



FACTORES GEOQUÍMICOS QUE REGULAN LOS NIVELES DE CONTAMINACIÓN, FRACCIONACIÓN GEOQUÍMICA Y TOXICIDAD POTENCIAL DE PLOMO DERIVADO DE LA ACTIVIDAD MINERA EN EL RÍO CACALOTENANGO, TAXCO, GUERRERO.

T E S I S

Que para obtener el grado académico de

**DOCTOR EN CIENCIAS
(Química Acuática)**

Presenta

M. en C. Flor Elisa del Rosario Arcega Cabrera

Co-Directora de Tesis: **Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández**

Co-Directora de Tesis: **Dra. Silvia E. Castillo Blum**

Comité Tutorial:

Dr. Federico Páez Osuna

Dr. Oscar Talavera Mendoza

México, D.F., Junio del 2006.



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.

DEDICATORIA

A mi mami Rosa María, por ser el calor de mi corazón.

A mi hermano Nachito, por ser la alegría de mi alma.

A mi papi Nacho, por ser las alas de mis pies.

A mi madrina Fanny, por ser la cordura de mis acciones.

A mi tía Elo por ser la sonrisa en mi cara.

A mi tía Cuqui, por ser el horizonte de mis ideas.

A mi prima Elisa, por ser el compromiso con mi espíritu.

A mi prima Mayis, por ser la razón inquisitiva en mi mente.

A mi primo Axel, por ser el buscador de retos en mis opciones.

A mi prima Lilí, por ser la inocencia en mis actos.

Y a ti Jorge, por nosotros.

Los amo con todo mi corazón.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ma. Aurora Armienta H. y Dra. Silvia Castillo B. por su increíble apoyo profesional y personal, por haber sido mis guías y mis amigas, por su entusiasmo y su paciencia, y por ser ahora y siempre mis ejemplos a seguir en este mundo de la ciencia.

Al Dr. Federico Páez Osuna por sus sabios, acertados y directos consejos y su enorme apoyo durante la realización de esta tesis.

Al Dr. Oscar Talavera Mendoza por el increíble apoyo y paciencia en campo, sus valiosos consejos y observaciones durante la realización de este trabajo.

A la Dra. Gloria Vilaclara Fatjó por sus valiosas observaciones y consejos profesionales y personales sin los cuales hubiera sido difícil culminar este proyecto.

A la Dra. Norah Barba Beherens por su enorme apoyo, su entusiasmo y el valioso aporte científico que dio a esta tesis.

Al Dr. Arturo Carranza Edwards por sus constructivas observaciones, sus acertadas sugerencias y su gran apoyo durante la realización de este proyecto.

Al CONACYT por la beca otorgada para poder llevar a cabo mi doctorado.

Agradezco al proyecto CONACYT-SEMARNAT C01-0017-2002 por el financiamiento otorgado para llevar a cabo la investigación.

Agradezco al Laboratorio de Química Analítica del IGeof, UNAM en particular a Olivia Cruz Ronquillo, Alejandra Aguayo Ríos, Nora Cenicerros Bombela y Aurelia Juárez Briones por su apoyo en los análisis químicos.

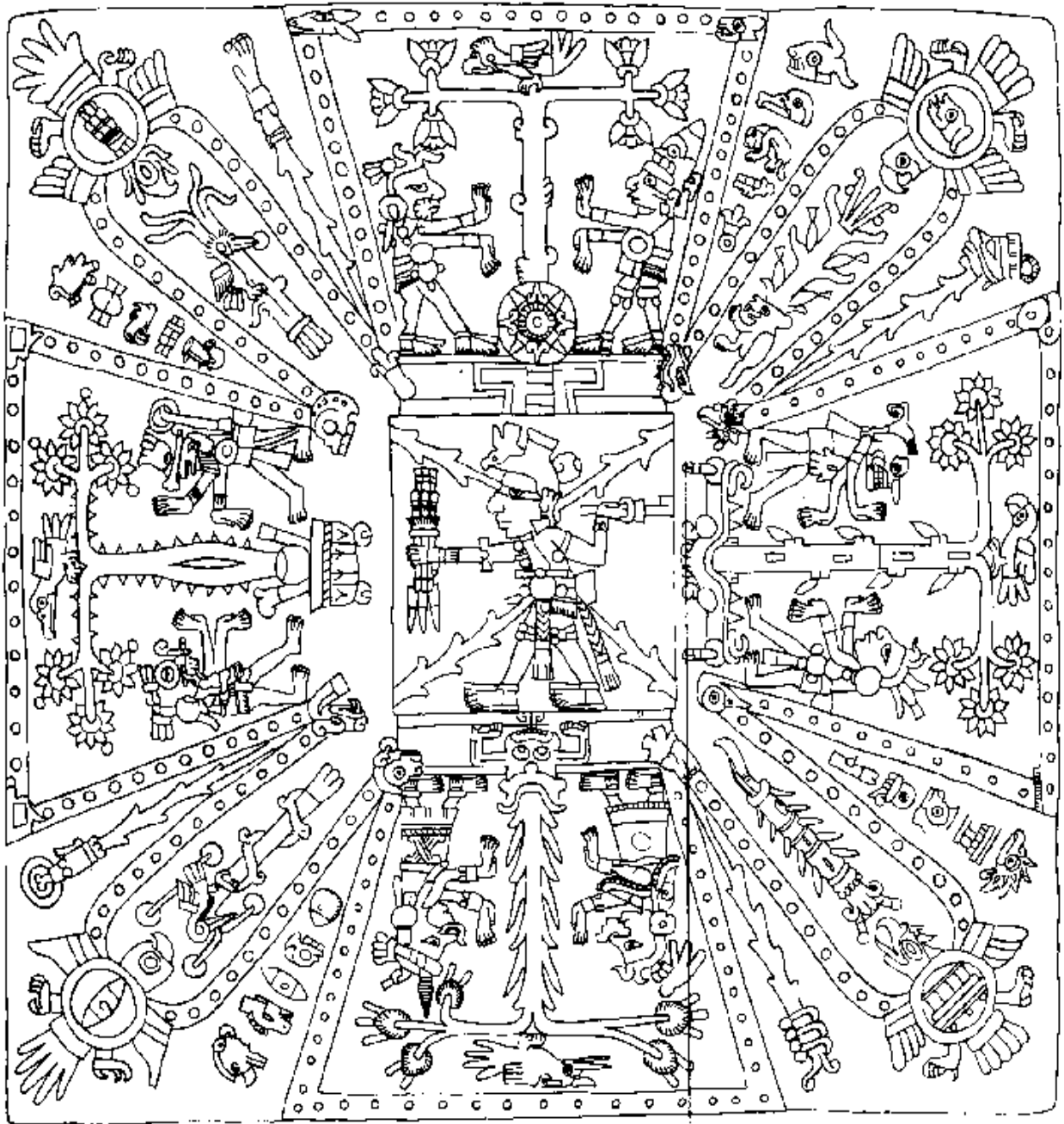
A la Escuela de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Guerrero por permitirnos usar sus instalaciones.

Al Dr. Juventino García Alejandro por su apoyo en el tratamiento de las muestras.

Al personal del PCMyL y la BBCT por su increíble apoyo, sus consejos, su paciencia y su amistad durante toda mi estancia.

A mi queridísima Azu por todo su enorme e invaluable apoyo durante toda la realización de la tesis y en todos los aspectos de mi vida durante el doctorado, eres lo máximo Manta.

Y a todas aquellos queridísimos amigos, compañeros, Dres., Dras., alumnos, secretarías, técnicos, administrativos y a Don Jaime, que me brindaron su apoyo profesional, amistad, confianza y energía para poder culminar este proyecto de vida.



La verdad es algo que se vive en el momento y que expresa nuestra vinculación individual con el todo. No es algo relativo, pero tampoco es una idea que pueda adquirirse y ser medida con las palabras, como si fuera un punto fijo y estático. A la verdad no se llega mediante la técnica o la lógica, no podemos estar de acuerdo o en desacuerdo con la verdad. La verdad es lo que nos mantiene unidos y cada uno debe hallarla individualmente a partir de las condiciones únicas de su propia vida.

INDICE

| | |
|--|------|
| TABLAS..... | iii |
| FIGURAS | iv |
| ABREVIATURAS | vi |
| RESUMEN | vii |
| ABSTRACT | viii |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| HIPÓTESIS | 12 |
| OBJETIVOS | 13 |
| Generales | 13 |
| Particulares..... | 13 |
| ÁREA DE ESTUDIO | 15 |
| METODOLOGÍA..... | 20 |
| Recolección y almacenamiento de sedimentos, material particulado y agua..... | 20 |
| Cuantificación de Pb en sedimentos, material particulado y agua | 21 |
| Pb total en sedimentos y material particulado | 21 |
| Pb total en agua..... | 22 |
| Flujo de los ríos..... | 23 |
| Fraccionación geoquímica de Pb en sedimentos | 23 |
| Características del sedimento..... | 24 |
| Cinética de disolución de Pb total y tetraetilo de plomo | 25 |
| Biodisponibilidad potencial del Pb..... | 26 |
| Factores de enriquecimiento | 27 |
| Evaluación de la toxicidad potencial de las especies de Pb alquiladas en el agua | 28 |
| Determinación de la variación espacio-temporal de Pb y sus posibles causas..... | 28 |
| Análisis estadísticos..... | 29 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 30 |
| Normalización de resultados y separación de grupos..... | 30 |
| Materia orgánica y carbonatos..... | 32 |
| Variación espacio-temporal de tamaño de grano y flujo del río..... | 36 |
| Sólidos suspendidos..... | 38 |
| Pb particulado y disuelto..... | 39 |
| Pb Total..... | 42 |
| Factores de enriquecimiento | 43 |
| Acumulación y exportación de Pb..... | 46 |
| Fraccionación geoquímica de Pb | 47 |
| Pb biodisponible y análisis estadísticos | 51 |
| Cinética de Pb total | 56 |
| Cinética de tetraetilo de plomo | 61 |
| Variaciones espacio-temporales de parámetros fisicoquímicos en el agua | 68 |
| Modelación geoquímica..... | 72 |
| CONCLUSIONES | 76 |
| RECOMENDACIONES FINALES | 79 |
| ANEXO I..... | 80 |
| Pb: Características generales | 80 |

| | |
|--|-----|
| Procedencia..... | 82 |
| Fisicoquímica y biogeoquímica. | 85 |
| Toxicología del Pb..... | 92 |
| Jales mineros: características y geoquímica general..... | 93 |
| ANEXO II..... | 96 |
| Resultados del modelo WATEQ 4F | 96 |
| ANEXO III | 110 |
| Artículo publicado | 110 |
| Artículos para enviarse a publicación..... | 116 |
| BIBLIOGRAFÍA | 144 |

TABLAS

| | |
|--|-----|
| Tabla 1 <i>Tiempos de muestreo para el experimento de cinética de disolución de Pb total y tetraetilo de plomo.</i> | 26 |
| Tabla 2 <i>Variación espacio-temporal de tamaño de grano <2mm.</i> | 37 |
| Tabla 3 <i>Variaciones espacio-temporales de flujo y velocidad.</i> | 37 |
| Tabla 4 <i>Análisis de factores de los resultados de secas.</i> | 53 |
| Tabla 5 <i>Análisis de factores de los resultados de lluvias.</i> | 54 |
| Tabla 6 <i>Análisis de factores para los resultados de post-lluvias.</i> | 55 |
| Tabla 7 <i>Condiciones in situ en RLC3, RCA8 y RTX 12.</i> | 56 |
| Tabla 8 <i>Análisis de factores de la cinética de liberación de tetraetilo de plomo.</i> | 66 |
| Tabla 9 <i>Relación de la movilidad de los metales con respecto al pH (Tomado de Kennish, 1992).</i> | 84 |
| Tabla 10 <i>Efectos mayores de intoxicación por Pb. Tomado de Hutchinson, 1987.</i> | 93 |
| Tabla 11 <i>Clasificación de intoxicación por Pb según la CDC (U.S. Centers for Disease Control) –Tomado de Barrios, 2001-.</i> | 93 |
| Tabla 12 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA1 en época de secas.</i> | 96 |
| Tabla 13 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA2 en época de secas.</i> | 96 |
| Tabla 14 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RLC3 en época de secas.</i> | 97 |
| Tabla 15 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA6 en época de secas.</i> | 97 |
| Tabla 16 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA8 en época de secas.</i> | 98 |
| Tabla 17 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RTX11 en época de secas.</i> | 98 |
| Tabla 18 <i>Especies disueltas y fases de Pd para RTX12 en época de secas.</i> | 99 |
| Tabla 19 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA1 en época de lluvias.</i> | 99 |
| Tabla 20 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA2 en época de lluvias.</i> | 100 |
| Tabla 21 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RLC5 en época de lluvias.</i> | 100 |
| Tabla 22 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RLC3 en época de lluvias.</i> | 101 |
| Tabla 23 <i>Especies disueltas y fases para RCA6 en época de lluvias.</i> | 101 |
| Tabla 24 <i>Especies disueltas y fases para RCA8 en época de lluvias.</i> | 102 |
| Tabla 25 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA9 en época de lluvias.</i> | 102 |
| Tabla 26 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA10 en época de lluvias.</i> | 103 |
| Tabla 27 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RTX11 en época de lluvias.</i> | 103 |
| Tabla 28 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RTX12 en época de lluvias.</i> | 104 |
| Tabla 29 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA1 en época de post-lluvias.</i> | 104 |
| Tabla 30 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA2 en época de post-lluvias.</i> | 105 |
| Tabla 31 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RLC5 en época de post-lluvias.</i> | 105 |
| Tabla 32 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RLC3 en época de post-lluvias.</i> | 106 |
| Tabla 33 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA6 en época de post-lluvias.</i> | 106 |
| Tabla 34 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA8 en época de post-lluvias.</i> | 107 |
| Tabla 35 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA9 en época de post-lluvias.</i> | 107 |
| Tabla 36 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RCA10 en época de post-lluvias.</i> | 108 |
| Tabla 37 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RTX11 en época de post-lluvias.</i> | 108 |
| Tabla 38 <i>Especies disueltas y fases de Pb para RTX12 en época de post-lluvias.</i> | 109 |

FIGURAS

| | |
|---|----|
| Fig. 1 <i>Procesos que influyen en la movilización de metales (Tomado de Gunn et al., 1991).</i> | 5 |
| Fig. 2 <i>Área de estudio.</i> | 15 |
| Fig. 3 <i>Altimetría del área de estudio. A= Acamitla, Te= Tehuiloteppec, Tx= Taxco, X= Xochula, J= Juliantla, C= Cacalotenango, EF= El Fraile, SR= Santa Rosa, D= Dolores, Tc= Tecapulco, TV= Taxco el Viejo, At= Atzala, Hx=Huixtac (Tomado de Barrera, 2001).</i> | 17 |
| Fig. 4 <i>Mapa del área de estudio presentando las características relevantes para los objetivos del proyecto.</i> | 18 |
| Fig. 5 <i>Mapa que presenta los puntos de muestreo para las muestras de nivel base y las de variación espacio-temporal.</i> | 19 |
| Fig. 6 <i>Normalización de las concentraciones de Pb vs. Li total.</i> | 30 |
| Fig. 7 <i>Análisis de agrupamiento para muestras de suelos (A-K) y sedimentos (RCA1-RTX12) del área de estudio.</i> | 31 |
| Fig. 8 <i>Normalización de las concentraciones de muestra de suelos y sedimentos prístinos.</i> | 32 |
| Fig. 9 <i>Contenido de materia orgánica y carbonatos (%) en suelos de la cuenca hidrológica del área de estudio.</i> | 33 |
| Fig. 10 <i>Variación espacio-temporal de contenido de materia orgánica en sedimentos del río Cacalotenango y Taxco.</i> | 34 |
| Fig. 11 <i>Variación espacio-temporal del contenido de carbonatos en los sedimentos del río Cacalotenango y Taxco.</i> | 36 |
| Fig. 12 <i>Variación espacio-temporal de sólidos suspendidos.</i> | 38 |
| Fig. 13 <i>Variación espacio-temporal de %MO en los sólidos suspendidos.</i> | 39 |
| Fig. 14 <i>Variación espacio-temporal de Pb particulado.</i> | 40 |
| Fig. 15 <i>Variación espacio-temporal de Pb disuelto.</i> | 41 |
| Fig. 16 <i>Variación espacio-temporal de Pb total en sedimentos.</i> | 42 |
| Fig. 17 <i>Factor de enriquecimiento (%) en secas.</i> | 44 |
| Fig. 18 <i>Factor de enriquecimiento (%) en lluvias.</i> | 45 |
| Fig. 19 <i>Factor de enriquecimiento (%) en post-lluvias.</i> | 46 |
| Fig. 20 <i>Modelo FFT de acumulación y exportación de Pb.</i> | 47 |
| Fig. 21 <i>Variación espacial de Pb fraccionado en época de secas (FX1= intercambiable, FX2=unido a carbonatos, FX3= unido a óxidos de Fe y Mn, FX4= unido a materia orgánica/sulfuros y FX5= residual).</i> | 48 |
| Fig. 22 <i>Variación espacial de Pb fraccionado en época de lluvias (FX1= intercambiable, FX2=unido a carbonatos, FX3= unido a óxidos de Fe y Mn, FX4= unido a materia orgánica/sulfuros y FX5= residual).</i> | 49 |
| Fig.23 <i>Variación espacial de Pb fraccionado en época de post-lluvias (FX1= intercambiable, FX2=unido a carbonatos, FX3= unido a óxidos de Fe y Mn, FX4= unido a materia orgánica/sulfuros y FX5= residual).</i> | 50 |
| Fig. 24 <i>Variación espacio-temporal de Pb biodisponible.</i> | 52 |
| Fig. 25 <i>Variaciones de Pb disuelto en función del tiempo al valor in situ de pH para a) RLC3, b) RCA8 y c) RTX12.</i> | 57 |

| | |
|---|----|
| Fig. 26 Variación de la concentración de Pb en agua en RLC3 en función del tiempo para pH ▲ 8.0, ● 7.0 y ■ 6.0. | 58 |
| Fig. 27 Variación de la concentración de Pb en agua en RCA8 en función del tiempo para pH ▲ 8.0, ● 7.0 y ■ 6.0. | 59 |
| Fig. 28 Variación de la concentración de Pb en agua en RTX12 en función del tiempo para pH ▲ 8.0, ● 7.0 y ■ 6.0. | 60 |
| Fig. 29 Cinética de liberación de tetraetilo de plomo en RLC3. | 63 |
| Fig. 30 Cinética de liberación de tetraetilo de plomo en RCA8. | 64 |
| Fig. 31 Cinética de liberación de Tetraetilo de Pb en RTX12. | 65 |
| Fig. 32 Variación espacio-temporal de parámetros fisicoquímicos en época de secas. | 68 |
| Fig. 33 Variación espacio-temporal de parámetros fisicoquímicos en época de lluvias. | 69 |
| Fig. 34 Variación espacio-temporal de parámetros fisicoquímicos en época de post-lluvias. | 70 |
| Fig.35 Análisis de agrupamiento de la estaciones con base a especies disueltas y particuladas. | 71 |
| Fig. 36 Ciclo biogeoquímico del plomo (Tomado de Ferguson, 1990). | 80 |
| Fig. 37 Ciclo biogeoquímico de compuestos organometálicos de plomo (Tomado de Ferguson, 1990). | 81 |
| Figura 38 Solubilidad teórica de los metales en función del pH (Tomado de McEldowney et al., 1993). | 85 |
| Figura 39 Tipos de especies metálicas presentes en el agua. A= En disolución verdadera. B= Dializables. C= Filtrable en membrana. D= Filtrable y/o asociados con coloides y material particulado suspendido (McEldowney et al., 1993). | 87 |
| Fig. 40 Diagramas de distribución de especies de Pb: a) hidroxido, b)cloruros, c)en sistema Pb/H ₂ O/OH, d)en sistema Pb-H ₂ O-CO ₂ , e)minerales y f) organometálicas (Tomado de Ferguson, 1990). | 90 |
| Figura 41 Modelo conceptual del comportamiento de metales en la frontera redox(Tomado de Balistrieri et al., 1992). | 92 |

ABREVIATURAS

| Abreviatura | Significado |
|--------------------|---|
| RCA | Río Cacalotenango |
| RLC | Río La Concha |
| RTX | Río Taxco |
| DAM | Drenaje ácido de mina |
| ANDEVA | Análisis de varianza |
| %MO | Porcentaje de materia orgánica en sedimentos |
| %CaCO ₃ | Porcentaje de carbonatos en sedimentos |
| SS | Sólidos suspendidos |
| %MO en SS | Porcentaje de materia orgánica en sólidos suspendidos |
| COD | Carbono orgánico disuelto |
| MOD | Materia orgánica disuelta |
| FX1 | Fracción intercambiable o lábil |
| FX2 | Fracción de carbonatos |
| FX3 | Fracción de oxihidróxidos de Fe y Mn |
| FX4 | Fracción de sulfuros/material orgánica |
| FX5 | Fracción litogénica o residual |
| FFT | Transformada de Fourier rápida |
| FE | Factor de enriquecimiento |
| TEP | Tetraetilo de plomo |
| TMP | Tetrametilo de plomo |
| NOAA | National Oceanic and Atmospheric Administration |
| Log PAI/KT | Logaritmo del Producto de la Actividad Iónica/Constante del Producto de Solubilidad a una temperatura dada. |

RESUMEN

El riesgo potencial por plomo derivado de actividades mineras en un río tropical mexicano se estudió a través de métodos geoquímicos y estadísticos. Se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las concentraciones totales (de 46.6 a 5,820 $\mu\text{g g}^{-1}$), y en la fraccionación geoquímica entre las diferentes estaciones hidrológicas y a lo largo del cauce del río. Las mayores concentraciones del plomo total y fraccionado se encontraron en las estaciones cercanas a los jales y en las épocas de lluvias y post-lluvias en el río Cacalotenango. Un análisis FFT (Transformada de Fourier rápida) reveló cambios en los patrones de sedimentación, con zonas definidas de acumulación en el río Cacalotenango y de exportación en el río Taxco. Se encontró que la geoquímica del plomo está influenciada principalmente por los porcentajes de materia orgánica y carbonatos de los sedimentos.

El plomo biodisponible presente en los sedimentos de los ríos fue $>50\%$ en casi todas las estaciones, lo que indicó de acuerdo con el RAC (*Risk Assessment Criteria*) que la zona es de alto riesgo para el ser humano; sin embargo, a través de análisis estadísticos multivariados se demostró que este criterio no aplicó para este caso en particular.

El análisis de la cinética de plomo total y de tetraetilo de plomo bajo condiciones controladas de temperatura y pH mostró que existe un riesgo potencial de desorción de plomo total y TEP (tetraetilo de plomo) desde los sedimentos hacia la columna de agua cuando el pH de los ríos disminuye de 8.0 a 6.0. Dicha situación podría darse en un evento de liberación de aguas ácidas de la mina La Concha, pudiendo desorber concentraciones de hasta de 73 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb total y 190 ng ml^{-1} de TEP. La formación de TEP *in situ* via microorganismos no se comprobó.

Utilizando el programa WATEQ 4F se analizó la distribución de especies y saturación de minerales de plomo en función de los parámetros fisicoquímicos y de las concentraciones de Pb particulado y disuelto, los resultados obtenidos en el agua confirmaron el comportamiento observado del plomo total y fraccionado en sedimentos.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo mostraron la importancia de realizar estudios que tomen en cuenta la concentración total del metal, su distribución química en los sedimentos, su toxicidad potencial, sus variaciones estacionales y espaciales, su cinética y, finalmente, la posible formación de especies más tóxicas que el metal mismo.

ABSTRACT

The potential lead risk in a mine-impacted tropical Mexican river was studied through geochemical and statistical methods. Significant differences ($p < 0.05$) were found among total concentrations (from 46.6 to 5,820 $\mu\text{g g}^{-1}$), and in the geochemical fractionation in the three hydrological stations and along the river flow. The highest concentrations of total lead were found in the stations close to the tailings and in the rainy and post-rainy seasons in the Cacalotenango river. A FFT (Fast Fourier Transform) revealed changes in the sedimentation patterns showing an accumulation area in the Cacalotenango river, and an exportation area in the Taxco river. Geochemistry of lead was found to be directed mainly by the organic matter and carbonates percentage present in the sediments.

Bioavailable lead in sediments was $>50\%$ in almost all samples, this result, according to the RAC (Risk Assessment Criteria) shows that the area is of high risk for humans. Nevertheless when multivariate statistical analyses were performed the results indicate that this criterion can not be used in this particular case.

The kinetic experiments of total lead and tetraethyllead under controlled conditions (T, pH) show a potential risk of desorption from sediments to the water column of lead and TEL when pH decreases from 8.0 to 6.0. This scenario could be present under the release of acid waters from the La Concha mine and concentrations of $73\mu\text{g L}^{-1}$ of total lead and 190 ng ml^{-1} of TEL could be desorbed. *In situ* formation *via* microorganisms was not proved.

Using the WATEQ 4F program, species distribution and saturation indices were calculated with the physicochemical parameters, particulate and dissolved lead concentrations. Results confirm and corroborate the observed behavior of total and fractionated lead in sediments.

Results of the present work showed the relevance of making studies that take into account the total concentration of the metal, its chemical distribution on sediments, its potential toxicity, time and space variations, kinetics and finally the possible formation of toxic species.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la industria minera en México ha sido de gran importancia para la economía del país; sin embargo, la explotación y beneficio de los minerales ha producido grandes cantidades de residuos (líquidos y sólidos) que constituyen una fuente potencial de contaminación (Armienta *et al.*, 2001; Armienta *et al.*, 2003).

El conocimiento de los efectos ambientales debidos a la explotación minera es especialmente relevante en México, ya que esta actividad se ha desarrollado por más de 5 siglos en diferentes lugares del país. Los diversos tipos de residuos producidos constituyen fuentes potenciales de contaminación por metales y metaloides tóxicos y su movilidad en el medio ambiente; así mismo, sus efectos tóxicos dependen de diversos factores fisico-químicos que varían según el sitio, el metal de que se trate y la forma química y/o mineralógica en que se encuentre el residuo. Es por ello importante realizar estudios específicos en cada lugar donde se haya desarrollado esta actividad (Armienta, 2000).

En la zona de Taxco de Alarcón, en el estado de Guerrero, la industria minera es una de las actividades productivas de mayor importancia. En 2003, de acuerdo con INEGI (2005) su producción de oro, plata y plomo fue de 27.5 Kg, 26,816 Kg y 3,250 Kg, respectivamente. Producto de esta actividad, los residuos sólidos del procesamiento de los minerales por flotación selectiva se confinan en estructuras llamadas “jales mineros”, que son depósitos al aire libre *v.g.* en barrancas, en presas, relleno en arroyos, etc. Estos jales poseen estructuras de presas donde la estabilidad del material acumulado es muy limitada y el frágil equilibrio se ve constantemente modificado por la simple fuerza de arrastre del agua de lluvia. Durante la época de estiaje, las presas de jales están sujetas a la acción del viento provocando el arrastre en suspensión de particulado fino que es depositado en los alrededores de los jales y afecta los suelos del entorno, arroyos y ríos cercanos (Castro, 2002). Adicionalmente también existe la formación de drenaje ácido de mina (DAM), el cual juega un papel primordial en la solubilización, transporte y liberación de metales al medio ambiente (Ritcey, 1989; Sangupta, 1993). Simms *et al.* (2000) realizaron un experimento en laboratorio que demostró la liberación de metales en jales, previamente oxidados, al ser inundados.

Existen varios estudios de metales en jales mineros del mundo (Ritcey, 1989; García y Armienta, 1996; Morin y Hutt, 1997; Clevenger y Samir, 1997; Armienta *et al.*, 2000; Armienta *et al.*, 2001; García *et al.*, 2001; Myung, 2001; Shu *et al.*, 2001; Simón *et al.*, 2001, entre otros). Así también, Simms *et al.* (2000) comprueban el incremento en la movilización y concentración de metales en jales mineros oxidados al momento de ser inundados, que sería el caso de los jales El Fraile en época de lluvias. En la zona de estudio comprendida en la cercanía de la ciudad de Taxco de Alarcón, Barrera (2001) realizó un estudio sobre la concentración de metales totales en los jales mineros de El Fraile adyacentes al río Cacalotenango, informando concentraciones de Pb total de 455 a 22,900 mg Kg⁻¹. Respecto a información acerca de la composición y concentración de metales totales en sedimentos del río Cacalotenango, Castro (2002) informa concentraciones medias de Pb de 430.36 ± 274.44 mg Kg⁻¹ con concentraciones que van desde 95.3 a 1128 mg Kg⁻¹ e informa que para la zona existe un valor de fondo de 102 mg Kg⁻¹, por lo que los factores de enriquecimiento van de 0.9 a 11.8 veces los niveles base o valores de fondo.

Específicamente, el Pb se encuentra naturalmente en concentraciones promedio de 15 mg Kg⁻¹ (Moore, 1991), ocupando el número 36 en abundancia relativa en la corteza terrestre (Merian, 1991). Aunque existen más de 200 minerales de Pb, sólo tres son significativos, el sulfuro de plomo (PbS) conocido como galena, el carbonato de plomo (PbCO₃) conocido como cerusita (Clark *et al.*, 1986) y el sulfato de plomo (PbSO₄) conocido como anglesita (Friberg *et al.*, 1990); estos minerales generalmente están acompañados de Cu, Ag, Au, Zn, Sn, As y Sb.

La extracción de los minerales de Pb se lleva a cabo en tres pasos (Ferguson, 1990):

1. Concentración del mineral por flotación
2. Tostado: el mineral es calentado a una temperatura de 600°C para producir un óxido siendo la principal reacción la siguiente: $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$
3. Reducción para obtener el Pb en forma metálica

La producción mundial de Pb en el 2004 fue de $2,490 * 10^3$ Tm, y actualmente se usa en baterías, productos metálicos, pigmentos y productos químicos continúa siendo intenso; en cambio, su uso en gasolinas ha disminuido (SECOFI, 2006). El Pb total disuelto presente en agua de ríos a nivel mundial es de 0.05 mg L⁻¹ en promedio, mientras que el Pb particulado generalmente supera esta concentración en un 50 a 75%. En sedimentos se

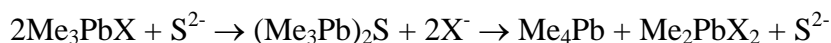
informan concentraciones promedio a nivel mundial de 15 a 50 mg Kg⁻¹. Estas concentraciones se ven incrementadas hasta en varios órdenes de magnitud por diversas actividades humanas tales como quema de combustibles fósiles, minería, tratamiento de metales, etc (Moore, 1991).

Desde el punto de vista químico, el Pb es miembro del Grupo IV de la Tabla Periódica, pero a diferencia del C y Si, que también pertenecen a este grupo, no se une con otro átomo de Pb; tiene estados de oxidación de +2 y +4. En agua dulce, forma complejos de baja solubilidad con varios de los aniones mayores, formando hidróxidos, carbonatos, sulfuros y, en menor medida, sulfatos; también forma quelatos moderadamente fuertes con ácidos húmicos y fúlvicos (McEldowney, 1990).

Burgess (1978) informa que la existencia de Pb⁴⁺ en solución acuosa no es factible dado que las especies de Pb⁴⁺ son oxidantes muy fuertes; para el estado de oxidación 2+ se conocen compuestos de este metal y algunos de ellos son probablemente iónicos; sin embargo, el Pb²⁺ tiende a presentarse en forma de especies hidroxilo o especies polinucleares, más que como iones acua simples en disolución.

La reactividad de las especies de Pb²⁺ y Pb⁴⁺, en particular las reacciones de sustitución en Pb²⁺ son relativamente rápidas, por ejemplo la constante de velocidad para la formación del complejo de acetato es de 7.5 x 10⁹ M⁻¹ s⁻¹ a 25 °C.

El Pb inorgánico puede ser metilado industrialmente para su uso en pesticidas principalmente, como catalizador de reacciones para formar polímeros y estabilizador de polivinilo, y en forma natural por microorganismos tales como *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium* y *Aeromonas*, utilizando azufre como intermediario en la reacción (Moore, 1991; Tessier y Turner, 1995), como se muestra a continuación y donde X generalmente son cloruros:



El Me₂PbX₂ se descompone en Pb inorgánico y trialquilplomo:



Sin embargo, los mecanismos exactos que determinan la metilación del Pb en el medio ambiente todavía no están claros y se presume que se deben a una combinación de factores bióticos y abióticos (Pelletier, 1995). Greenwood y Earnshaw (1984) informaron

que prácticamente todas las reacciones químicas de derivados alquílicos y arílicos con Pb^{2+} dan como resultado compuestos organometálicos de Pb^{4+} .

En el medio natural, la principal fuente de metilo es: liberación accidental o intencional de productos tales como venenos o desechos industriales. La segunda fuente es el decaimiento de los organismos, ya que el CH_3 se localiza unido a C, N (DNA, RNA, proteínas, lípidos, hormonas), O (Azúcares), S (Metionina), Se (Selenometionina), As (Betaínas), Co (Catalizador), H (en la pérdida de metano) y Ni (presente en algunos microorganismos anaerobios). Sin embargo, la ruptura de estos enlaces sólo se lleva a cabo por oxidación e hidrólisis (Craig y Glockling, 1987).

En forma general, los compuestos orgánicos de plomo contienen Pb^{4+} . El R_4Pb es insoluble en el agua, pero soluble en disolventes no polares y estable en el aire. Los compuestos R_3PbX y R_2PbX_2 son sólidos blancos, estables en el aire y solubles en agua (Ferguson, 1990).

En el medio ambiente son diversos los procesos que influyen en la movilización de los metales (ANEXO I) llevándolos de la fase disuelta a la sólida y viceversa, determinando con ello la biodisponibilidad y toxicidad potenciales (Fig. 1).

La toxicidad del Pb en el ser humano se debe a su afinidad por grupos sulfhidrilos (-SH) de las enzimas, lo que causa efectos crónicos en el sistema renal, nervioso, hepático y gastrointestinal, así como descalcificación por que sustituye al Ca de los huesos (Friberg *et al.*, 1990), siendo especialmente tóxico para los niños (Hutchinson y Meema, 1987). Como se mencionó anteriormente, el Pb puede existir en formas orgánicas e inorgánicas, como Pb^{2+} , en forma menos abundante como Pb^{4+} y en forma orgánica (unión Pb-C); sin embargo, los compuestos tetralquilados son considerados los más tóxicos (hasta 10 veces más que el plomo inorgánico) de entre las especies químicas de éste ya que penetran la piel y las membranas biológicas, pueden ser absorbidos a través de los pulmones y son altamente tóxicos para el sistema nervioso central (Baxter y Wolfgang, 1995; Crompton, 1998; Young *et al.*, 2001).

En los estudios actuales de contaminación deben tomarse en cuenta los posibles efectos del analito en cuestión, a corto o mediano plazo, sobre el ser humano y su ambiente (Wolterbeek y Verburg, 2001), para poder llevar a cabo medidas preventivas en lugar de correctivas.

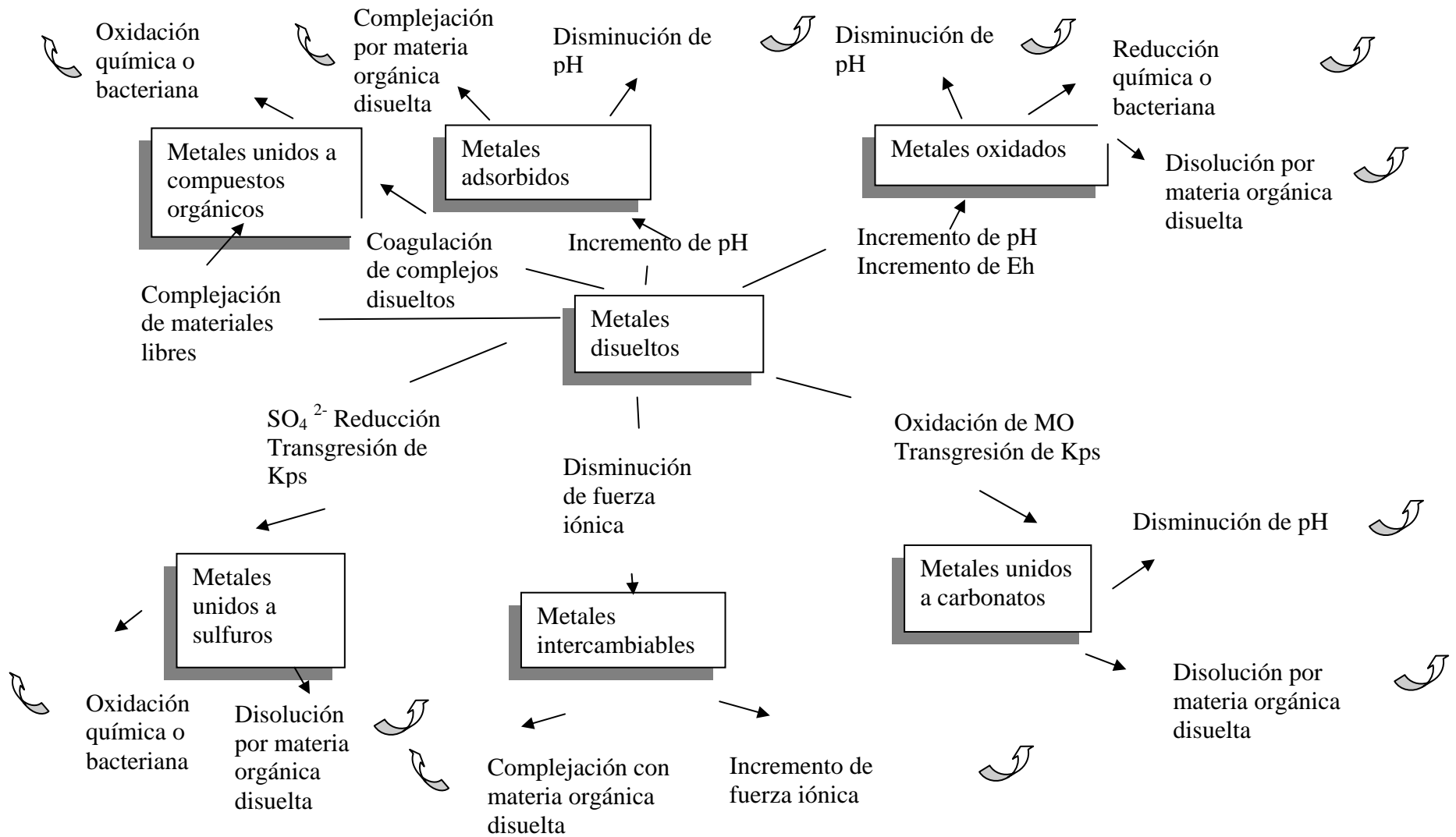


Fig. 1 Procesos que influyen en la movilización de metales (Tomado de Gunn et al., 1991).

Dichos estudios deben de comprender aspectos tales como determinación de la concentración en varios de los compartimentos que componen al sistema, la especiación o fraccionación geoquímica y los estudios de cinética del analito bajo condiciones controladas y variables (Salomons, 1995; Dótor, 2002; Dias y Edwards, 2003; Lu *et al.*, 2005; Talavera *et al.*, 2005). La mayoría de los estudios realizados toman alguno de estos aspectos, aunque, no se encontraron estudios que aborden de manera integral todos los aspectos.

Se han realizado investigaciones sobre la concentración de metales en sedimentos, material particulado y agua de diversos cuerpos de agua en el mundo (Förstner, 1980; Chau *et al.*, 1983; Van Cleuvenbergen *et al.*, 1986; Páez-Osuna *et al.*, 1987; Osuna-López *et al.*, 1989; Balistrieri *et al.*, a y b, 1993; Villaescusa, 1996; Crompton, 1998; Armienta, 2000; Arcega, 2001, entre otros), generalmente utilizando las técnicas propuestas por Loring y Rantala (1992) o similares a ellas para determinarlos.

Algunos de estos estudios también toman en cuenta la fraccionación química de los metales en sedimento propuesta por Tessier *et al.* (1979) que, de acuerdo con Salomons (1993), es un método que provee información sobre la biodisponibilidad potencial, reactividad y movilidad de los metales, lo que permite realizar predicciones de impacto ambiental.

Estudios recientes en ríos tropicales (Soto-Jimenez y Páez-Osuna, 2001; Armienta *et al.*, 2003; Griethuysen *et al.*, 2005; Nguyen *et al.*, 2005; Okonkwo y Mothiba, 2005) principalmente informan la concentración total del metal y algunos parámetros fisicoquímicos. En estos casos, al no contar con la determinación de la fraccionación geoquímica, el posible daño ambiental no pudo ser establecido.

En cuanto a los métodos de extracción y análisis de Pb, Förstner (1993) menciona que existen algunos problemas asociados con los diferentes métodos de extracción secuencial; en primer lugar se ha querido modificar el método de 5 pasos por diversos métodos de 3 pasos, que aunque involucran extracciones con acetato de amonio, característica esencial para estos métodos de acuerdo con Ure *et al.* (1993), no han proporcionado resultados tan precisos y eficientes.

Tal es el caso de los resultados de Mester *et al.* (1998) y López-Sánchez *et al.* (1993), que incluso mencionan que el Pb es el metal que mayor diferencia significativa

presentó entre los métodos propuestos por ellos contra el de Tessier *et al.* (1979) y que los porcentajes de recuperación fueron casi un 5% mayores para el caso del método de Tessier *et al.* (1979). Además, las reacciones no son selectivas y están influenciadas por la duración del experimento y por la razón de materia sólida con relación al volumen de los extractantes, también las fases sólidas pueden ser transformadas durante la preparación de la muestra, en especial en muestras con características reductoras.

La utilidad del método de Tessier *et al.* (1979) para evaluar la biodisponibilidad de metales ha sido criticada, siendo el argumento más fuerte que la movilidad geoquímica no necesariamente refleja la disponibilidad del metal en cuestión; sin embargo, Yaman *et al.* (2000) demostraron que existe una relación lineal entre la concentración y fraccionación geoquímica de Pb en el suelo y la concentración de Pb en diversas frutas. La fuerza de esta relación varió de acuerdo con el porcentaje de Pb por fracción y el tipo de fruta. Sólo una de las 18 especies analizadas presentó una relación no significativa. Así también, Armienta *et al.* (2001) comprobaron que el Cr^{III}, a pesar de no encontrarse en la fracción intercambiable, fue absorbido por las plantas. La posible razón de esto es que el Cr^{III} se encontraba predominantemente en la fracción orgánica, formando complejos lo que facilitó su absorción.

Los estudios que utilizan esta técnica permiten valorar el daño potencial de un metal, por ejemplo, Singh *et al.* (2005) informan, de acuerdo con el *Risk Assessment Criteria* (RAC), una amenaza potencial media en un río Indú; sin embargo, sus resultados no fueron confirmados con estadística multivariada, por lo que la información obtenida no fue suficiente para poder determinar las relaciones entre los metales analizados y los parámetros fisicoquímicos y, por lo tanto, la geoquímica de los metales no se encuentra bien especificada.

El uso de herramientas estadístico-matemáticas (estadística básica, multivariada, modelos geoquímicos, etc) permite enriquecer la información obtenida de los resultados, a través de la generación de variables espúreas o latentes, medición de errores de los modelos aplicados y estimación de la geoquímica de un elemento en diversos compartimentos, en un momento específico.

La mayoría de los estudios de contaminación por metales no cuentan con estos análisis, lo que puede afectar la cantidad y calidad de la información obtenida.

Otro parámetro que frecuentemente no es tomado en cuenta en los sistemas tropicales es la variación hidrológica, que puede determinar cambios en las concentraciones de los metales tales como incrementos debidos al lavado de la cuenca hidrológica; estas variaciones son de suma importancia para poder evaluar correctamente el riesgo potencial que un elemento representa para el medio ambiente, así como la época en la que este riesgo es mayor.

La cinética de desorción de un elemento también permite evaluar su riesgo potencial. Se han hecho estudios cinéticos (Rashid, 1973; Wilkins, 1974; Sholkowitz, 1978; Rendell *et al.*, 1980; Förstner *et al.*, 1989; Coker, 1995, entre otros) en los que se han realizado variaciones de diferentes parámetros que regulan la adsorción, desorción y solubilidad de los metales. En los experimentos cinéticos, donde los parámetros propios del sistema deben variarse para obtener una respuesta sobre la velocidad de disolución y transformación del analito, el factor más importante que determina la rapidez de una reacción es la concentración, tanto de los reactantes como de otras especies, que pueden incluso no aparecer en la ecuación de la reacción química. La relación entre la rapidez de la reacción y la concentración de las especies químicas se denomina "ley de velocidad", que revela algunos aspectos de los mecanismos y el efecto de otros factores.

La velocidad de una reacción se define usualmente como el cambio en el tiempo de la concentración de uno de los reactantes o uno de los productos de la reacción.

$$\text{Velocidad (V)} = -\Delta [\text{reactante}] / \Delta t = n * \Delta [\text{producto}] / \Delta t$$

Existen varias formas de determinar la ley de la velocidad; en la primera, la velocidad de una reacción se mide en un tiempo dado cuando la concentración de los reactantes se conoce. Esta determinación puede repetirse utilizando diferentes concentraciones de reactantes, deduciéndose directamente la ley de la velocidad. En el método de la velocidad inicial se estudia la reacción al inicio de la misma, cuando las concentraciones de los reactantes se conocen y, además, están predeterminadas. La obtención de una ley de velocidad debe ser tan completa y precisa como las condiciones lo permitan y es el objetivo de este tipo de experimentos; sin embargo, no debe perderse de vista que el mecanismo sugerido para explicar la ley de velocidad es un modelo, producto de los resultados obtenidos y además que es sólo uno de los muchos posibles mecanismos. De hecho, es imposible probar totalmente cualquier mecanismo, aunque se deben analizar

los datos que favorecen un mecanismo para darle validez (Logan, 2000). Es imperativo definir completamente la reacción, en los reactantes y en la estequiometría, para determinar experimentalmente la velocidad de una reacción.

En el control de las condiciones experimentales algunas consideraciones generales son: los materiales utilizados, incluido el disolvente, deben ser tan puros como sea posible, ya que se pueden introducir impurezas en un sistema y funcionar como catalizadores de alguna reacción. Estos efectos catalíticos son usualmente señalados por comportamiento irreproducible.

Para que tenga significado el estudio de la velocidad de una reacción química, es generalmente necesario que haya un estricto control de la temperatura de la mezcla reaccionante. Obviamente este requisito se debe a que las velocidades de reacción dependen exponencialmente de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

donde A =constante de Arrhenius, E_a = cantidad característica de la reacción con dimensiones de energía conocida como energía de activación, R = constante de los gases en calorías y T = temperatura absoluta.

Otro factor que juega un papel importante en la velocidad de una reacción, en la que participan especies iónicas, es la fuerza iónica del medio. Para llevar a cabo un experimento adecuadamente es necesario mantener la fuerza iónica constante mediante la adición de electrolitos inertes o llevar a cabo una serie de mediciones a diferentes fuerzas iónicas y extrapolar a dilución infinita. Esto último es lo que usualmente se hace utilizando NaNO_3 o NaClO_4 (Wilkins, 1974).

Muchas reacciones de complejación iónica están acompañadas por un cambio en pH, y ya que la velocidad de estas reacciones es regularmente dependiente del pH, es necesario utilizar sustancias amortiguadoras (buffers).

Los métodos empleados para estudiar una reacción se denominan: lento, de flujo y de relajación. Si es un proceso lento con tiempos de vida medios mayores a 20 segundos, entonces la reacción puede ser iniciada simplemente por la mezcla de reactantes en concentraciones y condiciones predeterminadas. Alternativamente, un sistema en equilibrio químico puede ser perturbado, por ejemplo, por un cambio en concentración, pH o temperatura, y se monitorea el movimiento hacia la nueva posición de equilibrio (Logan,

2002). Un método muy popular para las técnicas de seguimiento de una reacción lenta, de flujo y de relajación es la espectroscopía de absorción en ultravioleta y visible (Wilkins, 1974). Entre los estudios cinéticos realizados en diversos metales tenemos a Rashid (1973), Wilkins (1974), Sholkowitz (1978), Burguess (1978), Rendell *et al.* (1980), Castillo y Sykes (1984), Castillo *et al.* (1986), Villalobos *et al.* (1987), Gutiérrez *et al.* (1988), Förstner *et al.* (1989), Gunn *et al.* (1991) y Coker (1995), entre otros.

Estos estudios cinéticos llevados a cabo en laboratorio han permitido obtener resultados y conclusiones que permiten predecir el comportamiento de los metales en los sistemas naturales (Rashid, 1973; Wilkins, 1991; Clevenger y Samir, 1997; Sholkowitz, 1978; Rendell *et al.*, 1980; Förstner *et al.*, 1989; Coker, 1995). Así también, los resultados de estos experimentos cinéticos en microescala (sistema experimental) pueden ser extrapolados a macroescala (sistema natural), con lo que se puede predecir el comportamiento de los analitos en cuestión y prevenir así posibles daños al ambiente y las poblaciones.

El principal motivo por el que surge la presente propuesta de investigación es realizar una evaluación integral del impacto y procesos de movilización del plomo a partir de los jales El Fraile sobre el río Cacalotenango. Esta evaluación incluirá determinar el impacto del drenaje ácido (DAM), transporte aéreo, lavado y escorrentía de los jales mineros de El Fraile sobre el río Cacalotenango, el cual no ha sido estudiado, con excepción de Castro (2002); no existen tampoco estudios sobre la fraccionación geoquímica de metales en sedimentos fluviales, se carece también de información sobre la variación de concentración de metales en material particulado y en agua en época de lluvias y secas, no se han realizado estudios que determinen la presencia y concentración de compuestos alquilados de Pb, no existen tampoco investigaciones sobre la posible formación *in situ* de dichos compuestos y finalmente no hay ninguna evaluación de la toxicidad potencial del Pb en el río Cacalotenango ni estudios cinéticos que determinen la velocidad de liberación de Pb hacia la columna de agua.

Todos estos aspectos los toma en cuenta la presente propuesta de investigación. Desde el punto de vista antropocéntrico es de vital importancia realizar este estudio porque las poblaciones de Cacalotenango, el Fraile, Santa Rosa y Dolores (Fig. 21 ANEXO II) utilizan el agua para uso/consumo diario y es probable que, de existir impacto por parte de

los jales mineros sobre el río, en poco tiempo se presenten problemas crónicos en la salud de los habitantes; desde el punto de vista ecológico, la concentración de Pb en sus diversas formas puede representar una especie tóxica potencial para los organismos del río Cacalotenango y sus inmediaciones.

Finalmente, la mayoría de los estudios sobre plomo en el ambiente abordan en forma aislada algunos de los aspectos que se investigarán en este proyecto (Klavins *et al.*, 1990; Gerringa, 1990; Baxter y French, 1995; Craig y Glockling, 1987; Clevenger y Salih, 1997; Crompton, 1998; Tarras-Wahlberg *et al.*, 2001; Xiangdong *et al.*, 2001, entre otros). Por otro lado, aunque la minería es una de las industrias más antiguas, el impacto ambiental de la misma no ha sido suficientemente estudiado. Además, la mayoría de las investigaciones se han efectuado en otras latitudes con otro tipo de clima y en residuos de diferente composición, procedentes de yacimientos con mineralogía distinta a la de Taxco. La integración de los resultados de esta investigación contribuirá al conocimiento científico de los procesos biogeoquímicos del plomo.

HIPÓTESIS

El presente proyecto plantea las siguientes hipótesis:

- La mayor parte del plomo presente en los ríos Cacalotenango y Taxco es antropogénico y se debe a la industria minera de la zona.
- Las concentraciones de Pb presentes en los sedimentos, agua y material particulado de los ríos Cacalotenango y Taxco presentan variaciones espacio-temporales significativas.
- El Pb presente en los sedimentos de los ríos muestra diferencias significativas en su distribución geoquímica, entre sitios y a lo largo del año.
- Las diferencias en concentración, movilización y distribución geoquímica del plomo se deben a la hidrodinámica, hidrología, características del sedimento y fuentes de contaminación presentes en la zona.
- El plomo inorgánico y orgánico presente en los sedimentos puede ser liberado hacia la columna de agua al disminuir el pH.
- Existe formación de compuestos orgánicos de plomo vía microbiana.
- Las concentraciones de plomo en agua se encuentran por encima de los niveles permisibles y son potencialmente tóxicas para el ser humano a lo largo del año.

Las respuestas que se obtendrán a las preguntas que subyacen a estas hipótesis permitirán dilucidar el ciclo biogeoquímico del Pb en la zona de estudio y, con esto, incluyendo un punto de vista social, analizar si existe la posibilidad de contaminación del recurso hídrico y en qué época del año es esta mayor. Dicho recurso es utilizado en diversas formas por los pobladores de las zonas aledañas al área de estudio.

