, las cuales antes de 1992 eran emitidos a la atmósfera (comentarios personales del jefe de la unidad Molango). A partir de 1992 se instalaron filtros y/o colector de polvos de manera que las emisiones de partículas se redujeron a menos de 30 mg/m³. Los polvos colectados son confinados en depósitos ubicados junto a la planta, los cuales se estabilizan con una cubierta de vegetación.

4.1.5 Problemas de contaminación ambiental

La zona en estudio presenta problemas de contaminación ambiental a nivel de agua, aire y suelo. Las comunidades cercanas a los sitios de operación de la Compañía Minera Autlán han mostrado su descontento ante las afectaciones provocadas por las actividades que se realizan en las minas, de las que sobresalen: la presencia de residuos de Mn en ríos, producto de la erosión del depósito de polvos y las presas de lodos, y las emisiones atmosféricas provocadas por la calcinación del Mn en la planta de nodulación de Molango (esto se refleja en los techos de las casas y en la superficie de la vegetación en las zonas circundantes a la planta). Los pobladores temen que el exceso de Mn en el ambiente provoque toxicidad y desbalance nutricional en plantas y animales; y que pudiera haber una contaminación con Mn en pozos de agua potable.

³ Los nódulos de manganeso conllevan un proceso único en el mundo en el que el mineral natural es calcinado en el horno (1350° C), posteriormente, reducido y aglomerado, de esta manera incrementa su contenido de manganeso (Compañía Minera Autlán, 1999)

En 1997 el Instituto de Salud Ambiental y Trabajo (ISAT), llevó a cabo una primera caracterización de los riesgos a la salud poblacional por la exposición de polvos ricos en Mn en dos localidades: Chiconcuac (área afectada) y Cuxhuacán (área control). Este estudio contempló la evaluación de sintomatologías respiratorias y exámenes neuropsicológicos de adultos hombres y mujeres. También incluyó análisis de Mn en partículas atmosféricas, agua, suelos y alimentos. Los datos obtenidos en el área afectada se compararon con datos obtenidos en la comunidad de Cuxhuacán. Los resultados obtenidos mostraron que los habitantes de las comunidades cercanas al área afectada presentan síntomas de enfermedad neurológica por toxicidad de Mn. Así mismo, se observaron diferencias significativas en las concentraciones de Mn en sangre entre los pobladores de ambas comunidades. También se encontraron concentraciones de Mn en sangre de 7.5-88 $\mu\text{g L}^{-1}$, con una concentración media de 15 $\mu\text{g L}^{-1}$, debido a la continua exposición al mineral, la población presenta problemas de memoria, alteración en la coordinación motora y anemia (Santos-Burgoa et al. 2001).

En 2003 Siebe y Cram, realizaron investigaciones para estudiar el comportamiento del Mn en el ambiente y evaluar la influencia de las actividades mineras en la zona manganesífera correspondiente al distrito minero Molango, en este estudio se analizaron sedimentos, suelos, tejidos vegetales, agua de río, agua de pozo y granos de maíz, en donde concluyeron que los residuos mineros son una fuente importante de Mn (29 %) en los ecosistemas acuáticos, sin embargo, el Mn no parece encontrarse en forma soluble dado que las concentraciones en muestras de agua fueron bajas (0.02-0.05 mg L^{-1}). También se atribuye que los altos contenidos de Mn en tejidos vegetales en algunas localidades estudiadas son debido a la influencia de las emisiones atmosféricas de la planta de nodulación de Otongo.

5.0 Selección de muestras

5.1 Información preliminar

Este estudio forma parte del proyecto "Comportamiento del manganeso en los suelos, agua y plantas del distrito minero de Molango en el estado de Hidalgo", que se llevó a cabo en el Instituto de Geografía y Geología de la UNAM, en el cual se analizaron los contenidos de Mn en diferentes matrices (agua de río y de pozo, sedimento de ríos, suelos y plantas), considerando los siguientes criterios: áreas con y sin facie manganesífera y con y sin actividad minera para la selección de muestras.

En 1997 el Instituto de Salud Ambiental y Trabajo (ISAT), llevó a cabo una primera caracterización de los riesgos a la salud poblacional por la exposición de polvos ricos en Mn en dos localidades: Chiconcuac (área afectada) y Cuxhuacán (área control). Este estudio contempló la evaluación de sintomatologías respiratorias y exámenes neuropsicológicos de adultos hombres y mujeres. También incluyó análisis de Mn en partículas atmosféricas, agua, suelos y alimentos. Los datos obtenidos en el área afectada se compararon con datos obtenidos en la comunidad de Cuxhuacán. Los resultados obtenidos mostraron que los habitantes de las comunidades cercanas al área afectada presentan síntomas de enfermedad neurológica por toxicidad de Mn. Así mismo, se observaron diferencias significativas en las concentraciones de Mn en sangre entre los pobladores de ambas comunidades. También se encontraron concentraciones de Mn en sangre de $7.5-88 \mu\text{g L}^{-1}$, con una concentración media de $15 \mu\text{g L}^{-1}$, debido a la continua exposición al mineral, la población presenta problemas de memoria, alteración en la coordinación motora y anemia (Santos-Burgoa et al. 2001).

En 2003 Siebe y Cram, realizaron investigaciones para estudiar el comportamiento del Mn en el ambiente y evaluar la influencia de las actividades mineras en la zona manganesífera correspondiente al distrito minero Molango, en este estudio se analizaron sedimentos, suelos, tejidos vegetales, agua de río, agua de pozo y granos de maíz, en donde concluyeron que los residuos mineros son una fuente importante de Mn (29 %) en los ecosistemas acuáticos, sin embargo, el Mn no parece encontrarse en forma soluble dado que las concentraciones en muestras de agua fueron bajas ($0.02-0.05 \text{ mg L}^{-1}$). También se atribuye que los altos contenidos de Mn en tejidos vegetales en algunas localidades estudiadas son debido a la influencia de las emisiones atmosféricas de la planta de nodulación de Otongo.

5.0 Selección de muestras

5.1 Información preliminar

Este estudio forma parte del proyecto "Comportamiento del manganeso en los suelos, agua y plantas del distrito minero de Molango en el estado de Hidalgo", que se llevó a cabo en el Instituto de Geografía y Geología de la UNAM, en el cual se analizaron los contenidos de Mn en diferentes matrices (agua de río y de pozo, sedimento de ríos, suelos y plantas), considerando los siguientes criterios: áreas con y sin facie manganesífera y con y sin actividad minera para la selección de muestras.

5.2 Criterios de selección de muestras

Para la selección, de los sitios de muestreo se consideraron los siguientes criterios:

5.2.1. Subcuencas en las que se realizan actividades mineras diferenciando por tipo de actividad.

5.2.1.1 Extracción a cielo abierto de materiales ricos en rodocrosita ($MnCO_3$).

- a₁) Tolago (mina Tetzintlan)
- a₂) Naopa (mina Naopa)

5.2.1.2. Plantas de nodulación
b) Otongo-Chiconcuac

5.2.1.3. Plantas de concentración de óxidos de manganeso.

- c₁) Malilla
- c₂) Nonoalco

5.2.2. Subcuencas en las que aflora naturalmente la facie manganesífera, pero donde estas aún no son explotadas.

- d) Tlaltepingo
- e) Pemuxtitla

5.2.3. Subcuencas sin actividad minera y sin afloramientos manganesíferos (sitios testigos).

- f) Santa Mónica
- g) Cuxhuacán
- h) Huitznopala

Para cumplir el objetivo del presente estudio se utilizaron las muestras de suelo y plantas que previamente se tomaron en el proyecto general.

En la figura 3 se localizan los sitios estudiados, para ubicar las diferentes localidades en donde existen afloramientos manganesíferos naturales y si son afloramientos manganesíferos explotados.

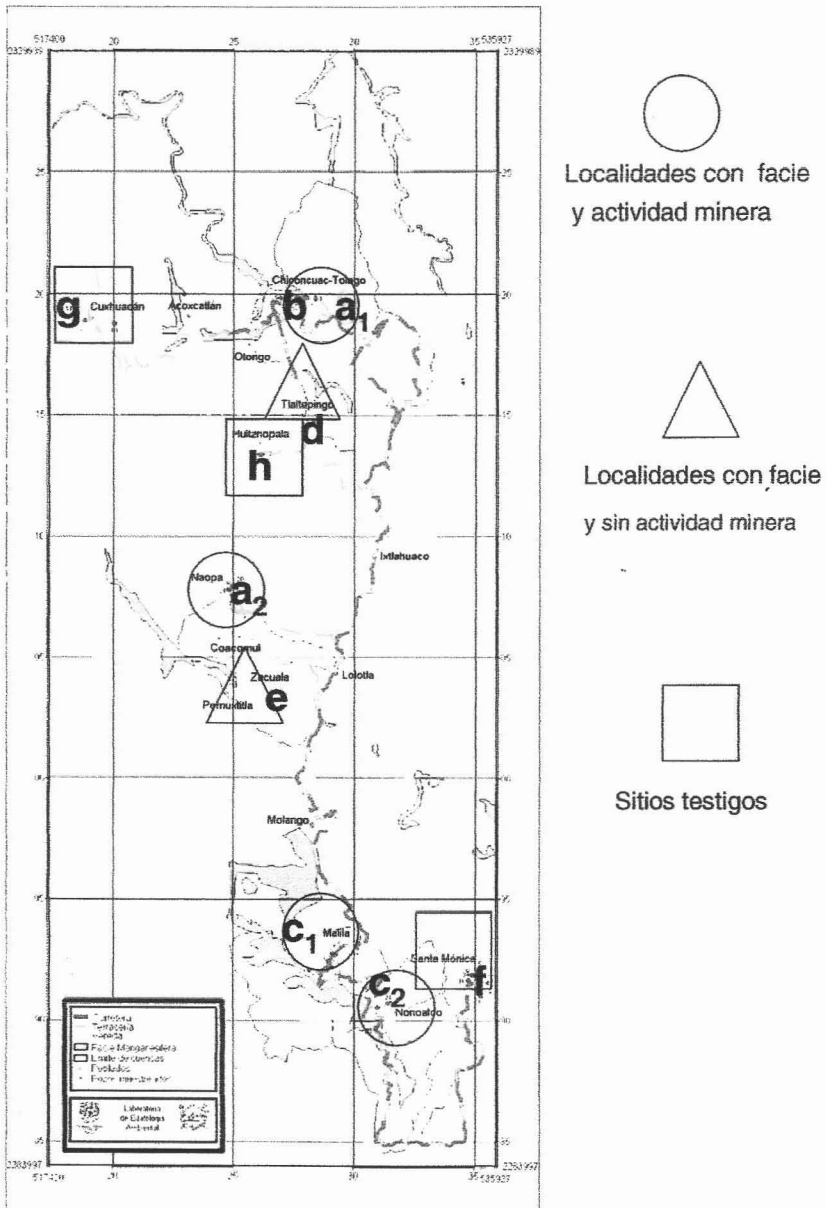


Figura 3. Ubicación de los sitios de muestreo y ubicación de los afloramientos de las facies manganosferas.

5.3 Toma y preparación de muestras

En cada uno de los sitios se seleccionaron cuatro potreros para el muestreo de suelo, pastos (toda la planta superficial) y hojas de maíz (una hoja sana en la parte media de la planta).

5.3.1 Suelos

En cada una de las parcelas se tomaron muestras compuestas de suelo superficial, conformado por 12 núcleos individuales de 0–20 cm (tomados con una barrena). Las muestras de suelo se secaron al aire y tamizaron. Posteriormente se molieron en un molino con envase de ágata < 0.2 mm. También se tomó una muestra del depósito de polvos (residuos mineros) de la planta de nodulación en Otongo.

5.3.2 Plantas

De cada parcela se tomaron muestras de plantas en una superficie de 10 x 10 m, para posteriormente formar muestras compuestas (12 individuos). Las muestras se conservaron en bolsas de papel en frío (hieleras). Posteriormente fueron llevadas al laboratorio, algunas de estas muestras fueron lavadas, primero bajo el chorro de agua desionizada y después en baño acidulado (HNO_3 1M) y enjuagarlas 4 veces con agua desionizada. Posteriormente se secaron a 65 °C y se conservaron en bolsas de papel. Antes del análisis se molieron en un molino de acero inoxidable (< 1 mm) y después en un molino de bola de carburo de tungsteno (< 0.1 mm):

6. Metodología

Todos los reactivos utilizados en los análisis fueron grado reactivo analítico y se prepararon con agua tratada con el sistema Nanopure Barnstead. La cristalería utilizada fue lavada con Hyclin y tratada con HNO_3 (1:1 v:v) grado técnico durante un mínimo de 24 horas, posteriormente fue enjuagada con agua corriente y finalmente se realizó un enjuague con agua destilada.

5.3 Toma y preparación de muestras

En cada uno de los sitios se seleccionaron cuatro potreros para el muestreo de suelo, pastos (toda la planta superficial) y hojas de maíz (una hoja sana en la parte media de la planta).

5.3.1 Suelos

En cada una de las parcelas se tomaron muestras compuestas de suelo superficial, conformado por 12 núcleos individuales de 0–20 cm (tomados con una barrena). Las muestras de suelo se secaron al aire y tamizaron. Posteriormente se molieron en un molino con envase de ágata < 0.2 mm. También se tomó una muestra del depósito de polvos (residuos mineros) de la planta de nodulación en Otongo.

5.3.2 Plantas

De cada parcela se tomaron muestras de plantas en una superficie de 10 x 10 m, para posteriormente formar muestras compuestas (12 individuos). Las muestras se conservaron en bolsas de papel en frío (hieleras). Posteriormente fueron llevadas al laboratorio, algunas de estas muestras fueron lavadas, primero bajo el chorro de agua desionizada y después en baño acidulado (HNO_3 1M) y enjuagarlas 4 veces con agua desionizada. Posteriormente se secaron a 65 °C y se conservaron en bolsas de papel. Antes del análisis se molieron en un molino de acero inoxidable (< 1 mm) y después en un molino de bola de carburo de tungsteno (< 0.1 mm).

6. Metodología

Todos los reactivos utilizados en los análisis fueron grado reactivo analítico y se prepararon con agua tratada con el sistema Nanopure Barnstead. La cristalería utilizada fue lavada con Hyclin y tratada con HNO_3 (1:1 v:v) grado técnico durante un mínimo de 24 horas, posteriormente fue enjuagada con agua corriente y finalmente se realizó un enjuague con agua destilada.

6.1 Instrumentos, equipos y materiales

- Espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian EspectrAA-110
- Espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian EspectrAA-10 Plus
- Horno de microondas marca CEM MARS5X
- Balanza semi-microanalítica Sartorius R200D
- Potenciómetro Accumet modelo 10
- Conductímetro corning
- Agitador orbital digital LAB-LINE
- Matraces volumétricos de 10, 25, 50 y 100 mL
- Vasos de precipitado
- Papel Whatman No. 42
- Embudos
- Espátula
- Charolas
- Frascos Nalgene
- Tubos de centrifuga
- Frascos de plástico de 100 mL
- Frascos de vidrio con tapa de plástico de 100 mL
- HNO_3
- HCl
- Estándar de Mn 1000 mg L^{-1} (0.10 % w/v) Merck
- Estándar de Mn 1000 mg L^{-1} (0.10 % w/v) J.T. Baker
- Estándar de Co 1000 mg L^{-1} High-Purity Standards
- Estándar pH 4.0 , 7.0 y 10.0 J.T. Baker
- $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Suelo Montana NIST 2711.
- Suelo San Joaquín NIST 2709
- DTPA
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Trietanolamina
- Agua obtenida del NANOpure Barnstead

6.2 Determinación de pH en una relación 1:5 suelos-agua

Procedimiento:

1. Pesar 5 g de suelo y colocarlos en un frasco de vidrio debidamente marcados y considerando un duplicado de cada muestra
2. Añadir 25 mL de agua y tapar los frascos perfectamente
3. Colocar los frasco en el agitador orbital, teniendo cuidado que queden bien fijos, agitar durante 5 minutos a 245 rpm y dejar sedimentar las muestras
4. Calibrar el potenciómetro a dos puntos dependiendo del pH del suelo, con estándares de pH 4.0, 7.0 y 10 marca J.T. Baker, para obtener una pendiente (slope) mínima de 92% – 110 % a 25 °C.
5. Medir el valor de pH al sobrenadante. Lavar el electrodo después de cada lectura
6. Calibrar cada 10 muestras con el estándar del CENAM pH 4.0+/- 0.02.
7. Guardar los frascos con el sobrenadante para medir conductividad eléctrica

6.3 Determinación de Conductividad eléctrica

Procedimiento:

1. Calibrar el conductímetro a dos punto (0 - 800 microsimes/cm)
2. De los frascos con el sobrenadante en donde se midió pH medir la CE de las muestras

6.4 Digestión de suelos y plantas por horno de microondas

Siempre es necesario un tratamiento preliminar de las muestras sólidas o acuosas debido a la complejidad y variabilidad de las matrices de muestra. Los sólidos deben sujetarse a un proceso de solubilización, antes del análisis por espectrofotometría de absorción atómica (EAA).

Procedimiento:

En la digestión de suelos por horno de microondas se usaron los siguientes controles de calidad: Un blanco de reactivos, materiales de referencia por duplicado (suelo Montana NIST 2711 y suelo San Joaquín NIST 2709), duplicados de muestra y muestras adicionadas.

1. Pesar 0.5 g de suelo molido y colocarlo en un vaso de teflón para horno de microondas
2. Adicionar 10 mL de HNO₃ y dejar en pre-digestión 15 minutos
3. Cerrar los vasos y colocarlos en el horno de microondas
4. Programar el horno de microondas con el método EPA 3051 modificado según la tabla siguiente:

Etapa	Potencia	%	Rampa (min)	Psi	°C	Mantenerse (min)
1	1200	100	8.30	300	170	0
2	1200	100	5.30	300	175	4.30

5. Dejar enfriar y filtrar
6. Transferir el filtrado a matraces volumétricos de 50 mL
7. Guardar en recipientes de polietileno y refrigerar hasta su determinación

NOTA: Para la digestión total de las plantas se pesaron 0.2 g de muestra se dejaron en pre-digestión una hora y se aforaron a 25 mL.

6.5 Extracción de Mn y Co extractable con DTPA en muestras compuestas de suelo

El proceso de transferencia de metales desde el suelo a la planta es un muy complejo debido a que intervienen varios factores naturales, entre ellos se encuentra la forma química de los metales y la disponibilidad de estos en el suelo.

Los procedimientos analíticos para la determinación de micronutrientes del suelo (hierro, manganeso, cobalto y zinc) tienden a evaluar la disponibilidad del metal. Fundamentalmente se asocian a su capacidad para disolver o extraer alguna forma química del metal presente en el suelo en forma que pueda ser asimilable (soluble e intercambiable) por las plantas. La eficiencia de extracción dependerá de la capacidad de cada solución para poder recuperar parte de aquellas formas de metales presentes en el suelo. Estos elementos extractables son equivalentes a lo que las plantas van a poder absorber del suelo e incorporar en sus tejidos.

Entre las soluciones que se reportan en la literatura, para recuperar a los metales del suelo (micronutrientes), destacan aquellas que emplean a compuestos orgánicos con la capacidad para formar complejos estables, tal es el caso del DTPA (ácido del dietiltri-aminopentaacético) y del EDTA (ácido del etilendiaminotetraacético).

Las soluciones quelatantes, como el DTPA y el EDTA, tienen como finalidad el recuperar elementos metálicos que se encuentran en forma intercambiable, ligados a la materia orgánica y disolver formas precipitadas (carbonatos y sulfatos) (Lindsay, et al. 1978 NOM-021-RECNAT-2000).

Una vez que se comprobó la presencia de Mn y Co en los suelos mediante una digestión por horno de microondas y la cuantificación de Mn por EAA-llama y Co por EAA-Horno de grafito, se realizó la determinación de Mn y Co extractable. (Lindsay et al, 1978 y NOM-021 RENAQT-2000)

1. Solución extractora de ácido dietiltri-aminopentaacético (DTPA): Disolver 1.967 g de DTPA, 1.47 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 14.92 g de trietanolamina (densidad 1.12 g cm^{-3}) en aproximadamente 800 mL de agua del nanopure. Se ajusta el pH a 7.3 ± 0.05 con HCl 6 N, se agita y se afora a 1 L con agua del nanopure. Esta solución se guarda en frascos de plástico.
2. Se pesaron 10 g de suelo en frascos nalgene, se le agregaron 20 mL de la solución extractora de DTPA, los frascos se metieron a agitar durante 2 horas en posición horizontal en un agitador orbital LAB-LINE.
3. Las muestras se centrifugaron y se filtraron por papel Whatman No. 42.
4. Se cuantificó los contenidos de Mn y Co por EAA-llama para Mn y EAA-Horno de grafito para Co.

NOTA: Es importante analizar los contenidos de metales por EAA lo más pronto posible (1 semana) después de la extracción ya que los extractos son rápidamente colonizados por hongos.

6.6 Preparación de estándares de Mn y Co

1. A partir de un estándar certificado de Mn marca Merck de 1000 ppm, se prepararon estándares de 0, 0.02, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 ppm. Se preparó un estándar de verificación en el punto medio de la curva 2.5 ppm a partir de un estándar certificado de J.T. Baker 1000 ppm
2. Agregar 10 mL de HNO_3 y aforar con agua nanopura a 100 mL

3. A partir de un estándar certificado de Co marca High-Purity Standards de 1000 ppm, se preparó un estándar de 1000 ppb, del cual se partió para la preparación del resto de los estándares según las concentraciones de trabajo correspondientes, se adicionó el volumen necesario en matraces volumétricos de 50 mL para obtener estándares de Co de 0, 5, 10, 15, 20 y 25 ppb. Se preparó un estándar en el punto medio de la curva (15 ppb) para verificar la curva con un estándar diferente. A cada matraz se le agregó la cantidad de ácido necesario para igualar las matrices de los estándares con las muestras.

6.7 Cuantificación de metales por EAA

En la espectrofotometría de absorción atómica por aspiración directa, la muestra es aspirada y atomizada en una llama. Un haz de luz de una lámpara de cátodo hueco se dirige a través de la llama hacia un monocromador y a un detector que mide la cantidad de luz absorbida. La absorción depende de la presencia de átomos libres no excitados en estado basal en la llama. Debido a que la longitud de onda de haz de luz es característica sólo del metal que está siendo determinado, la energía de la luz absorbida por la llama es una medida de la concentración de ese metal en la muestra.

Tabla 4. Parámetros instrumentales para la determinación de Mn y Co

SPECTRAA 110-LLAMA	
Componente operativo	Parámetros
Fuente de luz	Lámpara de cátodo hueco de Mn
Longitud de onda	321.7 y 403.1 nm
Ancho de ventana	0.2 nm
Corrector de fondo	Lámpara de deuterio
Número de lecturas	5
Modo de operación	Absorbancia
Combustible	Aire-Acetileno
Volumen de muestra	10 mL
SpectrAA 10 Plus-Horno de grafito	
Fuente de luz	Lámpara de cátodo hueco de Co
Longitud de onda	240.7 nm
Ancho de ventana	0.2 nm
Corrector de fondo	Lámpara de deuterio
Número de lecturas	3
Modo de operación	Absorbancia
Gas acarreador	N ₂
Volumen de la muestra	20 µL

Tabla 5. Condiciones de operación del horno de grafito para determinación de Co en suelos y plantas

NÚMERO DE PASO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (Seg)	FLUJO DEL GAS (L/min)	TIPO DE GAS	COMANDO DE LECTURA
1	82	5	3.0	Normal	No
2	92	40	3.0	Normal	No
3	130	5	3.0	Normal	No
4	130	30	3.0	Normal	No
5	900	10	3.0	Normal	No
6	900	15	3.0	Normal	No
7	900	2.0	0	Normal	No
8	2400	1.1	0	Normal	Si
9	2400	2	0	Normal	Si
10	2400	2	3.0	Normal	No

Para la determinación de la concentración de Mn por espectrofotometría de absorción atómica de llama y Co por horno de grafito se aplicaron los siguientes controles de calidad, de acuerdo a los criterios de aceptación y rechazo de la EPA (1992), establecidos por el sistema de calidad del Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, Instituto de Geografía, UNAM.

CONTROLES DE CALIDAD	CRITERIOS DE ACEPTACIÓN
Blanco de calibración	< LD
Curva de calibración	$r^2 > 0.995$
BCI (Blanco de calibración inicial)	< LD
VCI (Estándar de la verificación inicial)	± 10 % de la concentración media de curva de calibración
Muestras Blanco de reactivos Duplicados Muestras adicionadas	< LD ± 20 % Desviación porcentual relativa ± 20 % del valor adicionado
BCC (blanco de calibración continua)	< LD
VCC (verificación continua de la calibración), al final de cada 10 muestras	± 10 % de la concentración media de la curva de calibración
Materiales de referencia certificados (MRC) Suelo Montana NIST 2711 Suelo San Joaquín NIST 2709	Exactitud: Comparando la concentración obtenida con el valor de referencia certificado Precisión: Si son dos o más muestras del MRC

6.8 Validación del método

Para la cuantificación de los metales, una de las primeras acciones que se debe tomar en cuenta es la selección de un método adecuado. Existen en la literatura muchos métodos que ya están normados. Aunque se usen estos métodos ya estandarizados es conveniente confirmar su aplicabilidad considerando las condiciones del laboratorio, es decir, el método debe probarse para determinar su efectividad y asegurar que es confiable.

Tabla 6. Parámetros de desempeño del método

MATRIZ	SUELO	PLANTA
Metal	Co	Co
Método	EAA-Horno de grafito	
Límite de detección	0.045 mg kg ⁻¹	0.056 mg kg ⁻¹
Límite de cuantificación	0.1 mg kg ⁻¹	0.14 mg kg ⁻¹
Intervalo lineal	5 – 25 ppb	5 – 25 ppb
Sensibilidad	0.02 ppb	0.02 ppb
% Recuperación (suelo Montana)	112	-
% Recuperación (suelo San Joaquín)	109	-

MATRIZ	SUELO	PLANTA
Metal	Mn	Mn
Método	EAA-Llama	
Límite de detección	22.76 mg kg ⁻¹	28.75 mg kg ⁻¹
Límite de cuantificación	26.92 mg kg ⁻¹	33.65 mg kg ⁻¹
Intervalo lineal	0.5 - 60 ppm	0.5 - 60 ppm
Sensibilidad	0.015 ppm	0.015 ppm
% Recuperación (Suelo Montana)	82	-
% Recuperación (suelo San Joaquín)	90	-

Diagrama 1. Extracción de metales totales, digestión ácida por microondas de acuerdo al método EPA 3051 (digestión ácida por microondas de sedimentos, lodos, suelos y aceites)

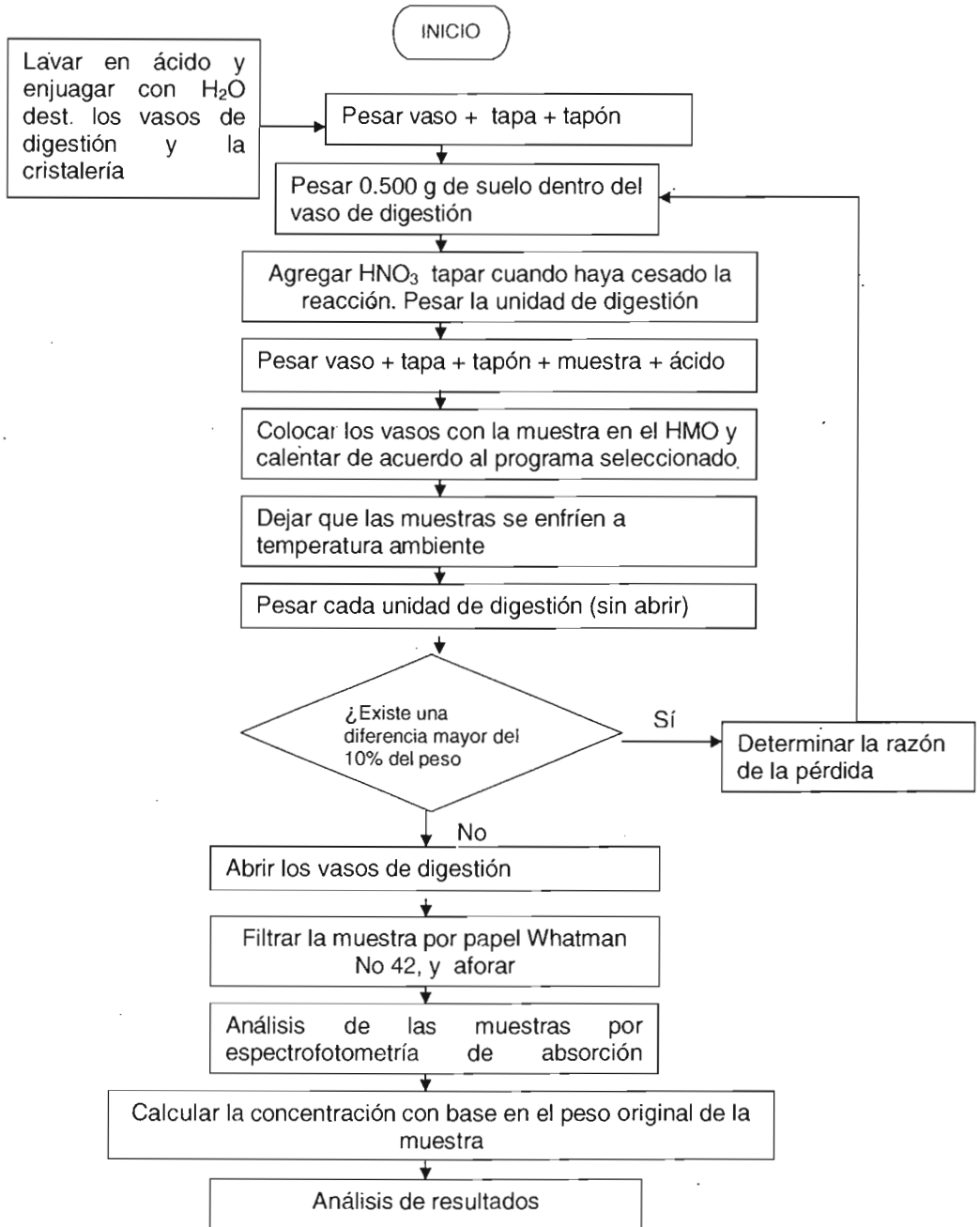
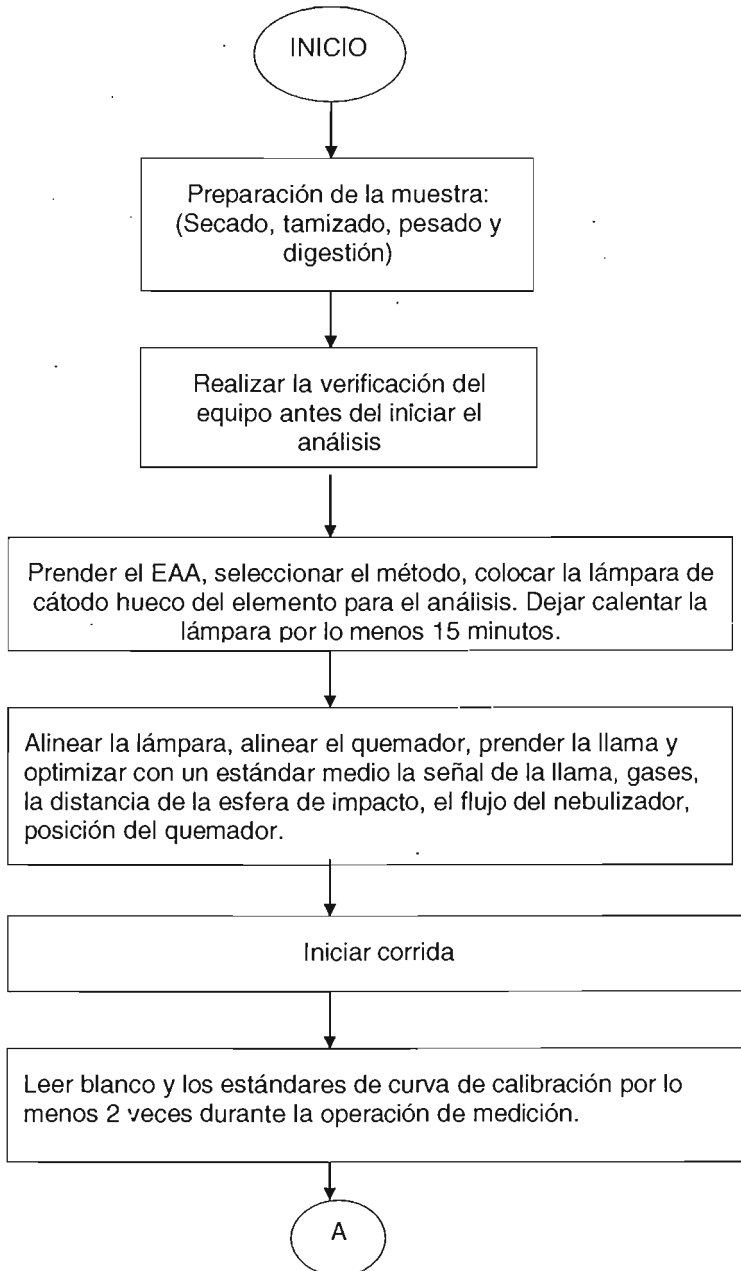