Desde el punto de vista científico se demostrará la importancia de realizar estudios que tomen en cuenta no sólo la concentración total del metal, sino su distribución química en los sedimentos, su toxicidad potencial, sus variaciones estacionales y espaciales, su cinética y, finalmente, la posible formación de analitos más tóxicos que el metal mismo.

Este proyecto se rige por la idea de que los contaminantes se encuentran influenciados por un medio dinámico, lo que obliga a que los estudios que realicemos tomen en cuenta dicho medio y no se limiten a datos estáticos.

OBJETIVOS

Generales

1. Evaluar si existe contaminación por plomo proveniente de los jales mineros adyacentes al río Cacalotenango y Taxco.
2. Determinar la movilidad del plomo con base a la fraccionación geoquímica en sedimentos del río Cacalotenango y Taxco.
3. Determinar la velocidad de liberación de Pb de los sedimentos hacia la columna de agua bajo condiciones definidas de pH y temperatura.
4. Determinar la influencia de los diferentes factores físico-químicos, fraccionación geoquímica y variaciones climáticas en la movilidad del plomo en el río durante un año.
5. Evaluar la toxicidad potencial por plomo para el ser humano en el río Cacalotenango.
6. Determinar la presencia y concentración de compuestos alquilados de plomo en el río Cacalotenango.
7. Determinar si existe formación *in situ* y las características ambientales biológicas o químicas que posiblemente lo permitan.

Particulares

1. Determinar pH, Eh, oxígeno disuelto (OD), conductividad, porcentaje de materia orgánica (%MO), porcentaje de carbonatos (%CaCO₃) y sólidos suspendidos (SS) en el río Cacalotenango.
2. Cuantificar la concentración total de plomo en los sedimentos, material particulado y agua del río Cacalotenango.
3. Cuantificar los niveles de plomo en las diferentes fracciones geoquímicas del sedimento (adsorbidos, carbonatos, oxhidróxidos de Fe y Mn, materia orgánica/sulfuros y residual).
4. Determinar las velocidades de disolución del Pb al variar el pH bajo temperatura constante.
5. Describir la variación espacial, definir sitios de entrada y posibles fuentes de aporte de plomo y sus especies a lo largo del río Cacalotenango y Taxco.

6. Determinar la influencia que las variables fisicoquímicas, fraccionación geoquímica, hidrológicas e hidrodinámicas, tienen en la movilidad del Pb en el río Cacalotenango y Taxco en un periodo anual.
7. Evaluar la biodisponibilidad potencial del plomo presente en sedimentos y agua del río Cacalotenango y Taxco.
8. Determinar la concentración y posible fuente de tetraetilo de plomo en el río Cacalotenango.
9. Determinar la variación en la concentración de tetraetilo de plomo *vs.* cambios controlados en pH y temperatura constante.

ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio (Fig. 2) está ubicada en la zona Norte del estado de Guerrero, en el municipio 55 a 10 Km al SW de la ciudad de Taxco de Alarcón entre los paralelos $18^{\circ} 30'$ y $18^{\circ} 35'$ de latitud Norte y entre los meridianos $99^{\circ} 36'$ y $99^{\circ} 40'$ de longitud Oeste.

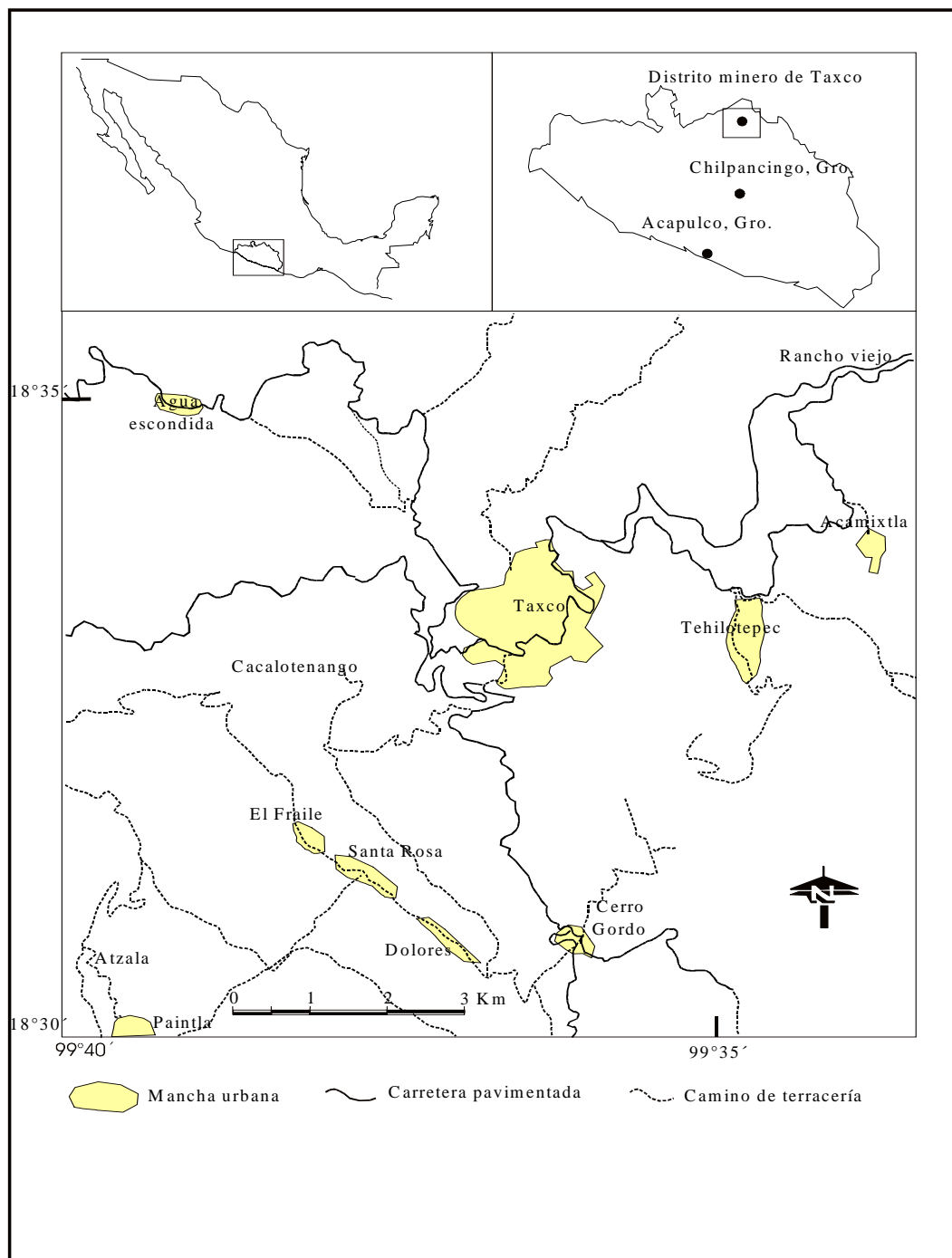


Fig. 2 Área de estudio.

El clima de la región es templado subhúmedo con lluvias en verano (Cw), con una temperatura promedio de 23.6°C y una precipitación anual de 1,063.5 mm. El área muestra tres estaciones hidrológicas, secas de diciembre a finales de mayo (precipitación promedio 7.7mm), lluvias de junio a septiembre (precipitación promedio 209.7 mm) y post-lluvias de octubre a diciembre (precipitación promedio 67.6 mm) (CONAGUA, 2001; SNM, 2005). La vegetación es selva baja caducifolia donde los árboles son de altura baja (menos de 15 m).

El área de estudio se ubica dentro de la cuenca hidrológica del río Amacuzac perteneciente a la región hidrológica (RH) del Río Balsas (RH-18) y está cercana (*ca.* 15 Km al NE) al Lago Tuxpan y la Presa Valerio Trujano. Cuenta con dos ríos principales, el Cacalotenango (RCA) con una longitud total de 11.5 Km (INEGI, 2005) y el Taxco (RTX) con 29.3 Km (INEGI, 2005). El río Cacalotenango se une al Taxco el cual continúa hasta unirse con el río Cocula y continúa hasta la presa de Infiernillo.

El río Cacalotenango recibe desechos de actividades mineras de la mina y jales La Concha y de los jales El Fraile. También recibe desechos urbanos crudos de aproximadamente 5,000 habitantes de los poblados de Dolores, Santa Rosa, El Fraile y Cacalotenango.

El río Taxco recibe desechos de diversos jales ubicados en sus riberas, Armienta et al. (2003) informan que existen más de 20 millones de toneladas de desechos sólidos en las inmediaciones de la ciudad de Taxco. Así también desechos urbanos crudos provenientes de la Cd. de Taxco de Alarcón (aproximadamente 50,000 m³ d⁻¹) son vertidos en este río.

De acuerdo con SECOFI (1999), el área de estudio pertenece a la plataforma Guerrero-Morelos, donde se encuentra la región minera de Buenavista del Cuellar, ubicada a *ca.* a 12 Km al SW del distrito minero VI (distrito minero Taxco), localizado en la parte centroseptentrional del estado, delimitado por las coordenadas geográficas 18°30' y 18°35' de latitud Norte y 99°32'30'' y 99°39' de longitud Oeste.

La minería de plata ha sido una actividad económica importante en México, iniciando en tiempos prehispánicos. Hernán Cortéz reconoció en 1528 al distrito minero de Taxco de Alarcón. Entre los años 1600 y 1800, México junto con Bolivia y Perú produjeron el 85% de la producción mundial de plata. Actualmente México es el mayor productor de

plata a nivel mundial (SECOFI, 2005), correspondiéndole el 90% de esta producción al Estado de Guerrero.

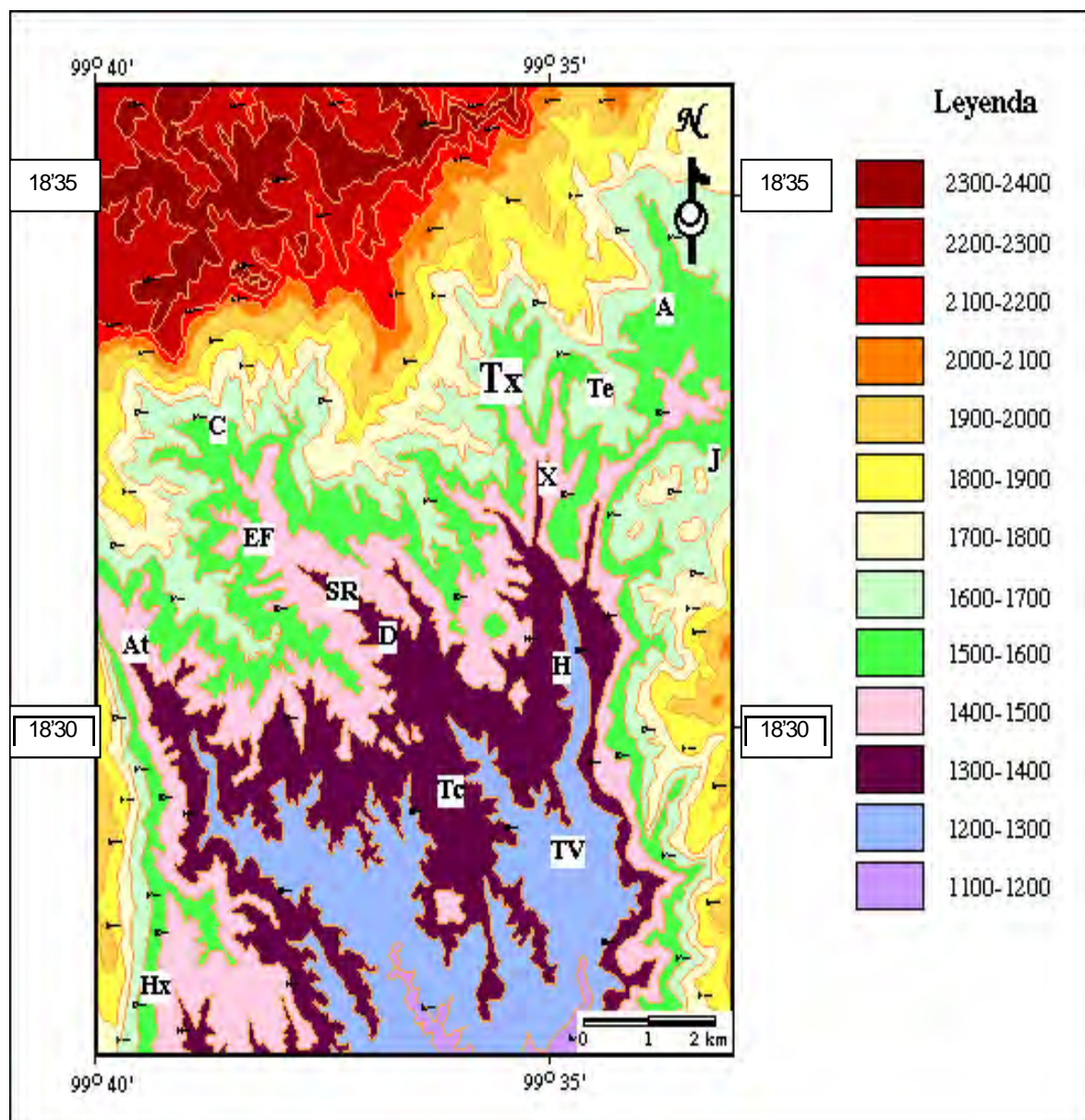


Fig. 3 Altimetría del área de estudio. A= Acamitla, Te= Tehuilotepec, Tx= Taxco, X= Xochula, J= Juliantla, C= Cacalotenango, EF= El Fraile, SR= Santa Rosa, D= Dolores, Tc= Tecapulco, TV= Taxco el Viejo, At= Atzala, Hx=Huixtac (Tomado de Barrera, 2001).

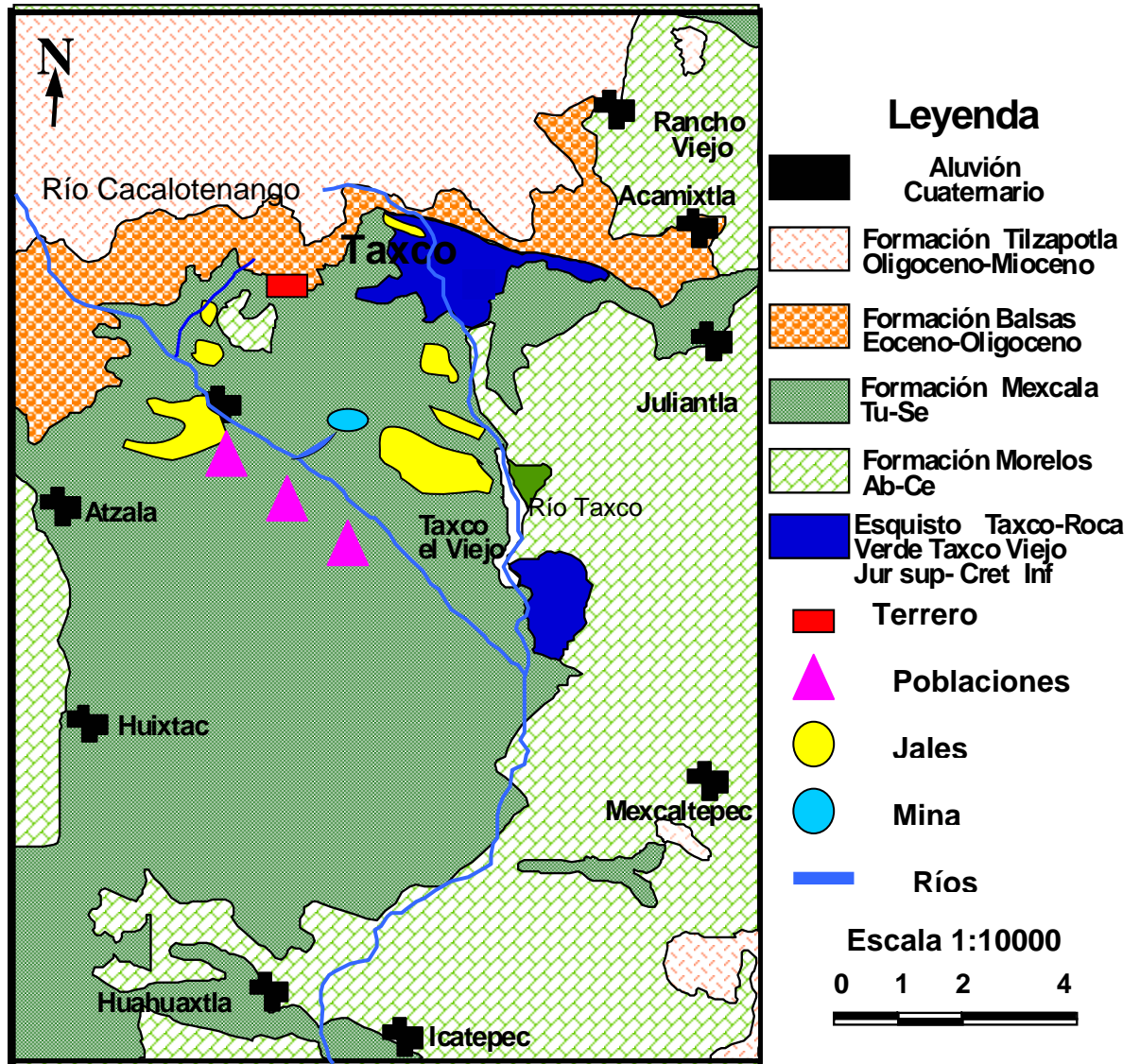


Fig. 4 Mapa del área de estudio presentando las características relevantes para los objetivos del proyecto.

El distrito minero de Taxco cuenta con minas activas de plomo y zinc, y minas activas de oro y plata donde el plomo, zinc y cobre se encuentran como minerales asociados. Así también en esta zona se encuentran grandes depósitos de fluorita asociada a depósitos polimetálicos de origen hidrotermal.

La minería es la actividad económica principal de Taxco, empleando a un 46.87% de los trabajadores activos de la zona (INEGI, 2002). El plomo, zinc y diversos minerales de plata son explotados actualmente en esta área.

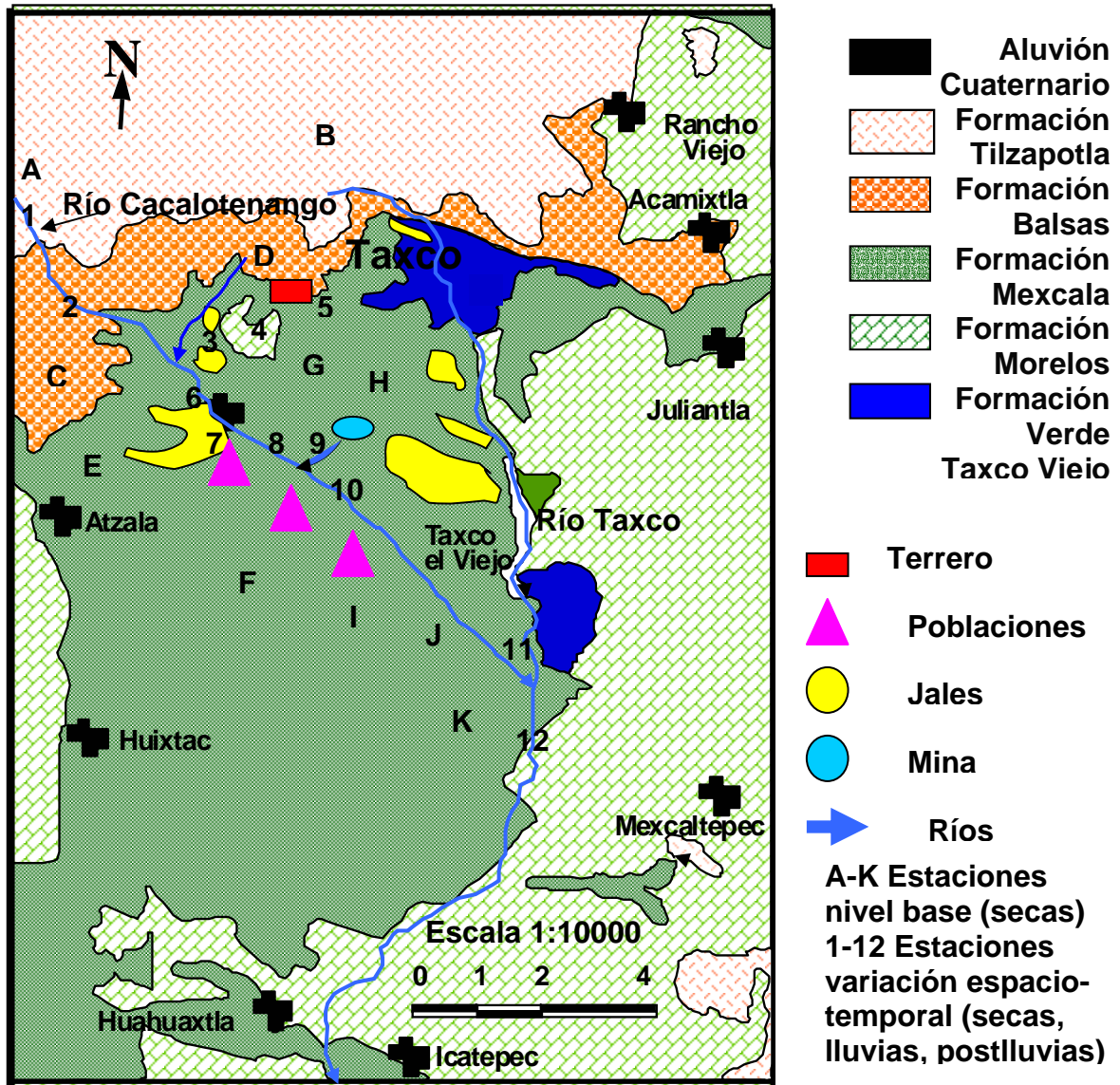


Fig. 5 Mapa que presenta los puntos de muestreo para las muestras de nivel base y las de variaci3n espacio-temporal.

El acceso principal al 3rea de estudio es por la Carretera Federal 95 que une las ciudades de Taxco de Alarc3n e Iguala, a *ca.* 10 Km de Taxco rumbo a Iguala se desprende un camino de terracer3a transitable en toda 3poca del a3o que conduce a los poblados de Dolores, Santa Rosa, el Fraile y Cacalotenango.

METODOLOGÍA

Recolección y almacenamiento de sedimentos, material particulado y agua

En el área de estudio (Fig. 2) se llevaron a cabo 3 recolecciones de muestras en los meses de mayo, septiembre y noviembre durante 2003. El objetivo es determinar los cambios en concentración y fraccionación geoquímica de acuerdo con las variaciones de las estaciones del año predominantes, secas, lluvias y post lluvias lo que asegura la representatividad de los datos obtenidos.

La ubicación de las estaciones de muestreo y la frecuencia de muestreo se estableció tomando en cuenta las características naturales del ambiente, presencia de fuentes de contaminación y variaciones en el flujo del río.

Los sedimentos fueron recolectados, utilizando los métodos propuestos por Rubio y Ure (1993) y Loring y Rantala (1992), en las estaciones presentadas en la Fig. 5. Las estaciones 3 a 12 fueron ubicadas en las zonas cercanas a los jales mineros, minas, zonas urbanas y confluencia entre los ríos Cacalotenango y Taxco, con el objetivo de determinar los aportes de Pb de los jales al río Cacalotenango y las concentraciones de Pb presentes en el agua de uso de las poblaciones.

Las estaciones 1, 2 y 5 fueron ubicadas con el objetivo de ser representativas de una zona no impactada por aportes de jales mineros, sólo por aportes naturales, para ello se tomó en cuenta los datos del mapa altimétrico (Fig. 3) que muestra que estas estaciones se encuentran ubicadas a mayor altura y lejanos de los jales mineros (Fig. 4), por lo que no es probable que exista flujo de drenaje ácido hacia ellas.

Las muestras en las estaciones A-K fueron obtenidas en el mes de mayo (secas) y su localización tuvo como objetivo determinar las condiciones naturales de la cuenca hidrológica ya que fueron distribuidas equitativamente dentro de cada uno de los tipos de suelo presentes en el área de estudio (Fig. 4). También fueron utilizadas en el proceso de normalización de los datos y en los análisis estadísticos llevados a cabo para asegurar la significancia de los mismos.

El total de estaciones, su ubicación y periodicidad permitieron evaluar la variación espacial y temporal en concentración del Pb y sus especies químicas en el río Cacalotenango.

Los sedimentos fueron colectados de acuerdo con el método de Loring y Rantala (1992), utilizando un muestreador simple de PVC previamente lavado con HNO₃ 1N y HCl 1N y enjuagado con agua desionizada. Se tomaron los primeros 5 cm de la columna sedimentaria obtenida utilizando una cuchara de plástico. Para eliminar la variación intermuestral y asegurar la representatividad de la muestra se tomaron 6 núcleos a distancias equidistantes (1m) en forma circular en la misma estación, se homogenizaron, se guardaron en una bolsa de plástico previamente lavadas con HNO₃ 1N y HCl 1N y enjuagadas con agua desionizada y se almacenaron en una hielera hasta su llegada al laboratorio.

Las muestras para determinar el Pb total en material particulado se recolectaron mediante filtración en un equipo de vacío en el laboratorio utilizando filtros de nitrocelulosa (0.45 μ) previamente lavados con HCl 1N, enjuagados con agua desionizada y tarados, esta operación se realizó con el agua recolectada en envases de polipropileno de 1000 mL previamente lavados con HNO₃ y HCl 1N y enjuagados con agua desionizada. Los filtros y el agua filtrada se almacenaron a 4°C hasta su análisis.

Los sólidos suspendidos (SS) se recolectaron con un equipo de bomba de vacío en el laboratorio utilizando filtros de fibra de vidrio de 1.2 μ de poro previamente tarados (APHA, 1992; Rubio y Ure, 1993).

El oxígeno se midió utilizando un equipo YSI Modelo 51B calibrado de acuerdo a la altura de la zona, se utilizó un potenciómetro-conductímetro Conductronic PC18 para las medidas de pH, conductividad y temperatura, finalmente para el potencial de óxido-reducción (Eh) se utilizó un Instrulab ORP Meter.

Los análisis de cationes y aniones mayores se llevaron a cabo en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM, utilizando las técnicas descritas en Armienta *et al.* (1992) y APHA (1995).

Cuantificación de Pb en sedimentos, material particulado y agua

Pb total en sedimentos y material particulado

El análisis se realizó en la muestra seca (al aire a temperatura ambiente), cuarteada y tamizada por una malla No. 10 de nylon (Rubio y Ure, 1993) para recuperar las fracciones <2 mm, que de acuerdo con Ritcey (1989) y Evangelou (1995), comprenden los tamaños de

partículas con influencia significativa en la retención de metales. La extracción de metales totales en el sedimento se realizó de acuerdo a Loring y Rantala (1992). La técnica empleada fue la siguiente:

- Se pesaron con precisión 100 mg de sedimento y se transfirió a una bomba de digestión de teflón de 20 mL
- Se agregaron 1 mL de agua regia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$, 1:3 v/v) y 5 mL de HF lentamente.
- Se cerró bien la bomba y se colocó en el horno de microondas MARS 5 para su digestión. Se utilizó el método de digestión (tiempos y presión) optimizado por Arcega (2001).
- El extracto fue transferido a tubos de centrifuga graduados y se aforó a 20 mL con una solución 1M de H_3BO_3 .
- Se cuantificó en el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 100 con flama de aire-acetileno.

Para el material particulado se siguió la misma técnica, pero en lugar del sedimento se colocó el filtro de nitrocelulosa en la bomba de digestión.

El control de calidad de la técnica se llevó a cabo con sedimento de referencia (SRM/RM 8704 del *National Institute of Standards and Technology* –NIST-) siguiendo la técnica analítica anterior y utilizando un blanco en cada corrida.

La normalización de las concentraciones determinadas se realizó por Li de acuerdo con lo informado por Loring y Rantala (1992), donde las concentraciones de Pb son graficadas contra las concentraciones de Li en cada una de las muestras, y si la correlación obtenida (r) es mayor que 0.75 siendo $n=14$, se asume que las muestras son representativas de la zona.

Pb total en agua

Se tomó agua subsuperficial del río y se llenó una botella de polipropileno de 250 mL previamente lavada con HNO_3 1N y HCl 1N y enjuagada con agua desionizada. La muestra se acidificó con HNO_3 concentrado para evitar problemas de adsorción *ca.* pH 2 y se conservó bien tapada y en refrigeración hasta su análisis por absorción atómica con flama u horno de grafito, utilizando para control de calidad de la técnica, el agua de referencia SRM/RM 1643D del NIST .

Flujo de los ríos

El flujo aproximado del río fue medido utilizando el método propuesto por Ficklin y Mosier (2002). Seis fragmentos de madera de la misma longitud, grosor y aproximadamente el mismo peso fueron arrojados a la parte central del río y se registró el tiempo que tardaron en recorrer 2 m. La profundidad media y el ancho del río fueron medidos con un metro plástico.

Este método puede dar resultados sobrestimados ya que asume que el fondo del río es plano. Sin embargo, los flujos calculados reflejan los cambios debidos a las variaciones en las condiciones hidrológicas de la zona.

Fraccionación geoquímica de Pb en sedimentos

Para determinar la especiación de Pb en sedimentos se utilizó el método propuesto por Tessier *et al.* (1979), modificando la fracción intercambiable (FI) de acuerdo con lo propuesto por Kersten y Förstner (1986) y la fracción residual o litogénica de acuerdo con Loring y Rantala (1992). Todos los extractos iniciales (FI) fueron obtenidos en un periodo no mayor a 24 h de acuerdo con Quevauviller *et al.* (1993). Las fracciones FI, FC (carbonatos), FFM (oxhidróxidos de Fe-Mn) fueron acidificadas para evitar problemas de adsorción (Rendell *et al.*, 1980, Belzile *et al.*, 1989).

Con esta técnica se obtiene la fraccionación geoquímica de Pb en el sedimento definida operacionalmente como (Tessier *et al.*, 1979):

FI (FX1): 1 g de sedimento húmedo se extrajo con 20 mL de NH_4OAc 1M a pH 7 con agitación continua durante 1 hora. Se centrifugó a 10,000 rpm por 30 min y el sobrenadante se aforó a 50 mL con HNO_3 5% v/v.

FC (FX2): el residuo de FI se extrajo con 20 mL de amortiguador de NaOAc 1M (pH 5) con agitación mecánica durante 5 horas. Se centrifugó y el sobrenadante se aforó a 50 mL con HNO_3 5% v/v.

FFM (FX3): el residuo de F2 se trató con 20 mL de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.04 M en HOAc al 25% (v/v) a 96°C por 5 horas con agitación ocasional. Se centrifugó y el sobrenadante se aforó a 50 mL con HNO_3 5% v/v.

FMOS (FX4) -Fracción adsorbida a materia orgánica/sulfuros-: el residuo de FFM se digirió con 10 mL de H_2O_2 (30%) ajustado a pH 2 con HNO_3 0.02 M. Tras enfriarse se hizo

una extracción con 10 mL de una solución de 3.2 M de NH_4OAc en 20% HNO_3 agitando por 30 min a temperatura ambiente y se aforó a 50 mL con agua desionizada.

FR (FX5) -Fracción residual o litogénica: el residuo de FMOS se trata igual que para Pb total.

El Pb de cada fracción se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica con flama de aire-acetileno o en horno de grafito dependiendo de la concentración encontrada.

Características del sedimento

El %MO y % CaCO_3 se determinaron de acuerdo con los métodos de Loring y Rantala (1992). Las técnicas se resumen de la siguiente manera:

Para %MO:

- A 0.5 g de muestra seca se le agregaron 10 mL de una solución de dicromato de potasio y 20 mL de ácido sulfúrico concentrado con sulfato de plata para evitar la oxidación del ion cloruro.
- Se dejó reposar la mezcla por 30 min y se realizó una titulación del exceso de dicromato con una solución de sulfato ferroso amoniacal 0.5 N
- La estandarización de la técnica se llevó a cabo utilizando dextrosa por sextuplicado.

Para % CaCO_3 :

- 1 g de sedimento se colocó en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- Se colocó un tubo de ensaye con 10 mL de HCl 4 N y se cerró el matraz con un tapón preparado con un tubo relleno de CaCl_2 . Se pesó el matraz tapado.
- Se vació el HCl sobre la muestra y se dejó reaccionar durante 2 h.
- Se pesó nuevamente y se calculó la pérdida de peso.
- La estandarización de la técnica se realizó con 100 mg de CaCO_3 por sextuplicado.

Los sólidos suspendidos (SS) totales se determinaron por método gravimétrico y la fracción orgánica de los SS se determinó por el método de calcinación de acuerdo con APHA (1995).

El porcentaje de tamaño de grano <2mm fue medido ya que de acuerdo con Loring y Rantala (1992), esta fracción tiende a concentrar metales debido a que presentan una alta razón superficie/tamaño. El método utilizado se describe a continuación:

0.5 Kg de cada muestra de sedimento fueron secados a temperatura ambiente, pesados y tamizados a través de un tamiz de malla de 2.0 mm para ser nuevamente pesados.

El porcentaje correspondiente al tamaño <2mm fue obtenido a través de los pesos iniciales y finales del sedimento tamizado.

Cinética de disolución de Pb total y tetraetilo de plomo

Para determinar la velocidad de disolución del Pb presente en los sedimentos del río Cacalotenango se tomaron muestras de las estaciones 3, 8 y 12 durante la época de post lluvias y se llevó a cabo el siguiente experimento (Walton *et al.*, 1988):

- El sedimento (*ca.* 5 cm de cama) y agua (*ca.* 1000 mL) recolectados por cuadruplicado fueron colocados por separado en recipientes de plástico previamente lavados con HNO₃ y HCl 1M y enjuagados abundantemente con agua desionizada (Rubio y Ure, 1993).
- El pH, temperatura y conductividad fueron medidos *in situ* mediante un potenciómetro/conductímetro Conductronic PC18 calibrado con soluciones amortiguadoras de pH=4, pH=7 y pH=10 y con una solución de 1000 mg L⁻¹ de KCl correspondiente a un valor de conductividad de 1990 μS cm⁻¹. El Eh fue medido *in situ* mediante un medidor ORP Instrulab calibrado con solución Zobell como lo indica APHA (1992). Estos parámetros fueron medidos en laboratorio durante todo el experimento.
- Los contenedores fueron transportados en un lapso no mayor a 2 h, desde la obtención de la primera muestra, al laboratorio de Química de la Universidad de Guerrero campus Taxco y ahí fueron conectadas a un sistema simple de aereación y mantenidas en un cuarto a temperatura constante (21°C).
- Se comprobó que las muestras presentaran los mismos valores obtenidos *in situ* y se dio inicio al experimento.
- Cuatro experimentos se llevaron a cabo para cada estación, en los cuales el pH fue mantenido constante mediante la adición de HNO₃ grado analítico para obtener los siguientes valores de pH: 6.0, 7.0, 8.0 y valor *in situ*.

- Se recolectaron alícuotas de 5 mL del agua suprayacente a las 0, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 6 horas (Tabla 1), estos tiempos están de acuerdo con los tiempos informados por Walton *et al.* (1988).
- A las alícuotas recolectadas para plomo total se les añadieron 5 mL de HNO₃ grado analítico y junto con las recolectadas para tetraetilplomo fueron colocadas en hielo hasta su llegada al laboratorio, donde se mantuvieron a 4°C hasta su análisis.
- Las alícuotas obtenidas para tetraetilplomo fueron colocadas en una celda de cuarzo para su lectura en un espectrofotómetro UV-Vis modelo 8453 marca Hewlett-Packard.
- Las alícuotas obtenidas para plomo total fueron analizadas utilizando un absorción atómica con flama/horno de grafito Perkin Elmer Analyst 100.
- Los resultados obtenidos se extrapolaron al río para poder evaluar, bajo condiciones específicas de pH, la velocidad de disolución con el consecuente incremento de concentración de Pb en agua de uso/consumo humano.
- Se llevó a cabo un análisis de factores para determinar los procesos que controlan la sorción/desorción de plomo y tetraetilo de plomo.

Tabla 1 Tiempos de muestreo para el experimento de cinética de disolución de Pb total y tetraetilo de plomo.

| Tiempo de experimento | Tiempo de toma de alícuota |
|--------------------------|------------------------------|
| Parte inicial de 0 s-1 h | Cada 30 min iniciando en 0 s |
| Parte media de 2 h a 4 h | Cada 1 h |
| Parte final de 4 h a 6 h | Cada 2 h |

Biodisponibilidad potencial del Pb

Para determinar la biodisponibilidad de Pb se usó el método propuesto por Kwon y Lee (2001) que se resume de la siguiente manera:

- Se toman los datos de la distribución de Pb en las diferentes fases geoquímicas.
- La concentración de Pb biodisponible queda definida por la suma de las fases FI (FX1), FC (FX2) y FFM (FX3).

- La concentración de Pb no biodisponible queda definida por la suma de las fases FMOS (FX4) y FR (FX5).

Para los fines de este proyecto, el Pb presente en agua y en material particulado será tomado como biodisponible, ya que debido a las rutas de transporte que sigue tiene mayor probabilidad de ser consumido directamente (ingestión de agua) o indirectamente (riego de plantíos) por los pobladores de la zona.

Factores de enriquecimiento

De acuerdo con Chow (1978), Ferguson (1990), Villaescusa (1996), Arcega (2001), entre otros, la obtención de los Factores de Enriquecimiento (FE) permite evaluar el incremento en la concentración de un metal dado, debido a actividades exclusivamente humanas. Dentro de estas actividades están la industria, minería, metalurgia, desechos urbanos, vehículos, etc, por lo que dicho factor se verá incrementado de acuerdo con las actividades humanas preponderantes en la zona.

En nuestra área de estudio, la principal actividad humana es la minería junto con la metalurgia, las cuales liberan al medio ambiente grandes cantidades de desechos sólidos y líquidos (Armienta *et al.*, 2001; Armienta *et al.*, 2003), enriqueciendo con esto las concentraciones naturales de los metales.

Para poder calcular el FE del Pb total en nuestra zona de estudio, se tomaron muestras en la cuenca hidrológica (Fig. 5) en los diferentes suelos que la componen.

Cada una de las estaciones de los ríos fue apareada con su respectivo suelo, esto en base a la altimetría del área de estudio (Fig. 3), asumiendo que la inclinación de la pendiente define el flujo de la escorrentía en lluvias y post-lluvias.

Los FE fueron obtenidos con la siguiente ecuación (Ferguson, 1990; Villaescusa, 1996; Arcega, 2001):

$$FE = \left(\frac{[Me]_{corr}}{[Me]_{ref}} - 1 \right) \times 100$$

Donde:

FE= Factor de Enriquecimiento (en porcentaje)

[Me]corr = Concentración de Pb normalizada por Li

[Me]ref = Concentración de Pb en el suelo pareado correspondiente a cada estación y normalizado por Li.

Si se obtiene un valor >1 entonces se define que existe un enriquecimiento antropogénico en la muestra.

Evaluación de la toxicidad potencial de las especies de Pb alquiladas en el agua

De acuerdo con Baxter y Wolfgang (1995), Crompton (1998), Young *et al.*, (2001), entre otros, los compuestos tetralquilados penetran la piel y las membranas biológicas, pueden ser absorbidos a través de los pulmones y son altamente tóxicos para el sistema nervioso central en hasta 10 veces más que el plomo inorgánico. Para evaluar la toxicidad potencial de las especies alquiladas en consumo humano se compararon los valores obtenidos para cada una de las especies, durante cada uno de los muestreos, contra los valores permisibles de la EPA (Irwin *et al.*, 1997), así también se consultaron los valores informados por el Programa Nacional de Estado y Tendencias de la NOAA (NOAA, 2005).

Determinación de la variación espacio-temporal de Pb y sus posibles causas

Para determinar la variación espacio-temporal se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- Graficar las concentraciones de Pb total y especies vs. distancia (estaciones de muestreo).
- Graficar las concentraciones de Pb total y especies vs. tiempo (estaciones del año).
- Realizar prueba ANDEVA (Análisis de Varianza) para definir diferencias significativas entre estaciones de muestreo y del año vs. tiempo.

Para determinar las posibles causas de variación en la concentración de Pb y sus especies se llevaron a cabo los siguientes análisis estadísticos:

- Se realizó un análisis de correlación entre los parámetros fisicoquímicos, ambientales y la concentración de Pb y sus especies.
- Se realizó un análisis de factores y de relación canónica para elucidar aquellos parámetros o conjunto de parámetros que tienen mayor influencia en la geoquímica y especiación del Pb.
- Se aplicó el modelo geoquímico WATEQ 4F para estudiar la influencia de las condiciones físico-químicas en la formación de compuestos de plomo que influyen en su transporte y especiación en el río.

Para analizar el posible efecto del Pb y sus especies en los habitantes de la zona se realizó un ponderado de concentración ingerida en agua/día/año.

Finalmente toda la información recopilada fue integrada en un modelo holístico, que incluye la especiación, cinética y posible toxicidad del Pb en el río Cacalotenango.

Análisis estadísticos

En el presente estudio se usaron los siguientes análisis estadísticos:

1. ANDEVA: con el objetivo de determinar diferencias significativas entre las diferentes muestras con respecto a diferentes variables.
2. Análisis de agrupamiento: con el objetivo de determinar el agrupamiento de las muestras con base a la similitud dada por diferentes variables.
3. Análisis de factores: con el objetivo de determinar la asociación entre las variables analizadas y latentes y elucidar los posibles procesos presentes que afectan la geoquímica del Pb en el área de estudio.
4. Análisis canónico: con el objetivo de determinar la relación entre los factores obtenidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Normalización de resultados y separación de grupos

La normalización de las concentraciones de Pb en sedimentos se llevó a cabo utilizando la concentración de Li presente como trazador litogénico. En una primera aproximación (Fig. 6) parecería que el Li no es un buen elemento normalizador, ya que la relación no solamente es no significativa (<0.85), sino que además es negativa.

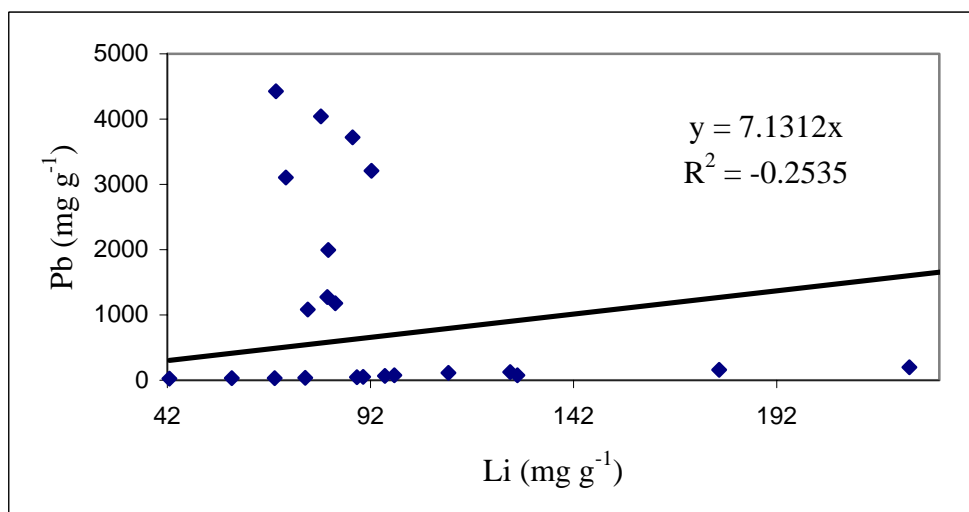


Fig. 6 Normalización de las concentraciones de Pb vs. Li total.

Esto podría obligar a rechazar los datos obtenidos e incluso a repetir el muestreo. Sin embargo, analizando estadísticamente los datos (ANDEVA) observamos que existen diferencias significativas entre los mismos, lo que nos obligó a llevar a cabo un análisis de agrupamiento (*Cluster* análisis) que dio los siguientes resultados (Fig. 7).

Como puede observarse, existe la formación de 2 grupos, en el primer grupo encontramos aquellas estaciones consideradas fuentes de contaminación, los jales la Concha y el Fraile, Mina Jesús y el río Taxco, junto con las estaciones inmediatas (río abajo) a las estaciones fuentes de contaminación (RLC3, RLC4, RCA6, RCA7, RCA8, RCA9, RCA10, RTX11 y RTX12) y en el segundo grupo tenemos a las estaciones consideradas base o prístinas (RCA1, RCA2, RLC5 y estaciones de la A a la K).

Esto nos permitió tomar la decisión de separar estos grupos y utilizar el grupo prístino para llevar a cabo nuevamente el análisis de normalización (Fig. 8), obteniendo con

ello una correlación entre la concentración de Pb y Li de 0.91 lo que de acuerdo con Loring y Rantala (1992) es significativa.

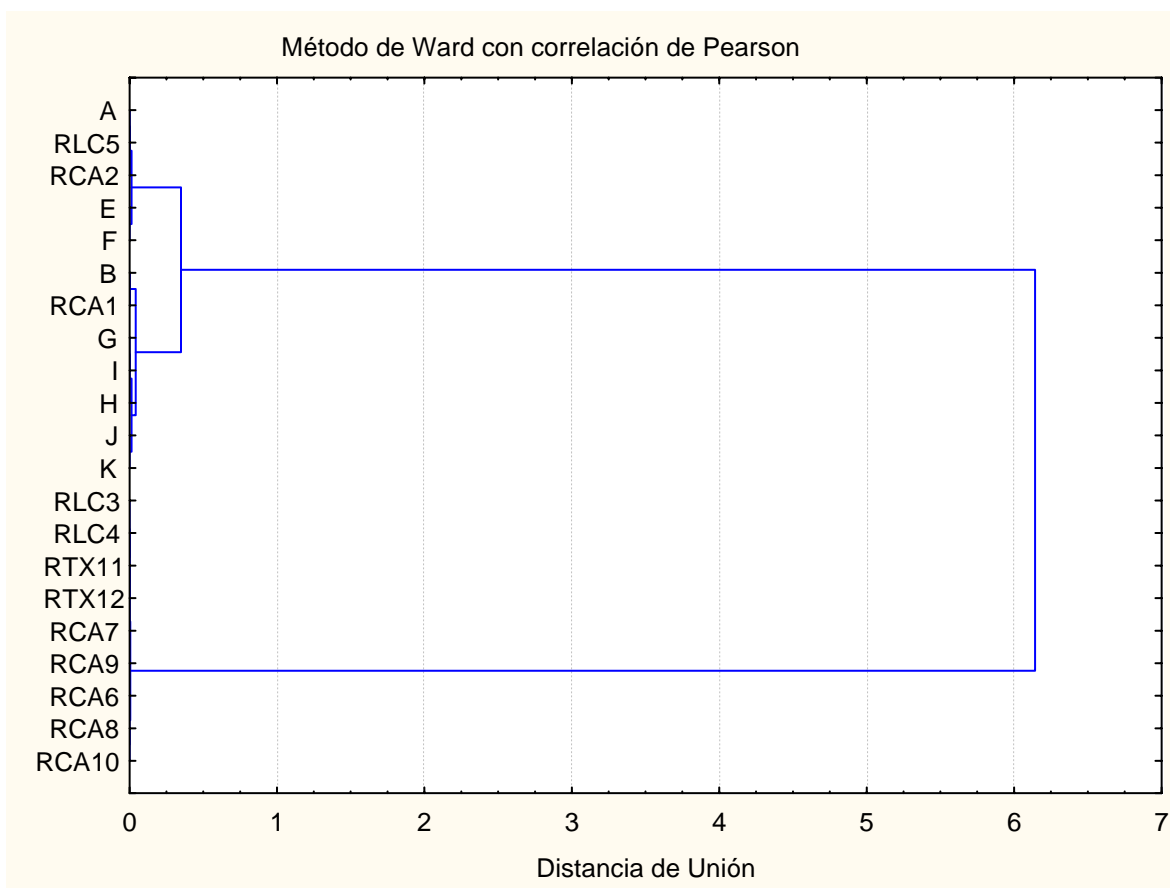


Fig. 7 Análisis de agrupamiento para muestras de suelos (A-K) y sedimentos (RCA1-RTX12) del área de estudio.

El Li, al ser un trazador litogénico, nos permite determinar el enriquecimiento antropogénico de un sitio. En nuestra zona de estudio, el enriquecimiento de Pb con respecto al Li, es de varios órdenes de magnitud en las estaciones de muestreo contaminadas. Esta diferencia en magnitud no permite observar la relación entre Pb y Li de las zonas no contaminadas, y es por ello que sólo se utiliza el grupo prístino para llevar a cabo la normalización.

La normalización realizada es significativa, lo que demuestra que la red de estaciones planteada es efectiva y representativa del área de estudio.

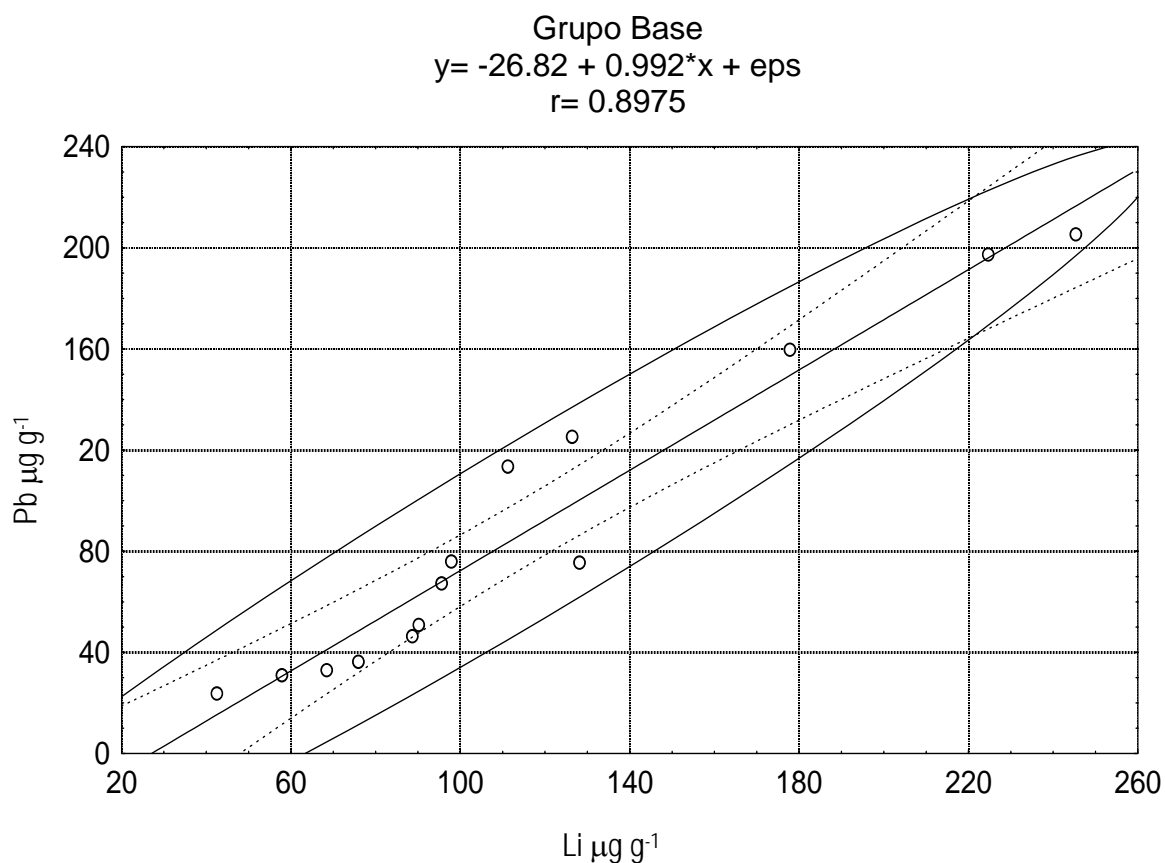


Fig. 8 Normalización de las concentraciones de muestra de suelos y sedimentos prístinos.

Materia orgánica y carbonatos

Los contenidos de materia orgánica (%MO) y carbonatos (%CaCO₃) presentes en las muestras de suelos de la cuenca hidrológica se muestran en la Fig. 9. Se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las estaciones de muestreo, debidas a estaciones particulares de acuerdo con el análisis ANDEVA realizado.

Se observa que las estaciones de suelos (A-K) se ubican en valores bajos a medios de contenido de materia orgánica (%MO), con excepción de las muestras G y H, que se ubican en un valor alto de acuerdo con Gerringa (1990) y Manahan (1991).