Diagrama 2. Procedimiento para la determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica (EAA)



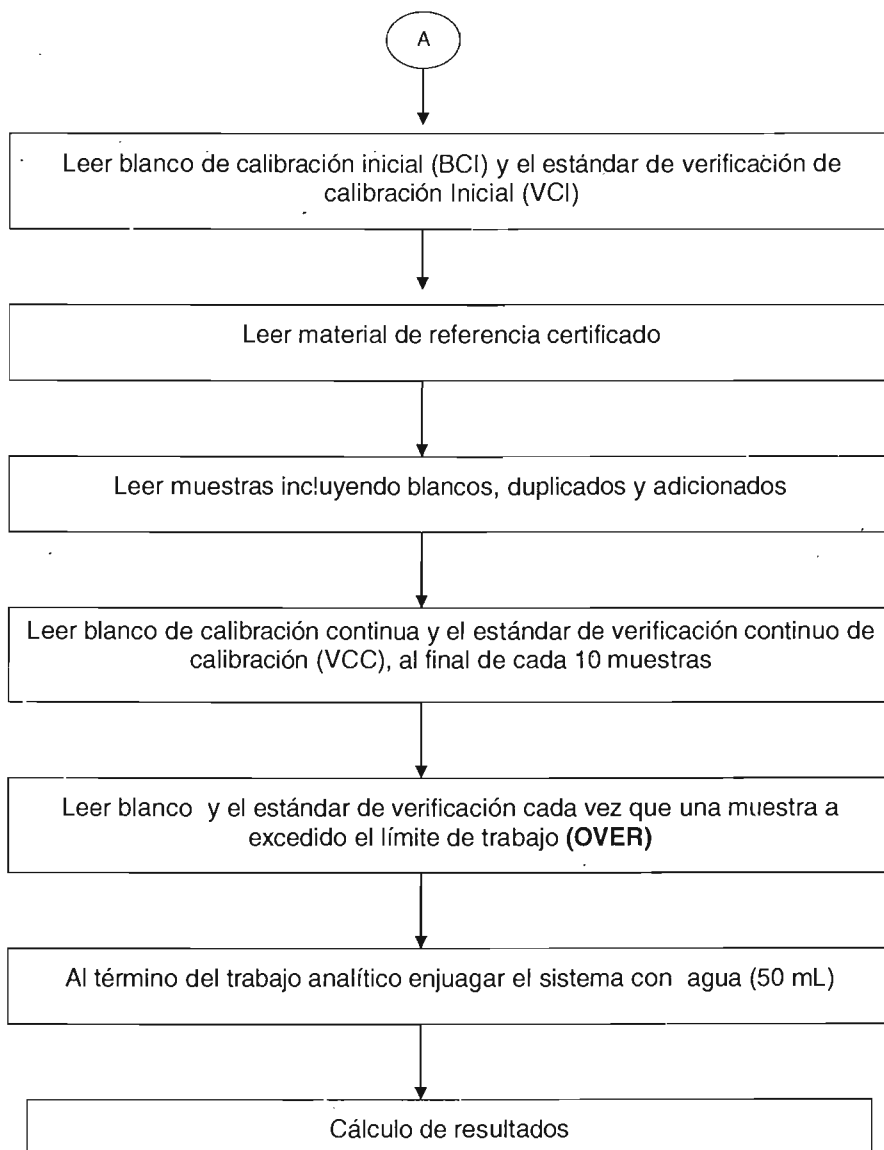
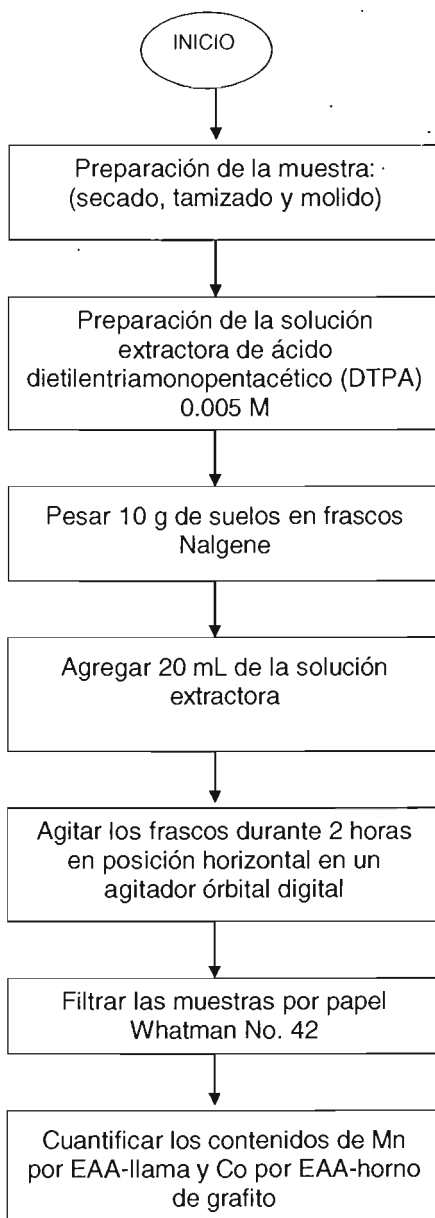


Diagrama 3. Procedimiento para la extracción de Mn y Co extractable con DTPA:



7. Resultados

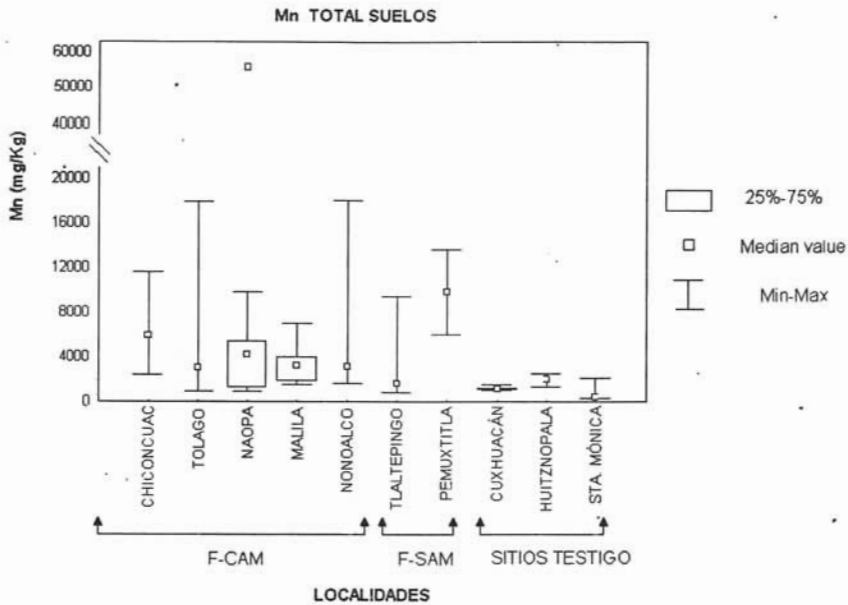
7.1 Mn y Co total en suelos

En la tabla 7 podemos observar las concentraciones de Mn y Co total en los sitios estudiados en muestras compuestas de suelo superficial (0-20 cm). Así como los porcentajes promedio de Mn y Co solubles que se obtuvieron, en cada uno de los sitios muestreados.

Tabla 7. Concentraciones de Mn y Co totales (lixiviables con HNO₃), Mn y Co disponible en suelos (DTPA).

LOCALIDADES	FACIE MANGANESÍFERA		Mn Total mg kg ⁻¹		% Mn	Co Total mg kg ⁻¹		% Co
	Actividad Minera		Promedio	Desv. Est.	disponible	Promedio	Desv. Est.	disponible
	Si	No						
Dep. polvos	X		242505	24734	0.1	193	22.2	0.7
Chiconcuac	X		6390	3857	2.8	31	5.6	2.9
Tolago	X		6144	7828	3.5	20	7.8	4.0
Naopa	X		11738	20089	1.5	32	14.8	2.2
Malila	X		3439	2195	4.2	27	3.5	2.6
Nonoalco	X		6372	7742	2.3	25	6.7	4.8
Tlaltepingo		X	3290	4100	4.3	41	7.5	1.7
Pemuxtítla		X	9727	5365	1.7	36	2.1	1.1
Cuxhuacán		X	1124	181	5.2	16	3.4	1.3
Huitznopala		X	1891	605	8.6	48	8.9	2.7
Sta. Mónica		X	890	1001	3.1	5	5.2	6.0

Las concentraciones más altas de Mn y Co total se encontraron en las muestras del depósitos de polvos (242505 y 193 mg kg⁻¹ respectivamente). En las muestras compuestas de suelo las concentraciones promedio mas altas de Mn se encontraron en la localidad de Naopa, la cual presenta afloramientos manganésíferos explotados (11738 mg kg⁻¹) y Pemuxtítla, es una localidad con facie manganésífera sin actividad minera (9727 mg kg⁻¹). En cambio las concentraciones más altas de Co se encontraron en las localidades de Huitznopala (48 mg kg⁻¹) y Tlaltepingo (41 mg kg⁻¹), Huitznopala es una localidad que no presenta afloramientos manganésíferos y Tlaltepingo si presenta facie manganésífera.



F-CAM Localidades con facie y actividad minera
 F-SAM Localidades con facie y sin actividad minera

Figura 4. Mn total (lixiviable con HNO_3) en muestras compuestas de suelos superficiales (0-20 cm) en parcelas de diferentes localidades del distrito Minero de Molango.

En la figura 4 y 5 se observa que los sitios sin facie manganesífera (Cuxhuacán, Huitznopala y Sta. Mónica) presentan las concentraciones más bajas de Mn. Sin embargo, en las muestras de las localidades con facie manganesífera y actividad minera las concentraciones son mayores, pero también se tiene mayor variabilidad en los resultados en las cuatro muestras compuestas de suelo.

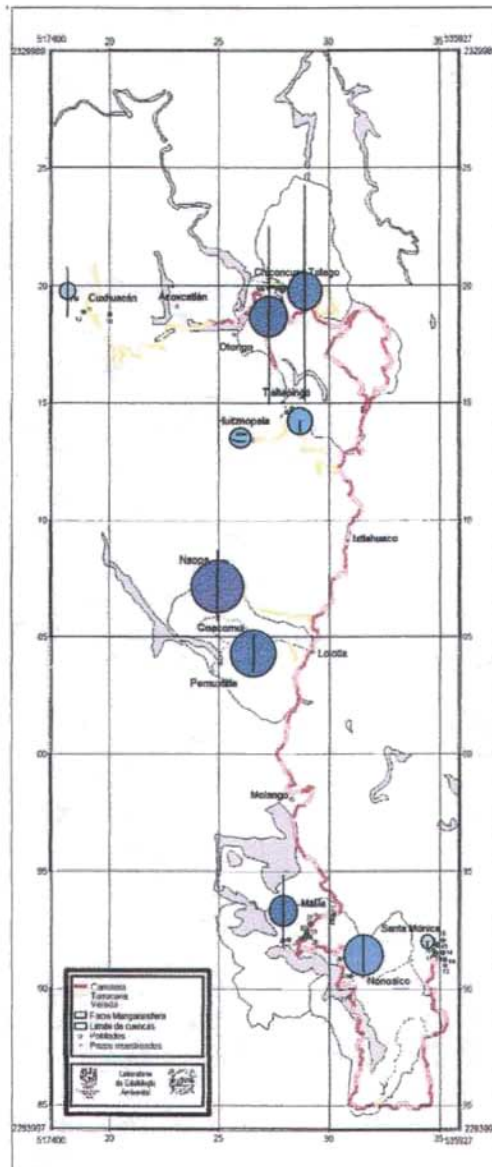


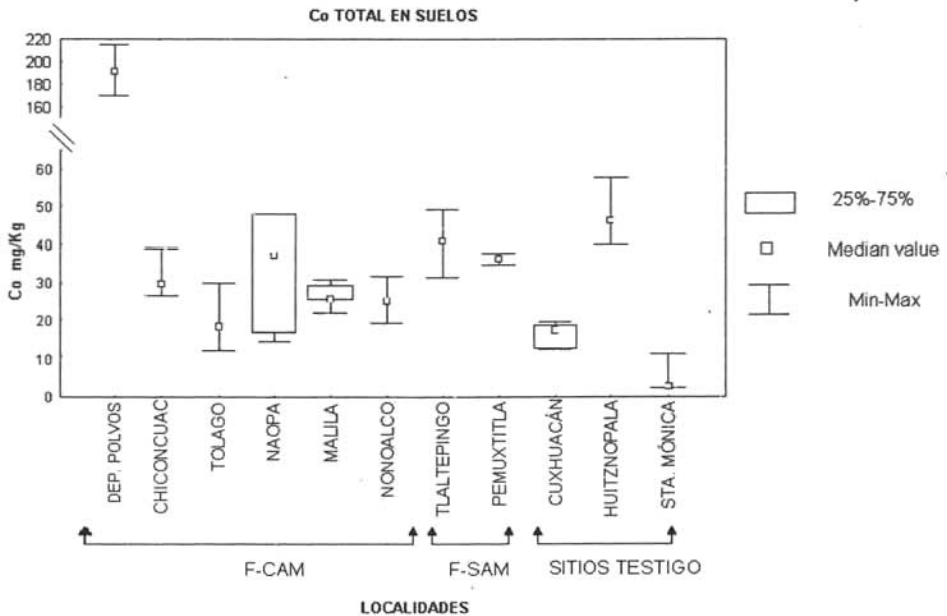
Figura 5. Distribución espacial de los contenidos totales de Mn (lixiviables con HNO_3) en muestras de suelos de superficiales (0-20 cm) en el área de estudio. El tamaño de la burbuja representa la magnitud de la concentración.

En las localidades con afloramientos naturales manganesíferos y con actividad minera las concentraciones encontradas de Mn fueron de 3 438 a 6390 mg kg⁻¹, y con lo que respecta al Co se encontraron concentraciones de 20 a 32 mg kg⁻¹.

En las localidades donde afloran facies manganesíferas, pero no hay actividad minera, las concentraciones de Mn se encontraron en un intervalo de 3290 a 9723 mg kg⁻¹ y 36 a 41 mg kg⁻¹ de Co.

Los sitios testigo que son Cuxhuacán, Huitznopala y Santa Mónica presentan concentraciones de Mn de 890 a 1 123 mg kg⁻¹, los cuales son inferiores a las encontradas en las localidades en donde afloran naturalmente las facies manganesíferas.

En las localidades testigo Santa Mónica y Cuxhuacán se encontraron las concentraciones mas bajas de Co (5 a 16 mg kg⁻¹) en cambio; en Huitznopala que es otra localidad testigo la concentración promedio de Co fue de 48 mg kg⁻¹, como puede observarse en la figura 6 y 7.



F-CAM Localidades con facie y actividad minera
 F-SAM Localidades con facie y sin actividad minera

Figura 6. Co total (lixiviable con HNO₃) en muestras compuestas de suelos superficiales (0-20 cm) en el área de estudio.

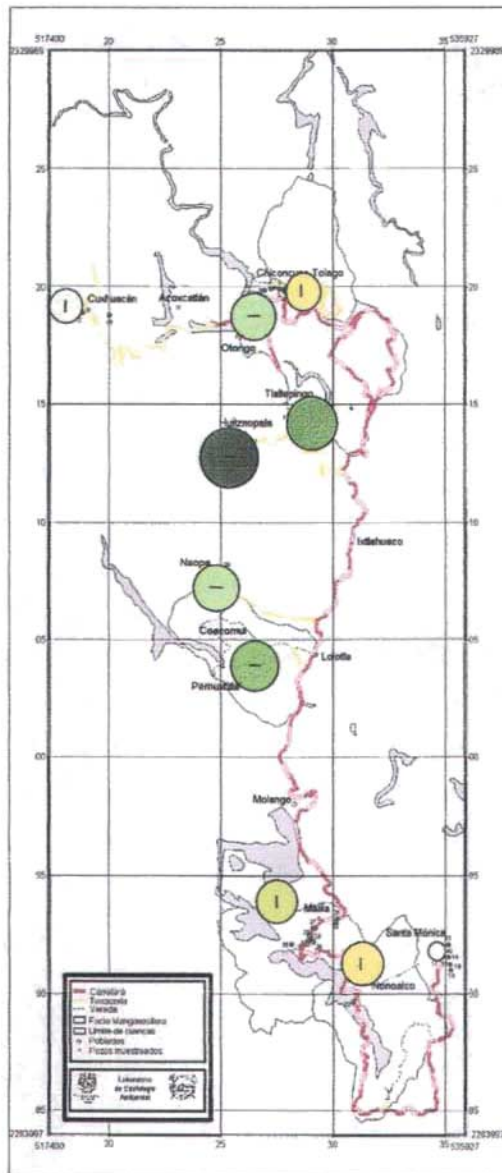
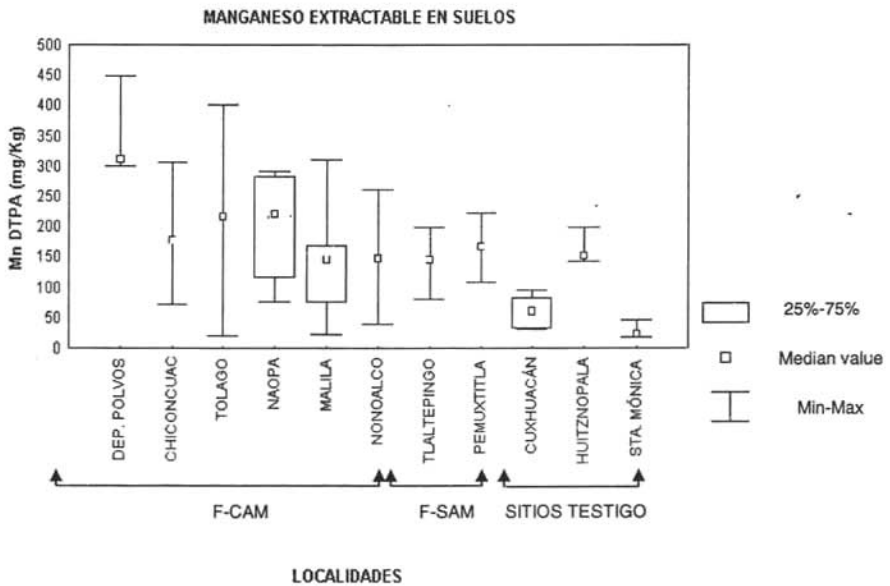


Figura 7. Distribución espacial de los contenidos totales de Co (lixiviables con HNO_3) en muestras de suelos superficiales (0-20 cm) en el área de estudio. El tamaño de la burbuja representa la magnitud de la concentración.

7.2 Mn y Co disponible en suelos

En la figura 8 se muestran los valores promedios y la desviación estándar de los contenidos extractables de Mn en suelos de diferentes localidades del área de estudio, el Mn extractable es equivalente a lo que las plantas van a poder asimilar del suelo e incorporar en sus tejidos.



F-CAM Localidades con facie y actividad minera
 F-SAM Localidades con facie y sin actividad minera

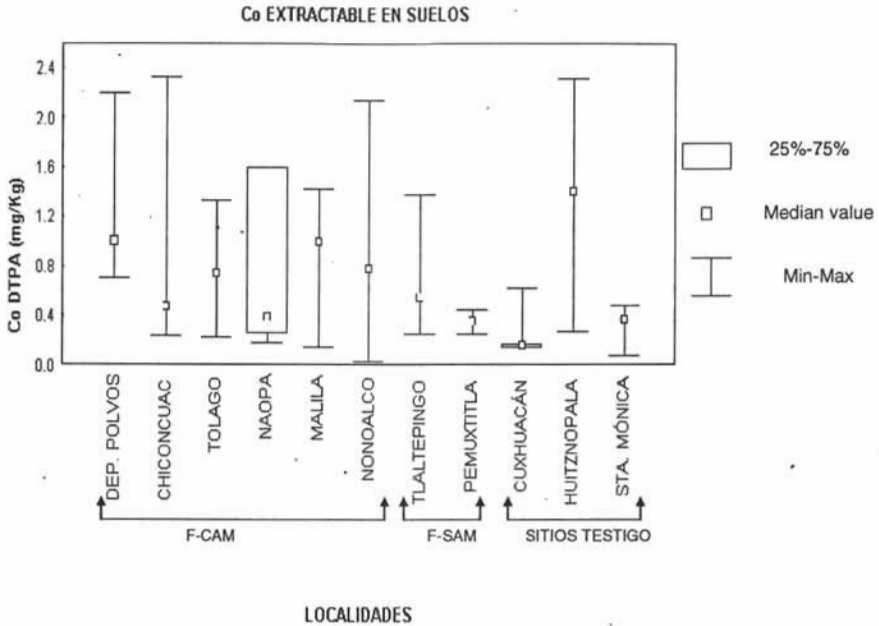
Figura 8. Mn extractable con DTPA de muestras compuestas de suelos superficiales (0-20 cm) en parcelas de diferentes localidades del distrito Minero de Molango.

Los sitios que presentan una menor concentración de Mn disponible son Cuxhuacán y Santa Mónica, localidades donde no existe actividad minera, ni facie manganesífera (las concentraciones promedio son 59 y 28 mg kg⁻¹ respectivamente). En localidades con afloramientos naturales de facie manganesífera y dependiendo si tienen o no actividad minera se registraron contenidos de Mn disponible que varían en un intervalo de 20 a 300 mg kg⁻¹. Las concentraciones más altas de Mn disponible se encontraron en una parcela de la localidad de Tolago (400 mg kg⁻¹), ésta es una localidad que presenta la mayor variabilidad en los datos.

Las concentraciones de Mn disponible en los suelos del área del estudio, se encuentran dentro del intervalo normal reportado por Ross, (1994), de acuerdo a la tabla 8.

Elemento	Intervalo normal soluble en el suelo mg kg ⁻¹	Concentración tóxicas mg kg ⁻¹	Intervalos de Mn y Co disponible en el área de estudio mg kg ⁻¹
Mn	200 -2000	1500 - 3000	28 - 213
Co	1-70	25 - 50	0.31 – 1.33

Tabla 8. Concentraciones normales y tóxicas de Mn y Co reportados para suelos. Ross, (1994)



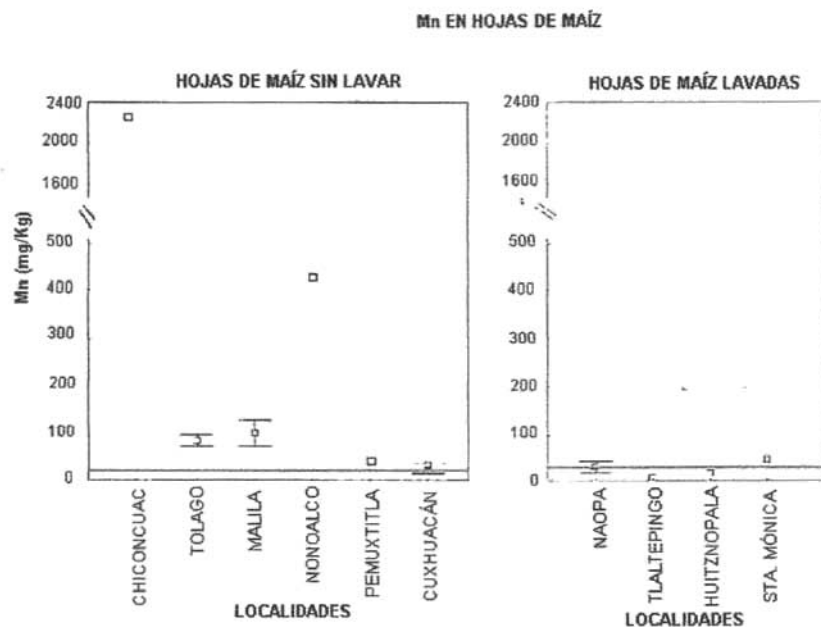
F-CAM Localidades con facie y actividad minera
 F-SAM Localidades con facie y sin actividad minera

Figura 9. Co extractable con DTPA en muestras compuestas de suelo superficiales (0-20 cm) en parcelas de diferentes localidades del distrito Minero de Molango.

En la figura 9 se muestran las concentraciones de Co extractable con DTPA en suelos, y se observa que en la mayoría de las localidades, se tiene una gran variabilidad en los datos. En las localidades testigo Cuxhuacán y Santa Mónica se encontraron concentraciones de Co, entre el LD (0.045) y 0.62 mg kg⁻¹. En Huitznopala que también es localidad testigo, se observa un intervalo de concentración entre 0.27 y 2.32 mg kg⁻¹, siendo el valor más alto encontrado, y esta muestra coincide también con las concentraciones más altas con respecto a contenidos de Co total.

En las localidades con facie y actividad minera las concentraciones de Co fueron de 0.14 a 2.33 mg kg⁻¹ y en las localidades con facie y sin actividad minera en intervalo de concentraciones es 0.25 a 1.38 mg kg⁻¹.

7.3 Mn y Co en hojas de maíz



_____ Límite adecuado de Mn en forrajes (20-25 mg kg⁻¹) para alimentación del ganado vacuno

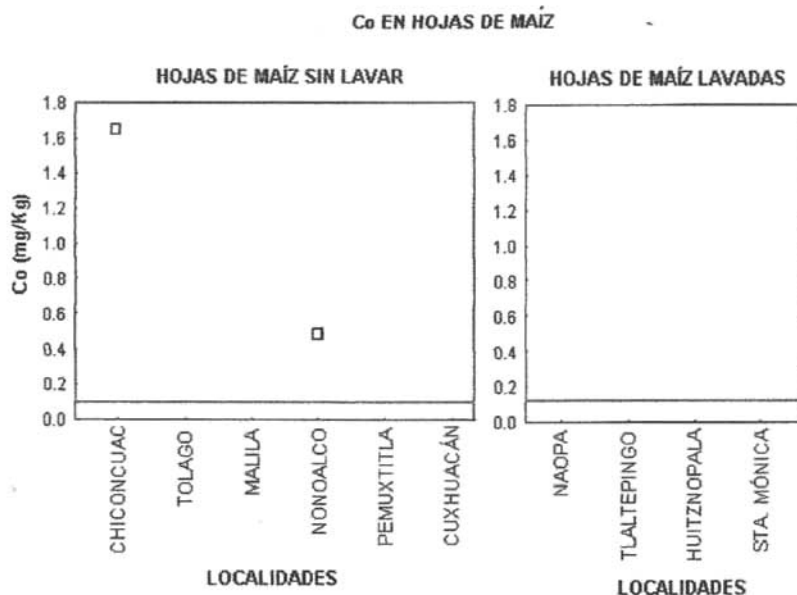
Figura 10. Contenido de Mn en muestras de hojas de maíz lavadas y sin lavar en parcelas de diferentes localidades del área de estudio.

En la figura 10 se puede observar que en hojas de maíz lavadas las concentraciones de Mn son menores a 42 mg kg⁻¹. En la localidad de Chiconcuac se encontraron concentraciones muy elevadas de Mn (2 238 mg kg⁻¹), la muestra corresponde a hojas de maíz sin lavar, por lo que se deduce que este elemento proviene de polvos ricos en Mn depositados en las hojas, debido a que es una localidad influenciada por las actividades mineras.

En Nonoalco se encontraron concentraciones de 400 mg kg^{-1} , esto puede atribuirse a que las hojas de maíz en esta zona son sin lavar. En las otras localidades las concentraciones promedio de Mn están por debajo de 100 mg kg^{-1} en peso seco, los cuales se consideran normales en plantas, de acuerdo a la tabla 9.

Elemento	Intervalo normal en tejidos de planta mg kg^{-1} muestras húmedas	Concentración en plantas contaminadas mg kg^{-1}	Intervalo en la zona de estudio mg kg^{-1}
Mn	15-1000	300-500	3 - 416
Co	0.05-0.5	15-50	0.05 - 1.6

Tabla 9. Concentraciones de Co y Mn reportadas como normales y tóxicas en plantas. Ross, (1994)



____ Límites adecuados de Co 0.10 mg kg^{-1} en forrajes para alimentar al ganado vacuno.

Figura 11. Contenido de cobalto en muestras de hojas de maíz lavadas y sin lavar en parcelas de diferentes localidades del área de estudio.