Los contenidos de las muestras con valores bajos y medios pueden deberse a que estas muestras pertenecen a la época de secas, lo que permite la penetración de oxígeno a capas más profundas del suelo, provocando con ello la oxidación de la materia orgánica presente;

además, las temperaturas presentes se ubican en el intervalo ideal (22-30°C) para que las bacterias lleven a cabo dicha degradación a mayor velocidad. Los contenidos de las muestras con alto %MO sólo pueden explicarse por las observaciones de campo, ya que se encontraron numerosos cúmulos de estiércol que, al secarse y posteriormente disgregarse por acción eólica, pasan a formar parte del suelo de los alrededores, incrementando así su carga orgánica.

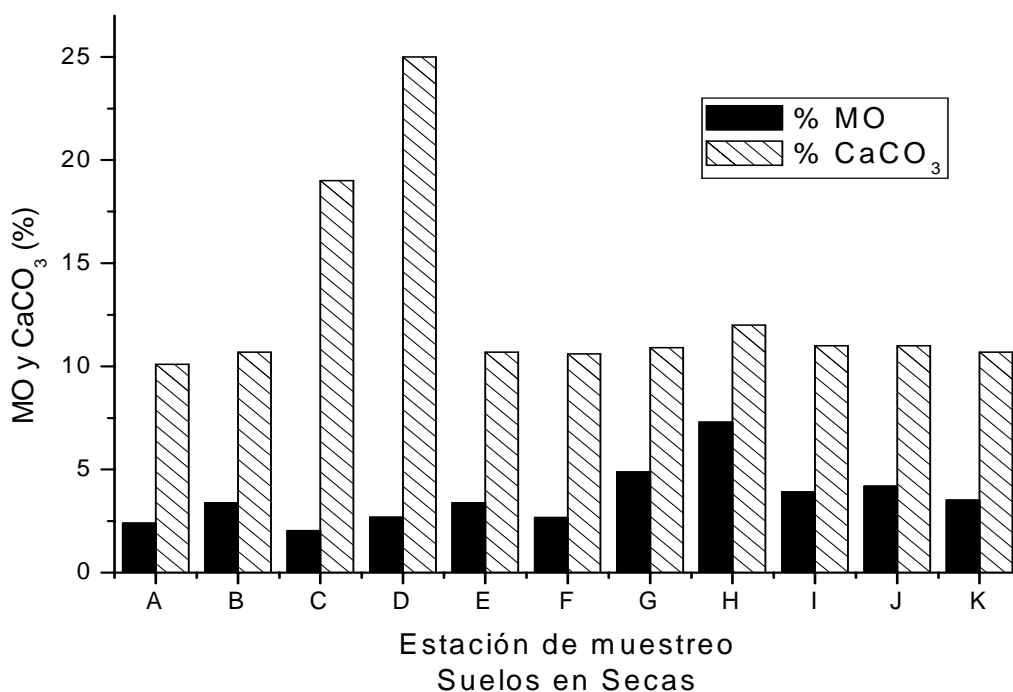


Fig. 9 Contenido de materia orgánica y carbonatos (%) en suelos de la cuenca hidrológica del área de estudio.

Respecto al contenido de carbonatos se observó que las estaciones C y D presentan valores altos (16 y 19%, respectivamente) esto se debe a que dichas estaciones se encuentran localizadas en suelos de la Formación Balsas, denominados capas rojas que presentan conglomerados (grises) con abundancia de calizas; el resto de las estaciones, no presentaron diferencias significativas entre ellas.

La variación espacio-temporal del contenido de materia orgánica presente en los sedimentos del río Cacalotenango y Taxco se muestra en la Fig 10.

Al llevar a cabo un análisis ANDEVA se encontró que existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las estaciones de muestreo y las estaciones hidrológicas. Estas diferencias se deben a sitios específicos en épocas hidrológicas distintas.

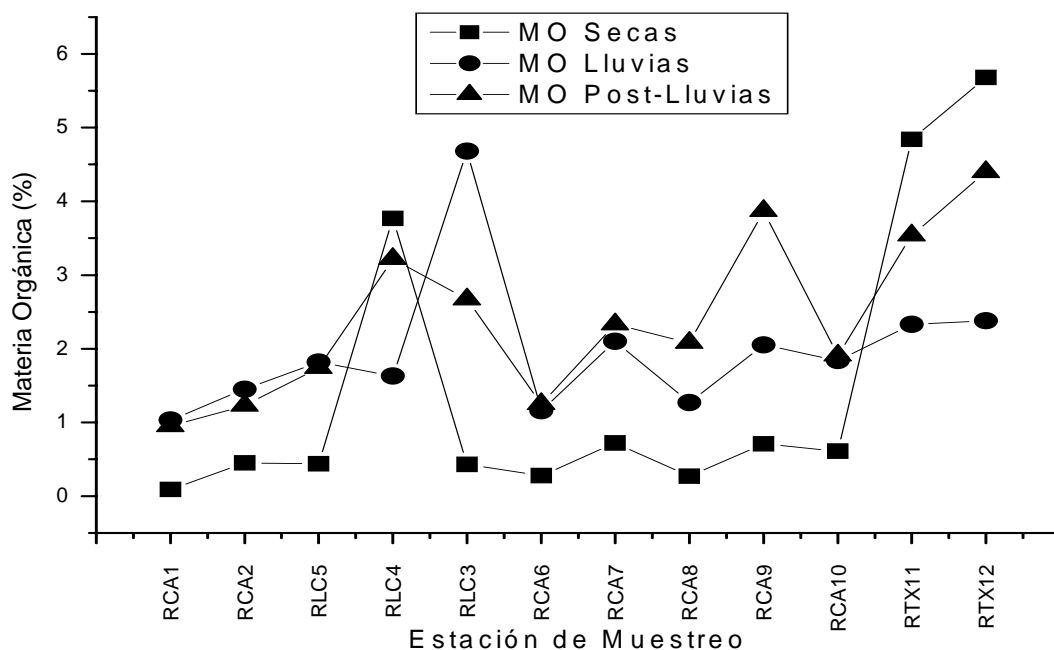


Fig. 10 Variación espacio-temporal de contenido de materia orgánica en sedimentos del río Cacalotenango y Taxco.

En la estación 3 (RLC3), el contenido de %MO observado (4.7%) en época de lluvias puede deberse a la entrada del drenaje de la escuela local, la cual se encuentra ubicada a unos cuantos metros de los jales La Concha.

En RCA9, la variación temporal observada puede deberse a que estos sedimentos pertenecen a un cauce temporal, el cual es usado por los residentes de la zona como basurero provisional. Aquí podemos encontrar diferentes tipos de residuos orgánicos e inorgánicos, y es probable que, al llegar la época de lluvias y post-lluvias, estos residuos sean arrastrados de la parte superior del cauce hacia la inferior, acumulando materia orgánica en la zona de nuestra estación de muestreo.

En las estaciones 11 (RTX11) y 12 (RTX12) en época de secas, lluvias y post-lluvias; el %MO puede deberse al transporte de materia orgánica adsorbida en los sedimentos finos, como se discute a continuación. Los valores mayores en estas estaciones se encontraron en

época de secas (RTX11, 4.8% y RTX12, 5.7%); esto puede deberse al asentamiento de la materia orgánica adsorbida a los sedimentos finos. Tanto en época de secas como en época de post-lluvias, se encontraron valores similares de %MO para RTX11 (4.8% en secas y 3.5% en post-lluvias) como para RTX12 (5.7% en secas y 4.4% en post-lluvias), esto puede deberse a que en ambas épocas el flujo del río Taxco disminuye en comparación con la época de lluvias, lo que permite el asentamiento de partículas finas a las cuales probablemente se encuentra adsorbida la materia orgánica transportada en el río. Así también, el incremento de la anchura del río en época de lluvias crea una zona de inundación en el área del bosque la cual contiene desechos de los árboles y arbustos presentes, por lo que es probable que el origen de la materia orgánica en el río Taxco se deba principalmente a la flora presente en las márgenes.

Se llevó a cabo nuevamente un análisis ANDEVA para el resto de las estaciones no mencionadas anteriormente, encontrándose que no existen diferencias significativas ni en lo espacial ni en lo temporal, lo cual indica que probablemente estas estaciones pueden ser consideradas estables para los contenidos de %MO y %CaCO₃.

En cuanto al contenido de carbonatos (Fig. 11), se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las estaciones de muestreo, debidas a estaciones particulares. La estación 3 (RLC3) presenta un pico (27%) en la época de post-lluvias; lo cual puede explicarse por la presencia de rocas carbonatadas cerca de esta estación (Fig. 5). Las rocas de este afloramiento probablemente sufren erosión durante la época de lluvias, lo que libera y transporta a través de la escorrentía los minerales carbonatados que contiene.

La muestra correspondiente a los jales mineros de la Concha (RLC4) también presentó un porcentaje elevado de carbonatos; esto puede deberse al tipo de roca del cual provienen dichos jales (detritos carbonatados).

En RTX11 y RTX12 se puede observar una disminución en el contenido de carbonatos en las épocas de lluvias y post-lluvias, lo que pone en evidencia que existe una resuspensión con posterior transporte de material fino de los sedimentos, debido al incremento en el flujo del río Taxco.

En términos generales las diferencias encontradas en el resto de las muestras de la cuenca hidrológica y los ríos no son significativas ($p < 0.05$), lo que hace suponer que el

origen de los carbonatos del área de estudio es a través de la lixiviación de la cuenca hidrológica.

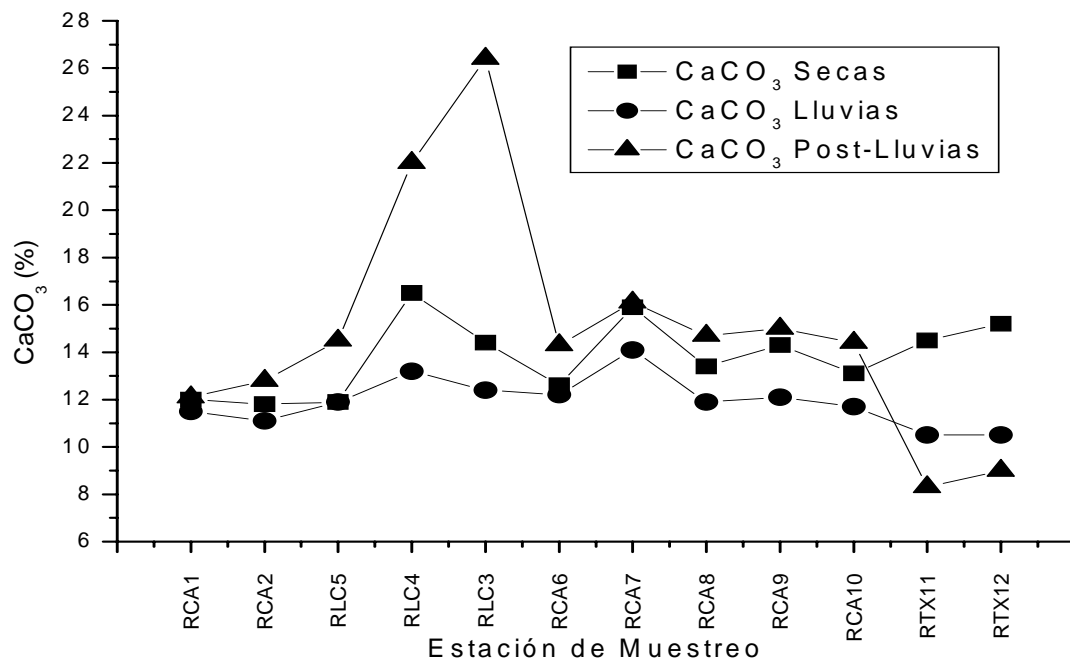


Fig. 11 Variación espacio-temporal del contenido de carbonatos en los sedimentos del río Cacalotenango y Taxco.

Variación espacio-temporal de tamaño de grano y flujo del río

El porcentaje de partículas <2 mm presente en las estaciones 1 a la 10 fue >75% (Tabla 2). De acuerdo con Loring y Rantala (1992) y Rubio y Ure (1993), se considera que una muestra representativa es aquella que contiene más del 75% de sedimento fino.

Al realizar una análisis ANDEVA no se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los contenidos de sedimentos finos de las estaciones de muestreo ni entre épocas hidrológicas, con excepción de las estaciones RTX11 y RTX12, las cuales presentaron diferencias significativas entre las tres épocas hidrológicas.

Estas diferencias pueden deberse a la resuspensión y transporte de material fino de los sedimentos debido al incremento en el flujo del río (Tabla 3).

La variación mayor de flujo y dimensiones la encontramos en el río Taxco, con un $\Delta = 33.8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. De acuerdo con Griethuysen *et al.* (2005), son estas variaciones las que van

a determinar en mayor medida el comportamiento de los elementos o compuestos presentes en los diferentes compartimentos del río.

Tabla 2 Variación espacio-temporal de tamaño de grano <2mm.

| Estación de Muestreo | Secas | Lluvias | Post-lluvias |
|-----------------------------|--------------|----------------|---------------------|
| RCA1 | 97.8 | 85.4 | 89.3 |
| RCA2 | 90.8 | 86.2 | 88.5 |
| RLC3 | 98.8 | 88.6 | 93.7 |
| RLC5 | 91.6 | 87.4 | 90.9 |
| RCA6 | 93.1 | 86.8 | 89.1 |
| RCA8 | 92.0 | 80.4 | 88.2 |
| RCA9 | 93.6 | 87.5 | 92.4 |
| RCA10 | 91.5 | 80.7 | 85.6 |
| RTX11 | 98.8 | 78.6 | 81.4 |
| RTX12 | 91.3 | 84.5 | 75.8 |

Tabla 3 Variaciones espacio-temporales de flujo y velocidad.

| Río | Época | Profundidad (m) | Anchura (m) | Velocidad (m s⁻¹) | Flujo (m³ s⁻¹) |
|---------------|------------------|----------------------------|------------------------|---|---|
| La Concha | Secas | 0.5 | 2.5 | 0.1 | 0.2 |
| Cacalotenango | | 1.0 | 7.0 | 0.2 | 1.4 |
| Taxco | | 1.5 | 11.0 | 0.1 | 2.6 |
| La Concha | Lluvias | 1.0 | 4.2 | 0.4 | 2.7 |
| Cacalotenango | | 1.5 | 8.0 | 0.5 | 6.0 |
| Taxco | | 3.5 | 13.0 | 0.8 | 36.4 |
| La Concha | Post- lluvias | 3.0 | 0.5 | 0.3 | 0.5 |
| Cacalotenango | | 1.2 | 7.5 | 5.3 | 3.0 |
| Taxco | | 2.9 | 11 | 0.5 | 16.0 |

Tales resultados sustentan la hipótesis anteriormente discutida sobre el transporte de material fino del sedimento en la columna de agua, junto con el material particulado y carbonatos asociados a ellos.

Sólidos suspendidos

La variación espacio temporal de los sólidos suspendidos (Fig. 12) presentó diferencias significativas ($p < 0.05$) al realizarse un análisis ANDEVA; esto puede explicarse en primer lugar por las variaciones de velocidad del flujo del río, ya que los flujos mayores presentan una carga superior de materia orgánica. Sin embargo, para sustentar dicha interpretación, tendría que existir una correlación entre %MO (Fig. 13) y los sólidos suspendidos (SS), que no se observa en las estaciones RLC3, RCA7 y RCA8.

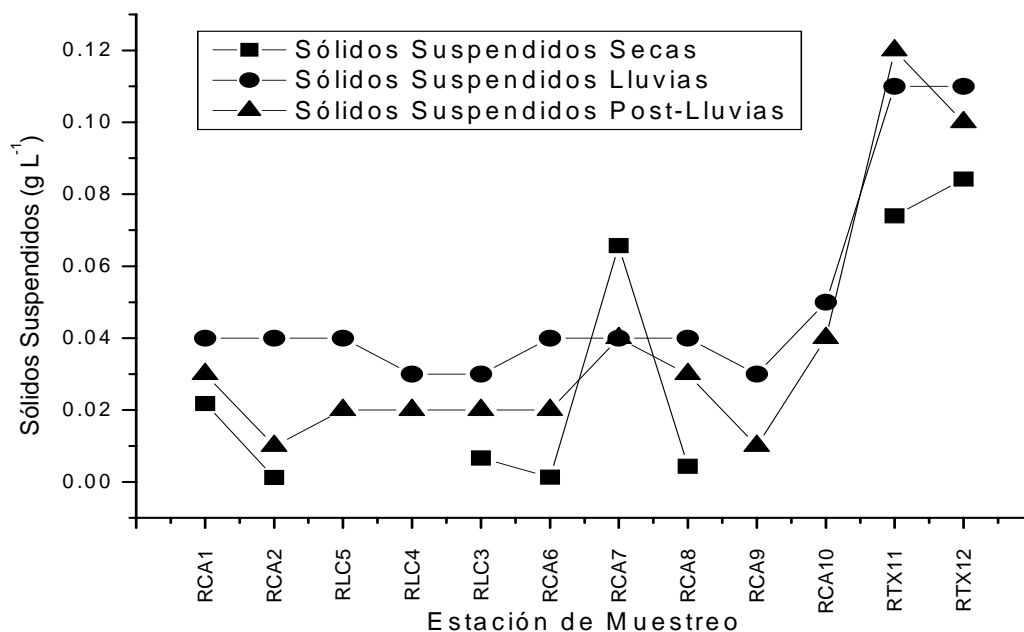


Fig. 12 Variación espacio-temporal de sólidos suspendidos.

En la estación RLC3 encontramos un alto %MO (75%) con un bajo contenido de SS, la explicación a esto es la presencia de drenaje sanitario directo proveniente de la escuela primaria ubicada en esa zona; es por ello que, aunque la carga de sólidos

suspendidos no sea significativa, éstos están conformados por materia orgánica, observada en su mayoría de origen fecal.

La estación RCA7 corresponde a los jales el Fraile; este caso es opuesto al anterior, ya que la carga de sólidos suspendidos es significativa, pero el %MO no; esto se explica por la falta de fuentes de materia orgánica en esta zona, ya que el agua muestreada es la que sale directamente del drenaje de los jales y se observó que presenta sólidos grandes en suspensión provenientes de la lixiviación del mismo. En el caso de la estación RCA8 perteneciente a la unión del drenaje de los jales y el río Cacalotenango, tenemos una situación similar a la de la estación RLC3 y de igual manera, el %MO significativo se explica por el drenaje urbano directo del poblado de El Fraile, ubicado a orillas del río Cacalotenango.

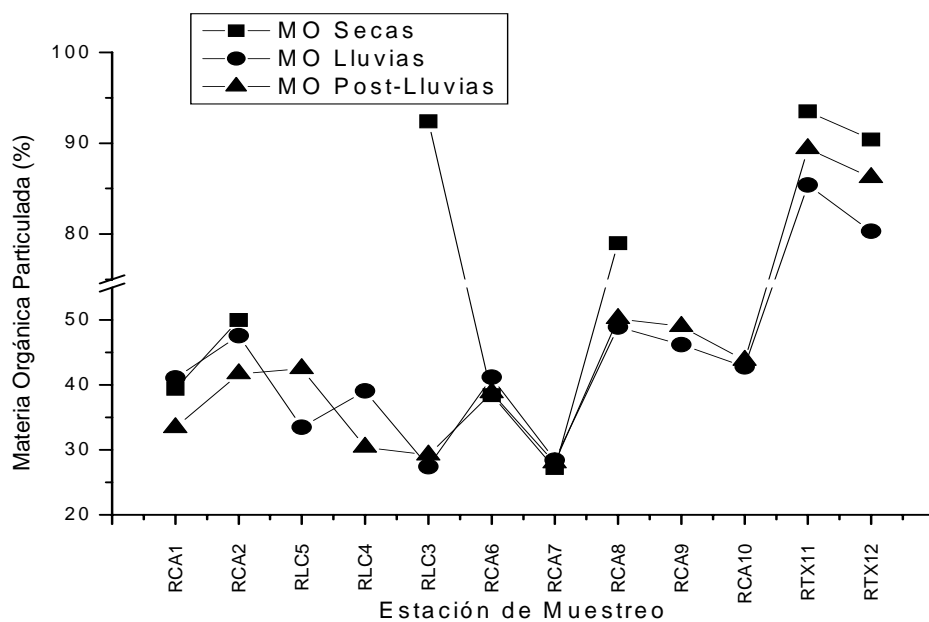


Fig. 13 Variación espacio-temporal de %MO en los sólidos suspendidos.

Pb particulado y disuelto

Las variaciones espacio-temporales de Pb particulado se muestran en la Fig. 14, en las estaciones RLC4, RLC5, RCA9 y RCA10 no existen datos debido a que no presentaban

agua al momento del muestreo. Se encontró que hay diferencias significativas ($p < 0.05$) entre estaciones de muestreo y época del año.

Las diferencias encontradas entre estaciones de muestreo se deben principalmente a la cercanía con fuentes de Pb que tiene cada una de ellas. En las estaciones RCA1 y 2 los valores encontrados se encuentran dentro del valor permisible para aguas de la EPA (Irwin, 1997); esto mismo lo observamos en todas las muestras de secas. La estación RLC3 es donde encontramos el mayor valor, tanto en lo espacial como en lo temporal, es probable que este valor se deba a la erosión y transporte del material procedente de los jales La Concha, los que no se encuentran bien consolidados y, por lo tanto, pueden ser erosionados fácilmente en época de lluvias y post-lluvias.

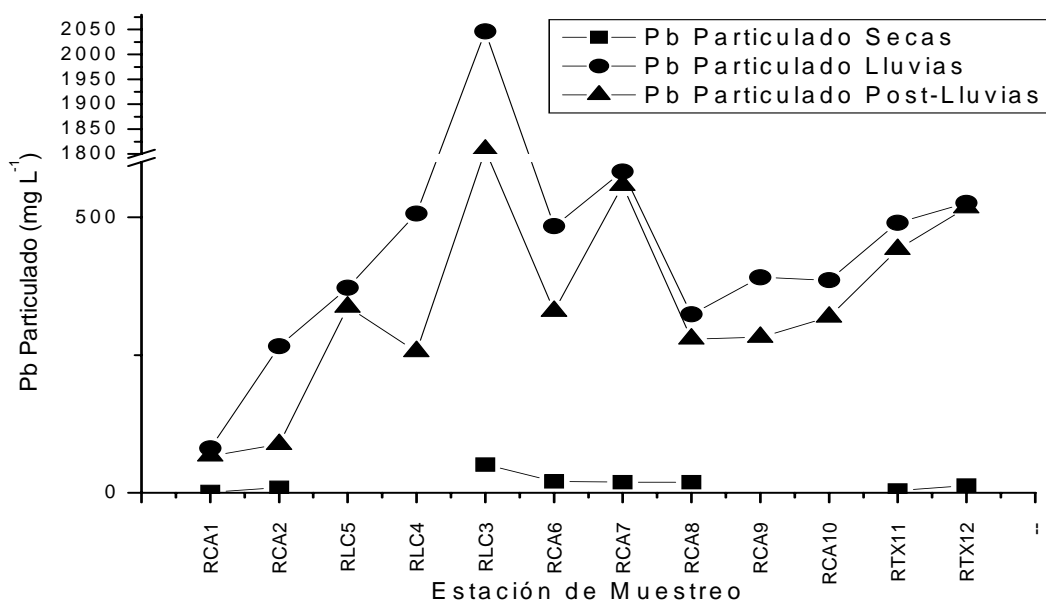


Fig. 14 Variación espacio-temporal de Pb particulado.

En el caso de las estaciones RTX11 y 12, observamos que existe un comportamiento inversamente proporcional al encontrado en la variación de flujo del río, tamaño de grano $< 2\text{mm}$, %MO y %CaCO₃, lo que indica que existe una resuspensión del material fino presente en los sedimentos.

La mayor concentración de Pb particulado para todas las estaciones de muestreo se da en época de lluvias, y el sistema tiende a regresar a las condiciones de secas,

probablemente por la disminución en el flujo del río, lo que permite el asentamiento del material particulado.

La variación espacio-temporal de Pb disuelto se puede observar en la Fig. 15. En secas no se detectó Pb disuelto ($LD=0.3 \mu\text{g L}^{-1}$) y en post-lluvias sólo se detectó en las estaciones RLC3 y 4 asociadas a los jales La Concha, en la estación RCA9 asociada a la Mina Jesús y en RTX11.

La ausencia de Pb disuelto de acuerdo con Burgess (1978) y Claudio *et al.* (2003), es de esperarse, ya que el Pb^{4+} no se encuentra en solución y el Pb^{2+} usualmente forma especies hidroxilo o polinucleares en solución, por lo que el Pb se va a encontrar en mayor porcentaje asociado al material particulado.

Al observar la gráfica (Fig. 15), vemos que existe una tendencia definida de transporte (de RLC3 hacia RCA10) de Pb disuelto a partir de una fuente, que en este caso serían los jales La Concha. Así también observamos que el río Taxco, antes de su unión con el río Cacalotenango, presenta el valor más alto de todas las estaciones de muestreo. Sería de esperarse que este valor se mantuviera después de su unión con el Cacalotenango, sin embargo no sucede así. Esto puede deberse a un efecto de dilución, o a un cambio en el flujo del río.

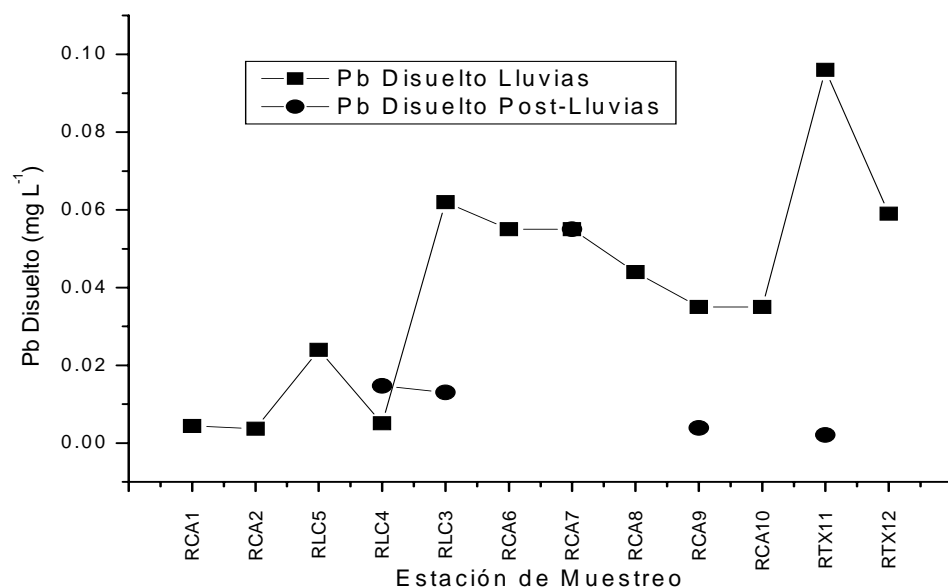


Fig. 15 Variación espacio-temporal de Pb disuelto.

Pb Total

Las variaciones espacio-temporales de Pb total para cada estación se muestran en la Fig. 16. Al realizar un análisis ANDEVA se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las estaciones, esto puede deberse a la presencia de jales y terreros en las inmediaciones de algunas de las estaciones.

En las estaciones RCA1, RCA2 y RLC5, las concentraciones de Pb se encuentran dentro del intervalo propuesto por la EPA de 40-150 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Irwin *et al.*, 1997) para zonas prístinas, debido a que no existen fuentes identificadas de metales en estas zonas, es muy probable que las concentraciones de Pb presentes en estas estaciones sean resultado de fuentes y procesos naturales, tales como la erosión de minerales de la cuenca (Salomons, 1995).

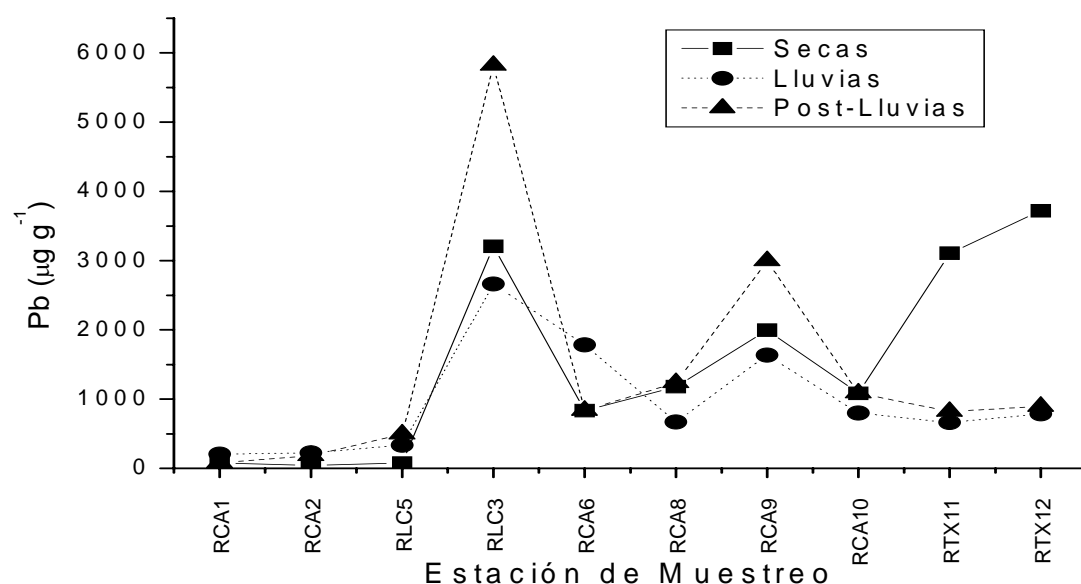


Fig. 16 Variación espacio-temporal de Pb total en sedimentos.

En el resto de las estaciones, las concentraciones encontradas son por lo menos 4 veces mayores que en las estaciones prístinas. El valor más alto es en post-lluvias en la estación RLC3 ($5,820 \mu\text{g g}^{-1}$), localizada río abajo de los jales de La Concha, seguido por los valores en la época de secas de las estaciones RTX 11 ($3,106 \mu\text{g g}^{-1}$) y RTX12 ($3,720 \mu\text{g g}^{-1}$) localizadas en el río Taxco.

Las variaciones temporales para las tres épocas hidrológicas también presentaron, tras un análisis ANDEVA ($p < 0.05$), diferencias significativas en las estaciones RLC3, RCA8, 9 y 10 y RTX 11 y 12, encontrándose la mayor diferencia en las concentraciones de post-lluvias. Estas variaciones pueden explicarse con base a los cambios estacionales (Griethuysen *et al.*, 2005), ya que los jales presentan procesos de erosión y lavado de sus componentes en época de lluvias, lo que permite la liberación de metales con su posterior transporte a través de la escorrentía hacia el cauce del río.

La evidencia de que estos procesos se llevaron a cabo es la acumulación de Pb en RLC3, ubicada río debajo de los jales La Concha, en la época de post-lluvias. El Pb adsorbido al material fino orgánico o inorgánico se está depositando en esta zona debido al decremento del flujo del río. Este fenómeno es conocido como descarga con erosión (Bradley, 1984; Bradley y Cox, 1986a; 1986b). Por otro lado, la dilución proporcional relacionada con diferencias en el tamaño de grano (Salomons, 1995) se observa en las estaciones RTX11 y 12.

Las variaciones espacio-temporales del Pb Total (Fig. 12) confirman el fenómeno de descarga con erosión, mientras que las variaciones en los sólidos suspendidos (Fig. 8) confirman la dilución proporcional.

Factores de enriquecimiento

Al calcular el Factor de Enriquecimiento (FE) de un metal, podemos determinar si su concentración está enriquecida con respecto a la concentración natural. También se puede calcular el llamado Factor de Movilización (FM) para determinar con mayor precisión el incremento en la movilidad de un metal dado debido al aporte antropogénico utilizando la siguiente ecuación (Ferguson, 1990):

$$FM = \text{razón de emisiones antropogénicas} / \text{razón de emisiones naturales}$$

En nuestro caso es difícil utilizar este factor, ya que no se cuenta con la información precisa sobre la cantidad ni la velocidad de las emisiones antropogénicas, por lo tanto utilizaremos como medida de aporte antropogénico el FE.

El FE se calcula con base a la concentración natural y la concentración local del metal (Arcega, 2001; Villaescusa, 1996; Ferguson, 1990), si se obtiene un valor > 1 , entonces se considera que la concentración natural está incrementada antropogénicamente.

Los porcentajes de FE obtenidos se muestran en las Fig. 17, 18 y 19. En secas (Fig. 17) se observa que las estaciones consideradas prístinas (RCA1, 2 y RLC5) presentan un FE negativo, lo que indica que en estas estaciones no existe un aporte antropogénico de Pb. Sin embargo, en las demás épocas, es de llamar la atención que los porcentajes de FE en estas estaciones prístinas superen al 10%, cuando lo normal es que se encuentren por debajo de ese porcentaje (Chow, 1978); de acuerdo con RAIS (2000), esto puede deberse a que la zona en donde fueron tomadas las muestras de referencia, son ricas en plomo, como es común encontrar en las zonas que presentan yacimientos minerales.

El resto de las estaciones muestra FE positivos y elevados, lo que pone en evidencia el impacto antropogénico de la minería en la zona. Es importante mencionar que las estaciones 4 (RLC4) y 7 (RCA7) pertenecen a los jales La Concha y El Fraile, respectivamente, y que los altos porcentajes encontrados son de esperarse, ya que se trata en su mayoría de desechos sólidos de la industria minera.

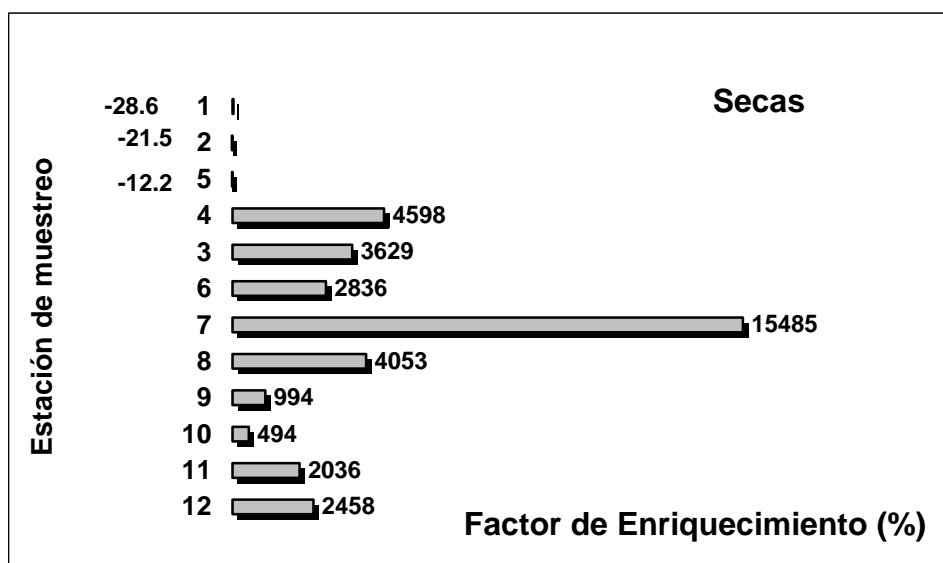


Fig. 17 Factor de enriquecimiento (%) en secas.

Las estaciones 3 (RLC3) y 8 (RCA8), ubicadas río abajo de estos jales, son las estaciones que muestran los mayores porcentajes, probablemente debido al aporte de desechos por parte de sus respectivos jales.

En lluvias (Fig.18) se observa que las estaciones 1, 2 y 5 presentan un incremento significativo en los FE, esto probablemente se debe al aporte por escorrentía de sedimentos

que contienen minerales de la cuenca hidrológica. Este mismo comportamiento lo observamos en los jales El Fraile.

En el resto de las estaciones, se observa una disminución en el FE, evidencia del aporte por escorrentía, ya que en estos sedimentos hay concentraciones tanto de Pb como de Li y esto modifica los cocientes que se obtienen.

En las estaciones 9 en adelante, este proceso de aporte natural de Pb se ve más evidenciado, siendo en las estaciones 11 y 12 donde alcanza los valores más bajos.

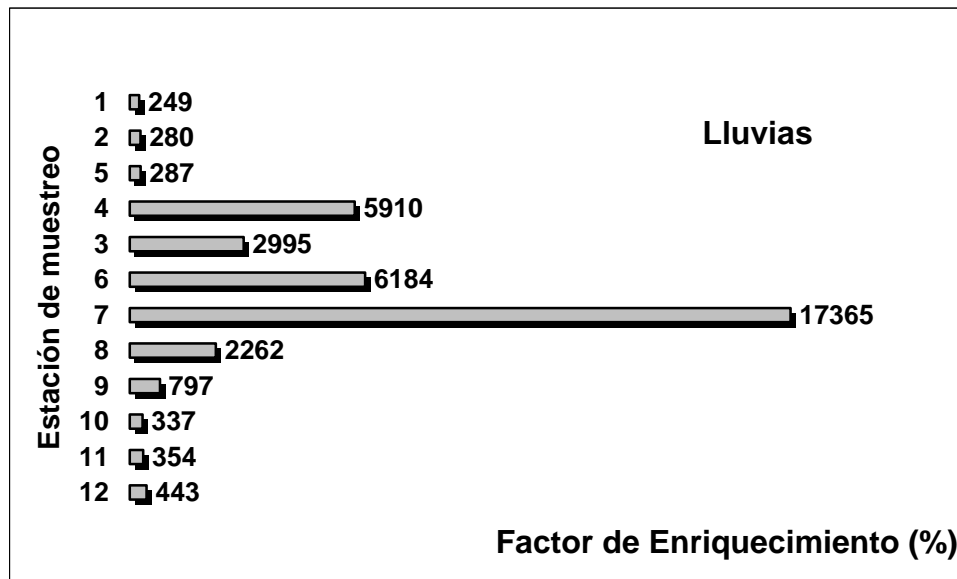


Fig. 18 Factor de enriquecimiento (%) en lluvias.

En Post-Lluvias (Fig. 19), se observa que los FE regresan a valores y comportamientos similares a los de secas; sin embargo, en la estación 5 hay un incremento superior al de lluvias, lo cual puede explicarse porque en las cercanías de esta estación se localiza un terrero que puede ver afectada su estabilidad estructural en época de lluvias, y así liberar sedimentos ricos en Pb que, por escorrentía, llegan a dicha estación. Este mismo proceso puede estar llevando a cabo en las estaciones 3 y 8, donde la fuente de Pb son los jales La Concha y El Fraile.

En las estaciones 9 a 12 se observa que el aporte natural aunque ha disminuido aún no alcanza los valores de secas; lo que puede deberse a las diferencias significativas entre secas y post-lluvias que el nivel hidrológico de los ríos presentó.

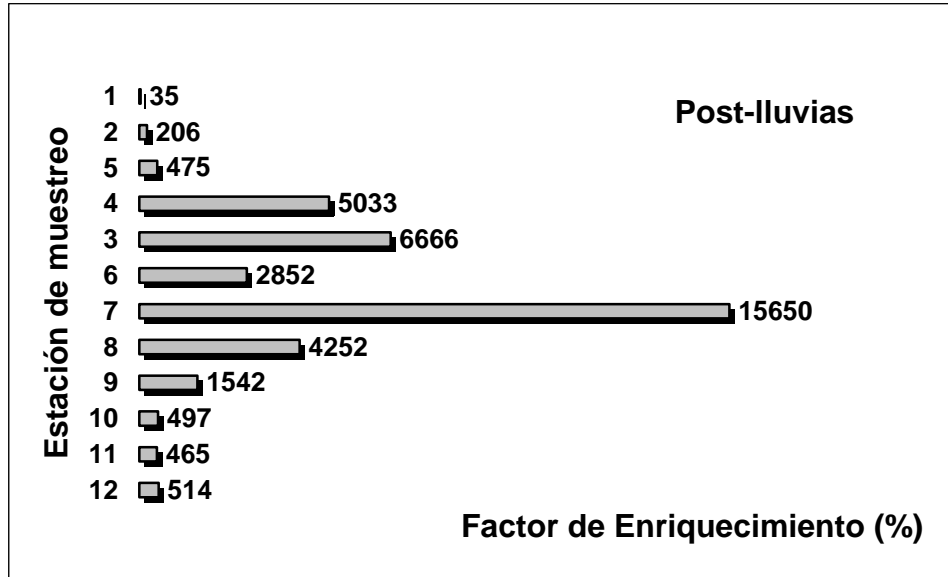


Fig. 19 Factor de enriquecimiento (%) en post-lluvias.

Acumulación y exportación de Pb

Para poder determinar la dinámica de transporte (acumulación o exportación en un área dada) de Pb total en el cauce de los ríos (Axtmann y Luoma, 1991), recurrimos a un modelo matemático de suavizamiento de datos a través de una FFT (transformada de Fourier Rápida, por sus siglas en Inglés); usando para ello, los datos de Pb total. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 20.

Como se mencionó anteriormente, las variaciones hidrológicas de una zona influyen determinantemente las variaciones espacio-temporales de los diversos elementos y sustancias presentes en los diversos compartimentos de un sistema (Griethuysen *et al.*, 2005), es decir, su dinámica; a través de este análisis se puede observar la forma en que esta dinámica es afectada a lo largo del año de muestreo.

Los resultados muestran los probables sitios de acumulación y transporte de Pb total a lo largo del cauce. La acumulación inicia en las cercanías de la estación RLC3, ubicada río abajo de los jales La Concha, y termina aproximadamente después de la estación RCA8, ubicada río debajo de los jales El Fraile.

Este patrón de acumulación indica que la mayor parte de Pb Total presente en los sedimentos del río puede tener su fuente en estos jales y sugiere que este Pb no es exportado hacia el río Taxco, sino que permanece en el Cacalotenango.

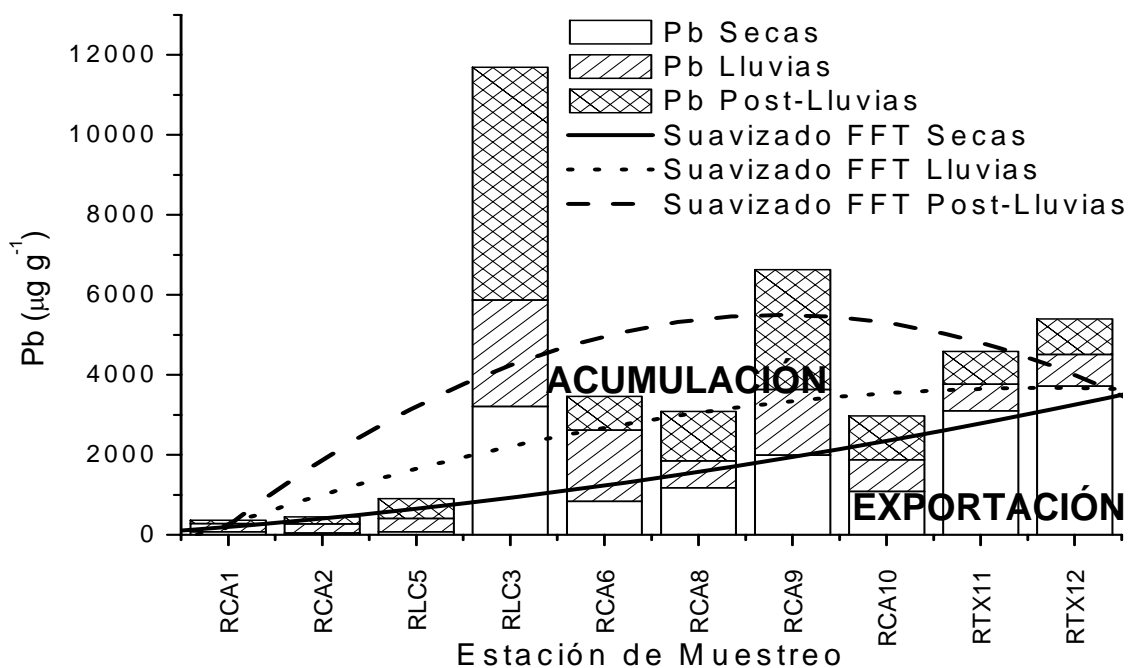


Fig. 20 Modelo FFT de acumulación y exportación de Pb.

Sin embargo, siendo éste un sistema dinámico, es probable que, de presentarse un incremento de flujo mayor al determinado en este estudio, el Pb contenido en los sedimentos finos pudiera ser transportado río abajo.

En el río Taxco tenemos la situación contraria, se observa que existe un transporte de Pb Total río abajo durante las épocas de lluvias y post-lluvias, lo cual representa un riesgo potencial para el medio ambiente circundante al área de estudio.

El río Taxco sigue su curso hasta llegar a unirse con el río Cocula, es aquí donde las aguas son utilizadas para riego de sembradíos, por lo que es probable que el Pb generado en la zona de Taxco de Alarcón esté afectando zonas más alejadas, convirtiéndose en un problema de mayores dimensiones.

Fraccionación geoquímica de Pb

De acuerdo con Förstner, (1980); Chau *et al.*, (1983); Van Cleuvenbergen *et al.*, (1986); Lu *et al.*, (2005); Osuna-López *et al.*, (1989); Balistrieri *et al.*, (1993a y 1993b); Salomons, (1995); Villaescusa, (1996); Crompton, (1998); Armienta, (2000); Arcega,

(2001); Soto-Jimenez y Páez-Osuna, (2001); Dias y Edwards, (2003); Talavera *et al.*, (2005), entre otros, es importante conocer no sólo la concentración total de un metal dado, sino también la forma cómo está ligado al sedimento, a través de la fraccionación geoquímica, sus variaciones, sus características químicas, etc, para poder determinar su biodisponibilidad, nivel de contaminación y sus probables implicaciones ambientales.

Los resultados obtenidos para las variaciones espacio-temporales en la fraccionación geoquímica del Pb se observan en la Fig. 21 para la época de secas, Fig. 22 lluvias y Fig. 23 post-lluvias.

En época de secas (Fig. 21), la fracción natural (FX4 y FX5) representa casi el 50% del Pb Total en las muestras prístinas (RCA1, 2 y RLC5). Este porcentaje indica que el Pb presente en dichas muestras es probablemente de origen natural (Salomons, 1995; Kwon y Lee, 2001; Jain, 2003).

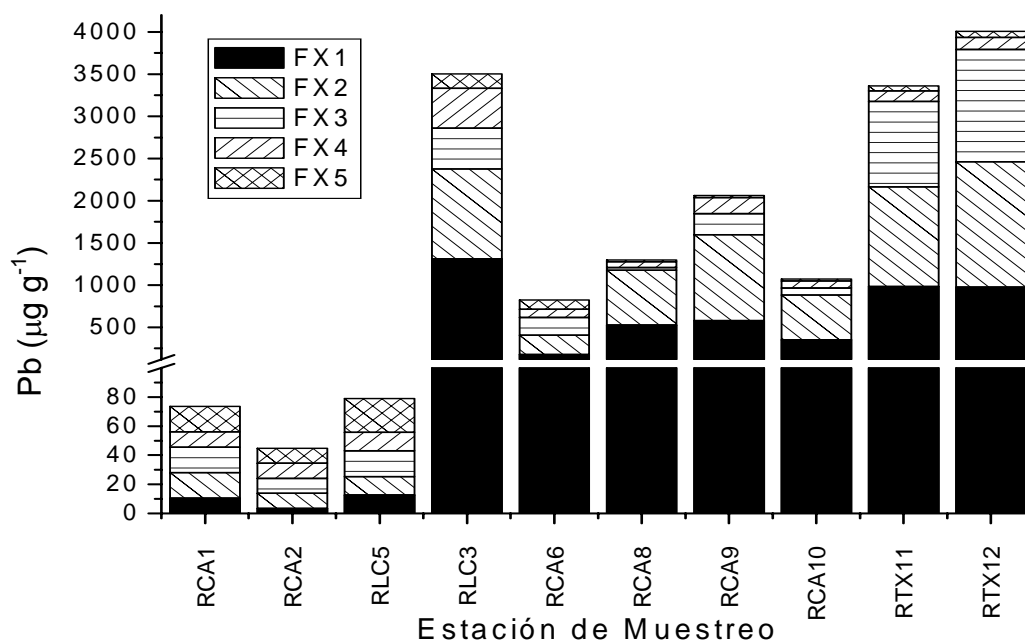


Fig. 21 Variación espacial de Pb fraccionado en época de secas (FX1= intercambiable, FX2=unido a carbonatos, FX3= unido a óxidos de Fe y Mn, FX4= unido a materia orgánica/sulfuros y FX5= residual).

Además, en estas estaciones no se observaron variaciones significativas entre las 3 estaciones hidrológicas, lo que sugiere que el Pb presente casi no se moviliza por las variaciones hidrológicas y puede ser considerado estable. Por otro lado, en las estaciones

consideradas contaminadas (RLC3, 4, RCA6, 7, 8, 9 y 10, y RTX 11 y 12), la mayor proporción de Pb la encontramos en las fracciones FX1, FX2 y FX3 (Fig. 21) que es el Pb considerado antropogénico (Salomons, 1995; Kwon y Lee, 2001 y Jain, 2003). Generalmente, los metales adsorbidos a estas fracciones se encuentran débilmente unidos a los sedimentos y tienden a equilibrarse con la fase acuosa, volviéndose con esto biodisponibles (Gibbs, 1977).

En época de lluvias (Fig. 22), el patrón de la fraccionación geoquímica del Pb presentó cambios significativos, con una disminución en el porcentaje de FX1 y un incremento proporcional en FX2.

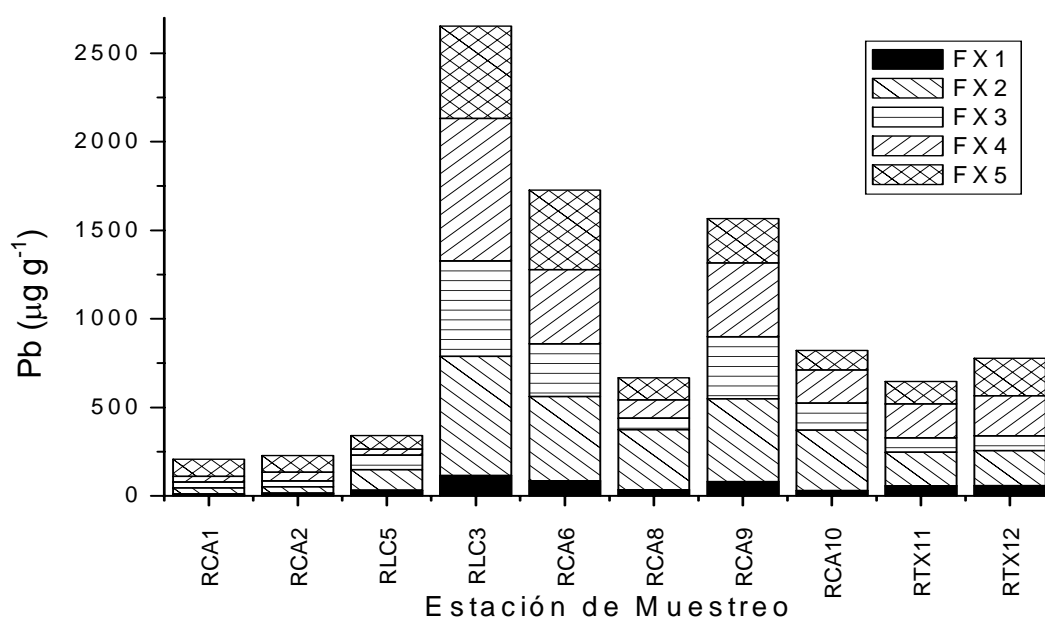


Fig. 22 Variación espacial de Pb fraccionado en época de lluvias (FX1= intercambiable, FX2=unido a carbonatos, FX3= unido a óxidos de Fe y Mn, FX4= unido a materia orgánica/sulfuros y FX5= residual).

La fracción intercambiable (FX1) es la más sensible a pequeños cambios fisicoquímicos, por lo que es probable que esta disminución en FX1 durante la temporada de lluvias se deba al lavado sufrido por los sedimentos tras el incremento en el flujo del río, lo que sería similar al fenómeno de dilución previamente discutido. Esta hipótesis es sustentada por el comportamiento observado en las estaciones RTX11 y 12.

En época de post-lluvias (Fig. 23), tanto las concentraciones como la distribución geoquímica de Pb regresan a los valores encontrados en secas (Fig. 21) con excepción de la estación RLC3 que presenta una concentración de casi el doble que la medida en secas. Este incremento puede deberse a dos factores: el primero es la ubicación de esta estación, ya que al encontrarse río abajo de los jales La Concha, recibe su material de erosión, rico en metales; el segundo factor puede deberse a la presencia de una pequeña represa que acumula sedimento fino cuando el flujo del río disminuye.