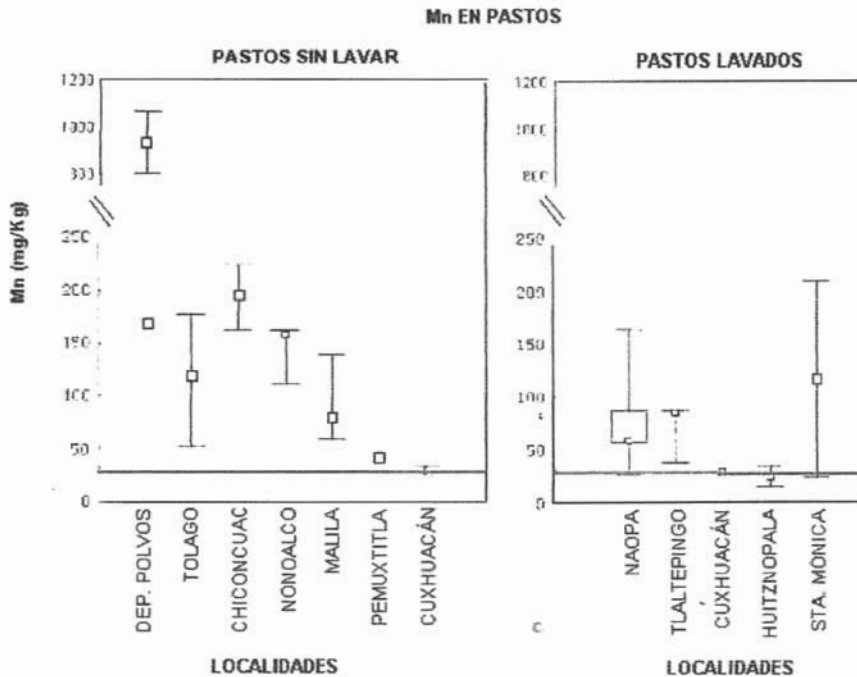
En la figura 11 se muestran los contenidos de Co encontrados en hojas de maíz lavadas y sin lavar, en diferentes localidades del área de estudio se observa que solo se encontró Co en dos muestras de hojas de maíz sin lavar. Estas localidades (Chiconcuac y Nonoalco) son influenciadas por las actividades mineras y son las mismas en donde se encontraron altas concentraciones de Mn (ver figura 10), por lo que al parecer el Co proviene de los polvos acumulados en las hojas. En las otras localidades de estudio las concentraciones de Co en hojas de maíz se encontraron por debajo del límite de detección (0.056 mg kg^{-1}).

En muchas comunidades, se utiliza el rastrojo para alimentar al ganado bovino, en el área de estudio este no cumple con los requerimientos de Co para el ganado, ya que para un buen desarrollo del ganado se recomienda que la pastura que consuma contenga 0.10 mg kg^{-1} peso seco (McDowell et al, 1984 y NRC, 1980). Todas las muestras a excepción de Chiconcuac y Tolago presentan concentración menor al LD (0.056 mg kg^{-1}).

7.4 Mn y Co en pastos

En la figura 12 se muestran las concentraciones de Mn encontradas en pastos de diferentes parcelas del área de estudio. En estas muestras se tienen pastos sin lavar y pastos lavados previos a su análisis. La línea muestra los requerimientos adecuados para el ganado bovino.

Los contenidos más elevados de Mn (1063 mg kg^{-1}) se encontraron en los pastos colectados en el depósito de polvos de la planta de nodulación Otongo.

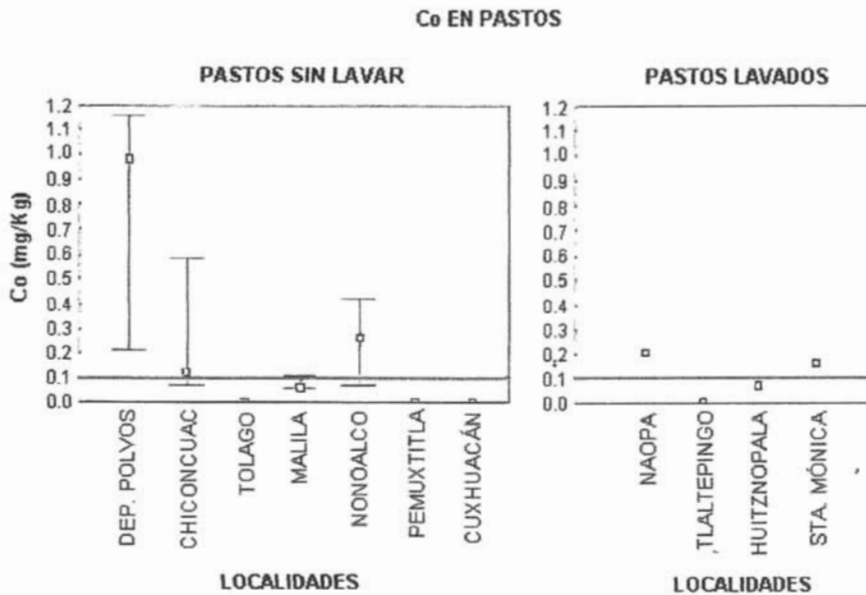


_____ Límite adecuado de Mn en forrajes ($20\text{-}25\text{ mg kg}^{-1}$) para el ganado vacuno.

Figura 12. Concentraciones de Mn en pastos lavados y sin lavar previos a los análisis, colectados en diferentes parcelas del área de estudio.

En otras localidades los contenidos de Mn son menores a 250 mg kg^{-1} , los cuales se encuentra dentro de los niveles normales de acuerdo la tabla 9. Sin embargo para garantizar un desarrollo esquelético y una reproducción normal, el ganado vacuno necesita consumir pastos con contenidos de $20\text{-}25\text{ mg kg}^{-1}$ peso seco; como observamos en la figura 12 los pastos en el área se encuentran por arriba de los requerimientos adecuados para el ganado. Sin embargo los contenidos de Mn reportados en la literatura para forrajes varían ampliamente alrededor de un valor medio de 86 mg kg^{-1} peso seco y para otras especies de plantas se reportan concentraciones de 50 mg kg^{-1} de Mn.

En las localidades de Chiconcuac ($161\text{-}223\text{ mg kg}^{-1}$), Tolago (177 mg kg^{-1}) y Sta. Mónica (210 mg kg^{-1}) se encontró concentraciones elevadas de Mn. Los altos contenidos de Mn en pastos en la localidad de Sta. Mónica se atribuye al pH ácido que presentan los suelos (4.93), debido a que, al parecer a pH ácidos el Mn en el suelo se encuentra como catión divalente (Mn^{+2}) que es soluble y móvil, y por lo tanto, esta fácilmente disponible para la absorción por las raíces de la planta.



_____ Límites adecuados de Co 0.10 mg kg^{-1} en forrajes para el ganado vacuno

Figura 13. Concentraciones de Co en pastos lavados y sin lavar colectados en diferentes parcelas del área de estudio

En la figura 13 se muestra las concentraciones de Co en pastos analizados en diferentes localidades del área de estudio, las concentraciones más altas de Co se obtuvieron en pastos colectados en el depósito de polvos (0.2 a 1.2 mg kg^{-1}).

Las concentraciones de Co en pasto en Chiconcuac son 0.6 mg kg^{-1} , en Nonoalco 0.4 mg kg^{-1} . En otras localidades las concentraciones de Co se encuentran entre el límite de detección y en límite de cuantificación ($0.05 - 0.14 \text{ mg kg}^{-1}$). En algunas muestras de pasto sin lavar (Chiconcuac, Nonoalco) y pastos lavados (Naopa y Sta. Mónica), los pastos cumplen con los requerimientos dietéticos para el ganado vacuno (0.10 mg kg^{-1}).

7.5 Efecto del lavado

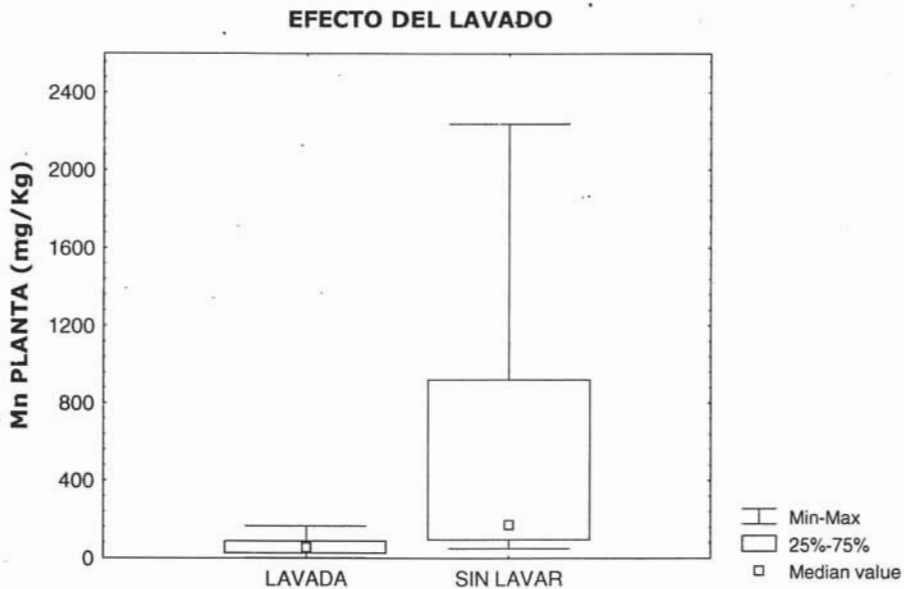


Figura 14. Distribución de Mn en pastos y hojas de maíz lavadas y sin lavar previo al análisis.

Es primordial considerar la importancia de lavar las muestras en el momento de colectarlas para obtener información sobre el elemento que realmente es asimilado por la planta.

La figura 14 muestra la distribución de los contenidos de Mn total en muestras de plantas lavadas previo a su análisis, así como las muestras que no se lavaron. Se observa que las muestras lavadas contienen menos Mn que las que no fueron lavadas, sin embargo existe muestras lavadas con altos niveles de Mn, lo cual indica que el Mn si es absorbido por las plantas en cantidades considerables en algunas parcelas de las localidades del área de estudio.



Figura 15. Distribución de Co en pastos y hojas de maíz lavadas y sin lavar previo al análisis.

En la figura 15 se muestran la distribución de los contenidos de Co total en muestras de plantas lavadas previo al análisis así como las muestras que no fueron lavadas. Los valores más altos de 1.16 mg kg^{-1} se encontraron en los pastos colectados en los depósitos de polvo que corresponde a pastos sin lavar. También se observa que la mayoría de las muestras de plantas lavadas no tienen Co y que la mayor variabilidad se tiene en las muestras de plantas que no fueron lavadas por lo tanto se piensa que el Co proviene de los polvos ricos en Mn, que se dispersan en el área debido a las actividades mineras, que se realizan en el área, los cuales se están depositando sobre las plantas, sin embargo no se está asimilando.

7.6 pH y CE

En el figura 16 se muestran los valores de pH determinados en agua (1:5), en las muestras de suelos

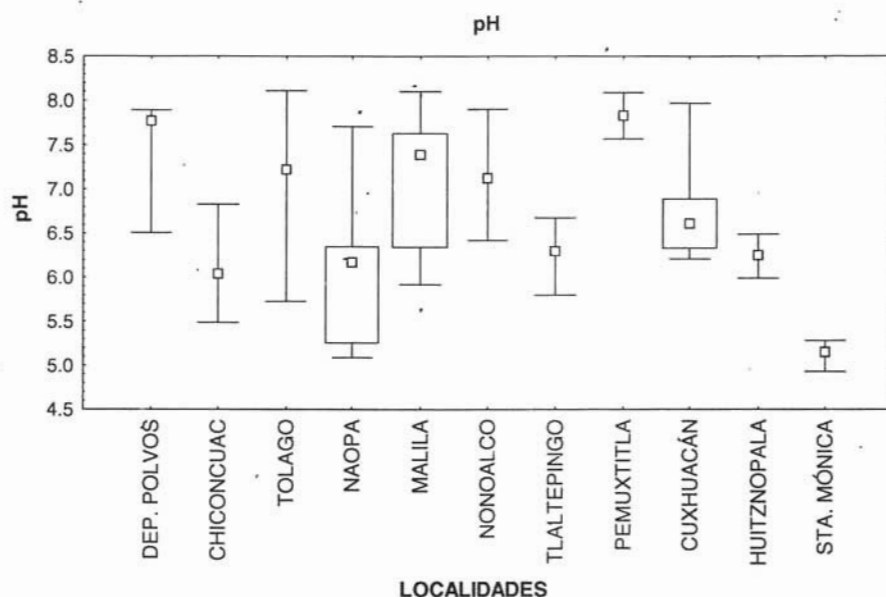


Figura 16. Valores de pH (1:5) en agua, en muestras compuestas de suelos (0-20 cm), en el área de estudio.

Los valores de pH en los suelos del área de estudio están entre 5.0 y 8.1, siendo los suelos más ácidos los de Sta. Mónica (5.1) y los más alcalinos los de Pemuxtítla (7.8), de acuerdo a la clasificación de suelos (tabla 10) de la norma NOM-021-RECNAT-2000, van de moderadamente ácidos a medianamente alcalinos.

Clasificación	pH
Fuertemente ácido	< 5.0
Moderadamente ácido	5.1 - 6.5
Neutro	6.6 - 7.3
Medianamente alcalino	7.4 - 8.5
Fuertemente alcalino	> 8.5

Tabla10. Clasificación del suelo en cuanto al valor de pH (NOM-021-RECNAT-2000)

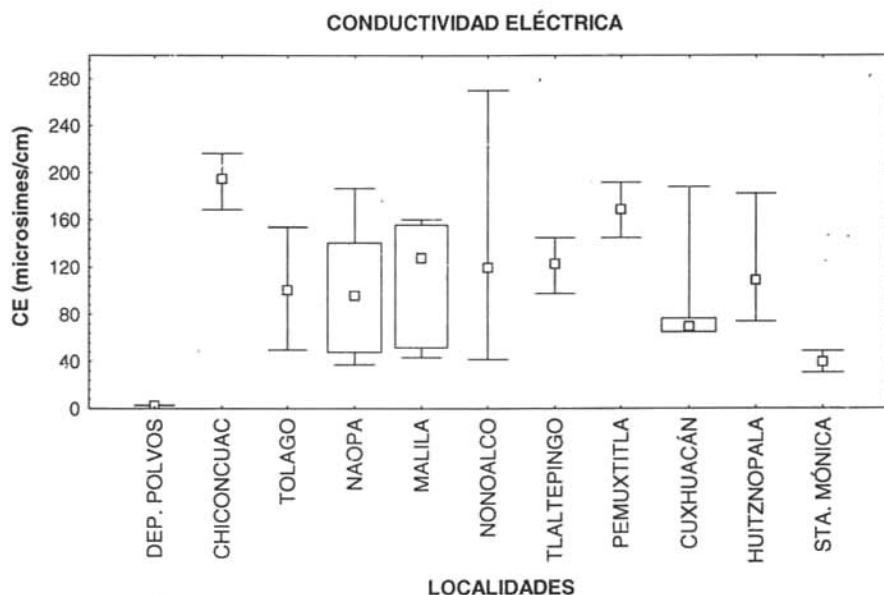


Figura 17. Valores de CE (1:5) en agua, en las muestras compuestas de suelos (0-20 cm), en el área de estudio.

Con lo que respecta a la CE en el depósito de polvo son moderadamente salinos, sin embargo los suelos no presentan efectos de salinidad debido a que la CE es < 1 decisiemens por metro (dS m^{-1}) a 25°C , de acuerdo a la norma NOM-021-RECNAT-2000.

CE dS m ⁻¹ A 25°C	Efectos
< 1.0	Efectos despreciables de la salinidad
1.1 - 2.0	Muy ligeramente salino
2.1 - 4.0	Moderadamente salino
4.1 - 8.0	Suelo salino
8.1 - 16.0	Fuertemente salino
> 16.0	Muy fuertemente salino

Tabal 11. Clasificación del suelo en cuanto al valor de CE (NOM-021-RECNAT-2000)

8. *Discusión de resultados*

Las concentraciones de Mn totales encontrados en el área de estudio superan las concentraciones típicas reportadas por Dragun, (1988) (ver tabla 12) en las localidades con afloramientos manganesíferos y dependiendo si presentan o no actividad minera. En las localidades sin afloramientos manganesíferos las muestras de suelos se encuentran dentro de los valores normales.

Tabla 12. Concentraciones naturales de Mn y Co en suelos Dragun, (1988).

Elemento	Concentración normal mg kg ⁻¹
Mn	100 – 4000
Co	1 - 40

El intervalo de concentración para Co total encontrado en las parcelas de estudio están dentro de los valores normales en los suelos de acuerdo a Dragun, (1988) (5 a 48 mg kg⁻¹) las cuales son mayores a los límites reportados para suelos deficientes en Co 0.5-3 mg kg⁻¹ (U.S. PHS, 1992), por lo tanto los suelos del área de estudio no son deficientes en este elemento por contenidos totales (lixiviables con HNO₃).

Los contenidos de Mn disponible en los suelos se encuentran dentro de los valores normales de acuerdo a la tabla 8, ninguna muestra superó las concentraciones normales, en cambio, en muchas de las localidades del área de estudio, el Co disponible se encuentra por debajo de los límites reportados como normales en los suelos (Tabla 8).

Las concentraciones de Mn en hojas de maíz lavadas son menores a 100 mg kg^{-1} las cuales se consideran normales de acuerdo a la tabla 9, en cambio, en pastos lavados las concentraciones son menores a 250 mg kg^{-1} .

En las muestras de hojas de maíz sin lavar si se encontraron altas concentraciones de Mn ($2\ 238 \text{ mg kg}^{-1}$) en la localidad de Chiconcuac al igual que en las muestras de pasto, por lo que se puede decir que los polvos ricos en Mn se están acumulando en las hojas de las plantas en el área de estudio.

En las hojas de maíz lavadas no se encontró Co, por lo que se piensa que en las dos muestras de hojas de maíz de la localidad de Chiconcuac y Nonoalco el Co que se encontró proviene de los polvos ricos en Mn acumulados en las hojas debido a las actividades mineras que se realizan en estas localidades.

En la mayoría de las muestras de pastos sin lavar se encontró Co (0.1 a 1.2 mg kg^{-1}) y en los pastos lavados la mayor concentración fue de 0.2 mg kg^{-1} , por lo que se atribuye que el Co en los pastos sin lavar se debe a los polvos provenientes de la depositación atmosférica y no está incorporado en los tejidos del pastos.

La asimilación de Mn y Co por las plantas en el área de estudios dependen del pH (ácidos) (Kabata-Pendias y Pendias, 1992), al parecer a pH de 4.5 hay una mayor asimilación de Mn por las plantas como lo demuestran las correlaciones de la figura 18 en donde se observa que la concentración de Mn en las plantas disminuye al aumentar el pH. Sin embargo, no se encontró ninguna correlación entre el pH con el Co y Mn disponible.

Con lo que respecta a los contenidos de Co en plantas no fue posible observar esta relación debido a que en las plantas lavadas las concentraciones encontradas fueron menores al límite de detección (0.045 mg kg^{-1}).

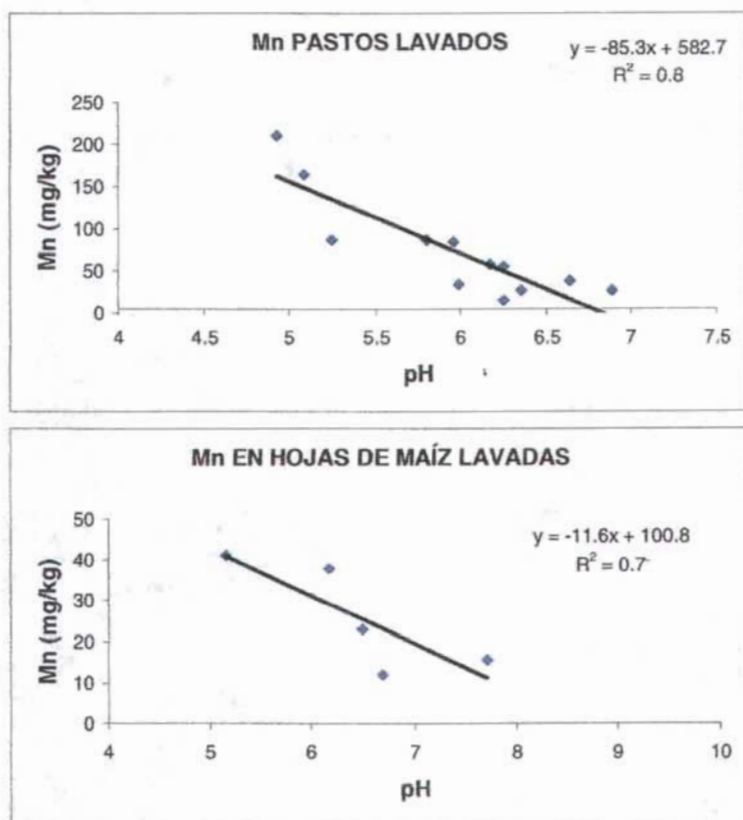
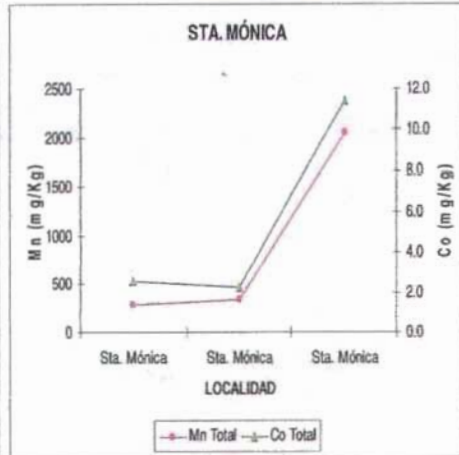
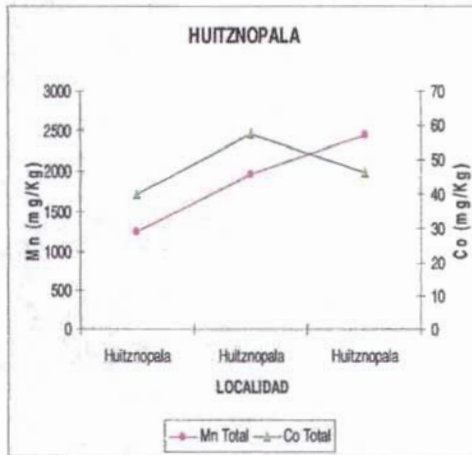
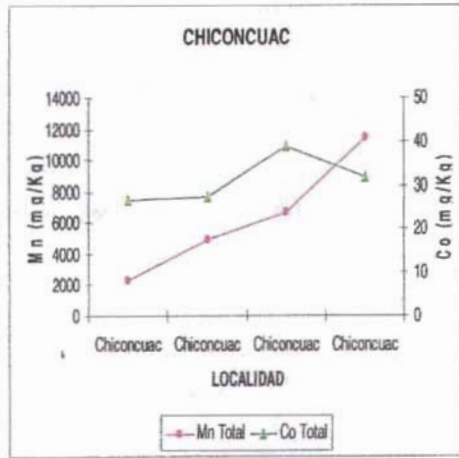
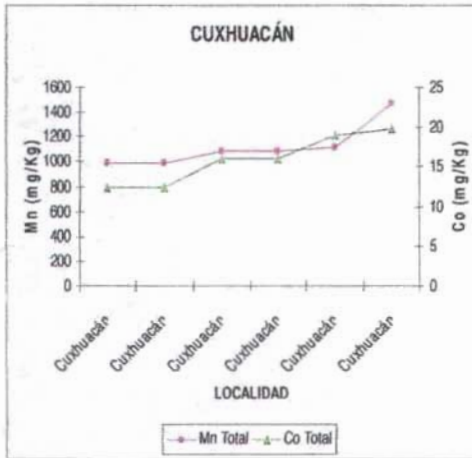


Figura 18. Correlaciones entre pH y concentración de Mn en muestras compuestas de plantas lavadas, del área de estudio.

8.1 Relación entre Mn total y Co total

En la figura 19 se representan los contenidos totales de Mn y Co en todas las localidades y se observa una tendencia general de que, al aumentar las concentraciones de Mn total, hay un incremento en los contenidos de Co. Este mismo comportamiento es descrito por Jarvis (1984b) que analizó suelos superficiales y observó que al aumentar el Mn aumenta también el Co, particularmente cuando se incrementa la forma fácilmente reducible del Mn.



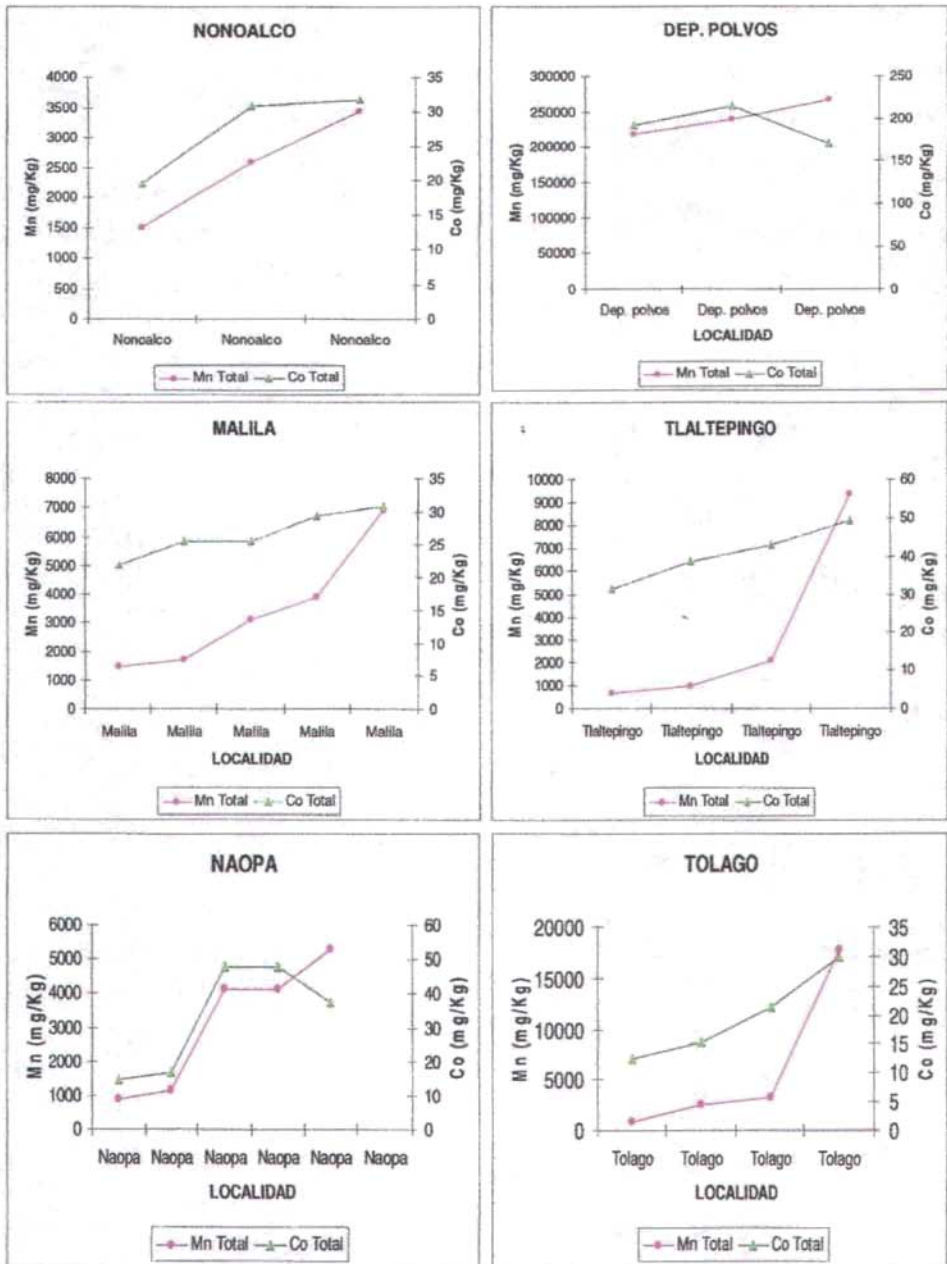


Figura 19. Gráficos de dispersión que muestran la relación entre contenidos de Mn y Co total en suelos de muestras compuestas del área de estudio.

8.2 Relación entre el Mn total y Co disponible

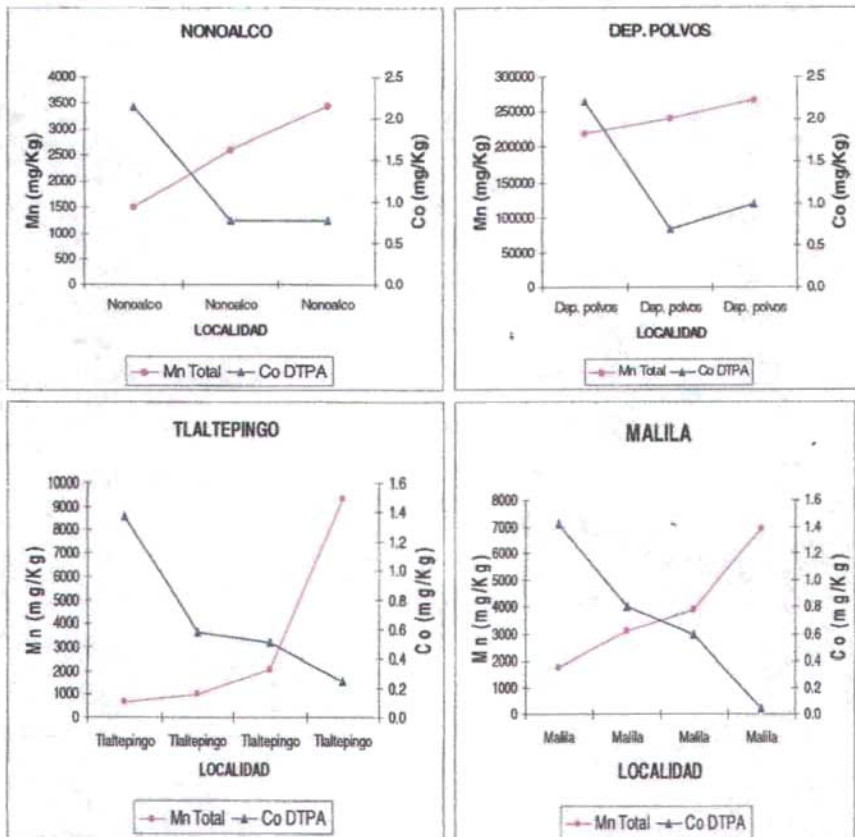


Figura 20. Concentraciones de Mn total y Co disponible en muestras compuestas de suelo del área de estudio.

En las localidades de Nonoalco, Tlaltepingo, Malilla y el depósito de polvos se observa una relación negativa entre el Mn total y el Co disponible en muestras compuestas de suelo (0-20 cm) figura 20, la cual parece indicar que a mayor concentración de Mn total, menor Co disponible. Esto se puede atribuir a que en estas localidades abundan los óxidos de Mn, los cuales tienen estructuras octaédricas, capaces de retener con fuerza al Co, reteniéndolo e impidiendo que sea liberado a la solución del suelo.