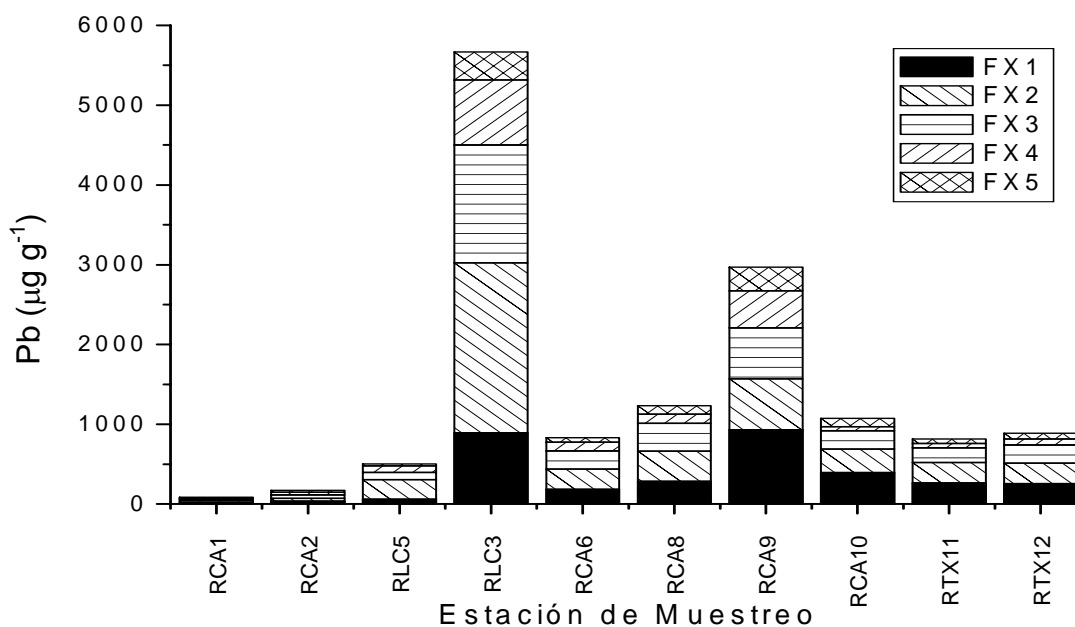


Fig.23 Variación espacial de Pb fraccionado en época de post-lluvias (FX1= intercambiable, FX2=unido a carbonatos, FX3= unido a óxidos de Fe y Mn, FX4= unido a materia orgánica]/sulfuros y FX5= residual).

También en la estación RCA9 se observa tal comportamiento; en este caso es probable que debido a que los jales están abiertos y se encuentran ubicados por encima del río, estén sujetos a erosión y viertan los desechos sólidos y líquidos de la mina inactiva Jesús en el cauce del arroyo temporal. También es probable que existan jales no registrados a lo largo de su cauce que estén siendo erosionados y que depositen sus materiales ricos en metales al disminuir el flujo del arroyo.

En el caso de la estaciones RTX11 y 12, en Post-lluvias tampoco se alcanzan las concentraciones ni la distribución geoquímica de Secas; esto refleja indirectamente que las condiciones hidrológicas del río no han regresado al estado de Secas, es decir, el flujo del río continúa elevado, lo que dificulta la sedimentación del material particulado suspendido y con ello la del Pb adsorbido.

Pb biodisponible y análisis estadísticos

El porcentaje de Pb biodisponible se muestra en la Fig. 24. Algunos de los valores se encuentran por encima del 100%, lo cual puede deberse a la desviación estándar relativa ($\pm 10\%$) de la técnica utilizada para la extracción de las diferentes fracciones geoquímicas.

La suma del porcentaje de Pb biodisponible se encuentra para casi todas la muestras por encima del 50%. Esto indica que probablemente el Pb presente en los sedimentos de los ríos Cacalotenango y Taxco representa un riesgo potencial para el medio ambiente durante todo el año.

De acuerdo con el *Risk Assessment Information System* (RAIS, 2000), si el RAC (*Risk Assessment Criteria*=FX1+FX2+FX3) es $>50\%$ (Jain, 2004), el área debe ser considerada de muy alto riesgo en términos de contaminación por Pb.

En muestras consideradas contaminadas se observa que los valores mayores se presentan en la época de secas. A partir de esto se esperaría que la calidad del agua en esa época fuera no apta para consumo/uso humano (Irwin *et al.*, 1997), ya que el Pb débilmente adsorbido a los sedimentos puede equilibrarse con la fase acuosa, incrementando con esto su concentración en la fase particulada y/o disuelta. Sin embargo, como anteriormente se discute y de acuerdo con Burgess (1978) y Claudio *et al.* (2003), es difícil que esto suceda y por lo tanto, a pesar de que el % de Pb biodisponible es mayor en Secas, su liberación hacia la columna de agua no se ve favorecida debido a las características propias del Pb, por lo que no hay evidencia de concentraciones potencialmente nocivas en el agua de los ríos.

Los menores porcentajes los encontramos en post-lluvias. A primera impresión y basados en el RAC, ésta sería la época más adecuada para la extracción y uso del agua del río (Liu *et al.*, 2005), pero esto puede estar equivocado, como a continuación se expone.

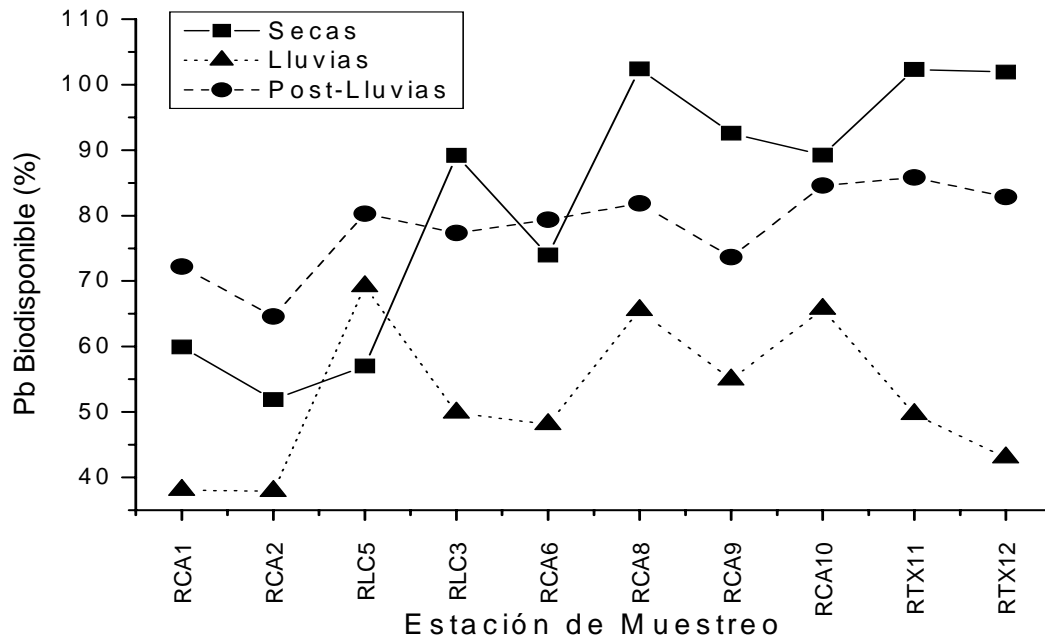


Fig. 24 Variación espacio-temporal de Pb biodisponible.

Con el objetivo de determinar cuál de las épocas es la mejor para el uso del agua, se llevaron a cabo análisis estadísticos multivariados (Lucho-Constantino *et al.*, 2005). Además, los análisis de factores realizados permitieron ahondar más en el conocimiento de los procesos que rigen la geoquímica del Pb y sus posibles fuentes (Dias y Edwards, 2003).

Los resultados para secas (Tabla 4) muestran que los procesos involucrados son explicados en un 81% a través de dos factores. El primero incluye al Pb Total, FX1, FX2, FX3, %MO, %CaCO₃ y los sólidos suspendidos. Este factor indica que probablemente el Pb presente es antropogénico por su falta de asociación con el Li (Garret, 2000).

La relación entre el Pb y los carbonatos refleja la biodisponibilidad del mismo ya que el Pb se encuentra adsorbido a los carbonatos del sedimento y cualquier cambio que los afecte provocará una liberación de Pb hacia la columna de agua (Arcega-Cabrera *et al.*, 2005). La relación del Pb con la materia orgánica y los sólidos suspendidos indica que, en Secas, el asentamiento de partículas finas puede ser la fuente principal del Pb en los sedimentos del río (Gibbs, 1973; Bradley, 1984), por lo que los sedimentos estarán enriquecidos en Pb y éste se encontrará ausente o casi ausente en la columna de agua.

Tabla 4 Análisis de factores de los resultados de secas.

| Variable | Factor 1 | Factor 2 |
|-----------------------------|-------------|-------------|
| Pb Total | 0.96 | 0.25 |
| FX1 | 0.83 | 0.47 |
| FX2 | 0.91 | -0.06 |
| FX3 | 0.95 | -0.06 |
| FX4 | 0.21 | 0.95 |
| FX5 | 0.15 | 0.86 |
| % MO Sedimento | 0.70 | -0.09 |
| % CO ₃ Sedimento | 0.89 | 0.24 |
| Sólidos Suspendidos | 0.80 | -0.44 |
| Li Total | -0.29 | 0.69 |
| Proporción Total | 0.54 | 0.27 |

El segundo factor se encuentra conformado por FX4, FX5 y Li, lo que indica que el Pb presente en estas fracciones es de origen natural y que probablemente es transportado al río a través de la escorrentía y el lavado de la cuenca hidrológica. El análisis canónico entre estos dos factores tiene un valor de 0.998, lo que indica que la geoquímica del Pb en Secas está controlada principalmente por las características químicas del sedimento y que su fuente principal es el asentamiento del material particulado suspendido.

En Lluvias (Tabla 5), los procesos involucrados en el comportamiento del Pb son explicados en un 82% a través de dos factores.

El primero contiene al Pb Total, todas las fracciones y los carbonatos lo que indica que el Pb presente en los sedimentos es en su mayoría biodisponible y cambia a la fase acuosa y se transporta debido al incremento en el flujo del río.

La relación negativa entre los sólidos suspendidos y la materia orgánica en el segundo factor indica una competencia por el Pb entre ellas, es decir, los sólidos suspendidos están jugando un papel muy importante en el transporte del Pb en la columna

de agua, al tomar el Pb que posiblemente esté adsorbido a la materia orgánica presente en los sedimentos (Gunn *et al.*, 1991; Pestana *et al.*, 1997; Tarras *et al.*, 2001). Con base a esto podemos inferir que el uso del agua en esta época para consumo humano, debe ser evitado, ya que las concentraciones de Pb pueden incrementarse en la columna de agua debido al efecto del aumento en el flujo del río y el transporte por los sólidos suspendidos.

Tabla 5 Análisis de factores de los resultados de lluvias.

| Variable | Factor1 | Factor2 |
|----------------------------|-------------|--------------|
| Pb Total | 0.99 | 0.01 |
| FX1 | 0.86 | 0.08 |
| FX2 | 0.98 | 0.04 |
| FX3 | 0.97 | 0.09 |
| FX4 | 0.85 | -0.22 |
| FX5 | 0.84 | -0.11 |
| %MO sedimento | 0.10 | -0.77 |
| %CO ₃ sedimento | 0.86 | 0.43 |
| Sólidos Suspendidos | -0.33 | -0.84 |
| Li Total | -0.05 | 0.85 |
| Proporción Total | 0.59 | 0.23 |

La falta de relación entre FX4, FX5 y Li puede deberse principalmente a un enmascaramiento por parte de las otras variables, por diferencias en magnitud, ya que el Pb antropogénico presenta concentraciones mayores que el Pb natural que entra al río vía escorrentía y lavado de la cuenca hidrológica. El valor canónico entre estos factores es de 0.979, lo que indica que son las condiciones hidrológicas del río las que están dirigiendo la geoquímica del Pb en lluvias.

Los procesos involucrados en la geoquímica del Pb son explicados en un 76% a través de dos factores en post-lluvias (Tabla 6).

El primero incluye el Pb Total y todas las fracciones, lo que indica que el Pb presente en los sedimentos del río es probablemente de origen antropogénico, y proviene

del lavado y erosión de los jales. La sustentación de esta hipótesis se basa en la ausencia de relación entre el Pb en todas sus formas, con el Li.

La presencia de carbonatos en el segundo factor, relacionados negativamente con la materia orgánica, indica que existe una competencia por el Pb entre estas dos variables. Mientras que el Pb adsorbido a carbonatos tiende a depositarse en los sedimentos, el Pb adsorbido a la materia orgánica tiende a mantenerse en la columna de agua, probablemente asociado al material particulado (Gerringa, 1990; Axtmann y Luoma, 1991). Esto se sustenta por la relación entre los sólidos suspendidos y la materia orgánica.

En resumen, el Pb total y fraccionado presente en los sedimentos del río tiene dos orígenes, uno natural y otro antropogénico, y debido a las diferentes relaciones encontradas es probable que el Pb esté cambiando de fase o compartimentos dentro del mismo río, debido a procesos diagenéticos ocasionados por las variaciones hidrológicas en la zona.

Tabla 6 Análisis de factores para los resultados de post-lluvias.

| Variable | Factor1 | Factor2 |
|---|-------------|--------------|
| Pb Total | 0.99 | 0.10 |
| FX1 | 0.95 | 0.00 |
| FX2 | 0.83 | 0.24 |
| FX3 | 0.89 | 0.00 |
| FX4 | 0.92 | 0.07 |
| FX5 | 0.97 | 0.03 |
| %MO sedimento | 0.21 | -0.71 |
| %CO ₃ ⁻ sedimento | 0.38 | 0.67 |
| Sólidos Suspendidos | -0.19 | -0.90 |
| Li Total | 0.54 | 0.15 |
| Proporción Total | 0.57 | 0.19 |

Asímismo, dentro del sedimento los factores que determinan estos cambios de fase o que definen la estabilidad del Pb, son principalmente el contenido de materia orgánica y de carbonatos.

Cinética de Pb total

Los estudios cinéticos realizados *in situ* en sistemas naturales han permitido evaluar la contaminación potencial por metales, principalmente de origen antropogénico, provenientes de desechos mineros (Rashid, 1973; Sholkowitz, 1978; Rendell *et al.*, 1980; Förstner *et al.*, 1989; Wilkins, 1991; Coker, 1995; Clevenger y Samir, 1997). Estos estudios también han permitido evaluar las variables que controlan la sorción y solubilidad de los metales y así poder predecir el comportamiento de los mismos en los sistemas naturales.

Desde el punto de vista de prevención y conservación, estos experimentos permiten obtener resultados extrapolables a sistemas específicos reales, con lo que se evalúa el riesgo potencial para el ambiente y/o el ser humano.

En este experimento se evaluó la concentración y velocidad de desorción del Pb presente en los sedimentos, hacia la columna de agua, determinando el incremento de las concentraciones de Pb en el agua suprayacente al sedimento, en función del tiempo. Las estaciones de muestreo utilizadas en este estudio, (RLC3, RCA8 y RTX12) fueron seleccionadas con base al peligro potencial que representan para el medio ambiente, lo que fue determinado en base a los análisis estadísticos y químicos anteriormente presentados.

Las condiciones *in situ* de pH, Eh, Conductividad, %MO y %CaCO₃ se muestran en la Tabla 7 y los resultados obtenidos se presentan en las Fig. 25, 26, 27 y 28.

Tabla 7 Condiciones *in situ* en RLC3, RCA8 y RTX 12.

| | PH | Conductividad (μS) | Eh ORP (mV) | MO (%) | CaCO ₃ (%) |
|-------|-----|--------------------|-------------|--------|-----------------------|
| RLC3 | 7.4 | 463 | 312 | 3.2 | 22.0 |
| RCA8 | 7.8 | 323 | 239 | 2.1 | 14.7 |
| RTX12 | 8.3 | 630 | 215 | 4.4 | 9.0 |

ORP= valor dado por el equipo, una vez que fue calibrado con una solución de Zobell.

Las gráficas de los valores *in situ* de pH (Fig. 25 a, b y c) muestran valores típicos para los sistemas naturales.

La variación de la concentración de Pb vs. tiempo presenta una variación no significativa ($p < 0.05$) que puede explicarse con base a la desviación estándar de la técnica de medición.

La concentración de estas muestras puede ser considerada como constante en función del tiempo y bajo las condiciones del experimento. Para las muestras con valores controlados de pH los resultados muestran cambios significativos ($p < 0.05$) en la concentración de Pb disuelto.

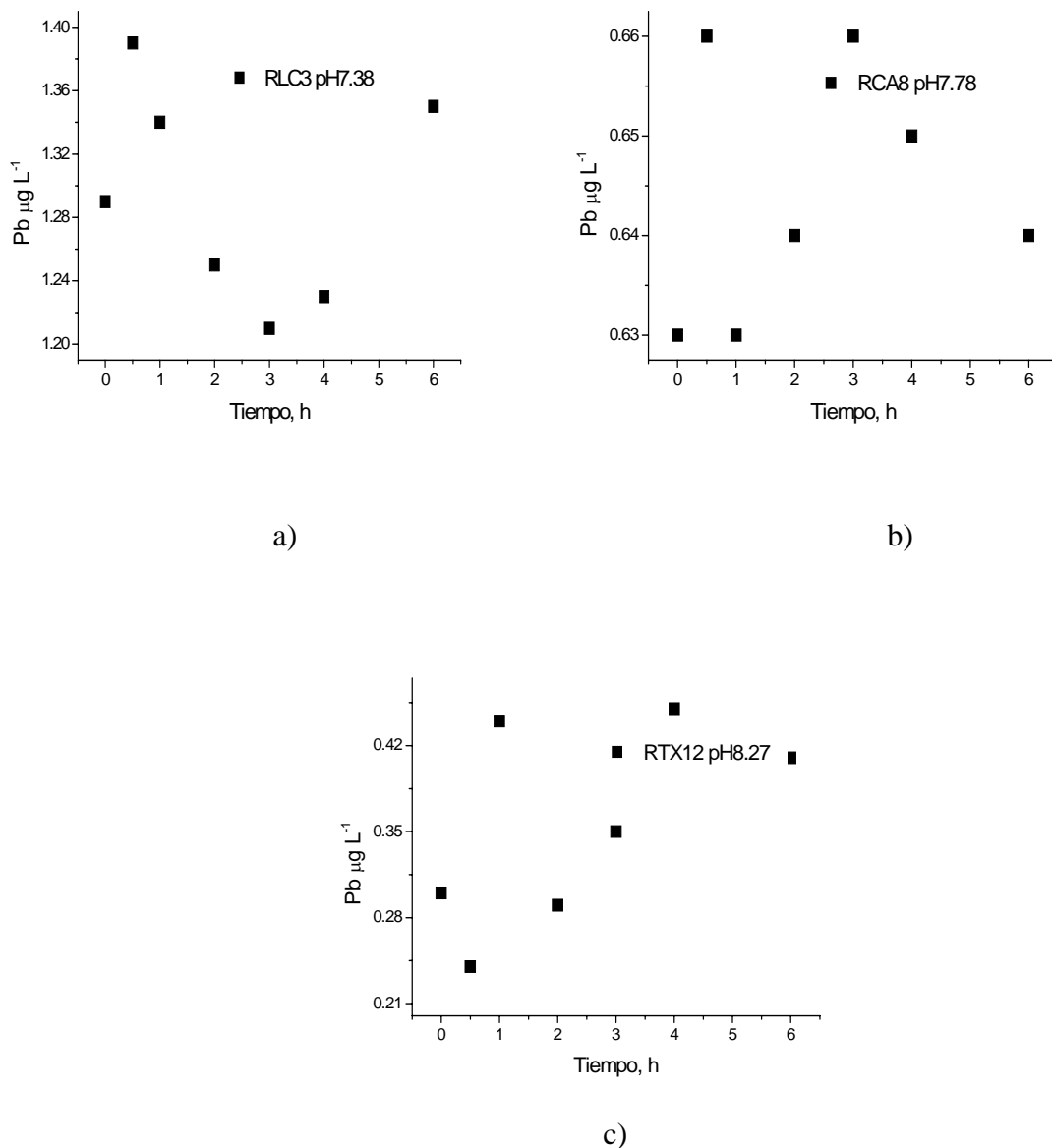


Fig. 25 Variaciones de Pb disuelto en función del tiempo al valor in situ de pH para a) RLC3, b) RCA8 y c) RTX12.

En la muestra de la estación RLC3 se puede observar un incremento en la velocidad de desorción con respecto al cambio de pH a través de las curvas ajustadas (Fig. 26), que varían de un comportamiento lineal a uno sigmoidal. (Espenson, 1981; Steinfeld *et al.*, 1989).

Este cambio en las curvas ajustadas puede deberse al alto porcentaje de carbonatos (22%) que se encuentra en los sedimentos de esta zona. Es probable que el Pb esté adsorbido principalmente a estos carbonatos y cuando existe una disminución a un pH menor a 6.4 (pKa H₂CO₃/HCO₃⁻ 6.4), el Pb sea desorbido hacia la columna de agua (Rendell *et al.*, 1980; Clevenger y Samir, 1997; Shu *et al.*, 2001).

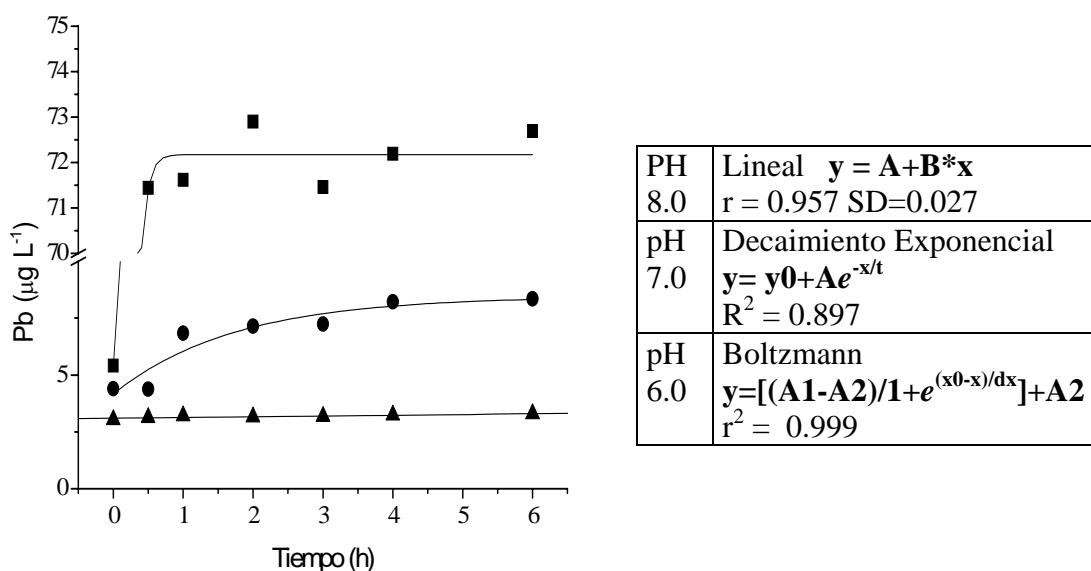


Fig. 26 Variación de la concentración de Pb en agua en RLC3 en función del tiempo para pH ▲ 8.0, ● 7.0 y ■ 6.0.

Las concentraciones de Pb en agua en RLC3 se encuentran por encima del EPA Freshwater Chronic Criterion (3.2 µg L⁻¹) (Irwin *et al.*, 1997), lo que probablemente se debe a que dicha estación se ubica río debajo de los jales La Concha, y como anteriormente se ha visto, estos jales al no estar bien consolidados liberan una gran cantidad de desechos sólidos y líquidos al río en época de lluvias y post-lluvias.

Un comportamiento similar se puede observar en la muestra RCA8 (Fig. 27), pero la velocidad de desorción es menor que la de RLC3. Probablemente el Pb en esta zona esté

adsorbido a la materia orgánica, además de a los carbonatos, ya que el porcentaje de carbonatos (12%) es menor que en RLC3.

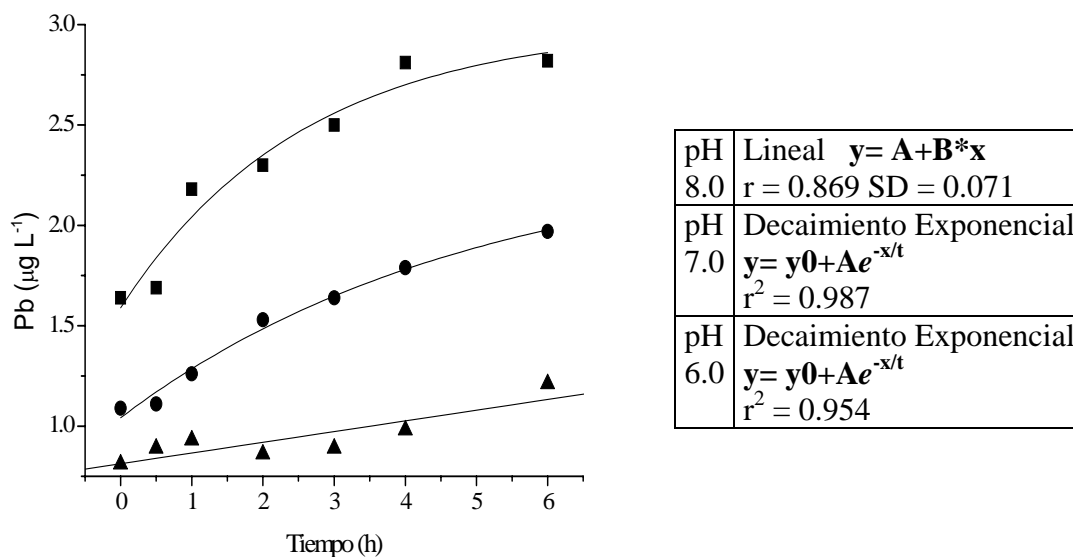


Fig. 27 Variación de la concentración de Pb en agua en RCA8 en función del tiempo para pH ▲8.0, ●7.0 y ■6.0.

En RTX12 (Fig. 28) se observa una disminución de la concentración de Pb disuelto en función del tiempo, probablemente debido al asentamiento de la materia particulada que en esta estación es significativamente mayor (0.2 g L^{-1}) que en RLC3 (0.02 g L^{-1}) y RCA8 (0.04 g L^{-1}).

La cantidad y presión de aire introducido a la muestra puede no haber sido suficiente para imitar el flujo del río Taxco, por lo que el Pb disuelto pudo estar adsorbido a la materia particulada que sedimentó. Así también, el cambio de pH y/o la duración del experimento pueden no haber sido suficientes para permitir su desorción. Éste también puede ser el caso de RTX12 a pH 6.0 (Fig. 28 ■), donde se observa una disminución significativa seguida de un incremento significativo en la concentración de Pb después de 4 horas.

En RTX12 (Fig. 28) se observa un cambio de lineal a polinomial en la curva ajustada, pero la velocidad del desorción es menor que en RLC3 y RCA8. Esto puede explicarse en base al alto contenido de materia orgánica (4.4%) presente en los sedimentos,

por lo que son necesarios mayor tiempo y menor pH para que la desorción de Pb se lleve a cabo.

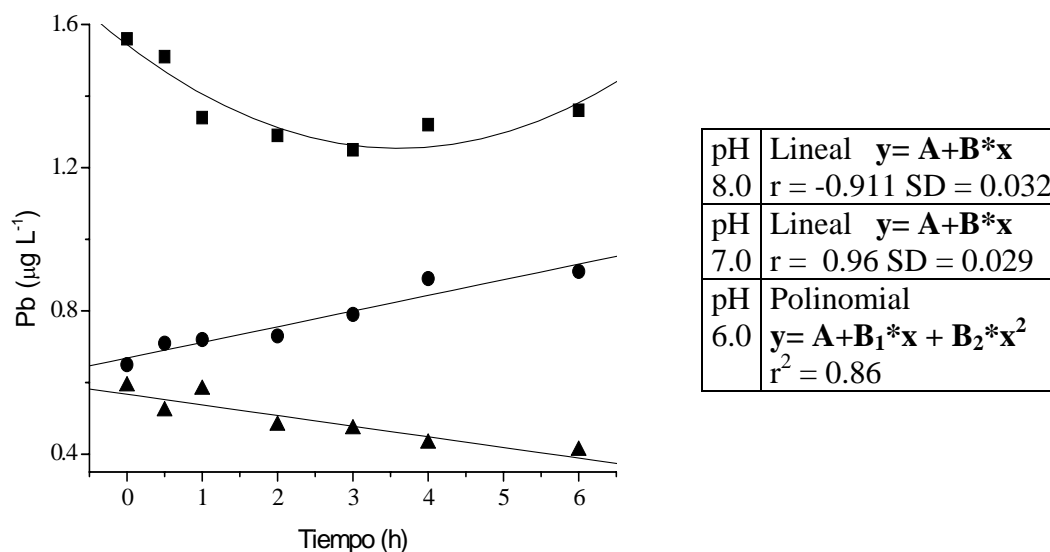


Fig. 28 Variación de la concentración de Pb en agua en RTX12 en función del tiempo para pH ▲ 8.0, ● 7.0 y ■ 6.0.

Con el objetivo de determinar las variables que influyen en el proceso de liberación de Pb de los sedimentos hacia la columna de agua, se llevó a cabo un análisis de factores y los resultados obtenidos corroboran lo anteriormente discutido. Para RLC3 la variación de la concentración de Pb se explica en un 91% en función del pH, la conductividad y el Eh. Existe una correlación directa entre el Pb disuelto y la conductividad que se explica por la correlación inversa con pH y Eh (liberación de los sedimentos de Ca^{2+} y HCO_3^-/CO_3^{2-}). Para esta estación el porcentaje de materia orgánica en los sedimentos no mostró correlación con el Pb disuelto, lo que apoya la hipótesis de que el Pb está principalmente adsorbido a los carbonatos.

Para RCA8, la variabilidad de la concentración de Pb se explica en un 94% por el pH, conductividad, Eh y porcentaje de materia orgánica en los sedimentos. Esto apoya la hipótesis de que el Pb está adsorbido tanto a la materia orgánica como a los carbonatos.

En RTX12 pH 7.0 la variación de la concentración de Pb disuelto se explica en un 92% por pH, conductividad, Eh y porcentaje de materia orgánica particulada y en sedimentos. Existe una correlación directa con la conductividad y una correlación inversa

con pH y Eh lo que demuestra que una pequeña parte del Pb presente en estos sedimentos está adsorbido a los carbonatos. Una correlación directa significativamente mayor del Pb disuelto con la materia particulada suspendida y el porcentaje de materia orgánica en sedimentos apoya la hipótesis de que en esta estación el Pb se encuentra principalmente adsorbido a la materia orgánica en sedimentos y material particulado.

En resumen, la liberación de Pb de los sedimentos hacia la columna de agua en los ríos Cacalotenango y Taxco presenta una relación inversa con el pH y varía en función del contenido de carbonatos y materia orgánica de los sedimentos.

Una disminución en el nivel natural de pH por la incorporación al río de desechos ácidos de la mina La Concha, puede promover la liberación de concentraciones de Pb potencialmente tóxicas para el ser humano (Irwin *et al.*, 1997).

Cinética de tetraetilo de plomo

En la gasolina los principales agentes antidetonantes que se utilizaban eran el tetraetilo de plomo (TEP) y el tetrametilo de plomo (TMP) (Mulroy y Li-Tse, 1998), y se ha informado que sus productos de degradación, tales como el trietil plomo y trimetil plomo, son ubicuos en el medio ambiente (Blais y Marshall, 1986; Van Cleuvenbergen *et al.*, 1990; Unob *et al.*, 2003). Entre el 0.3 y el 3% de la gasolina emitida está compuesta por TEP y otros compuestos iónicos alquilados (Nevenka y Branica, 1994). En México, el uso de la gasolina con plomo fue restringido a mediados de los 80's y su prohibición total se dió a principios de los 90's (PEMEX, 2005). En forma general, el TEP presente en la atmósfera es descompuesto por fotólisis u oxidación con el ozono (Shotyk *et al.*, 2002)

En los sistemas naturales, se ha informado de la alquilación de metales a través de procesos puramente químicos (Jarvie *et al.*, 1975); sin embargo, se ha comprobado que diversos micro-organismos, tales como las bacterias sulfato-reductoras, son capaces de convertir las formas inorgánicas de ciertos metales a sus derivados orgánicos (Schmidt y Huber, 1976; Huber y Kirchmann, 1978; Jarvie *et al.*, 1983a; Gilmour y Henry, 1991; Pongratz y Heumann, 1999).

Existen diversos estudios que han determinado la conversión de Pb inorgánico a diferentes especies orgánicas en medios bacterianos de cultivo en laboratorio, tal es el caso

del trimetil plomo (Pongratz y Heumann, 1999) y tetrametil plomo (Schmidt y Huber, 1976), también de la conversión de plomo orgánico a inorgánico (Gallert y Winter, 2004).

El TEP es altamente hidrofóbico y penetra las membranas y piel fácilmente (Gallert y Winter, 2002), por lo que es considerado altamente tóxico; sin embargo, y a pesar de esto, se ha informado (Teeling y Cyionka, 1997) que algunas bacterias, al llevar a cabo el proceso de degradación del TEP, crecen y se desarrollan.

Jarvie *et al.* (1983b) informan acerca de un proceso de transalquilación mediada por los sulfatos de 2 mol de trialquil Pb a tetralquil Pb y otras especies dialquiladas. Las reacciones de biometilación de Pb inorgánico a cationes orgánicos de Pb o tetrametilo de Pb también son posibles (Schmidt y Huber, 1976).

Se cree que en los sistemas naturales también puede existir la formación de TEP (Jarvie *et al.*, 1983b; Hewitt y Harrison, 1986); sin embargo, esto es aún un tema en discusión. Lo que sí se ha determinado es que en el medio ambiente los compuestos R_4Pb se descomponen a especies R_3Pb^+ y R_2Pb^{2+} , es decir, las especies en sistemas naturales contendrán grupos metilo o etilo o ambos, pero ningún otro grupo se ha informado (Chau *et al.*, 1984; Harrison y Radojevic, 1985; Hewitt y Harrison, 1986).

Los principales factores para la metilación son la acidez del medio, el contenido de carbono orgánico disuelto (COD) y la concentración de sulfatos. Los principales donadores intracelulares utilizados para llevar a cabo la metilación son, la metil cobalamina (metil B12), metionina, dimetil β -propioteína, ácido tetrahidrofólico y S-adenosil metionina. Dentro de los donadores extracelulares se encuentran principalmente los centros halo-carbonados poli-funcionales y los productos de excreción celular tales como acetato, propionato y otros ácidos inorgánicos (Brinckmann y Olson, 1987).

El objetivo de llevar a cabo el experimento de la cinética de liberación del tetraetilo de Pb fué determinar las concentraciones que pueden ser liberadas a la columna de agua desde el sedimento, para evaluar así la toxicidad potencial que el consumo de esta agua representa para los pobladores de la zona y a través del ajuste de las curvas determinar el modelo matemático que define el comportamiento y velocidad de liberación del TEP de los sedimentos hacia la columna de agua.

El experimento se llevó a cabo en las muestras en que los análisis químicos y estadísticos anteriores demostraron ser de riesgo potencial. Se realizó en la estación de

post-lluvias, ya que de acuerdo con Nevenka y Branika (1994) las mayores concentraciones de TEP se detectan durante los periodos de post-lluvias. En secas, el origen de estos compuestos puede ser vía atmosférica (deposición seca) y en lluvias es vía atmosférica (deposición húmeda), pero también contribuye la escorrentía y lixiviación de la cuenca hidrológica, siendo la media informada de 20 a 280 ng L⁻¹.

Los resultados de este experimento se muestran en las Fig. 29, 30 y 31. En la estación RLC3 (Fig. 29) se observa un cambio de velocidad en la liberación del TEP, esto con base a las curvas ajustadas, las cuales van de lineal a pH 8.0, a polinomial (Modelo de Boltzmann) a pH 6.0.

Este comportamiento puede deberse a que en esta estación el contenido de materia orgánica (2.9%), la cual es uno de los principales estabilizadores de las moléculas hidrofóbicas de TEP en los sedimentos, se encuentra en el intervalo de medio a bajo, por lo que es probable que la mayor parte del TEP presente se encuentre adsorbido a partículas litogénicas, es decir al sedimento en sí. Esta unión se considera débil y puede verse afectada fácilmente por los cambios de pH y potencial redox.

Además, se debe considerar que la metilación incrementa la capacidad de disolución de los compuestos metálicos en el agua, debido a que los procesos de metilación debilitan los puntos de adsorción entre el metal y el sustrato (Thayer, 1987).

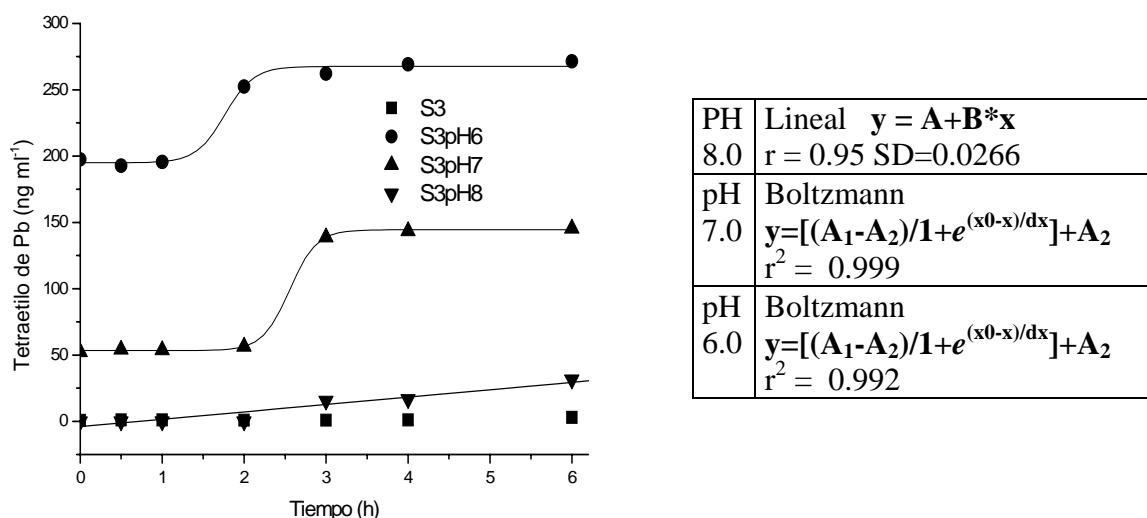


Fig. 29 Cinética de liberación de tetraetilo de plomo en RLC3.

Las concentraciones que se alcanzan a pH 6.0 en RLC3 rebasan el límite permisible por la EPA (Irwin *et al.*, 1977) que es de 150 ng L^{-1} , por lo que en un evento de liberación de DAM por parte de la mina La Concha, el consumo del agua del río Cacalotenango representa un riesgo potencial para los pobladores de la zona.

En RCA8 (Fig. 30) se observa que tanto la velocidad de disolución como las concentraciones liberadas de TEP disminuyen con respecto a RLC3, y sólo en el caso de pH 6.0 y posterior a las 2 h del experimento dichas concentraciones se ubican por encima del intervalo permitido por la EPA (Irwin *et al.*, 1997).

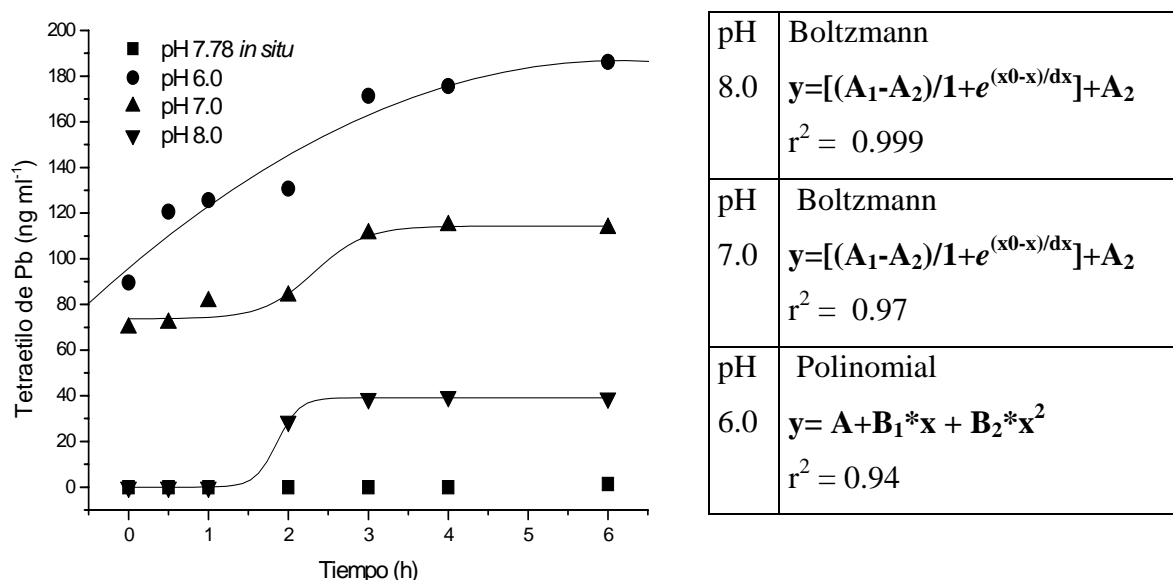


Fig. 30 Cinética de liberación de tetraetilo de plomo en RCA8.

Este cambio en el comportamiento puede deberse a que aunque el contenido de materia orgánica en estos sedimentos (2.4%) es menor que en RLC3, la concentración de sólidos suspendidos y porcentaje de materia orgánica es mayor y, por lo tanto, la estabilidad del TEP en esa matriz incrementa a la par del número de sitios activos presentes. De acuerdo con Mulroy y Li-Tse (1998), si existe una concentración media a alta de material orgánico o hidrocarburos en el sedimento o en el material particulado, se previene el contacto directo del TEP con la columna de agua, ya que éstos crean una barrera que los aísla del medio acuoso y, por lo tanto, de las bacterias presentes (evitando degradación) y de los cambios fisicoquímicos que se estén llevando a cabo en el agua.

También es importante notar que los modelos matemáticos que explican este comportamiento son más complejos, lo que sugiere que en la geoquímica del TEP deben estar influyendo más factores que sólo el contenido de materia orgánica y el cambio en pH.

En la estación RTX12 (Fig. 31), se observa que la velocidad de liberación de TEP de los sedimentos es similar a la de la estación RCA8, aunque a pH 8.0 se observa que la concentración se mantiene constante, lo que indica que el TEP está siendo estabilizado por la materia orgánica presente en los sedimentos (4.4%) en mayor medida que en RCA8.

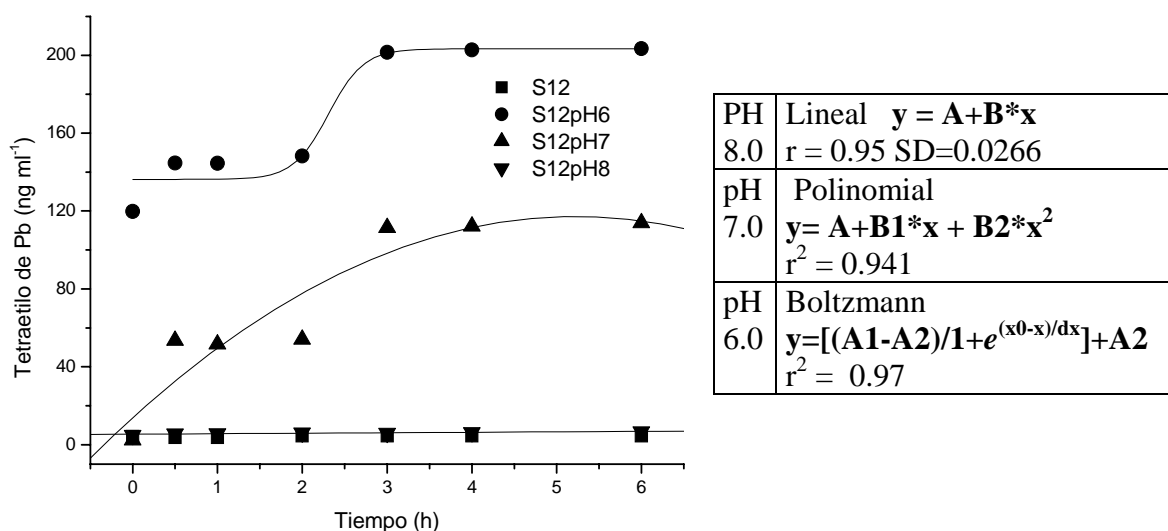


Fig. 31 Cinética de liberación de Tetraetilo de Pb en RTX12.

Sin embargo, a pH 6.0 en RTX12 la concentración de TEP presente en la columna de agua es mayor que en RCA8; para explicar este comportamiento debemos tener presente que la distribución de los compuestos alquilados entre las fases disueltas y particuladas de sistemas acuáticos naturales no se conoce a fondo, y si hay presencia de desechos urbanos, como es el caso del río Taxco, es probable que el 50% o más de estos compuestos estén en la fase particulada, adsorbidos a las cubiertas orgánicas del material particulado (Nevenka y Branica, 1994), y por lo tanto las concentraciones que se alcanzan en esta estación pueden deberse no sólo al TEP liberado de los sedimentos, sino que también puede existir una contribución significativa por parte del TEP liberado del material particulado.

Al realizar un análisis de factores (Tabla 8) pudimos comprobar cuál de las características del sedimento está afectando la liberación del tetraetilo y definir si es probable que exista formación *in situ* de dicho compuesto.

Los procesos que afectan la cinética de liberación del TEP son explicados en un 93% a través de 4 factores. El primer factor asocia las concentraciones de TEP, en el segundo factor tenemos los SS y el %MO en sedimento en forma negativa. La relación con el %MO en los sedimentos se debe a que, a mayor contenido de materia orgánica en el sedimento habrá menos liberación de TEP a la columna de agua, lo que comprueba lo anteriormente discutido.

Tabla 8 Análisis de factores de la cinética de liberación de tetraetilo de plomo.

| Variable | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|-----------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Li Tot | 0.1 | -0.3 | 0.93 | -0.15 |
| SS | -0.01 | -0.94 | -0.28 | -0.13 |
| %MO en SS | 0.08 | -0.64 | 0.73 | -0.18 |
| %MO sed. | 0.0 | -0.97 | -0.12 | -0.15 |
| %CO ₃ ⁼ sed | 0.09 | 0.39 | 0.92 | -0.03 |
| TEP0 | 0.94 | 0.06 | 0.13 | 0.21 |
| TEP0.5 | 0.98 | -0.02 | 0.01 | 0.18 |
| TEP1 | 0.98 | 0.0 | 0.0 | 0.18 |
| TEP2 | 0.97 | 0.06 | 0.04 | 0.15 |
| TEP3 | 0.99 | 0.01 | 0.04 | 0.08 |
| TEP4 | 0.98 | 0.02 | 0.04 | 0.09 |
| TEP6 | 0.98 | 0.03 | 0.06 | 0.07 |
| Eh0 | 0.19 | 0.0 | -0.12 | 0.92 |
| Eh3 | 0.23 | 0.03 | -0.19 | 0.94 |
| Eh6 | 0.14 | 0.16 | 0.04 | 0.96 |
| Cond0 | -0.13 | -0.63 | 0.28 | -0.67 |
| Cond3 | -0.13 | -0.64 | 0.28 | -0.68 |
| Cond6 | -0.11 | -0.62 | 0.31 | -0.69 |
| X T°C | 0.07 | 0.11 | 0.03 | 0.37 |
| X O ₂ | -0.06 | -0.2 | -0.97 | 0.12 |
| Prop. Total | 0.34 | 0.19 | 0.18 | 0.22 |

SS= sólidos suspendidos; %MO en SS= porcentaje de materia orgánica en los sólidos suspendidos; %MO en sed= porcentaje de materia orgánica en sedimentos; %CO₃⁼ en sed= porcentaje de carbonatos en sedimentos; TEP0= concentración de tetraetilo de plomo a cero horas; TEP0.5= concentración de tetraetilo de plomo a una hora; TEP2= concentración de tetraetilo de plomo a dos horas; TEP3= concentración de tetraetilo de plomo a tres horas; TEP4= concentración de tetraetilo de plomo a cuatro horas; TEP6= concentración de tetraetilo de plomo a seis horas; Eh0= potencial redox a cero horas; Eh3= potencial redox a tres horas; Eh6= potencial redox a seis horas; Cond0= conductividad a cero horas; Cond3= Conductividad a 3 horas; Cond6= conductividad a 6 horas; X T°C= promedio de la temperatura; X O₂= promedio de la concentración de oxígeno disuelto; Prop. Total= variabilidad explicada.

La relación con los SS es contraria a lo esperado; sin embargo, si analizamos que el Li de los sedimentos se encuentra en el factor 3 directamente relacionado con la concentración de TEP, nos damos cuenta de que la relación con los SS es negativa debido a que éstos no sólo están conformados por material orgánico particulado, sino también por inorgánico (suelos y sedimento) que es arrastrado al río vía escorrentía en la época de post-lluvias, por lo tanto es probable que esta relación se deba a que la mayor parte de los sólidos suspendidos en esa época está constituido por material inorgánico que no presenta muchos sitios de adsorción.

La asociación directa con los carbonatos se debe a que al igual que los carbonatos son liberados del sedimento con la disminución de pH (Arcega *et al.*, 2005), los TEP también pueden ser liberados en igual forma. Además, de acuerdo Brinckmann y Olson (1987), uno de los factores que promueve la alquilación y liberación de los compuestos alquilados desde los sedimentos hacia la columna de agua es la acidez.

La relación inversa con el oxígeno indica que la concentración de TEP en agua está siendo controlada por cambios redox, es decir, si el ambiente en el agua suprayacente es oxidante no se liberarán TEP y viceversa.

La relación inversa con la conductividad indica una competencia entre los TEP y las sales por los sitios de adsorción del material particulado suspendido, es decir a mayor salinidad tendremos menor concentración de TEP en la columna de agua.

La falta de relación del TEP con la temperatura y la relación inversa con el O₂ indica que si existe formación *in situ* de TEP, probablemente se deba a reacciones químicas inducidas por el cambio de pH, y no a la presencia de microorganismos.

En resumen, las concentraciones de TEP liberadas representan, exclusivamente si el pH del agua es igual a 6.0, un peligro potencial para los usuarios del agua del río. Sin embargo, el agua del río es >7.0 naturalmente, el problema se podría presentar si las aguas de desecho de la mina que tienen como característica ser ácidas (pH<3.0) fueran liberadas en el río. En general la cinética de liberación de TEP está influenciada por las características geoquímicas del sedimento y el pH del agua suprayacente y es muy probable que no exista formación *in situ* vía biológica y que el origen del TEP en la zona se deba principalmente a deposición húmeda en el periodo de post-lluvias.

Variaciones espacio-temporales de parámetros fisicoquímicos en el agua

Las variaciones espacio-temporales de los parámetros fisicoquímicos medidos en el agua de los ríos Cacalotenango y Taxco se presentan en las siguientes figuras.

En la Fig. 32 podemos observar las variaciones para la época de secas, es importante señalar que en las estaciones RLC5, RCA9 y RCA10 no se cuenta con datos para esta época, ya que son arroyos estacionales, presentes sólo en época de lluvias y post-lluvias.