Como puede observarse en las figuras (11 y 13), en estas localidades las hojas de maíz y los pastos no contienen Co, por lo que al parecer en estas localidades el Co está relacionado con los contenidos de Mn, sin embargo es necesario realizar estudios de rayos X para verificar a qué compuestos de Mn se está uniendo al Co.

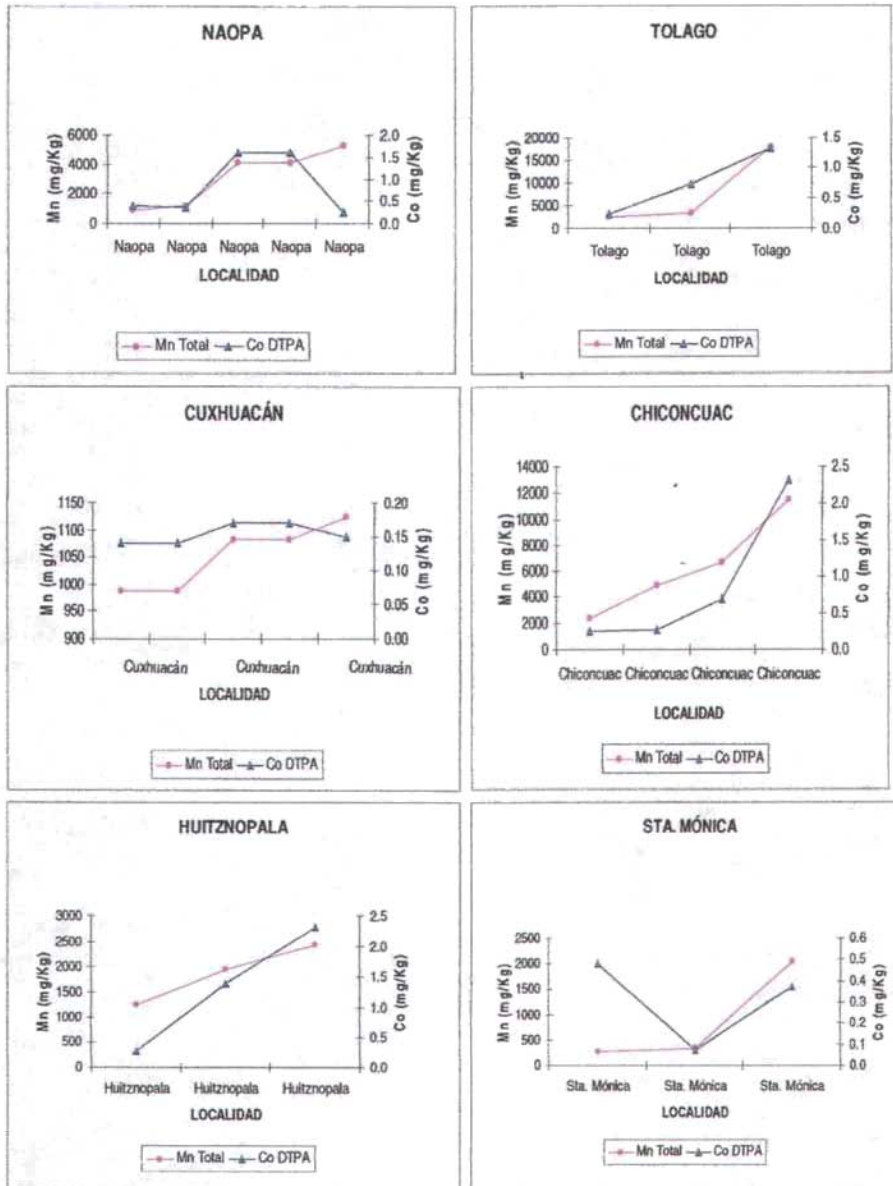


Figura 21. Gráficos de dispersión que muestran la relación que existe entre las concentraciones de Mn total y Co disponible en muestras compuestas de suelos.

En la figura 21 se muestran las localidades del área de estudio en donde se encontró una relación directa entre el Mn total y el Co disponible, se puede observar que las concentraciones de Co disponible aumentan, al aumentar las concentraciones de Mn, esto se atribuye a que en las localidades de Naopa (mina Naopa) y Tolago (mina Tetzintla) se realiza la extracción de materiales ricos en rodocrosita ($MnCO_3$) al igual que Chiconcuac, los cuales son más solubles, permitiendo la liberación del Co.

En los sitios testigos (Cuxhuacán, Huitznopala y Santa Mónica), también se observa que al aumentar las concentraciones de Mn total, las concentraciones de Co disponible aumentan.

9. Conclusiones

- Los suelos no son deficientes en Co total (lixiviable con HNO_3).
- En suelos donde afloran naturalmente las facies manganesíferas y dependiendo si existe o no actividad minera se registraron elevadas concentraciones de Mn, en comparación con los sitios testigos, en los cuales se registra concentraciones consideradas como normales en los suelos.
- Los contenidos de Mn en tejidos vegetales se encuentran elevados en algunas localidades, particularmente en Chiconcuac tanto en pastos como en hojas de maíz, en plantas no lavadas, por lo cual se atribuye a las actividades mineras que se realizan en esta localidad y que generan polvos que se depositan sobre las plantas, por lo que es importante que todas las plantas sean lavadas antes del análisis, debido a que se sospecha que las altas concentraciones en plantas se debe a la aportación de los polvos acumulados en las hojas de las plantas, y no se puede decir si este Mn está siendo asimilado por las plantas, sin embargo, para este estudio se tomó en cuenta que para alimentar al ganado, no se lavan los forrajes del área donde pastan y por lo tanto los animales pueden incorporar el Mn depositado.
- Los contenidos de Mn en el suelo si influyen en los contenidos de Co en las plantas, debido a que en las localidades en donde se encontraron correlaciones negativas entre Mn total y Co disponible, los pastos y las hojas de maíz no contienen cobalto, independientemente si fueron lavadas o no previo al análisis, sólo en la localidad de Malila se encontró Co en pastos sin lavar entre el límite de detección y el límite de cuantificación.
- Las hojas de maíz no cumplen con los requerimientos adecuados de Co para la alimentación del ganado en las muestras analizadas.
- En algunas localidades las muestras de pastos cumplen con los requerimientos dietéticos para el ganado vacuno (0.10 mg kg^{-1}).

10. Recomendaciones

Es importante realizar un estudio de difracción de rayos X en las muestras para determinar a que compuestos de Mn se une el Co, que minerales se encuentran, en cada una de las localidades para poder determinar realmente si los óxidos de Mn están inmovilizando al Co.

Realizar un muestreo mas representativo en plantas y así poder tener en cada localidad plantas lavadas y sin lavar para descartar que el Co en el área de estudio no proviene de los polvos generados por las actividades mineras.

11. Anexos

Tabla 1. Concentración de Mn y Co en pastos y hojas de maíz.

Localidad	Tipo planta	Mn	Promedio	Co		Promedio	Desvest
		mg/kg	mg/kg	Desvest	mg/kg	mg/kg	
Depósito de polvos	Pasto Africa SL	162.14			0.21		
Depósito de polvos	Pasto Africa SL	920.68			1.16		
Depósito de polvos	Pasto Africa SL	1063.36	715.39	484.41	0.98	0.78	0.50
Chiconcuac	Pasto Chino SL	161.77			0.07		
Chiconcuac	Pasto Chino SL	193.54			0.58		
Chiconcuac	Pasto Chino SL	223.80	193.04	31.02	0.12	0.26	0.28
Tolago	Pasto Africa SL	52.44			<LD		
Tolago	Pasto Africa SL	177.53	177.53	88.45	<LD		
Malilla	Pasto estrella SL	58.16			0.11		
Malilla	Pasto estrella SL	78.22			0.06		
Malilla	Pasto estrella SL	139.41	91.93	42.32	0.06	0.08	0.03
Nonoalco	Pasto estrella SL	110.29			0.26		
Nonoalco	Pasto estrella SL	157.78			0.42		
Nonoalco	Pasto estrella SL	162.20	143.42	28.78	0.07	0.25	0.18
Pernuxtilla	Pasto Africa SL	35.91			<LD		
Cuxhuacán	Pasto Africa SL	24.61			<LD		
Cuxhuacán	Pasto Africa SL	32.53	32.53	5.80	<LD		
Naopa	Pasto Africa L	27.06			<LD		
Naopa	Pasto Africa L	55.26			<LD		
Naopa	Pasto Chino L	58.03			<LD		
Naopa	Pasto Chino L	86.86			0.20		
Naopa	Pasto Chino L	164.41	78.33	52.57	<LD		
Tlaltepingo	Pasto chino L	37.88			<LD		
Tlaltepingo	Pasto Africa L	84.66			<LD		
Tlaltepingo	Pasto chino L	87.15	69.90	27.76	<LD		
Cuxhuacán	Pasto africa L	26.57			<LD		
Huitznopala	Pasto africa L	14.91			<LD		
Huitznopala	Pasto Chino L	33.66	24.29	13.26	0.07		
Sta. Mónica	Pasto Chino L	23.26			0.16		
Sta. Mónica	Pasto chino L	210.53	116.90	132.42	<LD		
Chiconcuac	Maiz SL	2238.88			1.6		
Tolago	Maiz SL	68.64			<LD		
Tolago	Maiz SL	93.02	80.83	17.24	<LD		
Malilla	Maiz SL	69.27			<LD		
Malilla	Maiz SL	124.37	96.82	38.96	<LD		
Nonoalco	Maiz SL	415.63			0.05		
Pernuxtilla	Maiz SL	30.91			<LD		
Cuxhuacán	Maiz SL	12.98			<LD		
Cuxhuacán	Maiz SL	31.57			<LD		
Cuxhuacán	Maiz SL	32.96	25.84	11.15	<LD		
Naopa	Maiz L	15.59			<LD		
Naopa	Maiz L	37.98	26.78	11.75	<LD		
Tlaltepingo	Maiz L	2.97			<LD		
Huitznopala	Maiz L	12.05			<LD		
Sta. Mónica	Maiz L	41.26			<LD		

Tabla 2. Concentraciones de Mn y Co total (lixiviables con ácido nítrico) en muestras compuestas de suelos (0-20 cm), en diferentes localidades del área de estudio.

LOCALIDADES	CE(dsm-1)	pH	Mn Total			Mn DTPA			Co Total			Co DTPA		
			mg/Kg	Promedio	Desvest	mg/Kg	Promedio	Desvest	mg/Kg	Promedio	Desvest	mg/Kg	Promedio	Desvest
Depósito de polvos	2.45	7.77	218581.31			448.05			192.13			2.20		
Depósito de polvos	2.8	6.51	240957.51			298.54			215.64			0.70		
Depósito de polvos	2.43	7.89	267976.93	242505.25	24734.16	309.92	352.17	83.23	171.35	193.04	22.16	1.00	1.30	0.8
Tolago	118	7.64	859.04			19.89			12.29			<LD		
Tolago	49.9	5.73	2573.17			400.15			30.04			1.33		
Tolago	83.1	6.8	3362.25			296.20			21.42			0.74		
Tolago	154.1	8.11	17781.66	6144.03	7828.5	134.73	212.74	168.7	15.41	19.79	7.8	0.23	0.77	0.6
Chiconcuac	168.4	5.98	2365.62			235.57			26.71			0.24		
Chiconcuac	216.5	5.49	4964.95			305.00			27.38			0.26		
Chiconcuac	178.5	6.1	6712.06			70.81			38.93			0.68		
Chiconcuac	211	6.93	11517.72	6390.09	3856.8	115.02	181.60	107.8	32.09	31.28	5.6	2.33	0.88	1.0
Nonoalco	41.7	6.53	1506.24			119.33			19.54			0.77		
Nonoalco	58.3	6.42	2607.76			171.50			31.79			0.77		
Nonoalco	270	7.9	3451.41			259.79			30.81			2.14		
Nonoalco	181	7.72	17923.03	6372.11	7741.7	38.09	147.18	93.0	19.79	25.48	6.7	<LD	1.23	0.8
Mailta	51.5	5.92	1477.46			166.59			22.04			1.19		
Mailta	128	7.39	3124.86			72.46			30.87			0.60		
Mailta	43.2	6.34	3906.49			309.03			25.66			0.80		
Mailta	155.5	8.1	6937.72			20.25			29.41			0.05		
Mailta	160.15	7.63	1746.80	3438.67	2194.85	144.74	142.61	109.74	25.62	26.72	3.49	1.42	0.81	0.53
Pemuxtilla	145.4	8.09	5932.99			108.22			34.81			0.25		
Pemuxtilla	192	7.57	13520.59	9726.79	5365.25	221.67	164.95	80.22	37.73	36.27	2.06	0.45	0.35	0.14
Cuxhuacán	64.8	6.89	989.05			30.16			19.02			0.14		
Cuxhuacán	64.8	6.89	989.05			30.16			19.02			0.14		
Cuxhuacán	69.4	6.33	1083.14			58.80			12.44			0.17		
Cuxhuacán	69.4	6.33	1083.14			58.80			12.44			0.17		
Cuxhuacán	188	7.97	1475.31			93.46			16.00			0.62		
Cuxhuacán	76.4	6.21	1123.90	1123.93	180.7	80.60	58.66	25.8	19.73	16.44	3.4	0.15	0.23	0.2
Naopa	140.9	6.35	897.40			154.92			14.55			0.39		
Naopa	118	6.25	1176.02			113.86			16.85			0.38		
Naopa	47.5	6.17	4134.75			282.93			48.10			1.60		
Naopa	47.5	6.17	4134.75			282.93			48.10			1.60		
Naopa	95.7	5.25	5314.95			75.75			37.36			0.25		
Naopa	37.4	5.09	9699.07			38.01			39.91			<LD		
Naopa	186.7	7.71	56808.13	11737.87	20089.06	290.59	177.00	107.54	19.26	32.02	14.75	0.18	0.73	0.68
Tlaltépingo	101	5.8	706.25			111.41			43.08			0.51		
Tlaltépingo	144.95	6.64	993.03			177.24			31.38			1.38		
Tlaltépingo	97.8	5.96	2086.45			198.69			38.76			0.58		
Tlaltépingo	145.4	6.68	9375.86	3290.40	4100.33	78.79	141.53	55.93	49.26	40.62	7.52	0.25	0.68	0.49
Huitznopala	73.8	6.49	1250.96			150.86			39.99			0.27		
Huitznopala	182.4	6.25	2452.82			198.19			46.24			2.32		
Huitznopala	108.8	5.99	1967.78	1890.52	604.64	141.06	163.37	30.55	57.63	47.95	8.94	1.40	1.33	1.03
Sta. Mónica	48.75	5.28	281.29			20.61			2.58			0.48		
Sta. Mónica	39.3	5.15	343.35			17.58			2.26			0.07		
Sta. Mónica	30.5	4.93	2045.35	890.00	1001.05	45.20	27.80	15.15	11.41	5.42	5.20	0.37	0.31	0.21

Tabla 3. Diferentes correlaciones entre Mn y Co en muestras compuestas de suelos del área de estudio.

LOCALIDADES	Mn Total	Mn DTPA	Co Total	Co DTPA	Coeficiente de correlación				
	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	MnTotal-Co DTPA	MnTotal-MnDTPA	Co Total-Co DTPA	Mn Total-Co Total	MnDTPA-Co DTPA
Dep. polvos	218581.31	448.05	192.13	2.20					
Dep. polvos	240957.51	298.54	215.64	0.70					
Dep. polvos	267976.93	309.92	171.35	1.00	-0.72	-0.80	-0.22	-0.52	0.99
Tolago	859.04	19.89	12.29	LD					
Tolago	2573.17	400.15	15.41	0.23					
Tolago	3362.25	296.20	21.42	0.74					
Tolago	17781.66	134.73	30.04	1.33	0.91	-0.20	1.00	0.93	-1.00
Chiconcuac	2365.62	235.57	26.71	0.24					
Chiconcuac	4964.95	305.00	27.38	0.26					
Chiconcuac	6712.06	70.81	38.93	0.68					
Chiconcuac	11517.72	115.02	32.09	2.33	0.95	-0.62	0.30	0.47	-0.58
Nonoalco	1506.24	119.33	19.54	2.14					
Nonoalco	2607.76	171.50	30.81	0.77					
Nonoalco	3451.41	259.79	31.79	0.77					
Nonoalco	17923.03	38.09	19.79	LD	-0.90	-0.72	-1.00	-0.48	-0.78
Malilla	1477.46	166.59	22.04	1.19					
Malilla	1746.80	144.74	25.62	1.42					
Malilla	3124.86	72.46	25.66	0.80					
Malilla	3906.49	309.03	29.41	0.60					
Malilla	6937.72	20.25	30.87	0.05	-0.97	-0.39	-0.83	0.89	0.30
Pemuxtilla	5932.99	108.22	34.81	0.25					
Pemuxtilla	13520.59	221.67	37.73	0.45	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Naopa	897.40	154.92	14.55	0.39					
Naopa	1176.02	113.86	16.85	0.38					
Naopa	4134.75	282.93	48.10	1.60					
Naopa	4134.75	282.93	48.10	1.60					
Naopa	5314.95	75.75	37.36	0.25					
Naopa		290.59	19.26	0.18	0.39	0.22	0.82	0.87	0.61
Tlaltepingo	706.25	111.41	31.38	1.38					
Tlaltepingo	993.03	177.24	38.76	0.58					
Tlaltepingo	2086.45	198.69	43.08	0.51					
Tlaltepingo	9375.86	78.79	49.26	0.25	-0.67	-0.66	-0.95	0.84	-0.09
Cuxhuacán	989.05	30.16	12.44	0.14					
Cuxhuacán	989.05	30.16	12.44	0.14					
Cuxhuacán	1083.14	58.80	16.00	0.17					
Cuxhuacán	1083.14	58.80	16.00	0.17					
Cuxhuacán	1123.90	80.60	19.02	0.15					
Cuxhuacán	1475.31	93.46	19.73	0.62	0.96	0.99	0.63	0.81	0.69
Huitznopala	1250.96	150.86	39.99	0.27					
Huitznopala	1967.78	141.06	57.63	1.40					
Huitznopala	2452.82	198.19	46.24	2.32	1.00	0.70	0.40	0.45	0.74
Sta. Mónica	281.29	20.61	2.58	0.48					
Sta. Mónica	343.35	17.58	2.26	0.07					
Sta. Mónica	2045.35	45.20	11.41	0.37	0.23	0.99	-0.29	1.00	0.35

12. Referencias

- Abbasi, S.A., Nipanay, P.C., Soni, R.A. 1989. Environmental status of cobalt and its microdetermination with 7-nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid in waters, aquatic weeds and animal tissues. *Anal Lett* **22**: 225-235.
- Adams, S.N., Honeysett, J.L., Tiller, K.G., Norrish K. 1969. Factors controlling the increase of cobalt in plants following the addition of a cobalt fertilizer. *Aust J soil Res* **7**: 29-42.
- Adriano, D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. New York: Springer-Verlag, 263-292.
- Alexandri, R.R., Martínez V.A. 1988. Geología del Distrito Manganesífero de Molango, Hidalgo. Geología Económica de México. Fondo de cultura económica, México. 401- 408.
- ATSDR 1997. Draft for public comment (update). Toxicological profile for manganese. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, GA.
- ATSDR 2000. Reseña toxicológica del manganeso (versión para comentario público). Agencia para Sustancia Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Atlanta, GA.
- Bodek, I., Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. 1988. Environmental inorganic chemistry properties processes and estimation methods. New York: Pergamon Press, Cap. 7.9 1-8.
- Bowen, H.J.M. 1979. Environmental chemistry of the elements. London, Academic Press. 121-136.
- Bruce, M.M., Rodie, J.M. 1990. Química. 4ª ed. Argentina: Editorial Iberoamericana, 740-743.
- Burns, R.G. 1976. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochim Cosmochim Ac* **40**: 95-102.
- Consejo de Recursos Minerales. 1992. Monografía Geológico-Minera del Estados de Hidalgo. Secretaria de Energía, Minas e Industria Paraestatal Subsecretaría de Minas e Industria Básica. 65-69.
- Cooper, W.C. 1984 The health implications of increased manganese in the environment resulting from the combustion of fuel additives. *J Toxicol Env Health* **14**: 23-46.

- Cruz, R.J., Olvera, V.L. 2004. Movilización del manganeso por erosión hídrica en el Distrito Minero de Molango, Estado de Hidalgo. Tesis de Licenciatura, UNAM, México. 118-121.
- Dawson, B.S., Fergusson, J.E., Campbell, A.S., Cutler, E.J. 1985. Distribution of elements in some Fe-Mn nodules and an iron-pan in some gley soils of New Zealand. *Geoderma* **35**: 127-143.
- Dragun, J. 1988. Elements list. The soil chemistry of Hazardous Materials. USA.
- Eckel, W.P., Langley, W.D. 1988. A background-based ranking technique for assessment of elemental enrichment in soils at hazardous waste sites. *En: Superfund 88: Proceedings of the 9th National Conference*. Washington, DC, 282-286.
- EPA. 1985. Locating and emitting air emissions from sources of manganese. Research Triangle Park, NC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. EPA-450/4-84-007h.
- Fleming, G.A. 1983. Aspects of soil chemistry of cobalt. *En: Augustithis SS. The significance of trace Elements in solving petrogenetic problems and controversies*. Athens: Theophrastus Publishers 731.
- Forstner, U., Wittmann G.T.W. 1981. Metal pollution in the aquatic environment. Springer Verlag, Berlin.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Anal Chem* **21**: 451-467.
- Graedel, T.E. 1978. Inorganic elements, hydrides, oxides and carbonates. *En: Chemical compounds in the atmosphere*. New York: Academic Press, 35-41, 44-49.
- Huang, L.Y., Tsai, F.Y., Lin, H.T. 1999. Electrothermal Atomic absorption spectrometric determination of cobalt and nickel in serum with deproteinization technique. *Anal Chem* **15**: 79-82.
- Huerta, H.G. 2001. Minería y desarrollo regional: El caso de la explotación de Manganeso en el norte de Hidalgo Tesis de Maestría Facultad de filosofía y Letras División de Estudios de Posgrado, UNAM, México. 14-150.
- ISAT. 2003. Instituto de Salud Ambiente y Trabajo. Comunicación de riesgo a la salud ocasionadas por la exposición al manganeso en ocho comunidades de la cuenca manganesífera del Estado de Hidalgo, México. Programa de Municipios Saludables. SSA, ISAT, SSH.

- Jarvis, S.C. 1984a. The forms of occurrence of manganese in some acidic soils. *J Soil Sci* **35**: 421-429.
- Jarvis, S.C. 1984b. The association of cobalt with easily reducible manganese in some acidic permanent grassland soils. *J Soil Sci* **35**: 431-438.
- Jung, K.D. 1979. En: Forstner, U., Wittmann G.T.W. 1981. Metal pollution in the aquatic environment. Springer Verlag, Berlin.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 1984. Trace elements in soils and plants. Boca raton: CRC Press, 222-229.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 1992. Trace elements in soils and plants. 2nd edition. Boca raton: CRC Press, 258- 267 y 276-285
- Killet, R.W., McHugh, J.O., Champ, D.R. 1984. Subsurface cobalt-60 migration from a low-level waste disposal site. *Environ Sci Technol* **18**: 148-157.
- Kloke, A., Sauerbeck, D., Vetter, H. 1984. The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. En: Nriagu JO. Life sciences research reports. No. 28: Changing metal cycles and human health. Report of the Dahlem Workshop, Berlin, West Germany, Mar. 20-25. New York: Springer-Verlag, 113-141
- Knauer, G.A., Martin, J.H., Gordon, R.M. 1982. Cobalt in northeast pacific waters. *Nature* **297**: 49-51.
- Lienemann, C.P., Taillefert, M., Perret, D., Gaillard, J.F. 1997. Association of cobalt and manganese in aquatic systems: Chemical and microscopic evidence. *Geochim Cosmochim Acta* **61(7)**: 1437-1446.
- Lindsay, W.L., Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci Soc Am J* **42**: 421-428.
- Lloyd, R.S., Wenerick, R.W., Williams, M.F., Wuest, J.P. 1995. The effects of pH, flow rate, and carbon supplementation on manganese retention in mesocosm wetlands. *J Environ Qual* **24**: 816-825
- López, D.A. 1984. Química bioinorgánica. 3ª edición. Madrid: Laef. 225-330.
- Lozano, A., Barbera, R., Farre, R. 1987. Manganeso, funciones en el organismo e importancia en la alimentación. *Aliment* **186** (24): 55-59.

- McDonald, P., Edwards, R., Greenhalgh, S. 1988. *Nutrición Animal*. 4^o edición. Zaragoza: Acribia S.A., 119-121.
- McDowell, L.R., Conrad, J.H., Ellis, G.L., Loosli, J.K. 1984. Minerales para rumiantes en pastoreo en regiones tropicales. Library of Congress Catalog Card Number: 84-71582. 5-31.
- McKenzie, R.M. 1970. The reaction of cobalt with manganese dioxide minerals. *Aust J Soil Res* **8**: 97-106.
- McKenzie, R.M. 1975. The mineralogy and chemistry of soil cobalt. *En*: Nicholas DJ y Egan AR. Trace elements in soil-plant-animal systems. Sydney: Academic press. 83-93.
- McKenzie, R.M. 1989. Manganese oxides and hydroxides. *En* : Dixon JB and Weed SD. Minerals in soil environments. 2nd edition. Wisconsin USA: Published by soil science society of America. 439-461.
- McLaren, R.G., Lawson, D.M, Swift, R.S. 1986. Sorption and desorption of cobalt by soils and soil components. *J Soil Sci* **37**: 413-426.
- McLaren, R.G., Metherell, A.K. 2001. Cobalt and manganese relationships in New Zealand soils. *New Zealand J agric Res* **44**: 190-200.
- McLaren, R.G., Metherell, A.K. 2001. Fractionation of cobalt and manganese in New Zealand soils. *Aust J Soil Res* **39**: 951-967.
- Merian, E. 1991. Metals and their compounds in the environment occurrence analysis and biological relevance. New York: Weinheim, 879-889 y 1035-1043.
- Miller, J.K., Ramsey, N.A., Madsen, F.C. 1993. El rumiante fisiología digestiva y nutrición. España: Acribia S.A., 253-285
- Minson, D.J. 1990. Forage in Ruminant Nutrition. New York: Academic Press, 382-395.
- Mitchell, R.L. 1957. The trace element content of plants. *Research* **10**:357-362.
- Murray, J.W., Dillard J.G. 1979. The oxidation of cobalt (II) adsorbed on manganese dioxide. *Geochim Cosmochim Acta* **43**:781-787
- National Research Council (NRC), 1980. Mineral Tolerance of Domestic Animals. USA National Academy of Sciences, Washington, DC: National Academy Press. 62.

- National Academy of Sciences (NAS). 1973. Medical and biological effects of environmental pollutants: Manganese. Washington: National Academy of Sciences.
- National Academy of Sciences (NAS). 1980. Drinking Water and Health. Washington, DC, 209-211, 247.
- NOM-021-RECNAT-2000. Norma que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis.
- NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación.
- OMS. 1986. Directives de Qualité pour L'Eau de Boisson. Vol. 2. Critères d'hygiène et Documentation à l'appui. Genève: OMS.
- Quer-Brossa, S. 1983. Toxicología industrial. Barcelona: Salvat. 325-354.
- Reinmann, C., Caritat, P. 1998. Chemical elements in the environment. Springer, Germany. 198-201.
- Roberts, R.H. 1981. Sanidad alimentaria. Zaragoza: Acribia S.A., 154-197.
- Rope, S.K., Arthur, W.J., Craig, T.H. 1988. Nutrient and trace elements in soil and desert vegetation of southern Idaho. *Environ Monit Assess* **10**: 1-24.
- Ross, M.S. 1994. Toxic metals in soil-plant systems. New York. John Wiley & Sons. 3-17.
- Santos-Burgoa, C., Rios, C., Mercado, L.A., Arechiga-Serrano, R., Cano-Valle, F., Eden-Wynter, R.A., Texcalac-sangrador, J.L., Villa-Barragán, J.P., Rodríguez-Agudelo, Y., Montes, S. 2001. Exposure to manganese: health effects on the general population, a pilot study in central Mexico. *Environ Res* **85**(2): 90-104.
- Sanz, G.P., Nogue, X.S. 1990. Intoxicación por metales de origen alimentario. *Med Clínica* **94**: 215-217.
- Schroeder, W.H., Dobson, M., Kane, D.M. 1987. Toxic trace elements associates with airborne particulate matter. *J Air Pollut Control Assoc* **37**: 1267-1285.

- Siebe, G.C., Cram, H.S. 2003. Comportamiento del manganeso en los suelos, aguas y plantas del Distrito Minero de Molango Estado de Hidalgo. México DF, Instituto de Geología. UNAM. Informe Técnico entregado al PUMA-ISAT.
- Smith, I.C., Carson, B.L. 1981. Cobalt an appraisal of environmental exposure. *En: Ann Arbor MI. Trace metals in the environment.* Ann Arbor Science Publishers, Inc. Vol. 6.
- Suttle, N.F., Bell, J., Thornton, I., Agyriaki, A. 2003. Predicting the risk of cobalt deprivation in grazing livestock from soil composition data. *Environ Geochem Hlth* 25: 33-39.
- Taylor R.M., McKenzie R.M. 1966. The association of trace elements with manganese minerals in Australian soils. *Aust J Soil Res* 4: 29-39.
- Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51: 844-850.
- Toste, A.P., Kibry, L.J., Pahl, T.R. 1984. Role of organics in the subsurface migration of radionuclides in groundwater. *En: Barney GS, Navratil JD y Schulz WW. ACS Symposium Series 246: Geochemical behavior of disposed radioactive waste.* Washington: *Am Chem Soc* 251-270.
- U.S. Department of Health & Human Services. 1992. Toxicological profile for cobalt. Prepared for: Agency for toxic substances and disease registry U.S. Public Health Service (U.S. PHS). Under contract No 205-88-0608. Atlanta: Public Health Service, 73-91.
- U.S. Department of Health & Human Services. 2002. Toxicological profile for manganese. Prepared for: Agency for toxic substances and disease registry U.S. Public Health Service(U.S. PHS). Under Contract No. 205-93-0606. Atlanta: Public Health Service, 339-378.
- Underwood, E.J., Suttle, N.F. 2002. Los minerales en la nutrición del ganado. 3ª edición. Zaragoza: Acribia, S.A., 253-285.
- Varian. 1991. SpectrAA-10 and SpectrAA-20. Operation Manual. Publicación No. 85 100625 00. Varian Australia Pty Ltd. 29.
- Varian. 1993. Manual de horno de grafito y Generador de vapor e Hidruros. Varian, S.A. México. 200.

- Minera Autlán. Unidades Nonoalco, Naopa y Molango. Unidades Mineras.
[http:// www.autlan.com.mx/inicio.htm](http://www.autlan.com.mx/inicio.htm) (fecha de consulta 3-jun-2003).
- SW-846 Chapter One. Revisión 1, Julio 1992.
[http:// www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/chap1.pdf](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/chap1.pdf).
- SW-846 EPA Methods 7000b. Revisión 1, enero de 1998.
<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>.