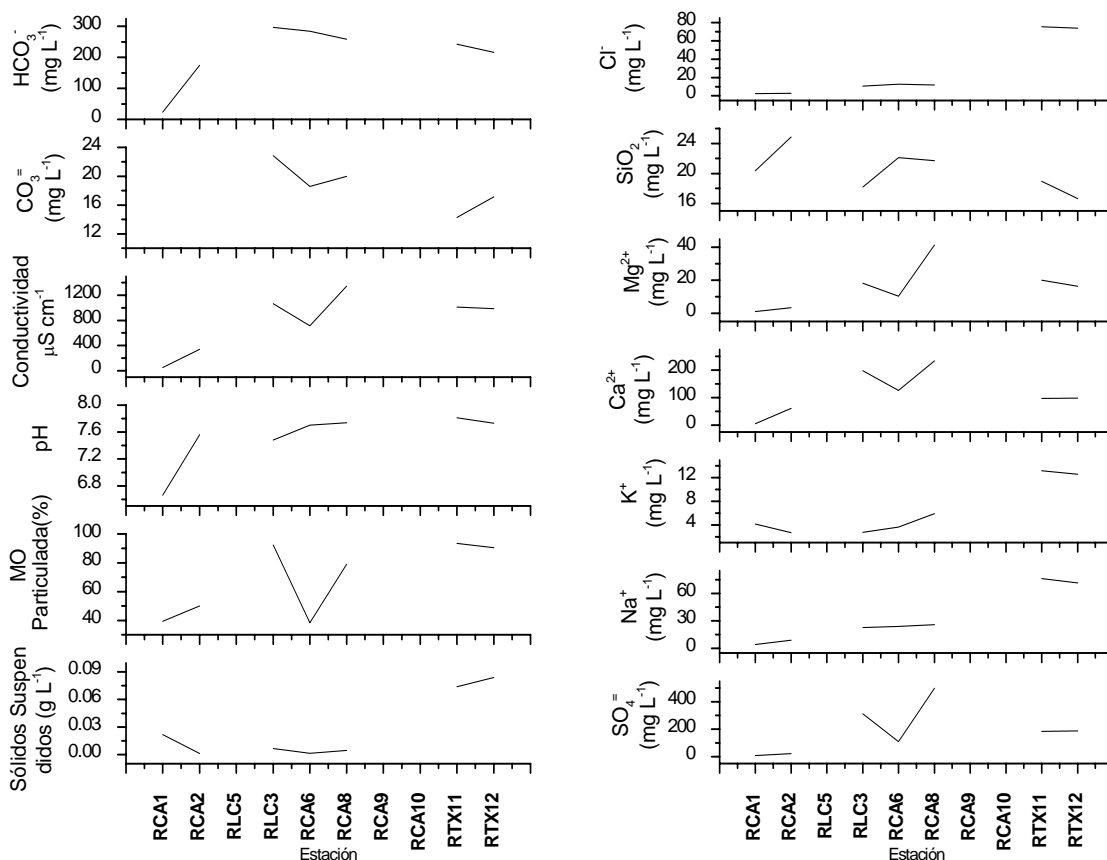


Fig. 32 Variación espacio-temporal de parámetros fisicoquímicos en época de secas.

Las variaciones encontradas son significativas ($p < 0.05$ ANDEVA) y se deben principalmente a estaciones particulares como RLC3 y RTX11 y 12. Como se ha discutido anteriormente, la ubicación y las posibles fuentes de contaminación en estas estaciones son las que están determinando estas diferencias con respecto al resto.

En la Fig. 33 se observan las variaciones espacio-temporales en época de lluvias. Para la variación de los sólidos suspendidos y el %MO se observa que las estaciones del río

Taxco RTX11 y 12 son las que presentan los mayores valores, esto debido al incremento significativo en el flujo del río, lo cual resuspende el material fino de los sedimentos. El resto de las estaciones no presentan variaciones significativas (ANDEVA $p < 0.05$).

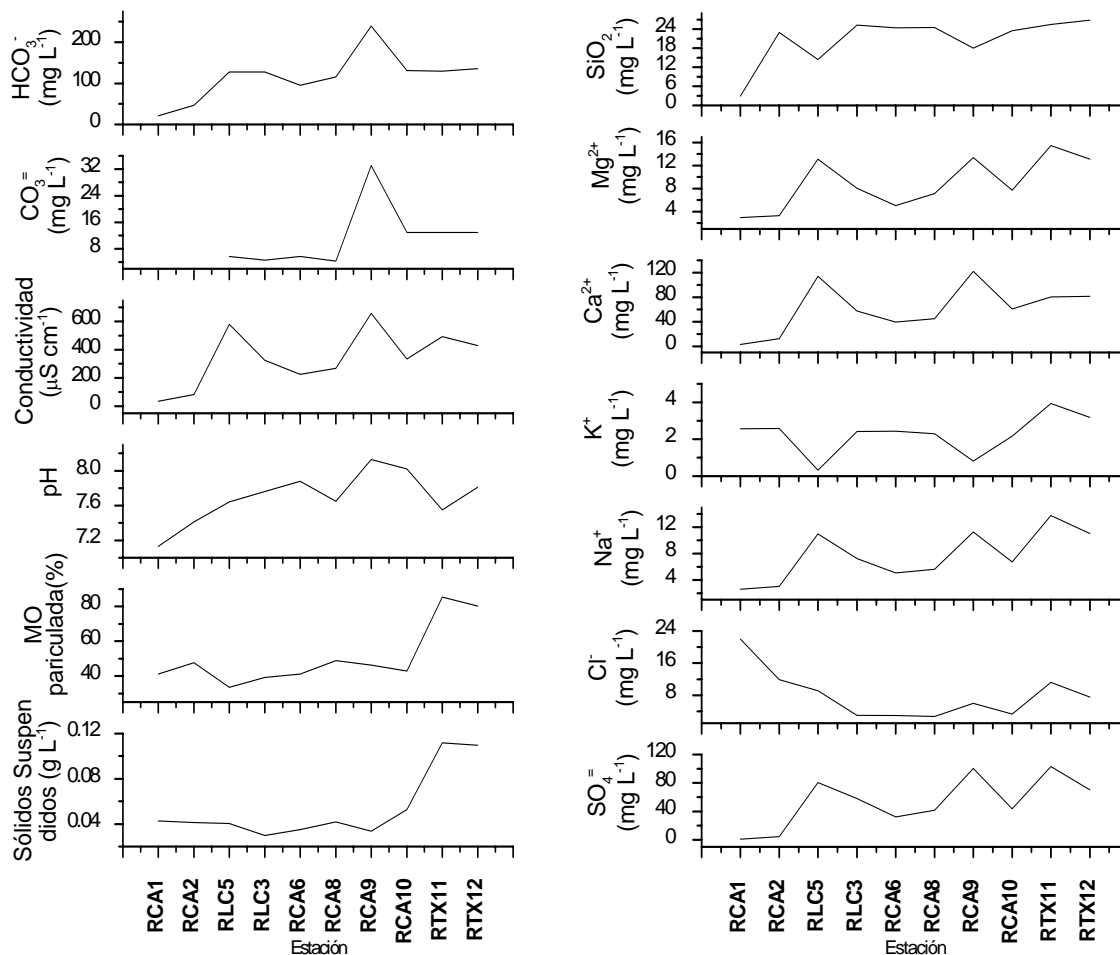


Fig. 33 Variación espacio-temporal de parámetros fisicoquímicos en época de lluvias.

Las variaciones espacio-temporales para la estación de post-lluvias se observan en la Fig. 31. Al igual que en lluvias, las estaciones del río Taxco presentan el mismo comportamiento en cuanto a los sólidos suspendidos y el %MO.

En forma general, el río Cacalotenango muestra un comportamiento, en base a las especies disueltas, diferente al del río Taxco, la razón principal de ello es el incremento sustancial del flujo del río Taxco con respecto al Cacalotenango. Las diferencias entre estaciones de muestreo se deben principalmente a la pendiente de la zona (Fig. 3) y a las fuentes de contaminación cercanas (Fig. 5).

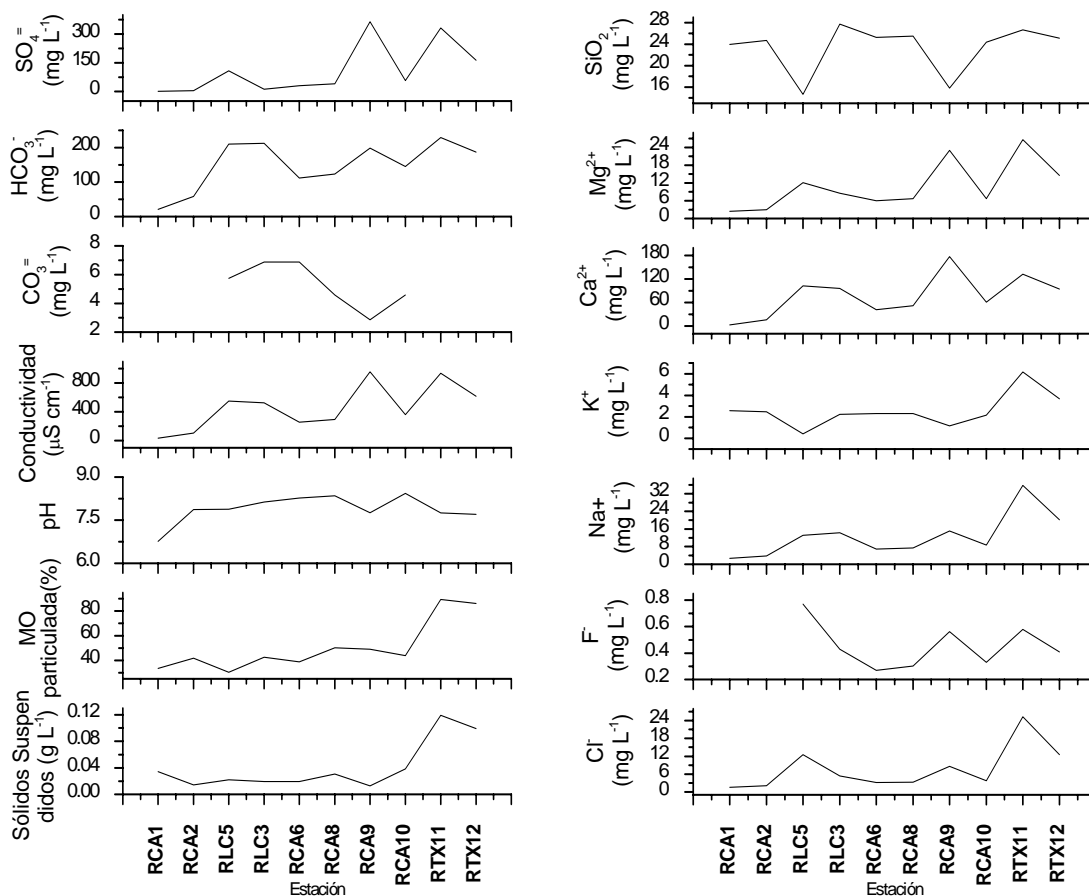


Fig. 34 Variación espacio-temporal de parámetros fisicoquímicos en época de post-lluvias.

Milliman y Syvitski (1992) clasifican los ríos de acuerdo a su relieve, siendo aquellos con mayor relieve los que presentan una mayor velocidad de flujo, lo que afecta directamente la cantidad de sólidos suspendidos, materia orgánica y especies disueltas y particuladas presentes.

Tomando en cuenta esto, el río Cacalotenango presenta una pendiente media y una elevación entre los 1000 y 3000 m, lo que lo ubica como un río de montaña, mientras que el río Taxco presenta una elevación >3000m que lo ubica como río de alta montaña.

Para determinar el impacto que tienen las actividades mineras en la zona en las diferentes estaciones de muestreo tomando en cuenta las especies disueltas y particuladas, se llevó a cabo un análisis de agrupamiento utilizando el método de Ward con una correlación de Pearson. Los resultados se muestran en la Fig. 35.

Se observa la formación de 4 grupos, el primero integrado por las estaciones prístinas RCA1 y 2, donde las concentraciones de especies disueltas y particuladas se deben probablemente a factores hidrodinámicos. El segundo grupo por RLC5, RCA9 y 10, estas estaciones presentan impacto antropogénico, la primera por el terrero ubicado pendiente arriba y las otras dos por los desechos de la mina Jesús.

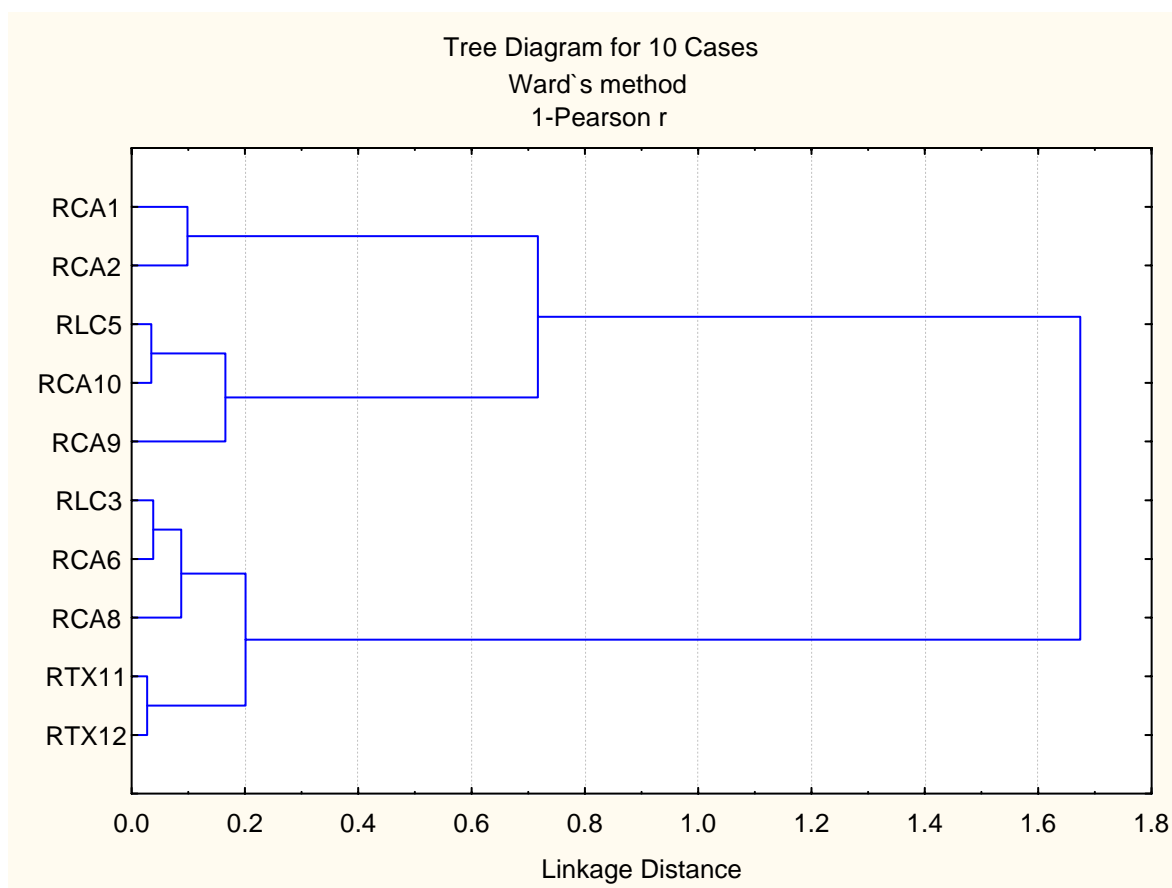


Fig.35 Análisis de agrupamiento de la estaciones con base a especies disueltas y particuladas.

El tercer grupo formado por RLC3, RCA6 y 8 que son las estaciones ubicadas río debajo de los jales La Concha y El Fraile, por lo que es probable que la mayor parte de las especies disueltas y particuladas presentes provengan de fuentes antropogénicas directas, como en el caso del Pb o indirectas como la materia orgánica, iones mayores y menores por procesos de extracción, y procesos de erosión del suelo expuesto.

El último grupo por RTX11 y 12 donde al igual que en el tercer grupo hay presencia de impacto antropogénico, pero es probable que también exista una parte de especies disueltas y particuladas debidas a factores hidrodinámicos.

Modelación geoquímica

De acuerdo con Dong *et al.* (2000), el interés en desarrollar modelos que permitan describir la especiación, transporte y movilidad de los metales disueltos o adsorbidos a recubrimientos orgánicos, se debe a la necesidad de evaluar correctamente su toxicidad y bioacumulación potencial.

La concentración total de las especies metálicas presentes casi nunca refleja su biodisponibilidad, por lo que es necesario conocer su especiación, transporte y movilización (Linder y Murray, 2001) de las fases disueltas a las particuladas, o incluso hacia el sedimento o la biota (Florence *et al.*, 1992).

Actualmente existen varios modelos computacionales desarrollados que permiten simular sistemas en equilibrio y determinar así la especiación, tales como WATEQ, GEOCHEM o ECCLES (Linder y Murray, 2001).

La especiación puede definirse como la suma de las concentraciones de las diferentes formas fisicoquímicas de un elemento, que incluyen a la materia particulada (Town y Filella, 2002) y las formas disueltas como las especies inorgánicas, complejos orgánicos y los elementos adsorbidos a diferentes partículas coloidales (Florence *et al.*, 1992). La presencia de un metal en forma disuelta o en forma particulada dependerá principalmente de su K_{ps} , y esto debe tenerse en cuenta al interpretar los datos obtenidos por el modelo geoquímico.

Los datos obtenidos en campo (pH, Eh, oxígeno disuelto, temperatura y acalinidad) fueron introducidos en el modelo WATEQ 4F para calcular la distribución de las especies disueltas, actividades iónicas y los índices de saturación mineral. Dichos datos permiten evaluar la tendencia del agua a disolver o precipitar las fases minerales (Nordstrom y Munoz, 1986; Drever, 1988). El modelo asume un equilibrio homogéneo con excepción de las especies redox, y sus resultados determinan la tendencia del agua a alcanzar un equilibrio de minerales en solución. Asimismo, su base de datos termodinámicos incluye un gran número de especies inorgánicas, su utilización es directa y suficiente para la

modelación de la especiación y cálculo de índices de saturación en sistemas acuáticos naturales.

Con el objetivo de determinar la posible especiación del Pb en el agua se llevó a cabo un análisis a través del modelo geoquímico WATEQ 4F para cada una de las épocas hidrológicas y tomando la concentración de Pb total presente en la columna de agua, es decir, se tomó la concentración de Pb particulado y se le sumó la concentración de Pb disuelto, esto se hizo para poder tener resultados representativos para época de secas (en las estaciones donde se encontró agua), lluvias y post-lluvias. Los resultados obtenidos para la estación de secas se muestran de la Tabla 12 a la Tabla 38 en el ANEXO II.

A partir de este análisis se observa que, en época de secas, la principales especies de Pb presentes en la columna de agua, probablemente y con base a su K_{ps} , como coloides o adsorbidos a la materia particulada, son el $PbCO_3$ ($K_{ps}=1.5 \times 10^{-15}$), el Pb^{2+} (ac), $PbHCO_3^+$, $Pb(OH)^+$ y $PbSO_4$ ($K_{ps}=1.3 \times 10^{-8}$) las concentraciones en general son bajas, presentándose el valor más elevado para todas las especies en RLC3, que es la estación ubicada río debajo de los jales La Concha. Esto confirma que la liberación de DAM (Drenaje ácido de mina) procede desde dichos jales hacia el río La Concha y de ahí hacia el río Cacalotenango. En RCA8 las concentraciones se encuentran dentro de la media del resto de las muestras, lo que indica que los jales El Fraile no liberan, al menos significativamente, DAM hacia el río Cacalotenango.

En cuanto a las fases de Pb, encontramos que en su mayoría se encuentran insaturadas; esto se observa a partir del valor negativo que presentan en la razón del logaritmo del producto de actividad iónica y la constante del producto de solubilidad (PAI/KT). A partir de esto se puede decir que la concentración de estas fases no permite que exista una precipitación neta, con excepción de la cerusita (carbonato de plomo) y el $Pb(OH)_2$, lo que indica que la principal fase de adsorción del Pb son los carbonatos, los cuales pueden estar siendo precipitados al sedimento. Esto coincide y confirma lo encontrado en la fraccionación geoquímica de los sedimentos, donde la FX2 (adsorbido a carbonatos) es una de las fracciones con mayor porcentaje.

En cuanto al $Pb(OH)_2$ ($K_{ps}=1.2 \times 10^{-15}$), éste refleja que existe Pb presente en la columna de agua, probablemente adsorbido al material particulado, y puede considerarse la contraparte de la fracción FX1, que es la fracción lábil de los sedimentos. Aún así, esta

especie no presenta porcentajes mayores al 1%, por lo que confirma lo anteriormente comprobado de que la mejor época para el uso del agua del río Cacalotenango es la época de secas.

En época de lluvias, las principales especies presentes en la columna de agua son el PbCO_3 , $\text{Pb}^{2+}(\text{ac})$, PbOH^- , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^-$. Estas especies son consideradas biodisponibles (Florence, 1977; Florence *et al.*, 1992; Linder y Murray, 2001) ya que se encuentran adsorbidas principalmente al material particulado presente en la columna de agua y son utilizadas por diversos microorganismos. Las concentraciones se incrementan significativamente (ANDEVA $p < 0.05$) en todas las estaciones. Este resultado comprueba que el Pb adsorbido a la fracción lábil del sedimento (FX1) se está adsorbiendo a los carbonatos e hidróxidos presentes en la columna de agua, es decir existe una relación inversa entre la concentración de Pb biodisponible en sedimentos (por fraccionación geoquímica) y la columna de agua.

Es importante señalar que los porcentajes de cada especie varían de la época de secas a lluvias, ya que en secas la principal especie son los carbonatos de Pb, mientras que en lluvias los porcentajes tienden a repartirse entre todas las especies presentes.

En cuanto a las fases de Pb, se observa que casi todas ellas, con excepción de la anglesita (sulfato de plomo) cambian de estar insaturadas a estar saturadas, por lo que de existir las condiciones hidrodinámicas favorables, es decir flujo y turbidez bajos, podrían precipitar hacia el sedimento.

Las principales fases saturadas son el $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y el $\text{Pb}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, es decir plomo biodisponible, además, la fase de Pb y silicatos se presenta saturada, lo que indica la lixiviación de la cuenca hidrológica. Las fases de sulfatos, pueden tener su origen en esta lixiviación, sin embargo no se puede descartar que exista un aporte por parte de los jales presentes en la zona.

En época de post-lluvias, los carbonatos vuelven a ser la principal especie presente en la columna de agua, con porcentajes mayores al 50% del total detectado. Las concentraciones totales tienden a regresar a las concentraciones de secas al igual que el resto de especies presentes en la columna de agua. Sin embargo, para las estaciones del río Taxco (RTX11 y 12) el $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ mantiene un porcentaje importante, lo que indica que en este río las especies biodisponibles presentes en la columna de agua se mantienen por un

periodo mayor que en el río Cacalotenango. Esto puede deberse a un fenómeno de cotransporte (Jordan *et al.*, 1997) que se da cuando el metal, en este caso el Pb, se encuentra adsorbido a una fase coloidal, la cual incrementa su solubilidad aparente. El río Taxco tiene un %MO en el material particulado >75% por lo que es probable que las especies de Pb presentes en el agua del río estén adsorbidas al material particulado en su mayoría y no como especies verdaderamente disueltas, esto comprueba lo anteriormente encontrado para la variación espacio-temporal de Pb particulado y disuelto.

Asimismo, este comportamiento corrobora el modelo de exportación de Pb en el río Taxco y de acumulación de Pb en el río Cacalotenango, anteriormente planteado.

En cuanto a las fases de Pb, en el caso de RCA1 y 2, y RLC5 en la época de post-lluvias, vuelven a tener un comportamiento similar al de secas, donde la fase predominante y saturada es la cerusita. En el resto de las estaciones se observa que aunque esta misma fase vuelve a ser la predominante, aún se conservan saturadas algunas de las otras fases. En RLC3 se observa la presencia de fases sulfatadas saturadas, cuyo origen probable sea el de los jales La Concha, ya que no se encuentra presencia de fases de sílice saturadas, que serían indicativas de lixiviación de la cuenca hidrológica. En el caso de RCA9 encontramos el mismo comportamiento, aquí es probable que estas especies sulfatadas provengan de los desechos de la mina Jesús, localizada arroyo arriba de esta estación.

En RTX11 y 12, las especies carbonatadas, sulfatadas y silicatadas se encuentran saturadas. Esto es un indicador de que la hidrodinámica del río Taxco es diferente a la del Cacalotenango, y que el origen de sus fases se debe tanto a aportes antropogénicos, probablemente de los jales Guerrero, como a lixiviación de la cuenca hidrológica.

En resumen, las variaciones espacio-temporales de las especies presentes en la columna de agua, confirman la importancia de la hidrología en la especiación y transporte del Pb y reflejan en forma inversa los resultados obtenidos en la fraccionación geoquímica de los sedimentos.

Las variaciones espacio-temporales de las fases de Pb confirman los sitios definidos como contaminados antropogénicamente y el modelo de acumulación/exportación de Pb propuesto.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten concluir que:

1. Los parámetros que determinan la geoquímica del Pb en los sedimentos de los ríos a lo largo del año son los %MO y %CaCO₃, que atrapan e inmovilizan el Pb dentro de la matriz sedimentaria.
2. En lluvias y post-lluvias los sólidos suspendidos y el %MO presente en el material particulado funcionan como vehículos del Pb, por resuspensión desde los sedimentos y transporte alóctono y autóctono.
3. Se comprobó la utilidad del suavizamiento matemático de los datos (FFT) para evaluar la acumulación de Pb en el río Cacalotenango, y el transporte de Pb en el río Taxco, a lo largo del año.
4. La principal fuente de Pb a lo largo del año en el río Cacalotenango son los jales y la mina activa de La Concha, seguidos por los jales El Fraile, Arroyo Mina Jesús y finalmente, con un aporte poco significativo, en lluvias y post-lluvias, debido a la lixiviación de la cuenca hidrológica.
5. La distribución geoquímica del Pb en los sedimentos muestra que se encuentra adsorbido principalmente a la fracción lábil (secas) y carbonatos (lluvias y post-lluvias), por lo que puede ser liberado a la columna de agua con cambios en pH, Eh o hidrológicos.
6. Los Factores de Enriquecimiento de la zona demostraron que el Pb presente en su mayoría (80% de los sitios muestreados) es antropogénico, ligado a las actividades mineras en la zona.
7. La variación en los Factores de Enriquecimiento a lo largo del año se debe a la influencia de las variaciones hidrológicas estacionales de la zona que determinan los procesos de exportación y acumulación del plomo.
8. El cálculo del RAC para el Pb indican que esta zona es de muy alto riesgo (>50% Pb biodisponible); sin embargo, al llevar a cabo análisis estadísticos multivariados y al tomar en cuenta la química del Pb, se comprobó que este criterio no aplica en este caso.
9. Una disminución en el pH natural del sistema (de 8.0 a 6.0) permitiría la liberación de concentraciones significativas de Pb adsorbido a los sedimentos y/o material

particulado suspendido, demostrando que existe una contaminación potencial del agua de uso de la zona.

10. Las concentraciones de Pb presente en la columna de agua en RLC3 que pueden encontrarse a pH 8, 7 y 6 se encuentran por encima del Criterio Crónico para aguas dulces ($3.2 \mu\text{g L}^{-1}$) de la EPA.
11. Se comprobó la presencia de tetraetilo de plomo (TEP) en sedimentos y, a través de un análisis estadístico multivariado, se pudo determinar que el TEP es de origen alóctono, transportado probablemente vía aérea en secas y vía escorrentía y precipitación pluvial en lluvias y post-lluvias.
12. El sistema agua/sedimento de los ríos Cacalotenango y Taxco tiene un contenido natural elevado de carbonatos (alcalinidad) que previenen las variaciones abruptas de pH; sin embargo, una disminución en dicho pH (de 8.0 a 6.0) debida a la liberación de desechos ácidos de las minas y/o jales puede permitir la liberación de concentraciones de tetraetilo de Pb superiores al valor permisible de la EPA en la estación RLC3, evidenciando un riesgo de contaminación potencial para los usuarios del agua.
13. La variación espacio-temporal de los parámetros fisicoquímicos demuestran que las variaciones hidrológicas e hidrodinámicas determinan diferencias significativas entre el río Cacalotenango y el Taxco.
14. La variación espacial determina que las diferencias entre estaciones de muestreo se deben principalmente a la pendiente de la zona y a las fuentes de contaminación cercanas.
15. Las variaciones espacio-temporales de las especies presentes en la columna de agua confirman la importancia de la hidrología en la especiación y transporte del Pb y reflejan en forma inversa los resultados obtenidos en la fraccionación geoquímica de los sedimentos.
16. Las variaciones espacio-temporales de las fases de Pb confirman los sitios definidos como contaminados antropogénicamente asociados a los jales El Fraile, La Concha, y las minas Jesús y La Concha, y el modelo de acumulación/exportación de Pb propuesto.

17. La situación geológica de la zona determina que exista una reserva alcalina importante en sedimentos y agua lo que a su vez ha determinado que el impacto ambiental producido por las actividades mineras no haya afectado significativamente al sistema de los ríos Cacalotenango y Taxco.

RECOMENDACIONES FINALES

El enfoque usado en el presente trabajo, donde diferentes herramientas químicas, estadísticas y matemáticas fueron aplicadas en conjunto con el objetivo de determinar el ciclo geoquímico del Pb en los diferentes compartimentos que componen al sistema de los ríos Cacalotenango y Taxco a lo largo de tres épocas hidrológicas, nos permitió:

1. Conocer las variables físico-químicas y ambientales que influyen en el comportamiento del Pb.
2. Determinar que el uso del RAC no aplica en el presente caso ya que dicho criterio sólo se basa en la concentración del metal total y no toma en cuenta las otras variables que componen al sistema.
3. Estimar la capacidad y límites del sistema para disminuir y/o soportar el impacto producido por las actividades mineras.

Desde el punto de vista social, los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran los riesgos potenciales a los cuales se pueden ver expuestos los usuarios del agua de los ríos, e indicaron que la mejor época para el uso de dicho recurso es durante el estiaje.

Recomendamos a quienes deseen usar la información aquí generada ya sea para el manejo de la zona de estudio en cuestión, o para su aplicación en otras zonas, tener en cuenta la importancia de llevar a cabo los diferentes análisis e interpretarlos de manera integrada. Esta aproximación holística permite obtener un panorama amplio y más preciso sobre los procesos que se llevan a cabo en los sistemas con base en el cual se puedan tomar las decisiones más adecuadas para su manejo, conservación y explotación. La aplicación de criterios ambientales generados para sistemas templados en sistemas tropicales debe evaluarse de manera casuística.

ANEXO I

Pb: Características generales

Los ciclos biogeoquímicos locales, regionales y globales del Pb (Fig. 36) y los compuestos organometálicos de plomo (Fig. 37) han sido afectados por el hombre desde los tiempos de los griegos y romanos, y actualmente el Pb es considerado a nivel mundial un contaminante muy tóxico y de fácil acceso. Virtualmente no existe una parte en el planeta en la que no se detecte Pb (Hutchinson y Meema, 1987; Manahan, 1991).

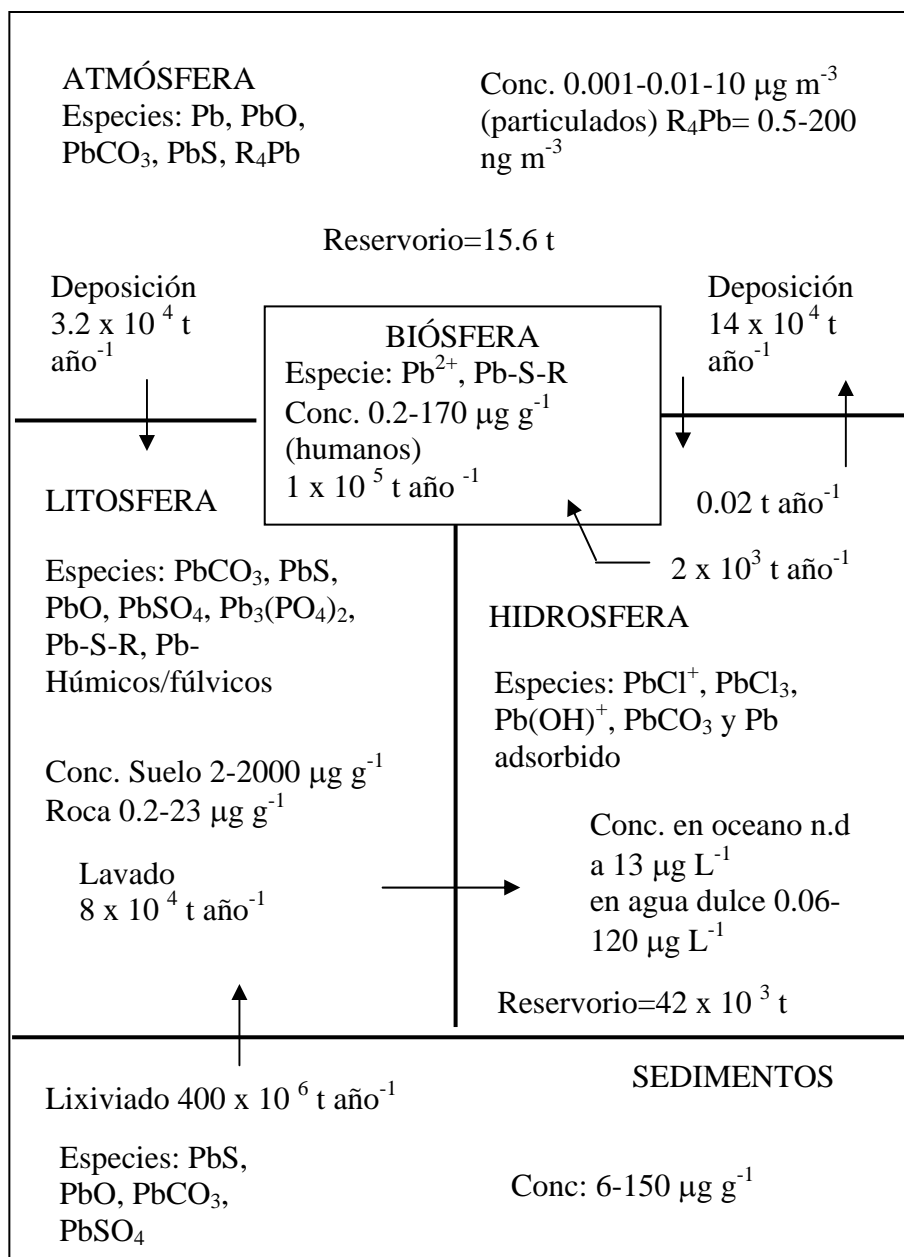


Fig. 36 Ciclo biogeoquímico del plomo (Tomado de Ferguson, 1990).

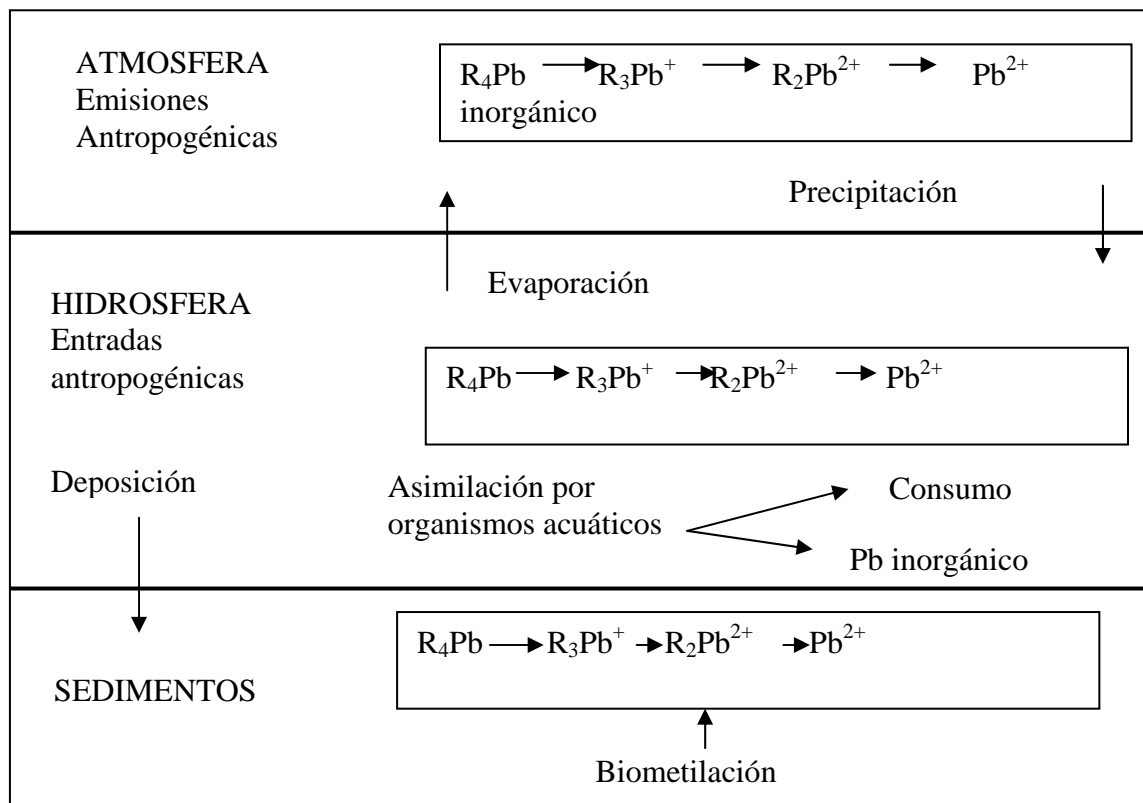


Fig. 37 Ciclo biogeoquímico de compuestos organometálicos de plomo (Tomado de Ferguson, 1990).

El Pb es un metal de color gris azulado maleable que pertenece al grupo 14 en la tabla periódica (familia IVA), sus características fisicoquímicas principales (Barrios, 2001) son:

| | |
|--|--|
| Masa atómica | 207.2 |
| Número atómico | 82 |
| Configuración electrónica | [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² |
| Densidad | 11.4 g/cm ³ |
| Punto de fusión | 327.5°C |
| Punto de ebullición | 1740°C |
| Radio atómico | 1.75 pm |
| Radio iónico del catión Pb ²⁺ | 1.20 pm |
| Primera energía de ionización | 716 kJ/mol |
| Segunda energía de ionización | 1451 kJ/mol |
| Electronegatividad | 1.9 |
| Potencial estándar de reducción | -0.13 V |

El Pb puede existir en formas inorgánicas generalmente como Pb^{2+} y en menor proporción como Pb^{4+} , y orgánicas (Pb-C_4). En estado de oxidación IV es un fuerte oxidante, mientras que el estado II es el nivel de oxidación más estable, esto se puede observar a partir de los siguientes valores de potencial normal:

$$E^\circ (\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+})= 1.7\text{V} \text{ y } E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})=-0.126\text{V}$$

Esto permite que el Pb^{4+} esté asociado con ligantes más electronegativos como el O^{2-} , F^- y Cl^- , siendo las uniones esencialmente covalentes, mientras que el Pb^{2+} se asocia con ligantes reductores como el Br^- , I^- y S^{2-} . La estabilidad relativa de los compuestos de Pb generalmente sigue el orden Pb^{2+} inorgánico > Pb^{4+} organometálico > Pb^{2+} inorgánico > Pb^{II} organometálico (Ferguson, 1990).

Al parecer la mayoría de los compuestos organometálicos presentes en el medio ambiente provienen de la volatilización de los aditivos de gasolina, sin embargo a nivel local la biotransformación de Pb inorgánico ambiental juega un papel importante (Hutchinson, 1987).

En general los compuestos de Pb son insolubles y tienden a adsorberse a partículas orgánicas o inorgánicas presentes en el material suspendido, en sedimentos e incluso en microorganismos.

La química de coordinación del Pb es química ácido-base que se apega a las definiciones de Lewis donde participan moléculas neutras o iones que tienen al menos un par de electrones no compartido (ligantes) y especies que tienen al menos un orbital vacante donde pueden acomodarse los pares de electrones (cationes metálicos). Los cationes metálicos también presentan diferente reactividad frente a diferentes bases. El catión Pb^{2+} posee un comportamiento único que hace difícil colocarlo en las clasificaciones existentes para el resto de los cationes metálicos postransicionales.

Procedencia

El Pb en forma natural se encuentra principalmente en el área de estudio como los minerales galena (PbS), cerusita (PbCO_3) y anglesita (PbSO_4). En general los metales son liberados de su estructura mineral a través de la intemperización y la erosión y llegan al medio ambiente acuático.

Una fracción significativa del Pb presente en los cuerpos de agua proviene de los desechos domésticos, industriales, y en el caso de nuestra área de estudio por actividades mineras, acabado de metales y manejo pobre de los residuos generados.

La mayoría de los estudios sobre el transporte de metales a través de los cuerpos de agua se ha realizado en sistemas lóticos mayores, principalmente de latitudes templadas. Por lo general, estos sistemas incluyen varias zonas climáticas, biomas y regímenes de intemperización, lo que dificulta evaluar la influencia de la cuenca de drenaje en la química limnológica (Windom *et al.*, 1988).

El Pb es transportado en la materia particulada suspendida, que tiende a depositarse rápidamente en condiciones de bajo flujo y turbulencia (McEldowney *et al.*, 1993). El suministro de materiales disueltos y particulados al río depende del reservorio externo de cada material y del mecanismo de transporte que los moviliza.

De acuerdo con Duinker (en Kennish, 1992) y Elliot (en Osuna-López *et al.*, 1989) las formas que los metales en general adquieren al ser transportados en los ríos son:

1. En solución como ion inorgánico y como complejos orgánicos e inorgánicos.
2. Adsorbidos a superficies.
3. Adsorbidos en partículas orgánicas.
4. Recubriendo las partículas detritales tras la coprecipitación y sorción con óxidos de Fe y Mn principalmente.
5. En el arreglo cristalino del material detrital.
6. Precipitados como fase pura, posiblemente en partículas detritales.

El aporte de Pb al río por fuentes puntuales (origen único bien definido) o difusas (origen múltiple o no definido) puede ser regular o irregular, y su flujo entre los diferentes compartimentos del sistema se ve favorecido por las corrientes, difusión y turbulencia (Byrd *et al.*, 1990).

Cuando la fuente de los metales es puntual, generalmente la distribución que presentan es: altas concentraciones en la zona cercana al aporte, una disminución gradual al alejarse de éste. Cuando la fuente es difusa, por lo general no se encuentra un gradiente de concentración y en ocasiones las concentraciones son comúnmente bajas (McEldowney *et al.*, 1993).

Mediante el análisis de la distribución horizontal de los metales en los diferentes compartimentos del río, se pueden determinar las fuentes locales de contaminación, además es importante determinar las variaciones del metal en el tiempo (Förstner, 1980).

El Pb al entrar en el ambiente acuático puede ser intercambiado de un compartimiento del sistema a otro a través de la movilización. La movilización se define como el traslado de los metales dentro del sedimento a través de la reducción y solubilización en estratos profundos del sedimento, seguido por la difusión de los metales en solución hacia la superficie. En caso de no existir una barrera redox entre sedimento/columna de agua, se establece un intercambio de metales entre la columna de agua y los sedimentos y material particulado (Kennish, 1992 y McEldowney *et al.*, 1993).

La movilización de los metales en general está regida por diversos factores fisicoquímicos y biológicos del sedimento y agua suprayacente (Förstner, 1980). Estos factores son: pH (Tabla 9), capacidad de intercambio catiónico e incluso tipo y abundancia de poblaciones microbianas (Sholkovitz, 1978; Gerringa, 1990; Balistieri *et al.*, 1992b; McEldowney *et al.*, 1993).

Tabla 9 Relación de la movilidad de los metales con respecto al pH (Tomado de Kennish, 1992).

| Movilidad | pH 4.2-6.6 (cuerpos acuáticos ácidos) | pH 6.7-8.8 (cuerpos acuáticos neutros-básicos) |
|---------------------------------|--|---|
| Relativamente móvil >50% | Cd, Hg, Ni y Zn | As y Cr |
| Moderadamente móvil c.a. 25% | As, Be y Cr | Be, Cd, Hg y Zn |
| Poco móvil c.a. 5% | Cu, Pb y Se | Cu, Pb y Ni |

El incremento en la movilidad y biodisponibilidad de los metales en el sedimento se debe a cinco factores (McEldowney *et al.*, 1993) que son:

- 1) Disminución de pH (Fig. 38): el decremento en el pH de los sedimentos ocurre por la reducción bacteriana del SO_4^{2-} y el Fe, particularmente en aquellos sedimentos con poca capacidad de amortiguación.
- 2) Incremento en la concentración de sales: el incremento en iones establece competencia por sitios de adsorción y formación de complejos clorometálicos solubles, que favorecen la liberación de metales.

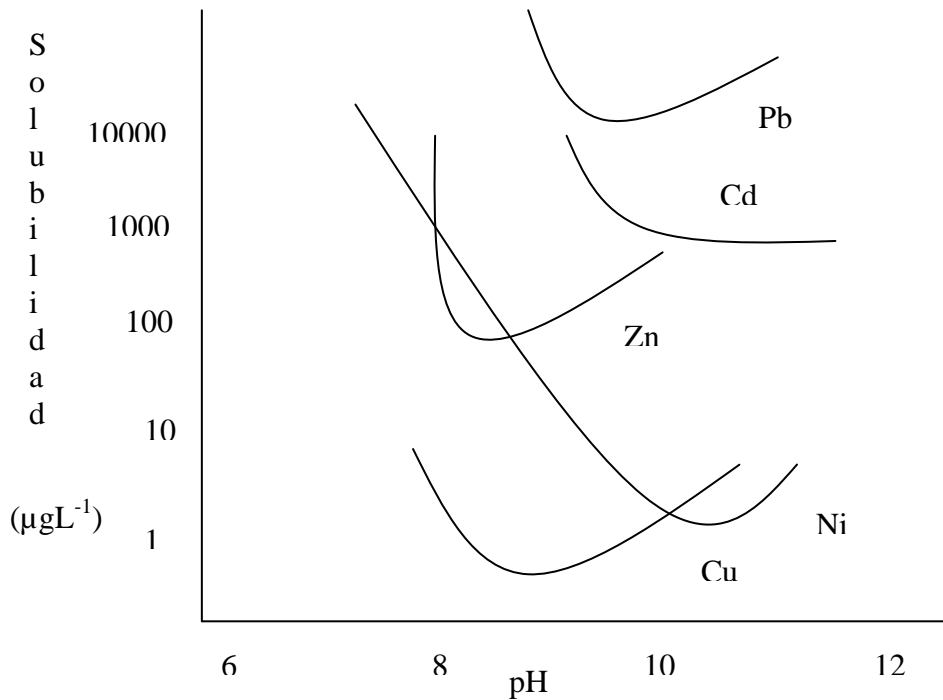


Figura 38 Solubilidad teórica de los metales en función del pH (Tomado de McEldowney et al., 1993).

- 3) Concentraciones elevadas de agentes acomplejantes naturales o sintéticos: la adsorción natural de los metales a las partículas se reduce por altas concentraciones de agentes acomplejantes.
- 4) Condiciones reductoras: se pueden presentar potenciales Redox muy bajos en la columna de agua supradistante a los sedimentos, lo que permite la disolución de metales en forma iónica; sin embargo, en condiciones fuertemente reductoras la reducción de sulfatos propicia la precipitación de sulfuros metálicos.
- 5) Competencia intermetálica por sitios de adsorción: la habilidad de un metal para desplazar a otro de los sitios de adsorción sigue la siguiente secuencia $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} \geq \text{Cd}$, y en sedimentos orgánicos tenemos $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$ (Gerringa, 1990).

Fisicoquímica y biogeoquímica.

El comportamiento fisicoquímico y biogeoquímico de los metales en los sistemas lóticos es muy variable (GESAMP, 1987 en Elbaz *et al.*, 1996). Los metales en aguas

naturales pueden estar presentes en: a) forma disuelta, en especies iónicas hidratadas, solubles o insolubles que presenta las menores concentraciones (Fig. 39); b) forma coloidal particulada, o c) formando complejos con ligantes orgánicos e inorgánicos, mediante uniones electrostáticas o de coordinación.

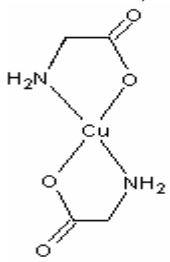
Los metales disueltos en el medio acuático se reciclan, aunque la mayoría de ellos son finalmente depositados en el sedimento. El reciclaje involucra la remoción de los elementos en solución, por coprecipitación con materia particulada o adsorción en las superficies de partículas, deposición y redisolución (Kennish, 1992; De la Lanza y Cazares, 1994).

El ciclo biogeoquímico de los metales está determinado, en gran medida, por las interacciones con los sedimentos, ya que los metales depositados se retienen por largo tiempo en el humus y sedimento (McEldowney *et al.*, 1993; Krumpal *et al.*; 1992; Libes, 1992).

Las interacciones metal-sedimento dependen del tamaño de grano; los metales se asocian principalmente con la fracción limo/arcilla (partículas con un tamaño de grano <0.063 mm) debido a su gran área superficial relativa y a las fuertes propiedades adsorptivas que presentan (Coker, 1995 y Krumpal *et al.*, 1992).

Como se mencionó anteriormente la biogeoquímica de los metales depende en gran medida del pH y de acuerdo con Hem (en De la Lanza, 1994) y Byrd *et al.* (1990), las variaciones de pH influyen de las siguientes maneras:

- a) Formación de complejos insolubles: el pH determina el tipo de complejo insoluble que se forma, por ejemplo el Al disuelto a un pH <6 forma AlF_3 y a mayor pH forma $Al(OH)_3$ (Gerringa, 1990).
- b) Estado de oxidación: el pH determina el estado de oxidación de algunos metales, por ejemplo Cu^{2+} a pH >6 y Cu^+ a pH <6. Solubilidad: el pH determina la solubilidad de algunos metales, por ejemplo la precipitación de Fe y Mn es mayor a pH alto.
- c) Movilidad: la transferencia de metales hacia el agua intersticial y sedimentos, se incrementa a pH bajos (Förstner *et al.*, 1989; Balistieri *et al.*, 1992a).

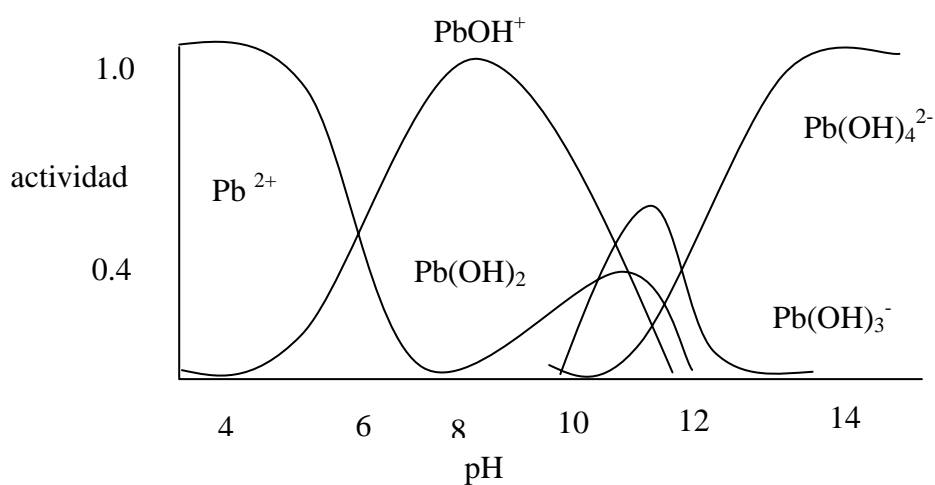
| Especies metálicas | Intervalo de diámetro (μm) | Ejemplos |
|--|----------------------------|---|
| Iones libres en agua | | $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ |
| Entidades iónicas complejas | | AsO_4^{3-} , UO_2^{2+} , VO_3^- |
| Iones apareados y complejos inorgánicos. | | CuOH^+ , CuCO_3 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ |
| Complejos orgánicos, quelatos y compuestos. | | AgSH , CdCl^+ , $\text{Zn}(\text{OH})^{3-}$ |
| | | Me-OOCR^{n+} , HgR_2 |
| | |  |
| Metales unidos a material orgánico de alto peso molecular. | | |
| Coloides altamente dispersados | | Polímeros de Me-ácido húmico/fúlvico |
| Metales adsorbidos en coloides | | FeOOH , hidróxidos de Mn^{IV} |
| Precipitados, partículas minerales y orgánicas. | | $\text{Me}(\text{ac})^{n+}$, $\text{Me}_n(\text{OH})_y$, MeCO_3 , etc. En arcillas FeOOH , orgánicos ZnSiO_3 , CuCO_3 , CdS en FeS , PbS . |
| Metales presentes en biota viva y muerta. | | Metales en algas. |

*Me= Metal

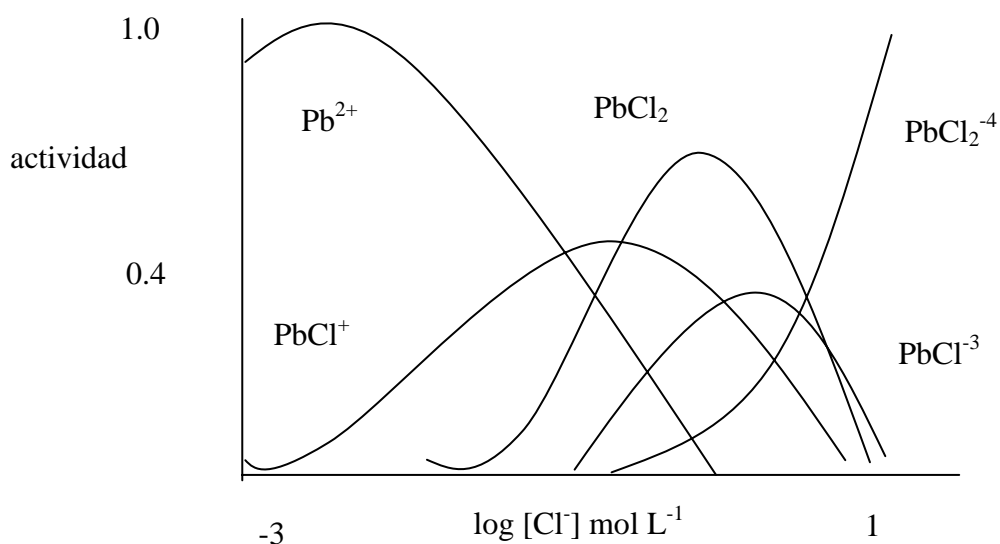
Figura 39 Tipos de especies metálicas presentes en el agua. A= En disolución verdadera. B= Dializables. C= Filtrable en membrana. D= Filtrable y/o asociados con coloides y material particulado suspendido (McEldowney et al., 1993).

En el caso concreto del Pb, las especies oxo, haluros, sulfuros, minerales y organometálicas se ven afectadas por las variaciones de pH e incluso por la abundancia de OH⁻ y CO₂ (Fig. 40 a,b,c,d,e,f) –Ferguson, 1990-

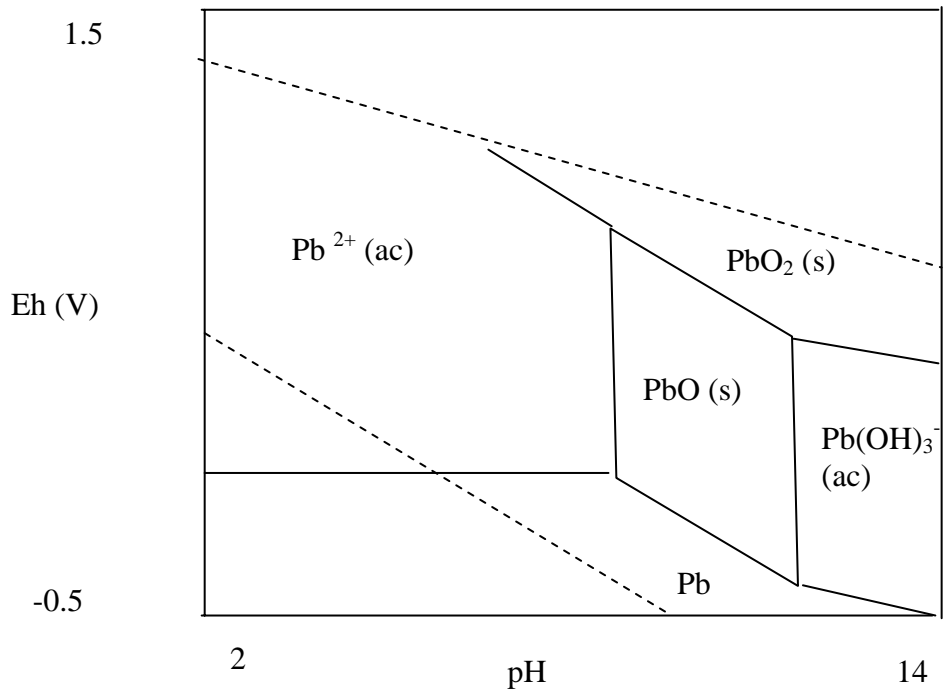
Por otro lado, las reacciones de los metales con la materia orgánica son de quelatación con ligantes polidentados y de complejación con ligantes monodentados, en las que los grupos funcionales (carboxilos, hidroxilos, aminos, quinonas, etc.) juegan un papel importante (Rashid y Leonard, 1973; Gerringa, 1990; Kennish, 1992; McEldowney *et al.*, 1993).



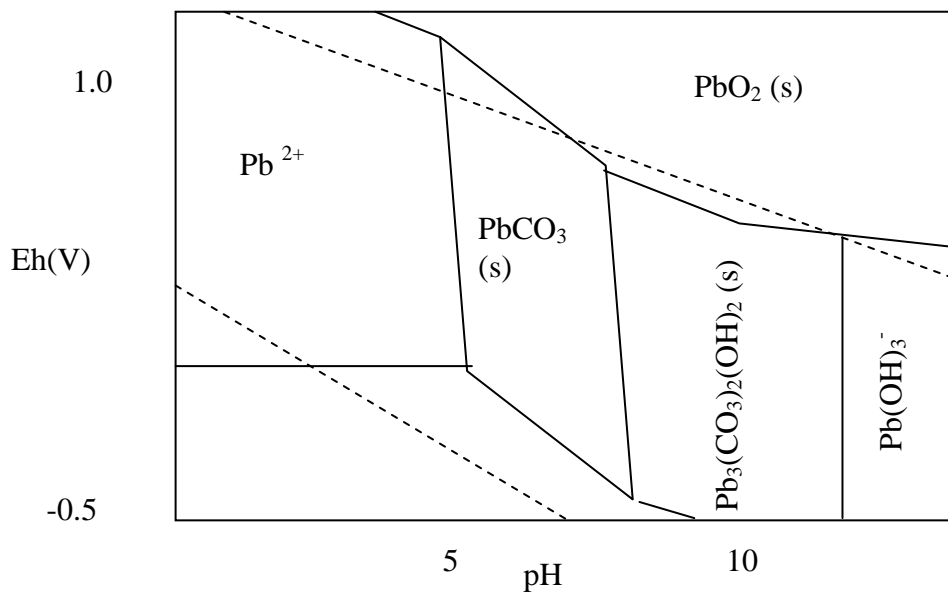
a)



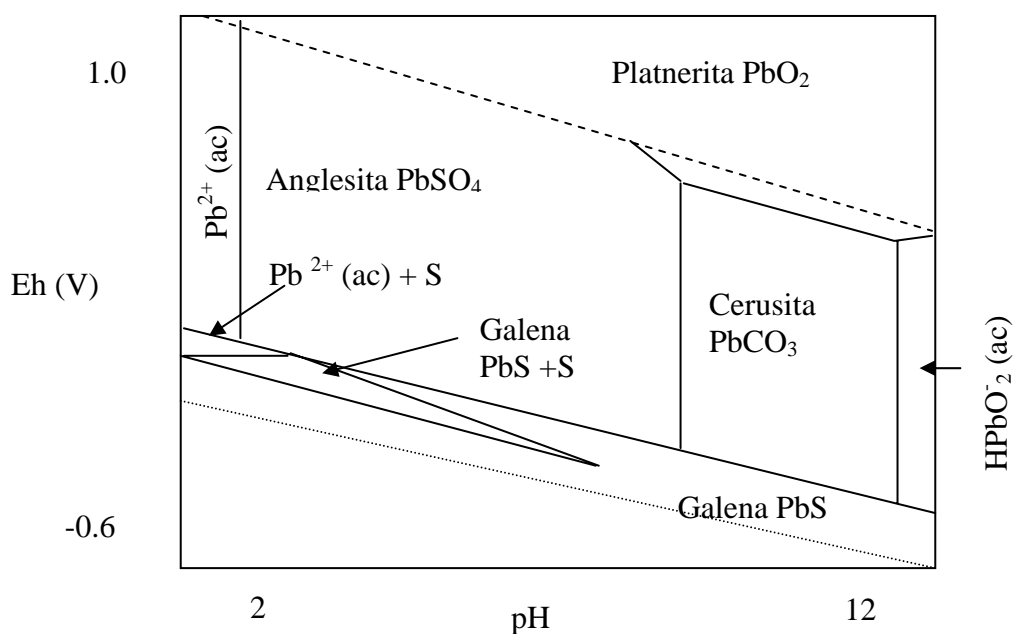
b)



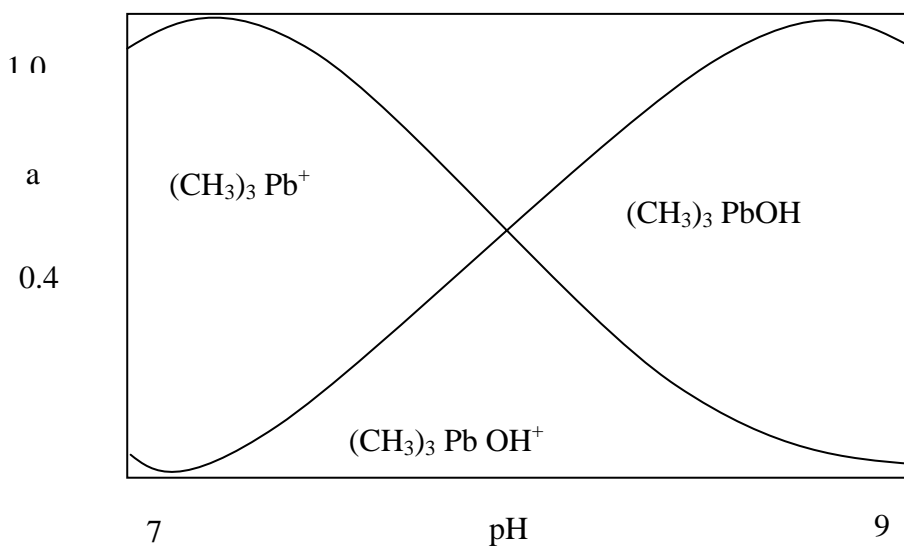
c)



d)



e)



f)

Fig. 40 Diagramas de distribución de especies de Pb: a) hidroxos, b) cloruros, c) en sistema Pb/H₂O/OH⁻, d) en sistema Pb-H₂O-CO₂, e) minerales y f) organometálicas (Tomado de Ferguson, 1990).

Las limitantes de estas reacciones son la disponibilidad de ligantes orgánicos y la reactividad de los diferentes metales. En ausencia de ligantes orgánicos el Co, Mn y Cd existen principalmente como cationes libres, el Cu, Pb y Fe forman complejos con oxhidróxidos y sulfuros y el Zn y Ni tienen un comportamiento intermedio entre estos grupos (McEldowney *et al.*, 1993).

La disponibilidad de sitios de acomplejamiento depende de la cantidad y tipo de materia orgánica, que a su vez depende de la actividad microbiana. Cuando los suelos se encuentran prístinos, la microbiota representa el 90% de la biomasa y lleva a cabo el 90% de la descomposición de la materia orgánica; si esta actividad es interrumpida, la capacidad de los suelos a acumular y retener metales se modifica dependiendo de las características propias del sistema en cuestión (McEldowney *et al.*, 1993).

Los suelos arcillosos poseen un alto contenido de materia orgánica, que es abundante en sitios de intercambio catiónico y ligantes orgánicos capaces de acomplejar iones metálicos, lo que permite la acumulación de grandes cantidades de metales (Kennish, 1992; McEldowney *et al.*, 1993). El sedimento actúa como un subsistema con regulación propia y su metabolismo está gobernado por la relación inversa entre el aporte de materia orgánica y disponibilidad de oxígeno, que conjuntamente con otros compartimentos del ecosistema, aumenta el tiempo de residencia de ciertos metales en el sistema en general.

La materia orgánica está compuesta en mayor proporción por ácidos húmicos y fúlvicos, que son productos de la degradación de materia orgánica de origen vegetal (Kennish, 1992). Carbohidratos, aminoácidos y fenoles (polímeros solubles) son constituyentes de los ácidos húmicos y fúlvicos (De la Lanza y Cazares, 1994), que forman compuestos organometálicos estables. En este complejo metal-materia orgánica, los metales no manifiestan sus propiedades catiónicas (Kennish, 1992) y bajo condiciones reductoras, los materiales húmicos son trampas para metales, al igual que los limos y arcillas con recubrimientos orgánicos (Coker, 1995).

Cuando los metales se acomplejan con ácidos húmicos, ya no reaccionan con sulfuros, hidróxidos y carbonatos. Éstos tienden a formar sales insolubles, por lo que los aniones de estas sales permanecen en disolución (Rashid y Leonard, 1973).

Las concentraciones de materia orgánica y oxígeno establecen la formación de la frontera redox (Fig. 41), que crean diferencias en las especies químicas y perfiles de

concentración de los elementos, particularmente los sensibles a las diferentes condiciones Redox (Balistieri 1992a).

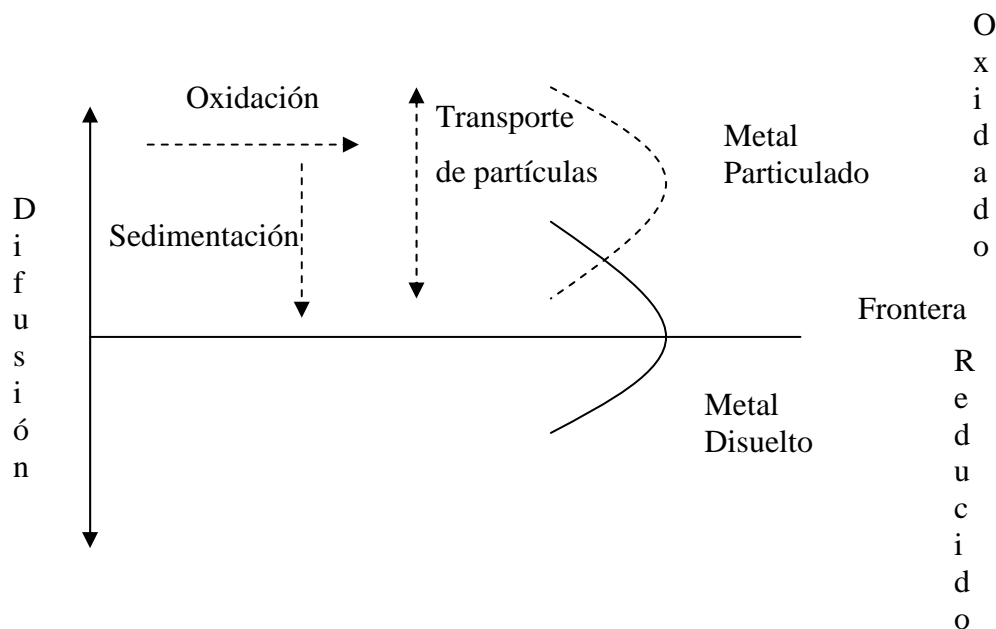


Figura 41 Modelo conceptual del comportamiento de metales en la frontera redox (Tomado de Balistieri et al., 1992).

Toxicología del Pb

El Pb puede ser absorbido por el organismo a través del tracto respiratorio o el estómago, siendo los órganos de acumulación huesos, riñón e hígado. La mayor ruta de excreción es a través de la orina, y tiene un tiempo biológico de vida media de 20 años. En el caso del tetraetilo de plomo la absorción se realiza a través de la piel.

Los efectos de intoxicación por Pb se manifiestan en los sistemas hematológico, nervioso y renal (Tabla 10), y la clasificación de los niveles de toxicidad se muestran en la Tabla 11.

Como hemos podido observar el Pb representa un peligro potencial para el ser humano en general, sin embargo es importante recalcar que el grupo considerado de más alto riesgo son los niños de entre 0 y 7 años.

Tabla 10 Efectos mayores de intoxicación por Pb. Tomado de Hutchinson, 1987.

| Organo afectado | Efectos reportados |
|----------------------|--|
| Sistema Hematológico | Inhibición de la alanina-D y sintetasa de hemoglobina con una correspondiente acumulación de alanina. A mayores niveles de exposición se presenta anemia. |
| Sistema Nervioso | Debilitación del Sistema Nervioso Central en niños bajo moderada exposición que se refleja en falta de concentración, dificultades cognitivas, disfunciones motoras leves y patrones eléctricos cerebrales alterados. Bajo fuertes exposiciones se produce encefalopatía. Reducción de la velocidad de conducción nerviosa. |
| Sistema Renal | Aminociduria, glucosuria e hiperfosfaturia. Efectos morfológicos que incluyen daño mitocondrial y formación de cuerpos intracelulares. Exposición larga en niveles altos produce nefropatía irreversible. |

Tabla 11 Clasificación de intoxicación por Pb según la CDC (U.S. Centers for Disease Control) –Tomado de Barrios, 2001-.

| Clase | Nivel de Pb en sangre (µg/dL) | Descripción |
|-------|-------------------------------|---|
| I | < 10 | Dentro del promedio no se considera envenenamiento |
| IIA | 10 – 14 | Cerca del límite pero no se requiere intervención médica |
| IIB | 15 – 19 | Los efectos del envenenamiento, aunque sutiles, se pueden identificar cuando hay exposición prolongada. En niños podría haber trastornos del desarrollo y el comportamiento e incluso pérdida de puntos de coeficiente intelectual (IQ) |
| III | 20 – 44 | Se requiere intervención médica. Es el intervalo entre envenenamiento ligero y agudo. En niños se debe evaluar si existe algún trastorno auditivo o de aprendizaje |
| IV | 45 – 69 | Es posible que haya síntomas físicos evidentes. En niños se debe evaluar la historia de su desarrollo. |
| V | > 69 | Se considera como una emergencia médica. Puede existir ya daño cerebral. |

Jales mineros: características y geoquímica general

En la industria minera los procesos de recuperación de metales dan como resultado la generación de grandes cantidades de desechos sólidos y líquidos cuyos contenidos de metales son considerados tóxicos para el medio ambiente y la biota.

Los jales mineros son definidos como los desechos sólidos de la minería que resultan de la flotación selectiva. Son estructuras de depósito al aire libre *v.g.* relleno en barrancas, relleno en presas, relleno en arroyos, etc.

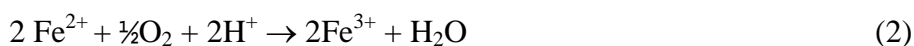
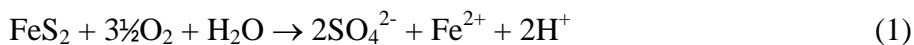
Estos jales mineros son afectados y transformados por procesos tales como la escorrentía, erosión eólica y lavado, dando como resultado la desaglomeración y posterior dispersión de los sólidos y liberación de los líquidos que los componen. Esta dispersión se puede llevar a cabo en fase acuosa, sólida orgánica e inorgánica. La estabilidad de los jales es limitada, y su equilibrio estructural y geoquímica es modificado constantemente por los cambios hidrológicos (Sangupta, 1993; Ritcey, 1989).

La variabilidad en la composición de los jales mineros depende fundamentalmente de la naturaleza del yacimiento explotado y del método de recuperación o beneficio (Ritcey, 1989). Generalmente están constituidos por mezclas heterogéneas de:

1. Residuos de minerales sulfurados como pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), arsenopirita (FeAs), galena (PbS), esfarelita (ZnS), argentita (Ag_2S) etc.
2. Minerales de ganga especialmente carbonatos como calcita (CaCO_3), dolomita-anquerita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$), siderita (FeCO_3) y silicatos como el cuarzo (SiO_2).
3. Fragmentos de las rocas huésped.

La acidez dentro de los jales mineros es generada por la oxidación de los sulfuros metálicos particularmente de la pirita, esto da como resultado la liberación de los metales de la matriz mineral/sedimento a la fase disuelta. La presencia de metales disueltos es la característica principal del drenaje ácido de mina (DAM).

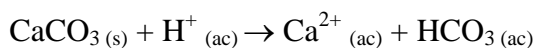
La generación de DAM a partir de la pirita se produce en diferentes etapas las cuales son representadas por las siguientes reacciones:



En la reacción 1 se observa que en medios aeróbicos y en presencia de agua, la pirita libera iones ferrosos y genera iones sulfato e hidronio. En la reacción 2 el ion ferroso es oxidado a ion férrico en presencia de oxígeno, es transformado en hidróxido férrico estable en presencia de agua (3) liberando iones hidronio adicionales.

Los iones sulfato e hidronio pueden combinarse entre sí para generar ácido sulfúrico, lo que produce un decremento importante en pH y Eh del medio, dando como resultado un DAM con valores de pH < 2.0 y valores de Eh < +0.08V (Ritcey, 1989).

La presencia de minerales carbonatados como CaCO₃ (calcita) y CaMg(CO₃)₂ (dolomita) o minerales silicatados como CaAl₂SiO₈ (anortita) puede funcionar como “buffer” de la acidez del DAM en los jales mineros de la siguiente manera, a pH ≥ 6.3 se da la disolución de CaCO₃ que consume un mol de H⁺ por cada mol de calcita como se indica en la siguiente reacción:



En los suelos y jales mineros, los metales son adsorbidos por las arcillas principalmente por vermiculita y monmorilonita y/o capas de oxihidróxidos de Fe, Al y Mn que sirven como barreras para la penetración de oxígeno. Los metales pesados también pueden formar complejos en presencia de materia orgánica y en niveles excesivos reducen la actividad enzimática de los suelos lo que disminuye su fertilidad y aumenta su capacidad de intercambio catiónico (Barrera, 2001).

Una vez que los metales contenidos en los desechos sólidos o líquidos entran a los sedimentos del río, su movilidad se ve afectada por diversos parámetros como los antes mencionados (Balistreri *et al.*, 1993; McEldowney *et al.*, 1993, Sangupta, 1993; Gerringa, 1990; Ritcey, 1989; Förstner, 1980; Sholkowitz, 1978), y su biodisponibilidad e impacto ambiental probable, por su forma química (Wolterbeek y Verburg, 2001; Salomons, 1993; Tessier *et al.*, 1979).

ANEXO II

Resultados del modelo WATEQ 4F

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada estación de muestreo en cada época hidrológica, utilizando el modelo WATEQ 4F. Los resultados se presentan sólo para las especies disueltas de Pb y para las fases de Pb.

Tabla 12 Especies disueltas y fases de Pb para RCA1 en época de secas.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 1.48 | 0.28 | 19.01 | Anglesita | -2.28 |
| PbCO ₃ (ac) | | 1.33 | 69.66 | Cerusita | 0.68 |
| PbHCO ₃ ⁺ | | 0.09 | 4.89 | Pb(OH) ₂ | 0.12 |
| Pb(OH) ⁺ | | 0.09 | 5.71 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | -3.11 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -9.12 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | -3.72 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -6.65 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | -6.99 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | -3.82 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | -5.6 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | -7.27 |
| | | | | PbF ₂ | -8.54 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -4.42 |
| | | | | PbSiO ₃ | -2.42 |

Tabla 13 Especies disueltas y fases de Pb para RCA2 en época de secas.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 9.08 | 0.09 | 1.04 | Anglesita | -2.52 |
| PbCO ₃ (ac) | | 10.98 | 93.76 | Cerusita | 1.57 |
| Pb(CO ₃) ₂ | | 0.33 | 2.29 | Pb(OH) ₂ | 0.73 |
| PbHCO ₃ ⁺ | | 0.22 | 1.85 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | -2.56 |
| Pb(OH) ⁺ | | 0.09 | 0.96 | Pb ₂ O(OH) ₂ | -8.03 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | -2.2 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -5.34 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | -4.85 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | -2.86 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | -4.1 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | -5.67 |
| | | | | PbF ₂ | -8.66 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -3.89 |
| | | | | PbSiO ₃ | -1.75 |

Tabla 14 Especies disueltas y fases de Pb para RLC3 en época de secas.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 51.13 | 0.66 | 1.29 | Anglesita | -0.73 |
| PbCO ₃ (ac) | | 60.47 | 91.72 | Cerusita | 2.3 |
| Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ | | 2.16 | 2.68 | Pb(OH) ₂ | 1.11 |
| PbHCO ₃ ⁺ | | 1.99 | 3 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | -1.08 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -7.32 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | -1.09 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -4.73 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | -3.36 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | -0.34 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | -1.33 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | -2.78 |
| | | | | PbF ₂ | -7.77 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -3.54 |
| | | | | PbSiO ₃ | -1.51 |

Tabla 15 Especies disueltas y fases de Pb para RCA6 en época de secas.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 20.68 | 0.24 | 1.16 | Anglesita | -1.53 |
| PbCO ₃ (ac) | | 24.65 | 92.43 | Cerusita | 1.92 |
| Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ | | 0.83 | 2.55 | Pb(OH) ₂ | 0.71 |
| PbHCO ₃ ⁺ | | 0.79 | 2.94 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | -1.79 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -8.12 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | -1.87 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -5.44 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | -4.54 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | -1.93 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | -3.34 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | -4.77 |
| | | | | PbF ₂ | -8.39 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -3.94 |
| | | | | PbSiO ₃ | -1.83 |

Tabla 16 Especies disueltas y fases de Pb para RCA8 en época de secas.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 19.3 | 0.25 | 1.32 | Anglesita | -1.02 |
| PbCO ₃ (ac) | | 22.76 | 91.51 | Cerusita | 1.88 |
| Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ | | 0.89 | 2.94 | Pb(OH) ₂ | 0.8 |
| PbHCO ₃ ⁺ | | 0.65 | 2.63 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | -1.74 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -7.96 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | -1.82 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -5.27 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | -4.4 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | -1.24 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | -2.57 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | -3.99 |
| | | | | PbF ₂ | -8.01 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -3.86 |
| | | | | PbSiO ₃ | -1.75 |

Tabla 17 Especies disueltas y fases de Pb para RTX11 en época de secas.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 4.07 | 0.15 | 0.36 | Anglesita | -2.57 |
| PbCO ₃ (ac) | | 4.71 | 89.69 | Cerusita | 1.15 |
| Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ | | 0.54 | 8.39 | Pb(OH) ₂ | 0.73 |
| | | | | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | -1.81 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -8.35 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | -2.06 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -5.5 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | -5.24 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | -2.98 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | -4.69 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | -5.8 |
| | | | | PbF ₂ | -9.26 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -4.05 |
| | | | | PbSiO ₃ | -1.93 |

Tabla 18 Especies disueltas y fases de Pd para RTX12 en época de secas.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 13.26 | 0.058 | 0.44 | Anglesita | -1.95 |
| PbCO ₃ (ac) | | 15.53 | 90.79 | Cerusita | 1.67 |
| Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ | | 1.45 | 6.95 | Pb(OH) ₂ | 1.24 |
| | | | | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | -0.73 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -7.31 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | -1.57 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -4.53 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | -3.7 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | -1.34 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | -2.51 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | -3.65 |
| | | | | PbF ₂ | -8.68 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -3.53 |
| | | | | PbSiO ₃ | -1.47 |

Tabla 19 Especies disueltas y fases de Pb para RCA1 en época de lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|--|------------|
| Pb total | 80.93 | 0.19 | 0.24 | Anglesita | -3.34 |
| PbCO ₃ (ac) | | 30 | 28.75 | Cerusita | 2.07 |
| Pb(OH) ⁺ | | 14.55 | 16.61 | Pb(OH) ₂ | 4.56 |
| Pb(OH) ₂ | | 23.4 | 24.84 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 4.59 |
| Pb(OH) ₃ ⁻ | | 1.18 | 1.18 | Pb ₂ O(OH) ₂ | 0.01 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 24.85 | 27.68 | Pb ₂ OCO ₃ | 2.09 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 1.25 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 3.26 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 4.03 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 5.04 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | 0.12 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.05 |

Tabla 20 Especies disueltas y fases de Pb para RCA2 en época de lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 266.12 | 22.57 | 8.48 | Anglesita | -0.67 |
| PbCO ₃ (ac) | | 95.3 | 27.77 | Cerusita | 2.56 |
| Pb(OH) ⁺ | | 65.31 | 22.68 | Pb(OH) ₂ | 3.86 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 115.53 | 39.13 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 4.21 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -1.49 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 1.89 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 0.89 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 2.36 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 5.29 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 7.44 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 5.6 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.62 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.38 |

Tabla 21 Especies disueltas y fases de Pb para RLC5 en época de lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 371.93 | 14.23 | 3.83 | Anglesita | 0.14 |
| PbCl ⁺ | | 0.98 | 0.02 | Cerusita | 2.98 |
| PbCO ₃ (ac) | | 276.08 | 57.56 | Pb(OH) ₂ | 3.94 |
| Pb(OH) ⁺ | | 48.14 | 11.96 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.9 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 100.85 | 24.44 | Pb ₂ O(OH) ₂ | -1.53 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.41 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 0.82 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 2.96 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 6.22 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 8.2 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 6.6 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.65 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.22 |

Tabla 22 Especies disueltas y fases de Pb para RLC3 en época de lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 506.75 | 47.33 | 9.34 | Anglesita | 0.6 |
| PbCl ⁺ | | 0.11 | 0.02 | Cerusita | 3 |
| PbCO ₃ (ac) | | 281.48 | 43.07 | Pb(OH) ₂ | 3.79 |
| Pb(OH) ⁺ | | 78.51 | 14.32 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.54 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 171.77 | 30.55 | Pb ₂ O(OH) ₂ | -1.76 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.27 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 0.78 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 2.68 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 6.4 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 8.33 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 6.63 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.76 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.33 |

Tabla 23 Especies disueltas y fases para RCA6 en época de lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 483.82 | 63.91 | 13.21 | Anglesita | 0.51 |
| PbCO ₃ (ac) | | 220.88 | 35.4 | Cerusita | 2.9 |
| Pb(OH) ⁺ | | 86.64 | 16.55 | Pb(OH) ₂ | 3.73 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 173.41 | 32.31 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.52 |
| PbSO ₄ | | 8.16 | 1.15 | Pb ₂ O(OH) ₂ | -1.86 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.11 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 0.64 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 2.45 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 6.19 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 8.08 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 6.36 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.81 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.26 |

Tabla 24 Especies disueltas y fases para RCA8 en época de lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 324.15 | 14 | 4.32 | Anglesita | -0.01 |
| PbCO ₃ (ac) | | 247.37 | 59.17 | Cerusita | 2.95 |
| Pb(OH) ⁺ | | 47.89 | 13.65 | Pb(OH) ₂ | 3.87 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 74.67 | 20.76 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.37 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -1.58 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.3 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 0.92 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 2.79 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 5.95 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 7.98 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 6.28 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.67 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.4 |

Tabla 25 Especies disueltas y fases de Pb para RCA9 en época de lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 390.77 | 3.95 | 1.01 | Anglesita | -0.34 |
| PbCO ₃ (ac) | | 276.08 | 92.4 | Cerusita | 3.18 |
| Pb(CO ₃) ₂ ²⁺ | | 1.58 | 2.7 | Pb(OH) ₂ | 3.27 |
| Pb(OH) ⁺ | | 48.14 | 2.5 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 2.29 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -3.06 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 1.95 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -0.41 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 1.85 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 4.37 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 5.44 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 4.09 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -1.41 |
| | | | | PbSiO ₃ | 0.62 |

Tabla 26 Especies disueltas y fases de Pb para RCA10 en época de lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 386.04 | 13.34 | 3.46 | Anglesita | -0.05 |
| PbCO ₃ (ac) | | 313.16 | 62.9 | Cerusita | 3.03 |
| Pb(OH) ⁺ | | 44.73 | 10.71 | Pb(OH) ₂ | 3.93 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 90.07 | 21.03 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.39 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -1.64 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.44 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 1.02 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 3 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 6 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 7.85 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 6.37 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.7 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.41 |

Tabla 27 Especies disueltas y fases de Pb para RTX11 en época de lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 489.84 | 31.66 | 6.46 | Anglesita | 0.59 |
| PbCO ₃ (ac) | | 316.95 | 50.17 | Cerusita | 3 |
| Pb(OH) ⁺ | | 57.9 | 10.92 | Pb(OH) ₂ | 3.87 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 161.68 | 29.75 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.88 |
| PbSO ₄ | | 10.36 | 1.45 | Pb ₂ O(OH) ₂ | -1.91 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.38 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 0.93 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 2.88 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 6.49 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 8.11 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 6.82 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.83 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.36 |

Tabla 28 Especies disueltas y fases de Pb para RTX12 en época de lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 525.89 | 22.89 | 4.35 | Anglesita | 0.3 |
| PbCO ₃ (ac) | | 327.97 | 48.36 | Cerusita | 3.02 |
| Pb(OH) ⁺ | | 58.4 | 10.26 | Pb(OH) ₂ | 3.99 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 204.9 | 35.12 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.86 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -1.62 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.52 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 1.19 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 3.14 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 6.45 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 8.25 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 6.9 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.69 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.51 |

Tabla 29 Especies disueltas y fases de Pb para RCA1 en época de post-lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 67.19 | 47.7 | 70.99 | Anglesita | -1.02 |
| PbCO ₃ (ac) | | 13.65 | 15.76 | Cerusita | 1.74 |
| PbHCO ₃ ⁺ | | 8.87 | 10.2 | Pb(OH) ₂ | 0.32 |
| Pb(OH) ⁺ | | 1.97 | 2.72 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | -1.56 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -8.24 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | -2.46 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -6.13 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | -5.54 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | -2.08 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | -3.05 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | -5.31 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -4 |
| | | | | PbSiO ₃ | -2.07 |

Tabla 30 Especies disueltas y fases de Pb para RCA2 en época de post-lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 87.73 | 5.2 | 5.93 | Anglesita | -1.33 |
| PbCl ⁺ | | 0.01 | 0.01 | Cerusita | 2.55 |
| PbCO ₃ (ac) | | 92.03 | 81.34 | Pb(OH) ₂ | 2.85 |
| PbHCO ₃ ⁺ | | 1.13 | 1 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 1.66 |
| Pb(OH) ⁺ | | 10.12 | 10.67 | Pb ₂ O(OH) ₂ | -3.46 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 0.86 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -1.09 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 0.32 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 2.61 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 3.81 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 1.9 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -1.61 |
| | | | | PbSiO ₃ | 0.45 |

Tabla 31 Especies disueltas y fases de Pb para RLC5 en época de post-lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 256.2 | 1.16 | 0.45 | Anglesita | -0.79 |
| PbCO ₃ (ac) | | 295.9 | 89.55 | Cerusita | 3.02 |
| Pb(CO ₃) ₂ | | 22.24 | 5.5 | Pb(OH) ₂ | 3.52 |
| Pb(OH) ⁺ | | 8.61 | 3.11 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 2.89 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -2.35 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.02 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -0.01 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 2.16 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 4.45 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 6.04 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 4.42 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -1.05 |
| | | | | PbSiO ₃ | 0.8 |

Tabla 32 Especies disueltas y fases de Pb para RLC3 en época de post-lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 337.27 | 53.37 | 16.42 | Anglesita | -0.11 |
| PbCO ₃ (ac) | | 303.99 | 69.89 | Cerusita | 3.01 |
| PbHCO ₃ ⁺ | | 48.77 | 11.17 | Pb(OH) ₂ | 1.67 |
| Pb(OH) ⁺ | | 6.79 | 1.86 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 0.53 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -6.13 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 0.18 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -3.41 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | -1.52 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 1.42 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 1.06 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | -0.45 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -2.94 |
| | | | | PbSiO ₃ | -0.75 |

Tabla 33 Especies disueltas y fases de Pb para RCA6 en época de post-lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 329.44 | 14.21 | 4.32 | Anglesita | -0.14 |
| PbCO ₃ (ac) | | 251.98 | 59.31 | Cerusita | 2.95 |
| Pb(OH) ⁺ | | 46.86 | 13.14 | Pb(OH) ₂ | 3.88 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 77.9 | 21.31 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.41 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -1.63 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.31 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 0.96 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 2.81 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 5.83 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 7.77 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 6.15 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.69 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.41 |

Tabla 34 Especies disueltas y fases de Pb para RCA8 en época de post-lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 279.1 | 11.55 | 4.14 | Anglesita | -0.12 |
| PbCO ₃ (ac) | | 258.75 | 71.89 | Cerusita | 2.95 |
| PbOH ⁺ | | 34.28 | 11.35 | Pb(OH) ₂ | 3.74 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 32.64 | 10.54 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.11 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -2 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.17 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 0.67 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 2.53 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 5.55 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 7.26 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 5.73 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.87 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.26 |

Tabla 35 Especies disueltas y fases de Pb para RCA9 en época de post-lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 282.45 | 24.91 | 8.82 | Anglesita | 0.89 |
| PbCO ₃ (ac) | | 287.05 | 78.8 | Cerusita | 2.94 |
| PbHCO ₃ ⁺ | | 15.94 | 4.36 | Pb(OH) ₂ | 2.28 |
| Pb(OH) ⁺ | | 7.52 | 2.46 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 1.21 |
| PbSO ₄ | | 20.79 | 5.03 | Pb ₂ O(OH) ₂ | -5.2 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 0.73 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | -2.46 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | -0.35 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 3.58 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 3.49 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 2.32 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -2.47 |
| | | | | PbSiO ₃ | -0.44 |

Tabla 36 Especies disueltas y fases de Pb para RCA10 en época de post-lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 318.64 | 9.12 | 2.86 | Anglesita | -0.11 |
| PbCO ₃ (ac) | | 297.69 | 72.44 | Cerusita | 3 |
| PbOH ⁺ | | 33.57 | 9.74 | Pb(OH) ₂ | 3.86 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 45.3 | 12.81 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.23 |
| | | | | Pb ₂ O(OH) ₂ | -1.81 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.35 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 0.89 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 2.84 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 5.79 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 7.55 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 6.11 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.78 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.35 |

Tabla 37 Especies disueltas y fases de Pb para RTX11 en época de post-lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 441.53 | 26.84 | 6.08 | Anglesita | 0.91 |
| PbCO ₃ (ac) | | 447.39 | 78.56 | Cerusita | 3.14 |
| PbHCO ₃ ⁺ | | 6.81 | 1.19 | Pb(OH) ₂ | 3.44 |
| Pb(OH) ⁺ | | 29.85 | 6.25 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.45 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 18.34 | 3.75 | Pb ₂ O(OH) ₂ | -2.87 |
| PbSO ₄ | | 21.75 | 3.37 | Pb ₂ OCO ₃ | 2.09 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 0.08 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 2.16 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 5.93 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 7 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 5.82 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -1.31 |
| | | | | PbSiO ₃ | 0.94 |

Tabla 38 Especies disueltas y fases de Pb para RTX12 en época de post-lluvias.

| Especie en columna de agua | Concentración Analítica (ppm) | Concentración Calculada (ppm) | % Total | Fase | Log PAI/KT |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|---|------------|
| Pb total | 517.26 | 22.45 | 4.34 | Anglesita | 0.6 |
| PbCO ₃ (ac) | | 392.32 | 58.81 | Cerusita | 3.07 |
| Pb(OH) ⁺ | | 47.24 | 8.44 | Pb(OH) ₂ | 3.93 |
| Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ | | 147.8 | 25.75 | Pb ₂ (OH) ₃ Cl | 3.82 |
| PbSO ₄ | | 11.04 | 1.46 | Pb ₂ O(OH) ₂ | -1.95 |
| | | | | Pb ₂ OCO ₃ | 2.52 |
| | | | | Pb ₂ SiO ₄ | 1.03 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ CO ₃ | 3.08 |
| | | | | Pb ₃ O ₂ SO ₄ | 6.60 |
| | | | | Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄ | 8.07 |
| | | | | Pb ₄ O ₃ SO ₄ | 6.98 |
| | | | | PbO 0.3H ₂ O | -0.86 |
| | | | | PbSiO ₃ | 1.39 |

ANEXO III

Artículo publicado

A continuación se presenta el artículo “*Kinetic Study of the Release of Lead in a Mine-Impacted Tropical River*” publicado en **Bull. Environ. Contam. Toxicol** (2005) **75:523-529**

Kinetic Study of the Release of Lead in a Mine-Impacted Tropical River

***F. Arcega-Cabrera¹, S. E. Castillo-Blum² and M. A. Armienta³.**

¹ **Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, C.U., México 04510, D.F., México.**

² **Depto. de Química Inorgánica, Facultad de Química, UNAM, México 04510, D.F., México.**

³ **Instituto de Geofísica, UNAM, Circuito Exterior, C.U., México 04510 D.F., México.**

Mining in Mexico produces large quantities of solid and liquid wastes that constitute a potential source of pollution (Armienta et al., 2003). In mining areas, the main source of potential pollution is the formation of acid mine drainage (AMD) that plays an important role on the solubilization, transport and release of metals to the environment. AMD can also promote pH decrease of water bodies and alterations of Eh (Oxidation-Reduction potential) and conductivity (Sangupta, 1993; Ritcey, 1989).

One way to evaluate the potential pollution of rivers by metals from mining wastes is through kinetic studies (Coker, 1995; Förstner *et al.*, 1989; Rendell *et al.*, 1980; Sholkowitz, 1978; Clevenger and Samir, 1997; Wilkins, 1991; Rashid, 1973). After investigating the effect of changes in the variables that control the sorption and solubility of metals, it was concluded that laboratory results can be used to predict metal behaviour in natural systems. These results will in turn be useful to prevent possible threats to the environment and human populations.

Here we present a kinetic study of lead release from sediments to the water column under controlled conditions (T, pH). The range of pH values for dry, rainy and post rainy-seasons of the Cacalotenango and Taxco rivers were reproduced in the experiments.

The study area (Fig. 1) is located in the north of the state of Guerrero, Mexico, 10 Km SW from the city of Taxco de Alarcón. It is located between the 18° 30' and 18° 33' North latitude and 99° 36' and 99° 40' West longitude. The hydrological basin has two main rivers, Cacalotenango and Taxco, that receive mine and urban wastes. The towns of Dolores, Santa Rosa, El Fraile and Cacalotenango are within the study area, as well as two tailings (El Fraile and La Concha), one closed mine (Jesús), and one active mine (La Concha).

MATERIALS AND METHODS

Water and sediment samples were collected at stations 3 (S3), 8 (S8) and 12 (S12) (Fig. 1) during the post-rainy season using the methods proposed by Rubio and Ure (1993) and Loring and Rantala (1992).

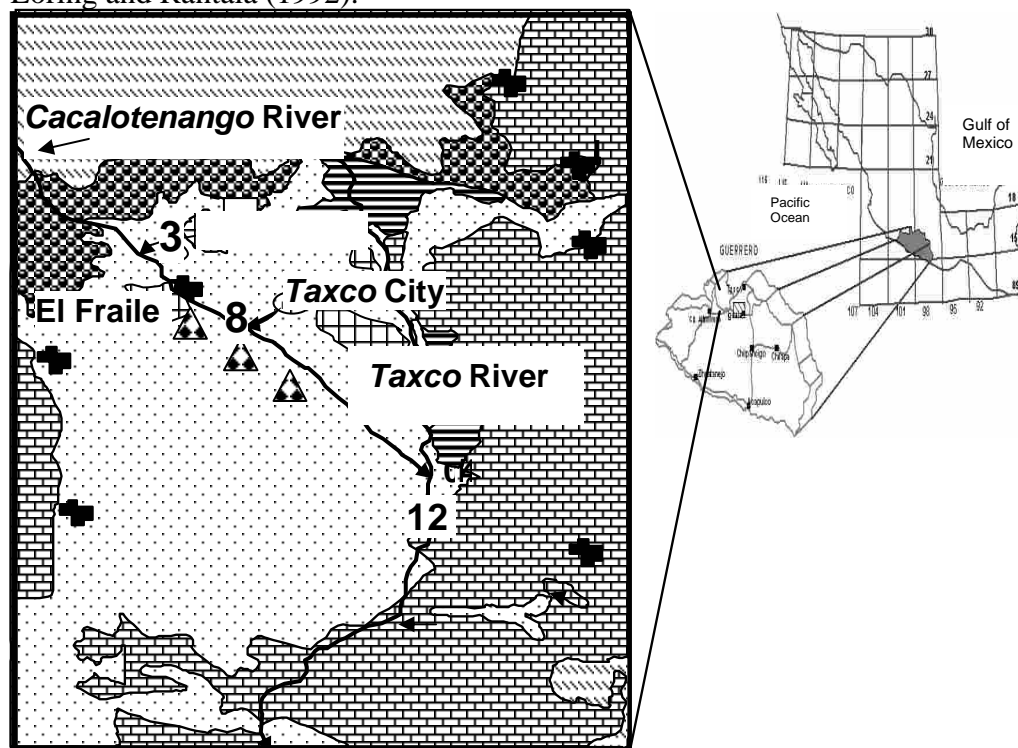


Figure 1 Study area showing the location of the sampling sites (3, 8 and 12) and the main features of importance for the study. Geological formations (SECOFI, 1999):

Quaternary,
 Tlzapotec,
 Balsas,
 Mexico,
 Morelos and
 Taxco Verde Viejo
 Rockwaste Dump,
 Towns,
 Tailings,
 Jesus Mine
 Rivers

Four samples were collected at each station, placed in plastic containers and transported to the laboratory (transportation time <2 h).

Air was bubbled through the samples to maintain water circulation and oxygen levels similar to field conditions. Temperature was kept constant and similar to field conditions.

Four experiments were carried out for each station, in which pH was fixed and kept constant as follows: 6.0, 7.0, 8.0 and field pH. Aliquots (5mL) of overlaying water were sampled at 0, 0.5, 1, 2, 3, 4 and 6 hours and 0.5 mL of concentrated HNO₃ (J. T. Baker, ACS reagent) were added to avoid adsorption to the containers. Sediments collected were analyzed for carbonates and organic matter content (Loring and Rantala, 1992).

The pH, temperature (T) and conductivity were measured using a Conductronic PC18 potentiometer/conductivity meter calibrated with pH=4 (J. T. Baker, potassium acid ftalate buffer, NIST as RS), pH=7 (J. T. Baker, phosphates buffer, NIST as RS) and pH=10 (J. T. Baker, borate buffer, NIST as RS) buffers, and with a solution of 1000 mg L⁻¹ of KCl (J. T. Baker, ACS) corresponding to a conductivity value of 1990 µS cm⁻¹.

For measuring Eh an Instrulab ORP Meter was used and was calibrated with a Zobell solution (potassium ferrocyanide, and potassium ferricyanide, J. T. Baker, ACS) prepared as indicated by APHA (1992).

These parameters were constantly monitored to assure the constant conditions of the experiment.

The dissolved Pb present in the acidified water aliquots and in the sediment was measured using an AAS flame/graphite furnace depending on the concentrations, and using the technique established by Loring and Rantala (1992). Detection limit was 0.3 µg L⁻¹ (flameless) and 0.3 mg L⁻¹ (flame).The accuracy of the technique was tested against the standard reference material NIST 1640 with a mean recovery of 94.6%.

In order to gain insight into the processes governing the sorption/release of lead, laboratory results were analyzed by factor analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

Field conditions at each station for pH, Eh, conductivity, organic matter content and carbonates content are shown in table 1.

Table 1. Field Conditions (FC) at stations 3 (S3), 8 (S8) and 12 (S12).

| | pH | Conductivity (µS) | Eh ORP (mV) | OM (%) | Carbonates (%) |
|--------|------|-------------------|-------------|--------|----------------|
| FC S3 | 7.38 | 463 | 312 | 3.22 | 22 |
| FC S8 | 6.78 | 323 | 239 | 2.08 | 14.7 |
| FC S12 | 8.27 | 630 | 215 | 4.4 | 9.0 |

Lead concentrations as a function of time for each sampled station are presented in Fig. 2, 3 and 4.

The *in situ* pH results for S3, S8 and S12 show that the concentration variation as function of time does not exceed the 0.18 pH units, that is a non significant variation (p=0.5) that can be explained in terms of the standard deviation of the technique. The concentration of these samples can be considered constant as a function of time under the conditions of the experiment.

Significant changes in dissolved lead concentration were observed among samples and experimental pH values.

In station 3 (S3) an increment of the release velocity with pH can be observed on the fitted curves (Fig. 2) as they go from a linear to a sigmoideal curve (Steinfeld et al., 1989; Espenson, 1981). This is probably due to the large percentage of carbonates (22%) found in the sediments of this area.

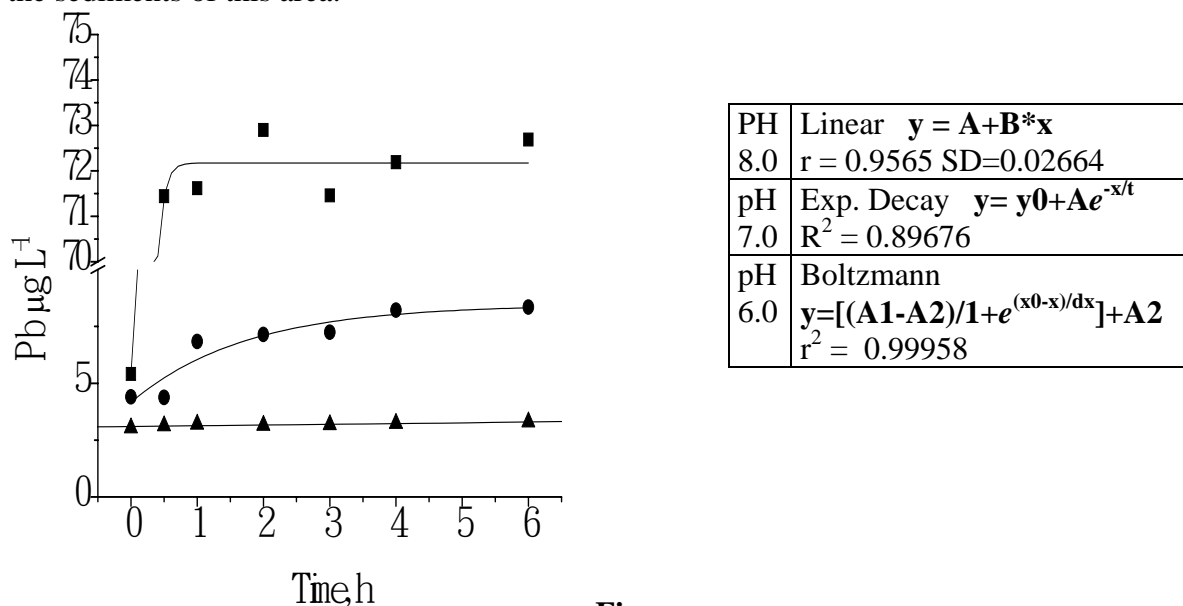


Figure 2. Dissolved Lead Concentrations in station 3 as a function of time for pH ▲ 8.0, ● 7.0 and ■ 6.0.

It is possible that lead is mainly sorbed on the carbonates, and it may easily be desorbed to the water column when pH decreases below 6.4 (pK_a H_2CO_3/HCO_3^- 6.4) (Shu et al., 2001; Clevenger and Samir, 1997; Rendell, P., G. Batley y A. Cameron, 1980).

Dissolved lead concentrations in station 3, that is close to La Concha tailing, at pH 8, 7 and 6 are above the EPA Freshwater Chronic Criterion ($3.2 \mu g L^{-1}$) (Irwin et al., 1997).

A similar behaviour was observed for station 8 (S8) (Fig. 3) but the release velocity was lower than that of S3. In these sediments lead may be sorbed to the organic matter as well as to carbonates, since the amount of carbonates (14.7%) is lower than in S3.

In station 12 (S12) (Fig. 4) lead concentration decreased with time at pH 6.0 and 8.0, and increased slightly at pH 7.0. This was probably due to the settlement of the particulate matter that in this station was significantly higher ($0.2 g L^{-1}$) than in S3 ($0.02 g L^{-1}$) and in S8 ($0.04 g L^{-1}$).

We think that the amount and pressure of the provided air was not enough to emulate the flux of the Taxco River. The amount of lead released from sediments also depends on the flux conditions of the experiment, which should be close to those found in the natural system. The release process of lead in this sample might require a longer time than the period used for the experiment or/and a larger change in pH value.

In S12 the fitted curve changes from linear to sigmoideal. However, the velocity

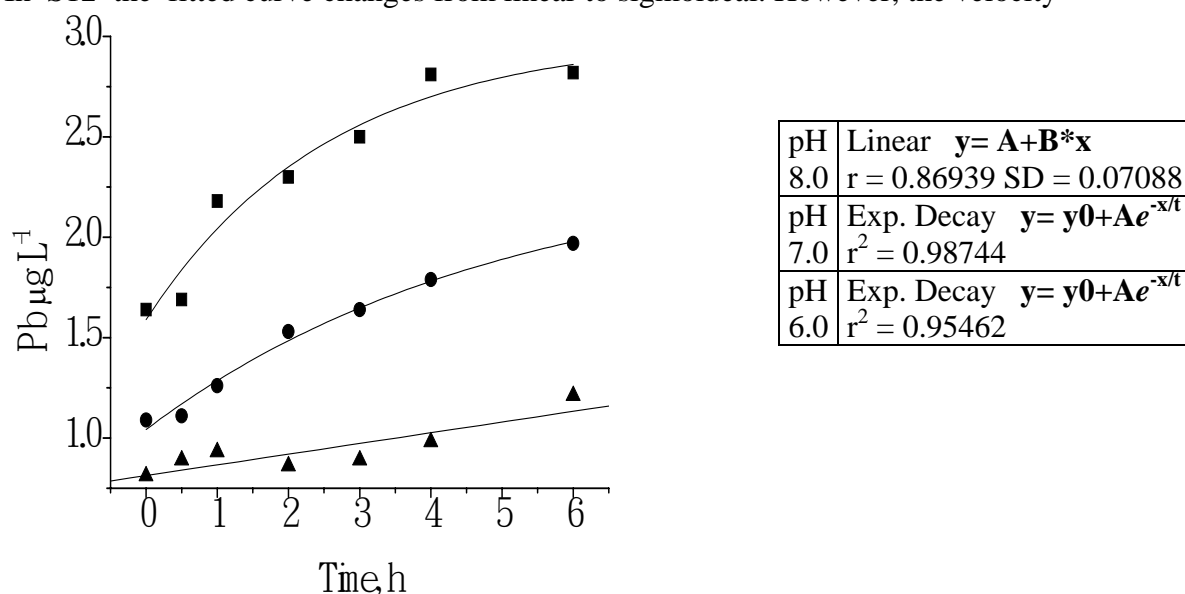


Figure 3. Dissolved Lead Concentrations in station 8 as a function of time for pH ▲ 8.0, ● 7.0 and ■ 6.0

of the change is even slower than that for S3 or S8.

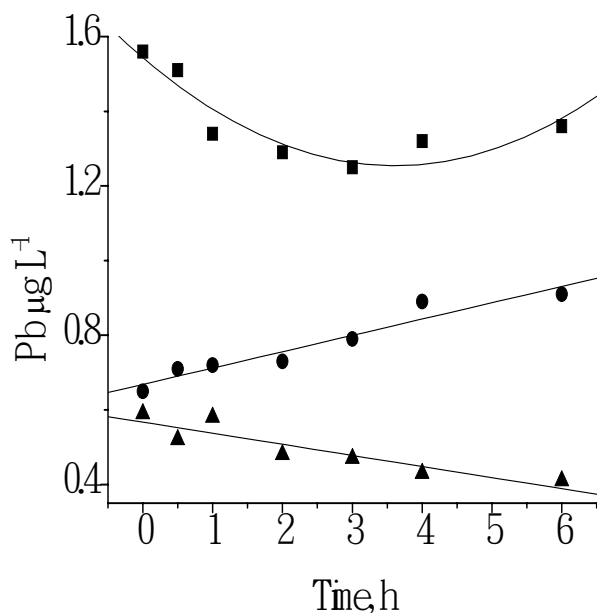
This can be explained by the significant higher organic matter content (4.4%) in these sediments, providing another substrate for lead. Release of lead from organic matter would require a longer time and a lower pH.

In conclusion lead released to the water column in the Cacalotenango-Taxco river system has an inverse correlation with pH and varies as a function of the percentage of carbonates and organic matter present in sediments.

A decrease in the natural pH level in the Cacalotenango-Taxco river system would then promote the release of significant concentrations of lead sorbed to the sediments.

Factor Analysis corroborates the results previously discussed. The variability of lead concentration was explained in 91% by pH, conductivity and Eh in S3. Conductivity correlates positively whereas pH correlates negatively with dissolved lead. Decrease of pH results in the dissolution of carbonates that in turn releases lead and increases conductivity (release from sediments of Ca^{2+} and HCO_3^-/CO_3^{2-}). The percentage of organic matter in sediments of this station did not show a correlation with dissolved lead. This supports the hypothesis that lead is mainly sorbed to carbonates.

The variability of lead concentration was explained in 94% by pH, conductivity, Eh and organic matter percentage in sediments in S8. An inverse correlation of dissolved lead with pH and Eh, and a direct correlation with organic matter percentage in sediments was found. This supports the hypothesis that lead is sorbed to carbonates and also to organic matter.



| | |
|-----|--|
| pH | Linear $y = A + B \cdot x$ |
| 8.0 | $r = -0.91036$ SD = 0.03159 |
| pH | Linear $y = A + B \cdot x$ |
| 7.0 | $r = 0.96246$ SD = 0.02885 |
| pH | Polynomial |
| 6.0 | $y = A + B1 \cdot x + B2 \cdot x^2$ $r^2 = 0.85952$ |

Figure

4. Dissolved Lead Concentrations in S12 as a function of time for pH ▲ 8.0, ● 7.0 and ■ 6.0.

In S12 the factor analysis for the experiment at pH 7.0 showed that 92% of the variability was explained by pH, conductivity, Eh, and organic matter content in the sediments and in the water column.

A direct correlation with conductivity and an inverse correlation of dissolved lead with pH and Eh were found, showing that some of the lead present in these sediments is sorbed to carbonates. A significant direct correlation with particulate suspended matter and organic matter percentage in the sediments and in the water column was found. This indicates that lead present in this station is mainly sorbed to the organic matter.

These results along with the kinetic study show that sediments are a potential pollution source for the river water used by the residents of the area.

Acknowledgments. We thank Dr. Oscar Talavera Mendoza and the Escuela de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Guerrero for allowing us to use their laboratory facilities. F.A.C. Thanks CONACyT for scholarship. Funding was provided by CONACyT-SEMARNAT C01-0017-2002 project.

REFERENCES

- APHA/AWWA/WEF (1992). Water and wastewater analysis. American Public Health Association Washington, D.C.
- Armienta MA, Talavera O, Morton O, Barrera M (2003). Geochemistry of metals from mine tailings in Taxco Mexico, Bull Environ Contam Toxicol 72:387-393.
- Clevenger T, Samir D (1997). Leachability of lead from lead tailings. Wat Air Soil Pollut 106:379-387.

- Coker W (1995). Processes affecting mercury and associated metals in lake sediment columns. Canadian Mercury Network Workshop. Proceedings of 1995, September 29-30, 1995. Ecological Monitoring and Assessment Network (EMAN), Toronto, Ontario, Canada.
- Espenson J (1981). Chemical kinetics and reaction mechanisms. Mc Graw Hill, New York.
- Förstner U, Ahlf W, Calmano W (1989). Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multi-chamber device: combined effects of salinity and redox variation. *Mar Chem* 28:145-158.
- Irwin RJ, VanMouwerik M, Stevens L, Seese MD, Basham W (1997). Environmental contaminants encyclopedia. NPS and EPA, USA.
- Loring D, Rantala R (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sci Reviews* 32:235-283.
- Steinfeld J, Francisco J, Hase W (1989). Chemical kinetics and dynamics. Prentice Hall, New Jersey.
- Sangupta M (1993). Environmental impacts of mining: Monitoring, restoration and control. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Rashid M, Leonard J (1973). Modifications in the solubility and precipitation behavior of various metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid. *Chem Geol* 11:89-97.
- Rendell P, Batley G, Cameron A (1980). Adsorption as control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ Sci Technol* 14:314-318.
- Ritcey G (1989). Tailings management problems and solutions in the mining Industry. Elsevier, New York.
- Rubio R, Ure A (1993). Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *Int J Environ Anal Chem* 51: 205-217.
- SECOFI (1999). Monografía geológico-minera del estado de Guerrero. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Coordinación General de Minería. México D.F., México.
- Sholkowitz E (1978). The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth Planet Sci Lett.* 41:77-86.
- Shu W, Ye Z, Lan C, Zhang Z, Wong M (2001). Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. *Environ Int* 26:389-394.
- Wilkins R (1991). Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. 2nd Ed VCH, New York.

Artículos para enviarse a publicación

A continuación presentamos los dos artículos que se enviarán a revisión a revistas internacionales arbitreadas para su publicación.

Variations of Lead in a Mine-Impacted Tropical River, Taxco, México: Environmental Implications.

F. Arcega-Cabrera ^{1*}; M.A. Armienta ²; S.E. Castillo-Blum ³; O. Talavera ⁴; A. Dótor.⁵

¹ Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, México.

² Instituto de Geofísica, UNAM, México.

³ Facultad de Química, UNAM, México.

⁴ Escuela de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Guerrero, México.

⁵ Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, ;México.

Abstract

The potential environmental threat of lead in a Mexican river impacted by historic mining activities, was studied by means of statistical and geochemical methods.

Bioavailable lead in bed sediments was higher than 50% in almost all sampling stations indicating a high risk for the environment, according to the Risk Assessment Criteria (RAC). Nevertheless, multivariate statistical analysis showed that this criteria did not apply in this particular case.

Significant differences ($p < 0.05$) among total lead concentrations (from 46.40 to 5 820.13 $\mu\text{g g}^{-1}$), and in the geochemical fractionation were found seasonally and along the river flow. The highest concentrations of total and fractionated lead were found at stations close to tailings, and in the rainy and post rainy seasons in the Cacalotenango, and a section of the Taxco rivers. Changes in the sediments' transport patterns showed an accumulation process in the Cacalotenango river, and an exportation process in the Taxco river. Geochemistry of lead is mainly directed by the organic matter and carbonates percentage.

Keywords: Lead potential bioavailability, Mexico, mining pollution, multivariate statistical analysis, risk assessment criteria.

***Corresponding author.** Tel.:(52) 55-56-224114; fax: (52) 55-56-225990. E-mail address: arcega@icmyl.unam.mx

1.Introduction

Identification of sources, chemical forms and concentrations of metals is essential to assess their environmental risk (Lu et al., 2005; Talavera et al., 2005, Dias and Edwards, 2003; Dótor, 2002; Salomons, 1995). Recent studies of metal concentrations in sediments of tropical rivers (Griethuysen et al., 2005; Nguyen et al., 2005; Okonkwo and Mothiba, 2005; Armienta et al., 2003) mainly report total concentrations of metals and physicochemical parameters. Nevertheless, due to the lack of geochemical fractionation determinations, the possible chemical form of the metals and the possible environmental threats were not fully established in these studies.

Singh et al. (2005) used the Tessier's analytical sequential extraction technique (Tessier et al., 1979) to evidence a medium environmental threat according to RAC from sediments of an Indian river (Jain, 2004). In this case the geochemical fractionation was used. However, these results were not confirmed by multivariate analysis of the relations among metals and physicochemical parameters, and therefore the geochemical environmental behavior of metals was not fully clarified. Besides, in tropical rivers a study based on only one hydrological season, may hide the influence of the hydrological changes, and the concentration peaks that may result from leaching of the basin.

On the basis of these considerations, various chemical determinations (total and fractionated concentrations, physicochemical parameters, hydrological variations) and statistical techniques (multivariate statistical analyses), were used to find the best approach to assess the possible environmental threats of lead in a tropical Mexican river.

In México, large quantities of wastes deriving from mining are currently produced. According to Armienta et al. (2003) these wastes constitute a potential source of pollution. Solid wastes from mineral processing by selective flotation are confined in structures called tailings. The stability of tailings is limited, and its structural and geochemical equilibrium is constantly modified by the hydrological changes (Sangupta, 1993; Ritcey, 1989). Tailings can be affected and transformed by processes such as erosion, wash out, and runoff, giving as a result the release and further dispersion of the solids and liquids that constitute them. Once the metals contained in the solid or liquid wastes enter the river sediments, their mobilization will be directed by a number of factors such as pH, Eh, cationic exchange capacity, organic matter content, carbonates content, and even the abundance of microbial populations (Balistriero et al.,1993; McEldowney et al., 1993, Sangupta, 1993; Gerringa, 1990; Ritcey, 1989; Förstner, 1980; Sholkowitz, 1978). The bioavailability, potential pollution and therefore the probable environmental impact of metals is mainly directed by their chemical form (Wolterbeek and Verburg, 2001; Salomons, 1993; Tessier et al.;1979). Silver mining is an important economical activity in Mexico. It started in pre-hispanic times, and in 1528 the mining district of Taxco was recognized by Hernán Cortés. Between 1600's and 1800's México, along with Bolivia and Perú, produced about 85% of the worlds' silver production. Currently, Mexico is the largest silver producer of the world (SECOFI, 1999).

Mining is the main economical activity in Taxco de Alarcón, with 46.87% of active workers (INEGI, 2002). Lead, zinc and silver ores are currently exploited in this area by selective flotation.

The aim of this study was to evaluate the mobility and the potential environmental threat of lead from mining wastes in bed sediments of the Cacalotenango River. Time-space variations of total lead and fractionation were used to calculate the amount of bioavailable lead. Risk Assessment Criteria (RAC) was applied as a reference for its potential threat. Analytical results (geochemical fractionation and physicochemical parameters), and statistical methods were used to determine the geochemical behavior and the real threat of Pb in the area.

2. Materials and methods

2.1 Study Area

The study area (Fig. 1) is located north of the state of Guerrero, México, 10 Km SW of the city of Taxco de Alarcón (100,245 inhabitants-INEGI, 2002). It is located between 18° 30' and 18° 33' North latitude, and 99° 36' and 99° 40' West longitude. The hydrological basin belongs to the Rio Balsas-Mezcala basin and is constituted by two main rivers, Cacalotenango (RCA) with a total length of 11.5 Km (INEGI, 2005), and Taxco (RTX) with a total length of 29.3 Km (INEGI, 2005). Both rivers join at the end of the Cacalotengo river, and are known as Taxco river. These rivers show an approximate slope of 3.5 in the study area. Taxco River continues until it joins the Cocula River where it takes its name, and discharges into the Infiernillo reservoir.

Cacalotenango River receives mine wastes from La Concha tailings, an active mine near the La Concha stream (total length 3 Km-INEGI, 2005), and from El Fraile tailings. Urban waste-waters from approximately 5,000 inhabitants of Dolores, Santa Rosa, El Fraile and Cacalotenango towns are poured into the river, without treatment.

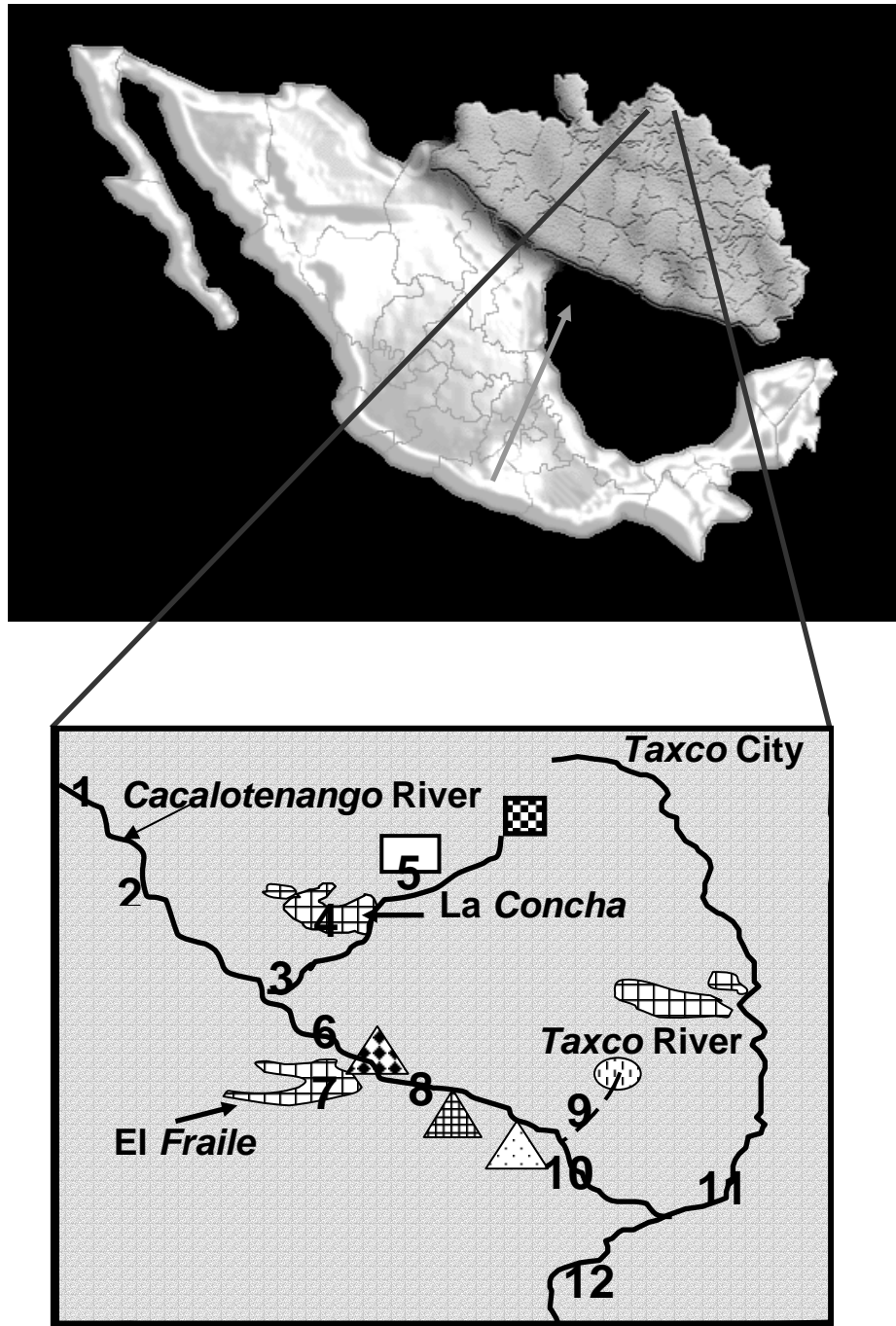


Fig. 1 Study area showing the location of the sediments' sampling sites (1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 11 and 12), tailings' samples stations 4 and 7, and main relevant features for this study:

- Rockwaste Dump
 Town El Fraile
 Town Santa Rosa
 Town Dolores
 Tailings
 Jesus Mine
 Carbonated rocks and — Rivers.

Taxco river receives mine wastes from several tailings along its flow, Armienta et al. (2003) reported over 20 million Tons of tailings in the surroundings of the city of Taxco. In addition, the Taxco river also receives urban waste-waters discharged without treatment from the Taxco de Alarcón City (approximately $50,000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$).

Previous studies in the area have only focused on the total concentrations of metals. Barrera (2001), found lead concentrations from 455 to 22 900 mg Kg^{-1} , and Romero (2004) lead concentrations from 3 341.0 to 7 756.3 mg Kg^{-1} in El Fraile tailings.

Castro (2002) reported an average concentration of $430.36 \pm 274.44 \text{ mg Kg}^{-1}$ of lead in the Cacalotenango river, and a background value for the area of 102 mg Kg^{-1} .

The climate in the area is reported as AW2 and AW0 (INEGI, 1998) that corresponds to a humid warm weather in which the mean temperature is higher than 17.5°C (SNM, 2005). The area shows three main hydrological seasons, dry season from December to the end of May (average precipitation 7.7 mm), rainy season from June to September (average precipitation 209.7 mm), and post-rainy season from October to December (average precipitation 67.6 mm) (SNM, 2005; CONAGUA, 2001).

2.2. Selection of sampling sites, sediment and water recollection

Water and river sediment samples were collected at stations 1, 2, 6, 8 and 10 located in the Cacalotenango River (RCA), stations 3 and 5 located at the La Concha Stream (RLC), station 9 placed near a closed mine, and stations 11 and 12 located at the Taxco River (RTX). Tailings' samples were collected at stations 4 (La Concha tailings) and 7 (El Fraile tailings) from the newest surficial sides of the impoundments, not well compacted yet (Fig. 1).

Stations 1, 2 and 5 were selected to represent non-polluted sites, since they are located far away (approximately 2km) and high enough (approximately 100m) to avoid transport from the tailings or mines. Stations 3, 4, 6, 8, 9, 10 and 11 were selected to be representative of the polluted sites related to each of the mines and tailings mentioned above. Distances among stations were variable and depended on the location of the pollution point. Station 12 was selected to show the amount of lead exported to the rest of the hydrological basin.

All samples were collected at dry, rainy and post-rainy seasons of a single year using the methods proposed by Rubio and Ure (1993) and Loring and Rantala (1992). Sediment and tailings samples were collected and placed in plastic bags and the water samples were placed in polyethylene bottles, both previously washed with 1N HNO_3 (Baker ACS reagent), 1N HCl (Baker ACS reagent) and deionized water (Mili-Q grade), and put into ice for transportation to laboratory.

Tailings' samples were used only to have a reference value (comparable to those found by Barrera, 2001 and Romero, 2004) of the concentrations of lead in the mining wastes of the area.

2.3. River flow

Approximate river flow was measured using the method proposed by Ficklin and Mosier (2002). Six sticks, same length, same size and approximately same weight, were thrown into the river and the time used to travel 2 m was registered. Mean depth and widths were measured with a plastic ruler. This method may overestimate the flow since a flat bottom was assumed for calculations. However, the calculated flows reflect the changes due to the hydrological seasons' conditions.

2.4. Total lead

Total lead analysis was performed on air dried samples sieved with a #10 nylon sieve to recover the < 2mm fraction of the sediments (Rubio and Ure, 1993). The extraction of total lead was performed using the Loring and Rantala (1992) technique as follows:

200 mg of sediment were weighed and transferred to a Teflon vessel, 2 mL of HNO₃:HCl, 1:3 v/v and 12 mL of HF (Baker ACS reagent) were added. The vessel was placed in a MARS 5 microwave oven for digestion. The extract was gauged to 50 mL with a 1M H₃BO₃ (Baker ACS reagent) solution. Dissolved Pb in the extracts was measured using an AAS air/acetylene flame.

Quality control was assured using the reference sediment SRM/RM 8704 of the National Institute of Standards and Technology (NIST) following the technique previously described. A relative standard deviation below 10% and a mean recovery of 95% was obtained. Concentration of Li also determined by AAS was used to normalize lead concentrations.

2.5. Lead geochemical fractionation

The technique developed by Tessier et al. (1979) using the reactants proposed by Kersten and Förstner (1986) to extract FX1, and Loring and Rantala (1992) to extract FX5 fractions, was used to obtain the lead fractionation on sediments as follows:

FX1 (exchangeable fraction): 1 g of humid sediment was extracted with 20 mL of NH₄OAc (Baker ACS reagent) 1M (pH 7) and constantly stirred for 1 h. Then the extract was centrifuged at 10,000 rpm for 30 minutes and the over float extract was gauged to 50 mL with HNO₃ 5% v/v.

FX2 (bonded to carbonates fraction): The FX1 residual was extracted with 20 mL of NaOAc (Baker ACS reagent) 1M (pH 5) and constantly agitated for 5 h. It was centrifuged and the over float extract was gauged to 50 mL with HNO₃ 5% v/v.

FX3 (bonded to Fe and Mn oxy-hydroxides): The FX2 residual was extracted with 20 mL of NH₂OH·HCl (Baker ACS reagent) 0.04 M in HOAc (Baker ACS reagent) 25% (v/v) at 96°C for 5 h with occasional agitation. It was centrifuged and the over float extract was gauged to 50 mL with HNO₃ 5% v/v.

FX4 (bonded to organic matter or sulfides): the FX3 residual was extracted with 10 mL of H₂O₂ (Baker ACS reagent at 30%) adjusted to pH 2 with HNO₃ 0.02 M. It was extracted with 10 mL of 3.2 M NH₄OAc in 20% HNO₃, and after 30 minutes at room temperature it was centrifuged. The over float extract was gauged to 50 mL with HNO₃ 5% v/v.

FX5 (residual or lithogenic fraction): the FX4 residual was treated with the same procedure used for total lead extraction.

The sum of all fractions was compared with total lead concentrations in order to obtain the recovery percentage. Relative difference between total lead concentration and the sum of all fractions was below 10%.

2.6. Chemical characteristics of the sediment

Organic matter (%OM) and carbonates (%CO₃) percentage was measured according to Loring and Rantala (1992) as follows:

%OM: Ten milliliters of 1N K₂Cr₂O₇ (Baker ACS reagent) and 20 mL of concentrated H₂SO₄ (Baker ACS reagent) with Ag₂SO₄ (Baker ACS reagent) were added to 0.5 g of air dried sample, mixed for 1 min and let to stand. After 30 minutes, 200 mL of deionized water, 10 mL of 85% H₃PO₃ (Baker ACS reagent) and 0.2 g of NaF (Baker ACS reagent)

were added. Fifteen drops of diphenylamine indicator were added and the solution was titrated with 0.5N $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker ACS reagent). Standardization was performed using dextrose (Aldrich HP).

$\% \text{CO}_3$: 1 g of sediment was placed in an Erlenmeyer flask, together with a tube containing 10 mL of 4N HCl and the flask was closed with a rubber stopper fitted with a glass tube filled with CaCl_2 (Baker ACS reagent). The total weight was measured, then the flask was tilted so that HCl would be released onto the sediment sample. After 2 h it was weighed again and the loss of carbonates was determined. The standardization was performed using calcium carbonate.

Suspended Solids (SS): These were obtained following the technique used by APHA (1995) as follows; 0.5L to 1L of water was filtered through a 1.2 μ GFC membrane (Millipore) previously weighed. The filtrate was dried at 85°C in an oven and placed on a desiccant, and was weighed again to obtain the SS weight.

2.7. Sediments size distribution

The percentage of the <2mm particle size was measured, since according to Loring and Rantala (1992) this fraction concentrates metals due to its high relative surface/weight ratio. The method is as follows:

0.5 Kg of each sediment sample was air dried, weighted and passed through a 2.0 mm mesh and weighted. The percentage corresponding to the <2mm particles was obtained from the corresponding weights.

2.8. Potential bioavailable lead

The method proposed by Kwon and Lee (2001) was used to determine the potential bioavailable lead, as follows:

Using the results from the geochemical distribution, the bioavailable fraction is defined by the sum of the FX1 (labile fraction), FX2 (bonded to carbonates fraction) and the FX3 (bonded to Fe and Mn oxy-hydroxides fraction).

The unavailable lead concentration is defined as the sum of the remaining fractions, FX4, bonded to organic matter or sulfides, and FX5, lithogenic or residual fraction.

The bioavailable lead percentages obtained were compared against the Risk Assessment Code Criteria (Jain, 2004).

2.9. Statistics

To gain insight into the processes governing the geochemistry of lead and the possible sources of lead in the study area, laboratory results were analyzed by factor and canonical analyses.

3. Results and discussion

3.1. Time-space variations of chemical and hydrological parameters

Flow variations among the hydrological seasons are shown in table 1. Significant differences (ANOVA) were found between the Cacalotenango and Taxco rivers, and among the dry, rainy and post-rainy seasons.

Table 1. Flow and velocity variations.

| River | Season | Depth (m) | Width (m) | Velocity (m s ⁻¹) | Flow (m ³ s ⁻¹) |
|---------------|------------|-----------|-----------|-------------------------------|--|
| La Concha | Dry | 0.5 | 2.5 | 0.1 | 0.2 |
| Cacalotenango | | 1.0 | 7.0 | 0.2 | 1.4 |
| Taxco | | 1.5 | 11.0 | 0.1 | 2.6 |
| La Concha | Rainy | 1.0 | 4.2 | 0.4 | 2.7 |
| Cacalotenango | | 1.5 | 8.0 | 0.5 | 6.0 |
| Taxco | | 3.5 | 13.0 | 0.8 | 36.4 |
| La Concha | Post-rainy | 3.0 | 0.5 | 0.3 | 0.5 |
| Cacalotenango | | 1.2 | 7.5 | 5.3 | 3.0 |
| Taxco | | 2.9 | 11 | 0.5 | 16.0 |

Time-space variations of organic matter (OM%) and carbonates (CO₃%) percentages are shown in Fig. 2. Significant differences were determined among sampling stations and hydrological seasons. Nevertheless, ANOVA analysis showed that these differences were due to particular stations.

The peak of OM% content observed in the rainy season (4.7%) at station 3, was produced by the drainage released from the local school, located just a few meters away from the La Concha tailings. OM contents on the dry, rainy and post-rainy seasons in stations 11 and 12 may result from the transport of organic matter on fine sediments. The highest values in the dry season were measured at station 11 (4.8 %) and at station 12 (5.7%), these concentrations may be due to the settlement of organic matter adsorbed to fine grain particles. The similar values of OM contents in stations 11 and 12 in the dry (4.8% and 5.7% respectively) and post-rainy seasons (3.5% and 4.4% respectively), may be explained by the strong mixing of the Cacalotenango and Taxco rivers. This mixing creates a turbulence in the zone where the river flow slows down, allowing the settling of part of the organic matter. Furthermore, the increase in the river width allows the flooding of the fertile area of woods and bushes, so it is probable that the origin of organic matter present in these stations could be the flora that surrounds this part of the river.

There were no significant differences in carbonates' content among all sampling sites except for station 5, showing a concentration peak in the post rainy season. This behavior is probably due to the influence of carbonated rocks (Fig. 2) located near this station. The rocks from this outcrop may erode and wash-off releasing carbonate minerals to the river.

A slight decrease was observed in the rainy and post rainy seasons in stations 11 and 12. This evidences the transport of fine material downstream due to the flow increase in the Taxco river.

Percentage of particles smaller than 2 mm in stations 1 through 10 were >75% (Table 2). Slight, not significant differences, were determined among the three hydrological seasons and among stations. However, significant differences among the dry and the rainy and post-

rainy seasons were found in stations 11 and 12. These differences could have resulted from the transport of fine sediments due to the increase in the river flow (Table 1).

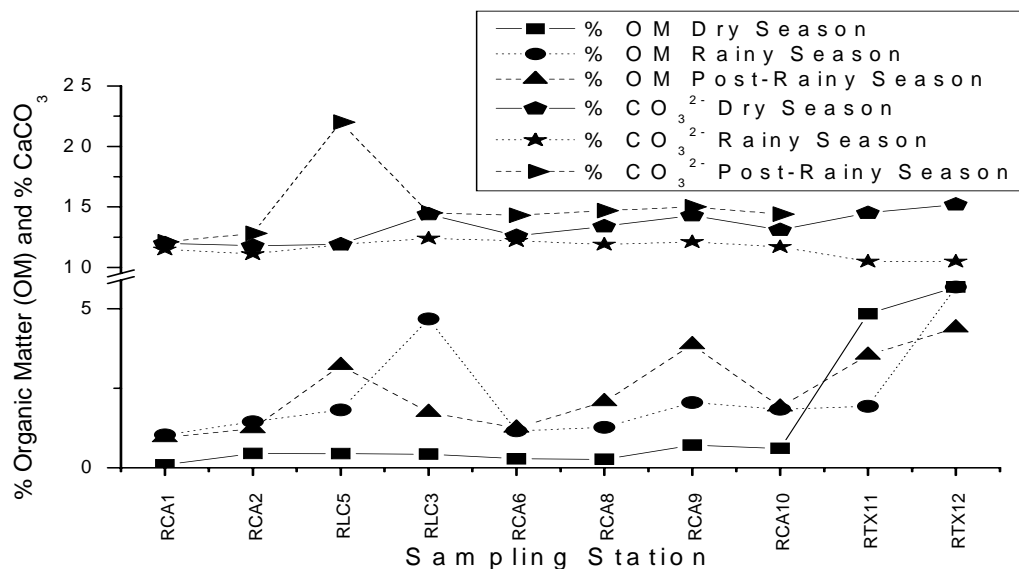


Fig. 2. Time-space variations of organic matter and percentage of carbonates.

3.2. Total lead

Time-space variations of lead concentrations for each sampling station are shown in Fig. 3. Significant differences ($p > 0.5$) among the stations, result from the presence of tailings and rock waste dumps. There are not recognizable sources of metal pollution in stations 1, 2 and 5. Lead contents in those sites could result from natural sources, like the erosion of mineral rocks (Salomons, 1995).

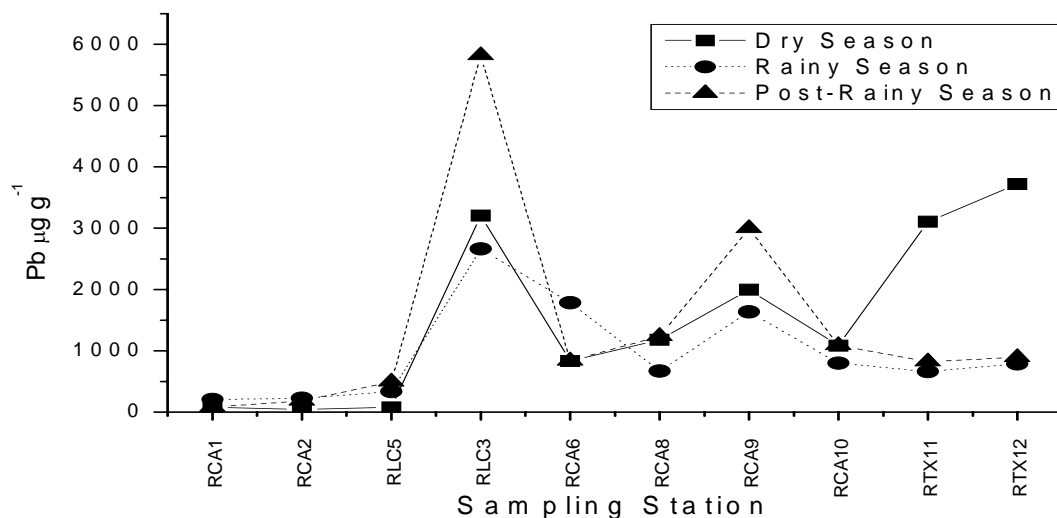


Fig. 3 Time-space variations of lead.

For the rest of the stations, the concentrations are at least 4 times higher than in the non-polluted stations. The highest values were found in station 3 ($5\ 820\ \mu\text{g g}^{-1}$) located downstream the La Concha tailings in the post-rainy season, and in the Taxco river stations 11 ($3\ 106\ \mu\text{g g}^{-1}$) and 12 ($3720\ \mu\text{g g}^{-1}$) in the dry season.

Significant differences ($p > 0.5$) among the three hydrological stations for the polluted stations (3, 6, 8, 9, 10, 11 and 12) were also determined, showing the greatest concentrations in the post-rainy season. These differences could be explained with the seasonal changes (Griethuysen et al., 2005), since the tailings suffer the wash off effect in the rainy season, allowing metals to be transported with the run off to the river. The strongest evidence of this process is the accumulation of lead in station 3 located downstream the La Concha tailings, in the post-rainy season. Lead adsorbed to fine grain organic or inorganic material may be deposited in this part of the river due to the decrease in the flow of the river water. This phenomenon is known as discharge with erosion (Bradley, 1984; Bradley and Cox, 1986a,b). On the contrary, a proportional dilution related to differences in grain size distribution (Salomons, 1995) was observed in stations 11 and 12 as shown in Table 2. Space-time variations of total lead (Fig. 3) corroborate the first phenomenon, while the suspended solids variations (Fig. 4) confirm the second one.

Table 2. Size percentage.

| Station | <2 mm % Dry Season | <2 mm % Rainy Season | <2 mm % Post-rainy Season |
|---------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|
| RCA1 | 97.8 | 85.4 | 89.3 |
| RCA2 | 90.8 | 86.2 | 88.5 |
| RLC3 | 98.8 | 88.6 | 93.7 |
| RLC5 | 91.6 | 87.4 | 90.9 |
| RCA6 | 93.1 | 86.8 | 89.1 |
| RCA8 | 92.0 | 80.4 | 88.2 |
| RCA9 | 93.6 | 87.5 | 92.4 |
| RCA10 | 91.5 | 80.7 | 85.6 |
| RTX11 | 98.8 | 78.6 | 81.4 |
| RTX12 | 91.3 | 84.5 | 75.8 |

Suspended solids' contents among the three hydrological seasons in stations 1 through 10 were not significantly different ($p > 0.5$). However, stations 11 and 12 showed a significant increase in the concentration of suspended solids in the rainy and post-rainy seasons. This may be explained by the increase in the Taxco river flow from approximately $2.6\ \text{m}^3\ \text{s}^{-1}$ in the dry season to $36.4\ \text{m}^3\ \text{s}^{-1}$ in the rainy season. This flow increase provokes an increase on the turbidity and transport of fine material.

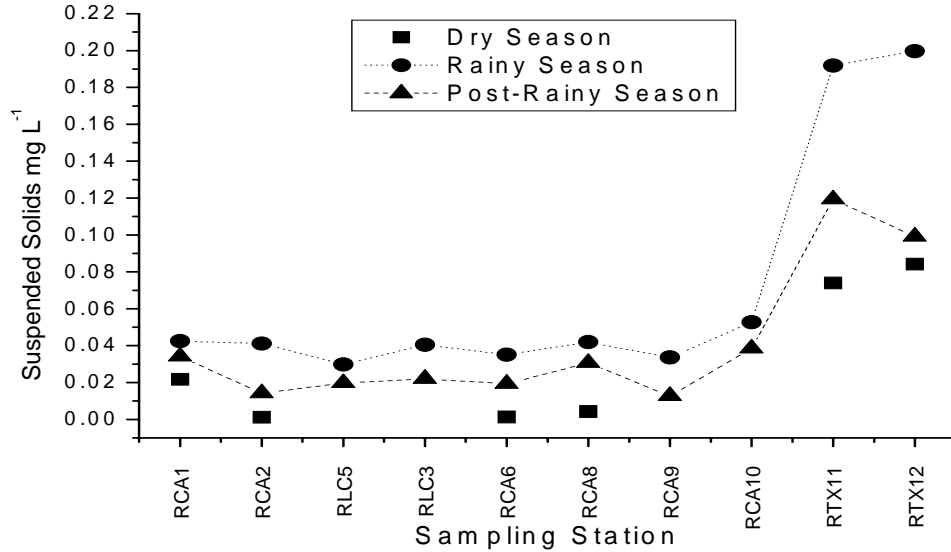


Fig. 4 Time-space variations of suspended solids along the river.

3.3. Lead transport and accumulation

To determine if lead was being transported along the river (Axtmann and Luoma, 1991), a FFT (Fast Fourier Transform) smoothing of the data was performed (Fig. 5). Results show the occurrence of accumulation and transport of lead along the river flow. Concentration increase begins in station 3 near La Concha tailings and ends at station 8 located after the El Fraile tailings. Accumulation takes place mainly near La Concha tailings, suggesting that most of the lead released from these wastes remains in the Cacalotenango river sediments. However, an increase of the river flow could transport lead downstream. The opposite situation is found in the Taxco river, where almost all the sediments' lead is transported downstream when the river flow increases during the rainy and post-rainy seasons.

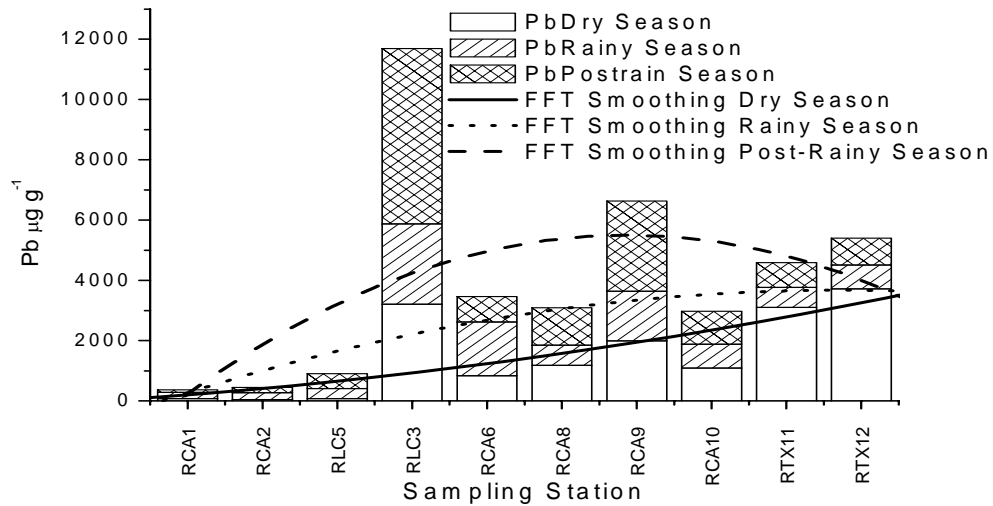


Fig. 5 Time-space variations of lead showing evidence of accumulation and transport of lead along the river.

3.4. Lead fractionation

To determine the bioavailability, the potential pollution, and the probable environmental implications of lead present in the river sediments, a geochemical fractionation was done for the three hydrological stations, dry (Fig. 6), rainy (Fig. 7) and post-rainy (Fig. 8) seasons.

In the dry season the lithogenic fraction (FX5) represents more than 50 % of total lead in non-polluted samples (1, 2 and 5). This percentage evidences the natural origin of lead in those sites (Salomons, 1995; Kwon and Lee, 2001; Jain, 2003). Besides, significant variations among hydrological stations for these samples were not observed, showing that lead is almost non mobilized with the changing hydrological conditions, and can be considered stable.

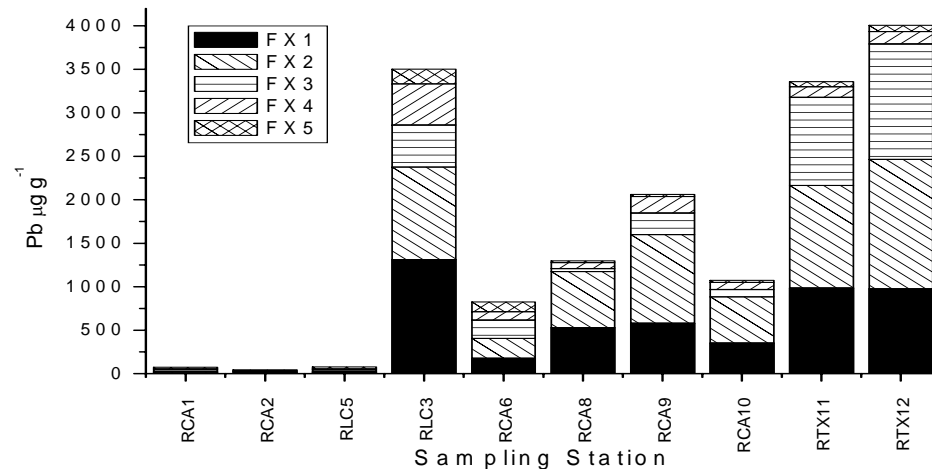


Fig. 6. Space variations of geochemically fractionated lead in the dry season. FX1= exchangeable, FX2= bonded to carbonates, FX3= bonded to Fe and Mn oxides, FX4= bonded to organic matter and sulfides and FX5= residual.

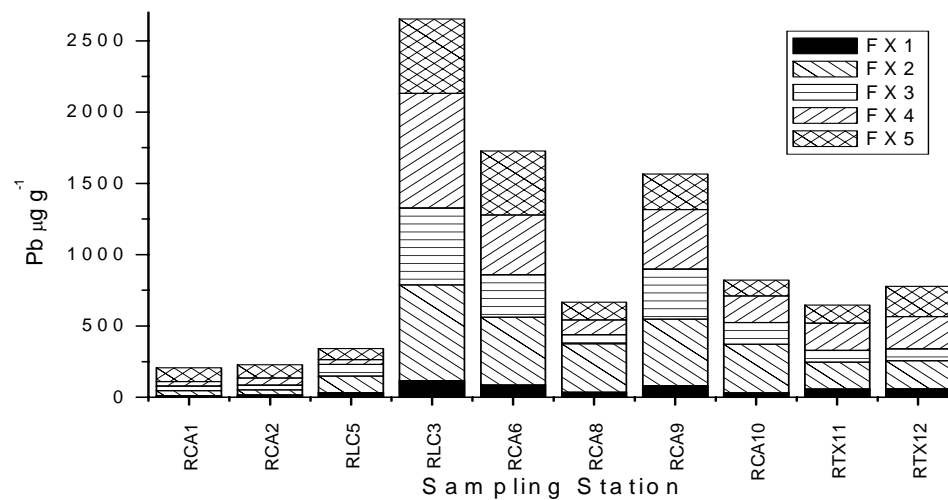


Fig. 7. Space variations of the geochemical fractionation of lead in the rainy season. FX1= exchangeable, FX2= bonded to carbonates, FX3= bonded to Fe and Mn oxides, FX4= bonded to organic matter and sulfides and FX5= residual.

The majority of lead occurs in fractions FX1, FX2 and FX3 in the polluted stations. This distribution shows that lead is mainly introduced by anthropogenic activities (Salomons, 1995; Kwon and Lee, 2001; Jain, 2003). Metals in these fractions are weakly bound to the sediments and may equilibrate with the aqueous phase becoming bioavailable (Gibbs, 1977).

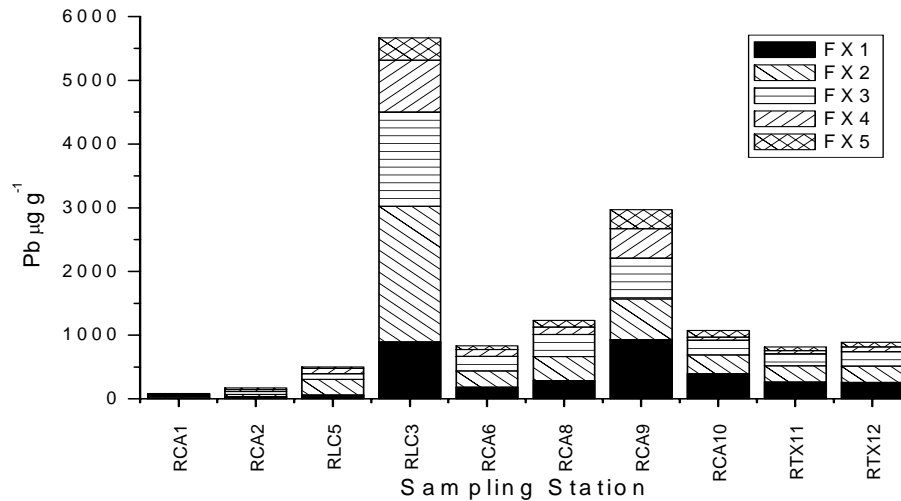


Fig 8. Space variations of the geochemical fractionation of Lead in the post-rainy season. FX1= exchangeable, FX2=bonded to carbonates, FX3= bonded to Fe and Mn oxides, FX4= bonded to organic matter and sulfides and FX5= residual.

Geochemical fractionation of these polluted stations showed a significant change in the rainy season, since lead in FX1 diminished proportionally with an increase in FX2. The exchangeable fraction is the most sensitive to physicochemical and biological changes, it could then be assumed that the FX1 decrease in the rainy season, results from wash off labile lead from sediments. Total concentration decrease in stations 11 and 12 corroborates the dilution phenomena previously mentioned.

In the post-rainy season reverts to the concentrations measured in the dry season were observed for almost all the stations. Concentrations greater than those measured in the dry season were observed in station 3 in the post-rainy season (Figure 3). This increase may be due to two factors, the first one is the location of this station, downstream the loose La Concha tailings. These tailings during the rainy season are eroded by the action of rain releasing metal-rich material downstream. The second factor is the presence of a small dam that accumulates fine grain sediments when the river flow descends. El Fraile tailings' wash off may have produced the lead increase observed also in the post-rainy season at station 9.

The dry season concentrations were not reached in the post-rainy season at stations 11 and 12. This reflects that the river flow did not reach its dry season conditions, preventing the settlement of fine sediments to which lead could be adsorbed.

3.5. Bioavailable lead and multivariate statistical analyses

Percentage of bioavailable lead is shown in Fig. 9. Some of the values are slightly above 100%; this could be explained with the relative standard deviation ($\pm 10\%$) of the extraction technique. It is noteworthy that bioavailable lead is above 50% in almost all samples. This shows that lead present in the bed sediments of the Cacalotenango and Taxco rivers represents a potential environmental threat in the three hydrological seasons. According to the RAC criteria (bioavailable metal concentration $> 50\%$) (Jain, 2004) this area may be considered of very high risk in terms of lead pollution.

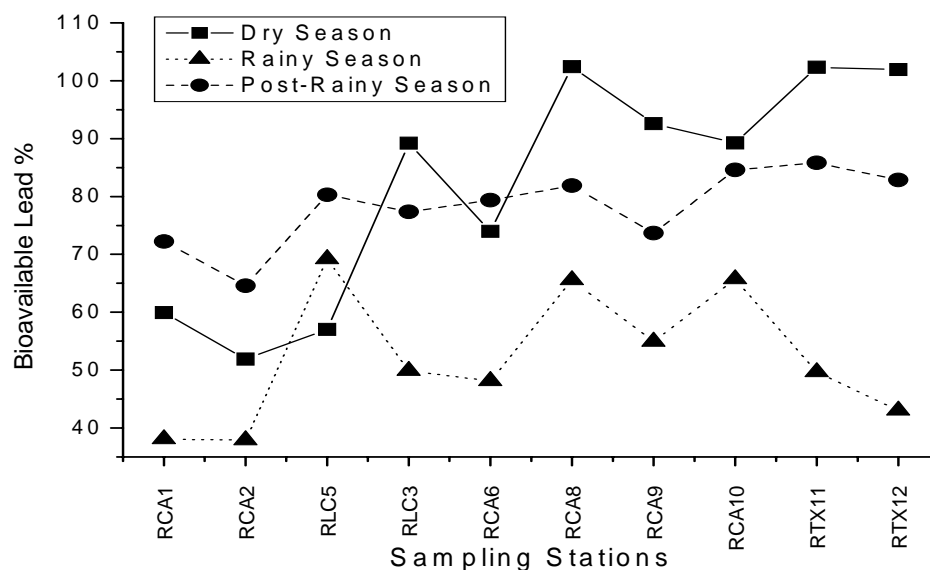


Fig. 9. Time-space variations of bioavailable lead.

The polluted samples showed the highest values of bioavailable lead in the dry season. A bad water quality would be expected for this season since lead weakly bound to the sediments may equilibrate with the aqueous phase and increase the amount of dissolved lead. Nevertheless, according to Burgess (1978) and Claudio et al. (2003) Pb^{IV} in solution is not found, since Pb^{IV} species are strong oxidants; while Pb^{II} is found usually as hydroxy or polynuclear species in water. Consequently, although bioavailable lead in sediments is higher in the dry season, its release to the water column is not favored and lead concentration may not reach hazardous levels in water.

Bioavailable lead reached the lowest concentrations in the post-rainy season. A preliminary analysis would indicate that this season is the best for the extraction and use of water (Liu et al., 2005), but this may be wrong. Statistical analyses were performed to determine which season is the best for using the water (Lucho-Constantino et al., 2005). Besides, factor and canonical analyses were applied to gain insight into the processes governing the geochemistry of lead and its possible sources (Dias and Edwards, 2003) in the study area. Results for the dry season (Table 3) show that the processes involved are explained in 81% by two factors. The first one includes total lead, FX1, FX2, FX3, %OM, %CO₃ and suspended solids. This factor indicates that almost all the lead present is anthropogenic (Garret, 2000). Lead relation with carbonates reflects its bioavailability and that it is bound or adsorbed mainly to carbonates of the sediments. Any change affecting carbonates would

then release lead from the sediments (Arcega-Cabrera et al., 2005). The relation of lead with organic matter and suspended solids indicates that in the dry season, settlement of fine-grain sediments could be the source of lead in the river sediments (Gibbs, 1973; Bradley, 1984). Sediments would then be more enriched in lead than in water in this season.

Table 3. Factor analysis for the dry season results.

| Variable | Factor 1 | Factor 2 |
|----------------------------|-------------|-------------|
| Pb Total | 0.96 | 0.25 |
| FX1 | 0.83 | 0.47 |
| FX2 | 0.91 | -0.06 |
| FX3 | 0.95 | -0.06 |
| FX4 | 0.21 | 0.95 |
| FX5 | 0.15 | 0.86 |
| % OM Sediment | 0.70 | -0.09 |
| % CO ₃ Sediment | 0.89 | 0.24 |
| Suspended solids | 0.80 | -0.44 |
| Li Total | -0.29 | 0.69 |
| Proportion Total | 0.54 | 0.27 |

The second factor conformed by FX4, FX5 and Li shows that there is also a natural source of lead, probably from the run off of the hydrological basin. The canonical analysis between these two factors gives a value of 0.998, indicating that the geochemistry of lead in the dry season is mainly controlled by the chemical characteristics of the sediment and the settlement of suspended solids.

In the rainy season (Table 4) the processes involved in lead behavior are explained in 82% by two factors. The first one comprehends total lead, all the fractions, and carbonates indicating that lead in the sediments is being transported by the river flow. The negative relation with suspended solids, and the organic matter in the second factor suggests that it is playing an important role on the scavenging of lead from the sediments (Gunn *et al.*, 1991; Pestana et al., 1997; Tarras *et al.*, 2001). On the basis of this relation the use of river water should be avoided during the rainy season, since lead concentration may increase in the suspended solids of the water column.

The lack of relation between FX4, FX5 and Li could be due to differences in magnitude, since the natural lead entering through the basin run off has less importance than the anthropogenic one. The canonical value between the two factors of 0.979 shows that the river flow conditions could be directing the geochemistry of lead in the rainy season.

The processes involved on lead geochemistry are explained in 76% by two factors in the post-rainy station (Table 5). The first one is conformed by total lead and all the fractions, indicating that the lead present in the bed sediments mainly comes from tailings' wash off.

The lack of relation with Li also supports this origin. Presence of carbonates in the second factor negatively related with organic matter shows a competition for lead. Whilst lead bound to carbonates tends to settle down, lead bounded to organic matter tends to stay in the water column (Gerringa, 1990; Axtmann and Luoma, 1991).

Table 4. Factor analysis for the rainy season results.

| Variable | Factor1 | Factor2 |
|----------------------|-------------|--------------|
| Pb Total | 0.99 | 0.01 |
| FX1 | 0.86 | 0.08 |
| FX2 | 0.98 | 0.04 |
| FX3 | 0.97 | 0.09 |
| FX4 | 0.85 | -0.22 |
| FX5 | 0.84 | -0.11 |
| %OM sed | 0.10 | -0.77 |
| %CO ₃ sed | 0.86 | 0.43 |
| SS | -0.33 | -0.84 |
| Li Total | -0.05 | 0.85 |
| Proportion Total | 0.59 | 0.23 |

Table 5. Factor analysis for the post-rainy season results.

| Variable | Factor1 | Factor2 |
|-----------------------------------|-------------|--------------|
| Pb Total | 0.99 | 0.10 |
| FX1 | 0.95 | 0.00 |
| FX2 | 0.83 | 0.24 |
| FX3 | 0.89 | 0.00 |
| FX4 | 0.92 | 0.07 |
| FX5 | 0.97 | 0.03 |
| %OM sed | 0.21 | -0.71 |
| %CO ₃ ⁻ sed | 0.38 | 0.67 |
| SS | -0.19 | -0.90 |
| Li Total | 0.54 | 0.15 |
| Proportion Total | 0.57 | 0.19 |

4. Conclusions

Space-time variations of total lead in the Cacalotenango and Taxco rivers respond to the geochemical fractionation and to the hydrological conditions of the area.

Among the measured physicochemical parameters, organic matter and carbonates content of the sediments, determine the space-time variations of total lead and its fractionation in the three seasons. In the rainy and post-rainy seasons these variations also depend on the suspended solids behavior.

Cacalotenango river accumulates lead along the year, while Taxco river exports lead downstream in the rainy and post rainy seasons.

The main source of lead in the area is anthropogenic, mainly related to La Concha tailings. Bioavailable lead is >50% in almost all samples in both rivers, implying a very high risk according to RAC. Nevertheless, when these results were analyzed by chemical and multivariate statistical analysis, it was shown that RAC criteria did not apply in the case of Pb.

It is advisable to avoid using the river water during the rainy and post-rainy seasons to prevent possible environmental threats.

Acknowledgements

The authors thank O. Cruz, A. Aguayo and N. Cenicerros for their contribution in laboratory work. F.A.C. thanks CONACyT for scholarship. Funding was provided by CONACyT-SEMARNAT C01-0017-2002 project.

References

- APHA/AWWA/WEF. Standard Methods for Water and Wastewater Analysis. American Public Health Association Washington, D.C. USA. 1992.
- Arcega-Cabrera F, Castillo-Blum SE, Armienta MA. Kinetic Study of the Release of Lead in a Mine-Impacted Tropical River. *Bull Environ Contam Tox* 2005; In Press.
- Armienta MA, Talavera O, Morton O, Barrera M. Geochemistry of Metals from Mine Tailings in Taxco, México. *Bull Environ Contam Toxicol* 2003;71:387-393
- Axtmann EV, Luoma SN. Large scale distribution of metal contamination in fine-grained sediments of the Clark Fork river, Montana, USA. *Appl Geochem*. 1991;6:75-88
- Balistrieri LJ, Murria BP. The cycling of iron and manganese in the water column of Lake Sammamish, Washington. *Limnol Oceanogr* 1993;37(3):510-528
- Barrera M. Geoquímica de metales pesados en los jales de El Fraile, municipio de Taxco, Guerrero. Tesis de Maestría. UNAM, 2001, 59 pp
- Bradley SB. Flood effects on the transport of heavy metals. *Int J Environ Stud* 1984;22:225-230
- Bradley SB, Cox JJ. Heavy metals in the Hamps and Manifold valleys, North Staffordshire UK: Distribution in flood plain soils. *Sci Tot Environ* 1986a;65:105-128
- Bradley SB, Cox JJ. Heavy metals in the Hamps and Manifold valleys, North Staffordshire U.K.: Partitioning of metals in flood plain soils *Sci Tot Environ* 1986b;65:135-156
- Burgess J. Metal Ions in Solution. Ellis Horwood Limited. Sussex, England. 1978; 481 pp
- Claudio ES, Arnold-Godwin H, Magyar JS. Fundamental Coordination Chemistry, Environmental Chemistry and Biochemistry of Lead. *Progress in Inorganic Chemistry* Edited by Kenneth D. Karlin, John Wiley and Sons, USA 2003, Vol. 51. 144pp
- CONAGUA. Hidrología del estado de Guerrero. www.conagua.org.mx 2001.

Dias GM, Edwards GC. Differentiating Natural and Anthropogenic Sources of Metals to the Environment. *Hum. Ecol Risk Ass* 2003;(9)4:699-721

Dótor A. Validación de métodos analíticos para la determinación de metales pesados en muestras ambientales por ICP-AES y su aplicación en el estudio de la disponibilidad de metales en jales mineros. Tesis de Licenciatura. UAGro, México, 2002. 89 pp.

Ficklin WH, Mosier EL. Field methods for sampling and analysis of environmental samples for unstable and selected stable constituents. In: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques and Health Issues*. Edited by GS. Plumlee and M.J. Logsdon. *Reviews in Economic Geology* 2002; 6:A

Förstner U. Trace metal analysis on polluted sediments. Assessment of sources and intersites. *Environ Tech Lett* 1980;1:494-505

Garret R. Natural Sources of Metals to the Environment. *Hum. Ecol. Risk Ass* 2000;(6)6: 945-963

Gerringa L. Aerobic degradation of organic matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe y Mn in marine sediments. *Mar Chem* 1990;29:405-434

Gibbs RJ. Mechanism of metal transport in rivers. *Science* 1973;180:274-280

Gibbs RJ. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geol Soc Am Bull* 1977;88:829-843

Griethuysen C, Luitwieler M, Joziassse J, Koelmans AA. Temporal variation of trace metal geochemistry in floodplain lake sediment subject to dynamic hydrological conditions. *Env. Poll.* 2005;In press.

Gunn A, Winnard D, Hunt D. Trace metal speciation in sediments and soils. In *Metal Speciation: Theory and Application*. Ed. By J. Kramer and H. Allen, Lewis Publishers. U.S.A. 1991;pp. 261-294

INEGI. Carta climática del estado de Guerrero. 1998

INEGI. Gobierno del Estado de Guerrero, Anuario Estadístico del Estado de Guerrero 2000, Aguascalientes, Ags., 2000.

INEGI. www.inegi.gob.mx 2005

Jain CK. 2004. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Wat Res* 2004;38:569-578

Kersten M, Förstner U. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Wat Sci Tech* 1986, 18;121-130

Kwon YT, Lee CW. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation. *Microchem J* 2001;70:255-264

Liu W, Zhao J, Ouyang Z, Söderlund L, Liu G. Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China. *Environ. Int* 2005;31:805-812

Loring D, Rantala R. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews* 1992;32:235-283.

Lu XQ, Werner I, Young TM. Geochemistry and bioavailability of metals in sediments from northern San Francisco Bay. *Environ Int* 2005;31:593-602

Lucho-Constantino CA, Álvarez-Suarez M, Beltrán-Hernández RI, Prieto-García F, Poggi-Varaldo HM. A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, México irrigated with raw wastewater. *Environ Int* 2005;31:313-323

McEldowney S, Hardman D, White S. *Pollution, Ecology and Biotreatment*. Longman Scientific and Technical. UK. 1993, 189 pp

- Nguyen HL, Leermakers M, Osán J, Török S, Baeyens W. Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. *Sci Tot Environ* 2005;340:213-230
- Okonkwo JO, Mothiba M. Physico-chemical characteristics and pollution levels of heavy metals in the rivers in Thohoyandou, South Africa. *J Hydrol* 2005;308:122-127
- Pestana MH, Formoso MLL, Teixeira EC. Heavy metals in stream sediments from copper and gold mining areas in souther Brazil. *J Geochem Explor* 1997;58:133-143
- Ritcey, G. *Tailings Management Problems and Solutions in the Mining Industry*. Elsevier Pbs. New York, USA. 1989, 970 pp.
- Romero F. *Procesos Geoquímicos que controlan la movilidad de metales y metaloides en jales de sulfuros metálicos "El Fraile", Taxco-Guerrero*. Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM. 2004
- Rubio R, Ure A. Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *Int J Env Anal Chem* 1993;51:205-217.
- Salomons W. Adoption of common schemes for single and sequential extractions of trace metal in soils and sediments. *Int J Env Anal Chem* 1993;51:3-4
- Salomons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *J Geochem Explor* 1995;52:5-23
- Sangupta M. *Environmental Impacts of mining: Monitoring, restoration and control*. CRC Press, Boca Ratón, Florida, U.S.A. 1993, 494 pp.
- SECOFI. *Monografía geológico-minera del estado de Guerrero*. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Coordinación General de Minería. México. 1999
- Sholkowitz E. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *E. Planet. Sc. Lett.* 1978;41:77-86
- Singh KP, Mohan D, Singh VK, Malik A. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India. *J. Hydrol* 2005; In Press.
- SNM. www.snm.gob.mx 2005.
- Talavera-Mendoza, O, Yta M, Moreno-Tovar R, Dótor-Almazán A, Flores-Mundo N, Duarte C. Mineralogy and Geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, México area to evaluate their potential environmental impact. *Geof Int* 2005; 44,1:49-64.
- Tarras-Wahlberg N, Flachier A, Lane S, Sangfors O. Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador. *Sci Tot Env* 2001;278:239-261.
- Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 1979;51:844-851.
- Wolterbeek H, Verburg T. Predicting metal toxicity revisited: general properties vs. specific effects. *Sci Tot Env* 2001;279:87-115.

Tetraethyl lead kinetics: release from sediments to water column in a mine impacted tropical river.

*F. Arcega-Cabrera¹, S. E. Castillo-Blum² and M. A. Armienta³.

¹ Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Instituto de Ciencias del Mar y

Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, C.U., México 04510, D.F., México.

² Depto. de Química Inorgánica, Facultad de Química, UNAM, México 04510, D.F., México.

³ Instituto de Geofísica, UNAM, Circuito Exterior, C.U., México 04510 D.F., México.

Introduction

The impact of mining in Mexico comes mainly from the solid and liquid wastes released to the environment (Armienta *et al.*, 2003). Acid mine drainage (AMD—that is a liquid waste formed on the tailing, that contains high concentrations of metals in solution or in particulated forms), may be accounted as the principal potential pollutant to the aquatic systems since it promotes the decrease of the natural pH and alters the Eh (oxidation/reduction potential) and conductivity (Sangupta, 1993; Ritcey, 1989).

Nevertheless, the day by day activities on a mine can also produce pollutants of potential risk to the environment, such as organic lead compounds. Although the use of leaded gasoline in which the main anti-knocking agents were (Mulroy and Li-Tse, 1998) tetraethyl lead (TEL) and tetramethyl lead (TML), in a concentration of 0.3 to 3% of total gasoline (Nevenka and Branica, 1994), was prohibited in Mexico in the 90's, their degradation products such as triethyl lead and trimethyl lead are reported to be ubiquitous in the environment (Unob *et al.*, 2003; Van Cleuvenbergen *et al.*, 1990; Radojevic and Harrison, 1987; Blais and Marshall, 1986).

In a mining area the expected concentration of lead in soils is high (above 150 $\mu\text{g g}^{-1}$ according to RAIS, 2000) therefore if there is an excess of lead and the adequate conditions, an alkylation of lead through purely chemical processes (Walton *et al.*, 1988; Jarvie *et al.*, 1975), can be expected. Also an alkylation *via* microorganisms such as sulfate reducing bacteria present in this kind of environments has been proven and can be expected, since they are able to convert the inorganic forms of certain metals to its organic derivatives (Pongratz and Heumann, 1999; Gilmour and Henry, 1991; Jarvie *et al.*, 1983a; Huber and Kirchmann, 1978; Schmidt and Huber, 1976).

The reverse process, in which organic forms of lead are converted to inorganic forms, has been reported by Gallert and Winter (2005).

TEL is a highly hydrophobic compound that penetrate membranes and skin (Gallert and Winter, 2002) therefore it is considered highly toxic, since it affects primarily the nervous and endocrine systems, although some bacteria can live and even growth in the presence of TEL (Teeling and Cyionke, 1997).

It is probable that the *in situ* formation of TEL can be achieved in natural systems (Hewitt and Harrison, 1986; Jarvie *et al.*, 1983b), although this is still nowadays an issue of debate (Pelletier, 1995). What has been proven is that in the environment R_4Pb compounds are degraded to R_3Pb^+ and R_2Pb^{2+} showing that in these aquatic systems the alkylated species will contain methyl, ethyl or both groups, the presence of any other group has not been reported (Radojevic and Harrison, 1987).

The principal factors involved in lead methylation in soils and sediments are the acidity of the environment, the organic carbon content and the sulfate concentration. The main intracellular donors used by the organisms to accomplish methylation are the methyl cobalamine, methionine, dimethyl β -propiothein, tetrahydrofolic acid and S-adenosyl

methionin; and among the main intracellular donors are the poly-functional halo-carbon centers and the products of cellular excretion such as acetate, propionate and other inorganic acids (Brinckmann and Olson, 1987).

According to Clevenger and Samir, 1997; Coker, 1995; Wilkins, 1991; Förstner *et al.*, 1989; Rendell *et al.*, 1980; Sholkowitz, 1978; Wilkins, 1974; Rashid, 1973, the use of kinetic studies has proved to be useful in the evaluation of the potential pollution of rivers by metals. It has been possible, through the results of these studies, to predict metal behavior in natural systems, preventing possible threats to the environment and human populations. Here we present a kinetic study in which released TEL from sediments to the water column under controlled conditions (T, pH), were determined. These results were used to evaluate the potential toxicity of the Cacalotenango and Taxco rivers to the inhabitants of the study area.

Mathematical models were used for adjusting the experimental data of TEL release at each station. Tetraethyllead concentration data was plotted as function of time for each experiment. These graphs showed the differences in the release rate among stations and under different conditions.

By using the Factor analysis we determined the geochemical parameters involved in this kinetic behavior, this analysis was used also to elucidate if the origin of TEL is due to *in situ* formation *via* microorganisms.

Materials and methods:

The study area (Fig. 1) is located in the north of the state of Guerrero, Mexico, between the 18° 30' and 18° 33' North latitude and 99° 36' and 99° 40' West longitude, at 10 Km SW from the city of Taxco de Alarcón. The hydrological basin has two main rivers,

Cacalotenango (RCA) and Taxco (RTX), that receive mine wastes from two tailings (El Fraile and La Concha), one closed mine (Jesús), and one active mine (La Concha-RLC) and urban wastes from the towns of Dolores, Santa Rosa, El Fraile and Cacalotenango.

The kinetic experiment was performed in those samples, that according to previous chemical and statistical analysis (Arcega-Cabrera *et al.*, 2005), showed to be of potential risk to the environment. Three out of twelve sampled stations were used in this experiment, since their total lead concentrations were from 8 to 30 times higher than the average concentration in the pristine samples of the study area. The sampling was made in the post-rainy season, since according to Nevenka and Branika (1994), the highest concentrations of TEL are detected in this period. In the dry season the main origin of TEL is air (dry deposition), however during the rainy and post-rainy seasons it is also found TEL that gets to the river *via* leaching and run-off of the hydrological basin. The TEL world wide range is from 20 to 280 ng L⁻¹ (Nevenka and Branika, 1994)

Water and sediment samples were collected at La Concha river station 3 (RLC3), Cacalotenango river station 8 (RCA8) and Taxco river station 12 (RTX12) (Fig. 1) during the post-rainy season using the methods proposed by Rubio and Ure (1993) and Loring and Rantala (1992).

The samples collected at each station (4 samples), were placed in plastic containers and transported to the laboratory (transportation time <2 h) in order to avoid significant changes in the physicochemical *in situ* conditions.

A system where air was constantly bubbled into the water samples was used to maintain water circulation and oxygen levels similar to field conditions. Temperature was kept constant and similar to field conditions. pH was fixed and kept constant as follows: 6.0, 7.0.

8.0 and field pH, for the four samples of each station. Aliquots (5mL) of the overlaying water were sampled at 0, 0.5, 1, 2, 3, 4 and 6 hours and placed in vials at 4°C in the dark to avoid further degradation *via* photolysis or tetraethyllead formation *via* microorganisms. Sediments collected were analyzed for carbonates and organic matter content according to the methods proposed by Loring and Rantala (1992).

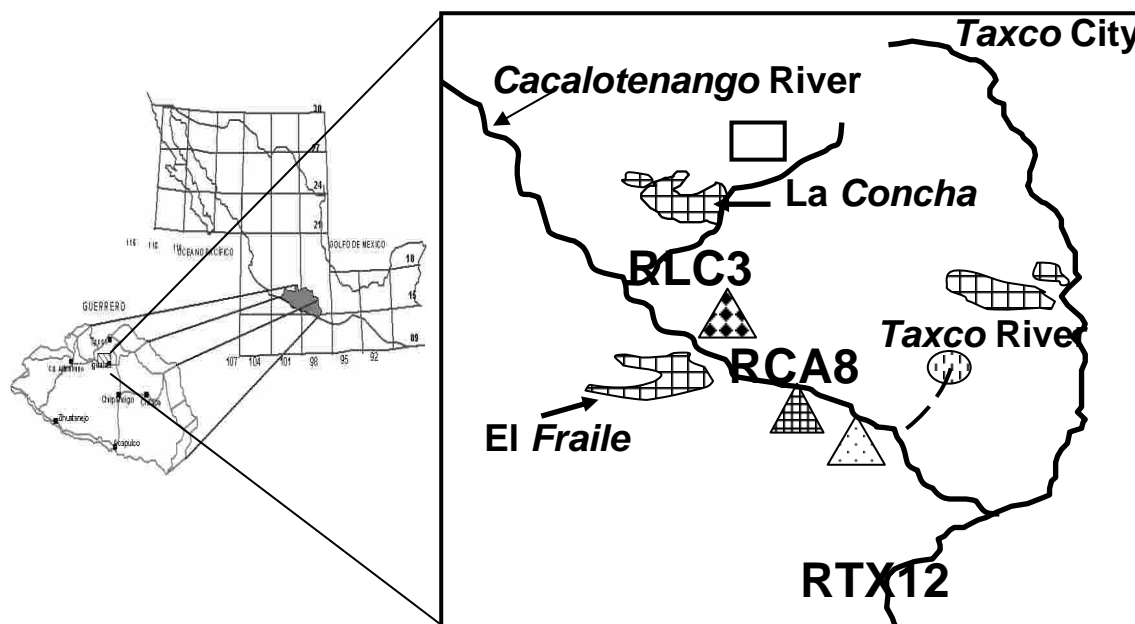


Fig. 1 Study area showing the location of the sediment and water sampling sites (RLC3-La Concha river station 3, RCA8-Cacalotenango river station 8, and RTX12-Taxco river-station 12), and main relevant features on the area:

- Rockwaste Dump ▲ Town El Fraile ▲ Town Santa Rosa ▲ Town Dolores
- ▣ Tailings ⊕ Jesus Mine — Rivers.

The pH, temperature (T) and conductivity were measured using a Conductronic PC18 potentiometer/conductivity meter calibrated with pH=4 (J. T. Baker, potassium acid ftalate buffer, NIST as RS), pH=7 (J. T. Baker, phosphates buffer, NIST as RS) and pH=10 (J. T. Baker, borate buffer, NIST as RS) buffers, and with a solution of 1000 mg L⁻¹ of KCl (J. T. Baker, ACS) corresponding to a conductivity value of 1990 μS cm⁻¹.

For measuring Eh an Instrulab ORP Meter was used and calibrated with a Zobell solution (potassium ferrocyanide, and potassium ferricyanide, J. T. Baker, ACS) prepared as indicated by APHA (1992). These parameters were constantly monitored to assure the constant conditions of the experiment.

The determination of the tetraethyl lead concentration was carried out using a diode array Hewlett-Packard UV-Visible spectrophotometer model 8453 using quartz cells (1 cm pathlength). The method was calibrated with a standard of tetraethyl lead in MeOH (AccuStandar, INC. UHP) using the range 191 to 209 nm. A relative standard deviation below 10% was achieved by repeating the calibration curve 6 times.

In order to elucidate the factors affecting the kinetic behavior of tetraethyl lead, a Factor analysis was performed on the experimental data.

Results and discussion:

In situ conditions of pH, Eh, conductivity, organic matter and carbonates content are shown in table 1.

Table 1. Field Conditions (FC) at stations RLC3, RCA8 and RTX12.

| | pH | Conductivity (μS) | Eh ORP (mV) | OM (%) | Carbonates (%) |
|--------|------|--------------------------------|-------------|--------|----------------|
| FC S3 | 7.38 | 463 | 312 | 3.22 | 22 |
| FC S8 | 7.78 | 323 | 239 | 2.08 | 14.7 |
| FC S12 | 8.27 | 630 | 215 | 4.4 | 9.0 |

The results of the kinetic experiment are shown in Figs. 2, 3 and 4, significant changes in released tetraethyl lead were observed among samples and experimental pH values.

In station RLC3 (Fig. 2) a change in the velocity of release of TEL is found, on changing the pH. This can be observed by the change in the adjusted curves that go from linear (pH 8.0) to sigmoidal (Boltzmann model) at pH 6.0.

This behavior can be explained by the low content of organic matter (2.9%) present in the sediments. Organic matter functions as a stabilizer of the highly hydrophobic TEL molecules and since it only represents the 2.9% of the sediment, it is probable that TEL could be mainly adsorbed to the lithogenic particles. This adsorption onto the sediment particles is considered weak and can be easily affected by slight changes in pH and redox potential. We also have to consider that methylation increases the amount of the metal compounds dissolved in water since the methylation processes weaken the adsorption of the metal compound onto the substrate (Thayer, 1987).

Lead tetraethyl concentrations found in RLC3 at pH 6.0 (Fig. 2) are above the recommended limit of the EPA (Irwin *et al.*, 1997) which is 150 ng L^{-1} . In the case of an event of acid mine drainage release (AMD) from the La Concha mine, TEL could be released from the sediments to the water column and this would represent a risk of potential toxicity for the inhabitants of the area.

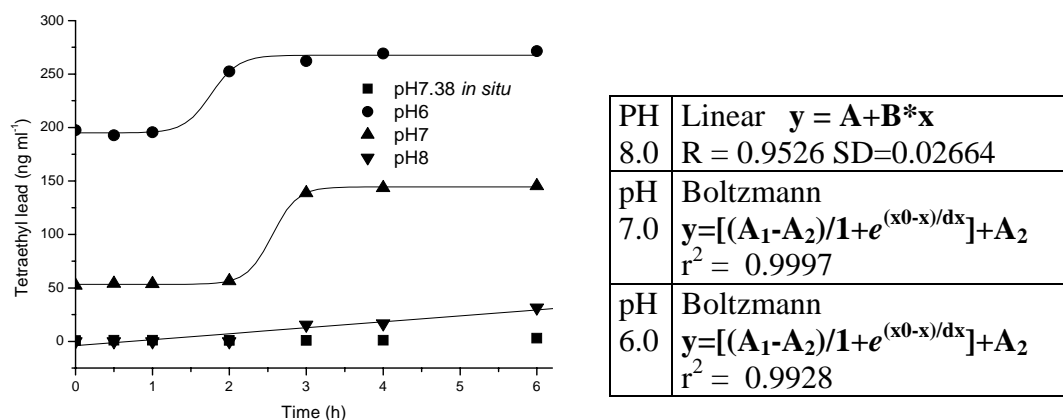


Fig. 2 Release of TEL to the water column as a function of time at different pH values at RLC3 station.

Fig. 3 shows that in RCA8 the release velocity and the concentration of TEL are smaller than those of RLC3. Only at pH 6.0 and after 2h of the experiment the concentrations reached and exceeded the threshold level of the EPA (Irwin *et al.*, 1997).

The organic matter content found in this station (2.4%) is lower than that on RLC3, TEL concentration is also lower, therefore, the differences between RCA8 and RLC3 could be explained in terms of two variables, in the first place it is probable that the number of active sites in the sediments are larger in RLC3, so they may prevent TEL from being released, and secondly, the organic matter content in the suspended solids (OM%SS >85%) might be working as a barrier against the release of TEL from the sediments. According to Mulroy and Li-Tse (1998) if a high concentration of organic matter or hydrocarbons is found in the particulate material, it would capture and isolate TEL from direct contact with the adjacent water column, avoiding slight changes in the physicochemical environment, to affect TEL behavior.

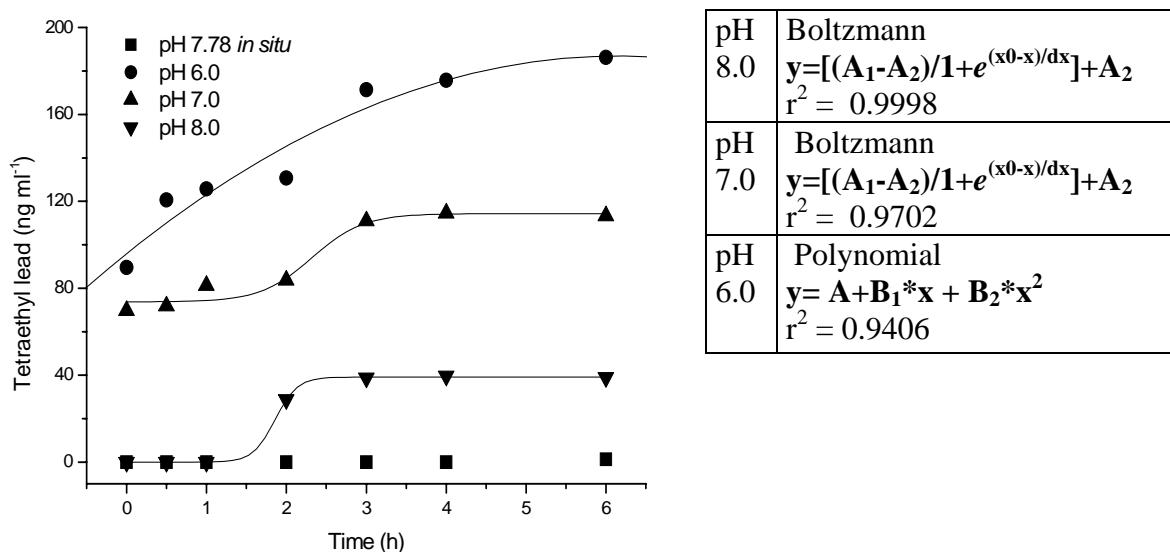


Fig. 3 Release of TEL to the water column as a function of time at different pH values at RCA8 station.

This hypothesis is reflected in the increased complexity of the mathematical models generated by the fitted curves in each case. This suggests that the kinetics of TEL release in this site is not only influenced by the organic matter content in the sediments, but also by the organic matter content in the particulate matter.

In RTX12 (Fig. 4), the TEL release rate from the sediments is similar to that found in RCA8 although, at pH 8.0 the concentration remains constant and no significant TEL release can be observed. This can be explained by the higher organic matter content in the sediments (4.4%), that function as stabilizer of TEL.

Nevertheless, at pH 6.0 the concentration in RTX12 is higher than that of RCA8, this is not the expected behavior if we consider the content of organic matter in sediments as an indicative of the sediments adsorption strength towards TEL. In order to explain this result, it should be taken into account that the distribution of the alkyl compounds between the dissolved and the particulate phases in natural aquatic systems is not well known.

Therefore, in the presence of urban wastes (labile organic material with more active adsorption sites), as is the case of the Taxco river, it is probable that a significant amount of TEL might be in the particulate phase, adsorbed to the organic covers in the particulate material (Nevenka and Branika, 1994). Consequently, TEL found in this station could arise from the sediments and from the particulated matter.

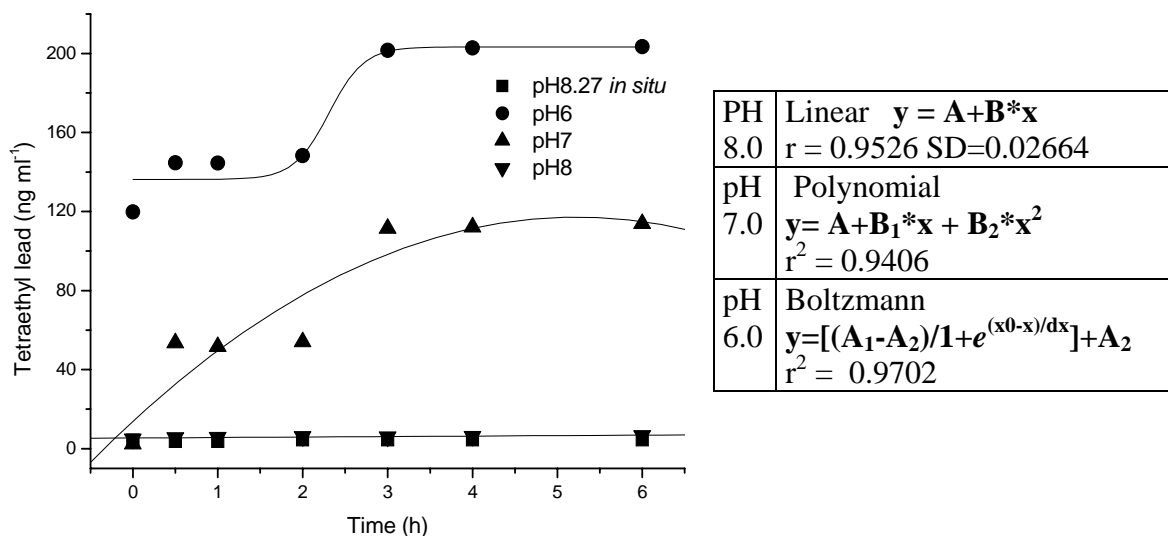


Fig. 4 Release of TEL to the water column as a function of time at different pH values at RTX12 station.

By performing a factor analysis (Table 2) it was possible to determine which geochemical characteristics of the sediments are affecting the tetraethyl lead release kinetics, and if *in situ* formation was taking place.

The total variability of the observed phenomena was explained in 93% by 4 factors, the first one associates TEL concentrations, the second the suspended solids (SS) with the organic matter percentage (OM%) in an inverse relation. This factor demonstrates that an increase in the organic matter content in the sediments will diminish TEL release, and corroborates the previous discussion.

The relation with the SS is contrary to the expected, but if we analyze its relation with the third factor that includes total Li, OM% in the suspended solids, $\text{CaCO}_3\%$ in sediments and in an inverse relation dissolved oxygen, we found that the Li concentration of the sediments is directly related with the TEL concentrations. This relations show that the SS relation is negative because most of the suspended solids are formed by the inorganic material from the leaching of the hydrological basin in the post-rainy season.

The direct relation with the carbonates content in the sediments ($\text{CaCO}_3\%$) shows that just as there is a significant release of carbonates to the water column with the decrease in pH (Arcega-Cabrera *et al.*, 2005), there is also a release of TEL. Besides, according to Brinckmann and Olson (1987), one of the main factors that promote the release of alkyl compounds to the water column is acidity.

The inverse relation on factor 3 with oxygen shows that the TEL concentration could also be controlled by redox changes, that means if the water column is oxidizing there will not be release of TEL.

Table 2 Factor analysis of the tetraethyl lead release kinetics.

| Variable | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Li Tot | 0.1 | -0.3 | 0.93 | -0.15 |
| SS | -0.01 | -0.94 | -0.28 | -0.13 |
| OM%SS | 0.08 | -0.64 | 0.73 | -0.18 |
| OM% sed. | 0.0 | -0.97 | -0.12 | -0.15 |
| CaCO₃% sed | 0.09 | 0.39 | 0.92 | -0.03 |
| TEL0 | 0.94 | 0.06 | 0.13 | 0.21 |
| TEL0.5 | 0.98 | -0.02 | 0.01 | 0.18 |
| TEL1 | 0.98 | 0.0 | 0.0 | 0.18 |
| TEL2 | 0.97 | 0.06 | 0.04 | 0.15 |
| TEL3 | 0.99 | 0.01 | 0.04 | 0.08 |
| TEL4 | 0.98 | 0.02 | 0.04 | 0.09 |
| TEL6 | 0.98 | 0.03 | 0.06 | 0.07 |
| Eh0 | 0.19 | 0.0 | -0.12 | 0.92 |
| Eh3 | 0.23 | 0.03 | -0.19 | 0.94 |
| Eh6 | 0.14 | 0.16 | 0.04 | 0.96 |
| Cond0 | -0.13 | -0.63 | 0.28 | -0.67 |
| Cond3 | -0.13 | -0.64 | 0.28 | -0.68 |
| Cond6 | -0.11 | -0.62 | 0.31 | -0.69 |
| X T°C | 0.07 | 0.11 | 0.03 | 0.37 |
| X O₂ | -0.06 | -0.2 | -0.97 | 0.12 |
| Total Prop. | 0.34 | 0.19 | 0.18 | 0.22 |

SS= suspended solids; OM%SS= organic matter percentage in suspended solids; OM% sed= organic matter percentage in sediments; CaCO₃% sed= carbonates percentage in sediments; TEL0= tetraethyl lead concentration at zero hours; TEL0.5= *idem* at 0.5 hours; TEL1= *idem* at one hour; TEL2= *idem* at 2 hours; TEL3= *idem* at three hours; TEL4= *idem* at four hours; TEL6= *idem* at six hours; Eh0= redox potential at zero hours; Eh3= *idem* at three hours; Eh6= *idem* at six hours; Cond0= conductivity at zero hours; Cond3= *idem* at three hours; Cond6= *idem* at six hours; X T°C= average temperature; X O₂= average dissolved oxygen concentration; Total Prop.= explained variability.

The inverse relation with conductivity in factor 4 shows a competition for the adsorption sites in the particulate matter between the TEL and the ions present, this means that if conductivity increases TEL concentration in the water column will decrease.

The lack of relation between TEL and temperature, and the inverse relation with oxygen show that if there is an *in situ* formation of TEL, this is probably due to chemical reactions forced by the change in pH and not *via* microorganisms. Temperature and oxygen concentration are indirect parameters that reflect microbial activity in relation with TEL concentration, therefore the absence of relation with temperature and the negative relation with oxygen indicates no participation of microorganisms in the formation of TEL.

In conclusion, if the pH of the area decreases to 6.0 the TEL released concentrations could represent a potential risk for the inhabitants that use the water, since released TEL concentrations exceed the EPA's permitted level. TEL release kinetics is directed by the

geochemical characteristics of the sediment and the pH of the water column, and it is probable that the sources of TEL are the wet deposition, run-off and leaching of the hydrological basin. Formation *in situ* of TEL *via* microorganisms was not found.

Acknowledgments. The authors thank Dr. Oscar Talavera Mendoza and the Escuela de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Guerrero for allowing us to use their laboratory facilities; Dr. Juventino García Alejandre for his help in samples treatment. F.A.C. Thanks CONACyT for scholarship. Funding was provided by CONACyT-SEMARNAT C01-0017-2002 project.

BIBLIOGRAFÍA:

- APHA/AWWA/WEF, 1992. American Public Health Association Washington, D.C. USA.
- Arcega-Cabrera F, SE Castillo-Blum, MA Armienta, 2005. Kinetic Study of the Release of Lead in a Mine-Impacted Tropical River. *Bull Environ Contam Toxicol*; 75:523-529
- Armienta MA, O Talavera, O Morton, M Barrera, 2003. Geochemistry of Metals from Mine Tailings in Taxco, México. *Bull Environ Contam Toxicol*;71:387-393
- Armienta MA., O Morton, R Rodríguez, O Cruz, A Aguayo y N Cenicerros, 2001. Chromium in a Tannery Wastewater Irrigated Area, León Valley, México. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 66:189-195
- Armienta MA, O Talavera, M Barrera, O Morton, G Villaseñor, O Cruz, N Cenicerros y A Aguayo, 2001. Movilidad de Metales Pesados a partir de jales en Taxco, Gro. *Actas INAGEQ.*
- Blais JS, WD Marshall, 1986. Determination of alkyllead salts in runoff, soils and street dusts containing high levels of lead. *J. Environ. Qual.* 15: 255-260
- Brinckman FE and G Olson, 1987. Global Biomethylation of the elements: Its role in the biosphere translated to new organometallic chemistry and biotechnology. En: Craig PJ and F Glockling, *The Biological alkylation of heavy elements.* Royal Society of Chemistry, Special Publication No. 66, London, U.K.
 - Clevenger T, Samir D (1997). Leachability of lead from lead tailings. *Wat Air Soil Pollut* 106:379-387.
- Coker W (1995). Processes affecting mercury and associated metals in lake sediment columns. Canadian Mercury Network Workshop. Proceedings of 1995, September 29-30, 1995. Ecological Monitoring and Assessment Network (EMAN), Toronto, Ontario, Canada.
- Förstner U, Ahlf W, Calmano W (1989). Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multi-chamber device: combined effects of salinity and redox variation. *Mar Chem* 28:145-158.
- Gallert C and J Winter, 2002. Bioremediation of soil contaminated with alkyllead compounds. *Wat. Res.* 36: 3130-3140
- Gallert C and J Winter, 2004. Degradation of alkyllead compounds to inorganic lead in contaminated soil. *Wat. Res.* 38 (19): 4204-4212
- Gilmour C and E Henry, 1991. Mercury Methylation in aquatic Systems Affected by Acid Deposition. *Env. Poll* 71: 131-169
- Hewitt CN and RM Harrison, 1986. Organolead compounds in the environment. En: Craig PJ, F Glockling, *The Biological alkylation of heavy elements.* Royal Society of

- Chemistry, Special Publication No. 66, London, U.K.
- Huber F and H Kirchmann, 1978. Aqueous chemistry of organolead and organothallium compounds in the presence of microorganisms. En Brickman, F. J. Bellana (Eds.) Organometals and organometalloids: occurrence and fate in the environment. ASC Symposium Series, 82: 65-81
 - Irwin RJ, M VanMouwerik, L Stevens, MD Seese, W Basham, 1997. Environmental Contaminants Encyclopedia. NPS and EPA, U.S.A. 116 pp.
 - Jarvie AWP, R Markall, H Potter, 1975. Chemical alkylation of lead. *Nature*, 255:217-218
 - Jarvie AWP, A Withmore, R Markall, H Potter, 1983a. The sulfide assisted decomposition of trimethyllead chloride in aqueous systems. *Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys.* 6: 69-79
 - Jarvie AWP, A Withmore, R Markall, H Potter, 1983b. Lead biomethylation, an elusive goal. *Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys.* 6: 81-94
 - Loring D. and R Rantala, 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews*, 32: 235-283.
 - Mulroy P and O Li-Tse, 1998. Degradation of Tetraethyllead during the degradation of leaded gasoline hydrocarbons in soil. *Env. Toxicol and Chem*, 17(5): 777-782
 - Nevenka M and M Branica, 1994. Input of ionic alkyllead compounds to surface waters. *Sc. Tot. Environ.* 154:39-46
 - Pelletier E, 1995. Environmental Organometallic Chemistry of Mercury, Tin and Lead: Present status and perspectives. En *Metal Speciation and Bioability in Aquatic Systems*. Ed. A Tessier and D Turner, 1995. Wiley and Sons, New York, U.S.A. pp. 103-148
 - Pongratz R and K Heumann, 1999. Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions. *Chemosphere* 39(1): 89-102
 - Radojevic M and RM Harrison, 1987. Concentrations and pathways of organolead compounds in the environment: a review. *Sci Tot Environ*, 59: 157-180
 - RAIS, 2000. Risk Assessment Information System. General Soil Background Values. <http://www.risk.lsd.ornl.gov>
 - Rashid M, Leonard J (1973). Modifications in the solubility and precipitation behavior of various metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid. *Chem Geol* 11:89-97.
 - Rendell P, Batley G, Cameron A (1980). Adsorption as control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ Sci Technol* 14:314-318.
 - Ritcey G., 1989. Tailings Management Problems and solutions in the mining industry. Elsevier Pbs. New York, USA. 970 pp.
 - Rubio R and A Ure, 1993. Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51: 205-217
 - Sangupta M., 1993. Environmental Impacts of mining: Monitoring, restoration and control. CRC Press, Boca Ratón, Florida, U.S.A. 494 pp.
 - Schmidt U and F Huber, 1976. Methylation of organolead and lead (II) compounds to (CH₃)₄Pb by microorganisms. *Nature* 259: 157-158
 - Sholkowitz E (1978). The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth Planet Sci Lett.* 41:77-86.

- Thayer JS, 1987. Methylation of poorly soluble metal compounds: some environmental implications. En: Craig P.J., F. Glockling, The Biological alkylation of heavy elements. The Royal Society of Chemistry, Special Publication No. 66, London, U.K.
- Teeling H and H Cypionka, 1997. Microbial degradation of tetraethyl lead in soil monitored by microcalorimetry. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 48: 275-279
- Unob F, A Hagége, D. Lakkis, M Leroy, 2003. Degradation of organolead species in aqueous solutions by electron beam irradiation. *Wat Res*, 37:2113-2117
- Van Cleuvenbergen R, D Chakrabarty, F Adams, 1990. speciation of ionic alkyllead in grass and tree leaves. *Anal Chem* 228:77-84
- Walton A, L Ebdon, G Millward, 1988. Methylation of inorganic lead by Tamyr Estuary (UK) sediments. *Appl. Organomet. Chem.* 2: 87-93.
- Wilkins R, 1991. Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. 2nd Ed VCH, New York.
- Wilkins R, 1974. The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. Allyn and Bacon Inc., Boston, U.S.A.401 pp.

BIBLIOGRAFÍA

- APHA/AWWA/WEF, 1992. American Public Health Association Washington, D.C. USA.
- Arcega-Cabrera F, SE Castillo-Blum, MA Armienta, 2005. Kinetic Study of the Release of Lead in a Mine-Impacted Tropical River. *Bull Environ Contam Toxicol*; 75:523-529
- Arcega F, 2001. Metales traza en sedimentos recientes de los ríos Verde y San Francisco y el sistema lagunar-estuarino Chacahua-Pastoría, Oaxaca. Tesis de Maestría. Umar. 81pp.
- Armienta MA, O Talavera, O Morton, M Barrera, 2003. Geochemistry of Metals from Mine Tailings in Taxco, México. *Bull Environ Contam Toxicol*;71:387-393
- Armienta M., O Morton, R Rodríguez, O Cruz, A Aguayo y N Cenicerros, 2001. Chromium in a Tannery Wastewater Irrigated Area, León Valley, México. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 66:189-195
- Armienta M., O Talavera, M Barrera, O Morton, G Villaseñor, O Cruz, N Cenicerros y A Aguayo, 2001. Movilidad de Metales Pesados a partir de Jales en Taxco, Gro. *Actas INAGEQ*.
- Armienta M, O Talavera, N Cenicerros, A Aguayo y O Cruz, 2000. Caracterización geoquímica de cuerpos de agua en la zona Taxco-Taxo El Viejo, Gro. *Actas INAGEQ*.
- Armienta MA, V Zamora, S Juárez, 1987. Manual para el análisis químico de aguas naturales, en el campo y laboratorio. Comunicaciones Técnicas, Serie Docencia y Divulgación No. 4. Instituto de Geofísica, UNAM. Laboratorio de Química Analítica.
- Axtmann EV, SN Luoma, 1991. Large scale distribution of metal contamination in fine-grained sediments of the Clark Fork river, Montana, USA. *Appl Geochem*;6:75-88
- Balistrieri L, J Murria y B Paul, 1993a. The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of Lake Sammamish, Washington: Response to seasonally anoxic conditions. *Limnol. Oceanogr.* 37(3): 529-548.
- Balistrieri L, J Murria y B Paul, 1993b. The cycling of iron and manganese in the water column of Lake Sammamish, Washington. *Limnol. Oceanogr.* 37(3): 510-528.
- Barrera M, 2001. Geoquímica de metales pesados en los jales de El Fraile, municipio de Taxco, Guerrero. Tesis de Maestría. UNAM. 59 pp.
- Barrios F., 2001. Química de coordinación del Pb (II) en medio acuoso en relación con su toxicidad, estudio particular de la interacción Pb-aminoácido. Tesis de Licenciatura. UNAM. 67 pp.
- Baxter D y W French, 1995. Speciation of lead in environmental and biological samples. *Pure and Appl. Chem*, Vol. 67, No. 4: 615-648.
- Belzile N, P Lecomte y A Tessier, 1989. Testing readsorption of trace metals during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environ. Sci. Technol.* 23:1015-1020.
- Lais JS, WD Marshall, 1986. Determination of alkyllead salts in runoff, soils and street dusts containing high levels of lead. *J. Environ. Qual.* 15: 255-260
- Bodek I, W Lyman, W Reehl y D Rosenblat, 1988. *Environmental inorganic chemistry*. Pergamon Press. New York, USA.
- Bradley SB. Flood effects on the transport of heavy metals. *Int J Environ Stud*

1984;22:225-230

- Bradley SB, JJ Cox, 1986a. Heavy metals in the Hamps and Manifold valleys, North Staffordshire UK: Distribution in flood plain soils. *Sci Tot Environ*;65:105-128
- Bradley SB, JJ Cox, 1986b. Heavy metals in the Hamps and Manifold valleys, North Staffordshire U.K.: Partitioning of metals in flood plain soils *Sci Tot Environ*;65:135-156
- Brinckman FE, G Olson, 1987. Global Biomethylation of the elements: Its role in the biosphere translated to new organometallic chemistry and biotechnology. En: Craig P.J., F. Glockling, *The Biological alkylation of heavy elements*. Royal Society of Chemistry, Special Publication No. 66, London, U.K.
- Burgess J, 1978. *Metal Ions in Solution*. Ellis Horwood Limited. Sussex, England. 481 pp.
- Byrd J, K Lee, D Lee y R Smith, 1990. The behaviour of trace metals in the Geum estuary, Korea. *Est*;13(1):8-13
- Castillo S, D Richens, G Sykes, 1986. New Agua Ions of Iridium in Oxidation States (III), (IV), and (V). *J Chem Soc Chem Commun*;1119-1121
- Castillo S y G Sykes, 1983. Interpretation of Kinetic Data for the Reaction of Azide with Aquapentaamminechromium (III) and the Reverse (Aquation) Reaction. *Inor Chem*; 23:1049-1052.
- Castro M, 2002. Caracterización químico-mineralógica de los sedimentos de los ríos Taxco y Cacalotenango en la región minera de Taxco, Gro. Como guía para evaluar los mecanismos de dispersión de desechos mineros. Tesis de Licenciatura. UAG.
- Chau YK, P Wong, G Bengert, J Dunn, 1984. Determination of dialkyllead, trialkyllead, tetraalkyllead and lead (II) compounds in sediment and biological samples. *Anal Chem*;56:271-274
- Chow TJ, 1978. Lead in natural waters. En: Nriagu, J.O. (Ed). *The Biochemistry of lead in the environment, Part A, Ecological Cycling*. Elsevier, Holland, 185-218 pp.
- Clark K, M Megaw y J Ruiz, 1986. Lead-Zinc-Silver carbonate hosted deposits of northern Mexico. *Society of economic geologists*.329 pp.
- Claudio ES, H Arnold-Godwin, JS Magyar, 2003. *Fundamental Coordination Chemistry, Environmental Chemistry and Biochemistry of Lead*. Progress in Inorganic Chemistry Edited by Kenneth D. Karlin, John Wiley and Sons, USA Vol. 51. 144pp
- Clevenger T. y D Samir, 1997. Leachability of lead from lead tailings. *Wat Air and Soil Poll*;106:379-387
- Coker W, 1995. Processes effecting mercury and associated metals in lake sediment columns. Canadian Mercury Network Workshop. Proceedings of 1995.
- CONAGUA. Hidrología del estado de Guerrero. www.conagua.org.mx 2001.
- Cram S, S Castillo, R Gutierrez, 1997. Speciation of chromium by differential pulse polarography and reduction of Cr (VI) in soils. International Conference III on the Biogeochemistry of trace elements.
- Craig P y F Glockling, 1987. *The biological alkylation of heavy elements*. Royal Society of Chemistry. 298 pp.
- Crompton T, 1998. *Occurrence and analysis of organometallic compounds in the environment*. John Wiley and Sons. New York, USA. 235pp.
- De la Lanza G y C Cazares, 1994. *Química de las Lagunas Costeras y el Litoral*

Mexicano. UABC, La Paz BCS. 525 pp.

- Dias GM, Edwards GC, 2003. Differentiating Natural and Anthropogenic Sources of Metals to the Environment. *Hum Ecol Risk Ass*;9(4):699-721
- Dong D, MN Yarrow, LW Lion, ML Shuler, WC Ghiorse, 2000. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: New evidence for the importance of Mn and Fe Oxides. *Wat Res*;34(2):427-436
- Dótor A, 2002. Validación de métodos analíticos para la determinación de metales pesados en muestras ambientales por ICP-AES y su aplicación en el estudio de la disponibilidad de metales en jales mineros. Tesis de Licenciatura. UAG, Taxco, Guerrero, México. 87 pp
- Drever JI, 1988, *The geochemistry of natural waters (2a ed.)*: Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 437 p.
- Duinker J, R Wollast y G Billen, 1979. Behaviour of manganese in the Rhine and Scheldt estuaries. *Est Coast Mar Sc*:9:727-738
- Elbaz-Poulichet F, J Garnier, D Ming, J Martin y A Thomas, 1996. The conservative behaviour of trace metals (Cd, Cu, Ni y Pb) and As in the surface plume of stratified estuaries: Example of the Rhone River (France). *Est Coast Sh Sc*;42:289-310
- Espenson J, 1981. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. Mc Graw Hill, N.Y. U.S.A. 218 pp.
- Ferguson J, 1990. *The heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, New York, U.S.A. 614 pp.
- Ficklin WH, Mosier EL, 2002. Field methods for sampling and analysis of environmental samples for unstable and selected stable constituents. In: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques and Health Issues*. Edited by GS. Plumlee and M.J. Logsdon. *Reviews in Economic Geology*;6:A
- Florence TM, GM Morrison, JL Staiber, 1992. Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity. *Sc Tot Environ*;125:1-13
- Florence TM, 1977. Trace metal species in fresh waters. *Wat Res*;11:681-687
- Förstner U, W Ahlf y W Calmano, 1989. Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multi-chamber device: combined effects of salinity and redox variation. *Mar Chem*;28:145-158
- Förstner U, 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Assessment of sources and intersites. *Environ. Tech Lett*;1:494-505.
- Förstner U, 1993. Metal speciation: General concepts and applications. *Intern J Environ Anal Chem*;51:5-23
- Friberg L, G Nordberg y V Vouk, 1990. *Handbook on the toxicology of metals*. Elsevier Pbs. 2nd. Ed. New York, USA. Vol. II.
- Gallert C y J Winter, 2002. Bioremediation of soil contaminated with alkyllead compounds. *Wat Res*;36:3130-3140
- Gallert C y J Winter, 2004. Degradation of alkyllead compounds to inorganic lead in contaminated soil. *Wat Res*;38 (19):4204-4212
- García A, M Armienta y O Cruz, 2001. Sources, distribution and fate of arsenic along the Tolimán River, Zimapán, México. *Hydro-ecology: Linking Hydrology and Aquatic Ecology*;266: 57-64.

- García A y M Armienta, 1996. Distribución de arsénico en sedimentos fluviales a lo largo del río Tolimán, Zimapán, Hgo., México. *Actas INAGEQ*;2:327-329.
- Garret R, 2000. Natural Sources of Metals to the Environment. *Hum Ecol Risk Ass*;6(6): 945-963
- Gerringa L, 1990. Aerobic degradation of organic matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe y Mn in marine sediments. *Mar Chem*;29:405-434
- Gibbs RJ, 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geol Soc Am Bull*;88:829-843
- Gibbs RJ, 1973. Mechanism of metal transport in rivers. *Sci*;180:274-280
- Gilmour C y E. Henry, 1991. Mercury Methylation in aquatic Systems Affected by Acid Deposition. *Env Poll*;71:131-169
- Greenwood NN y A Earnshaw, 1984. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press. Oxford, England. 1543 pp.
- Griethuysen C, M Luitwieler, J Joziase, AA Koelmans, 2005. Temporal variation of trace metal geochemistry in floodplain lake sediment subject to dynamic hydrological conditions. *Env Poll*;137(2):281-294
- Gunn A, D Winnard, D. Hunt, 1991. Trace metal speciation in sediments and soils. En *Metal Speciation: Theory and Application*. Ed. By J. Kramer and H. Allen, 1988. Lewis Publishers. U.S.A. pp. 261-294
- Gutierrez M, S Castillo, G. Bocco, R. Rodríguez, E. Miyakaso, 1988. Estudio multidisciplinario de contaminación por Cr en una zona industrial. I Simposio Nacional sobre Ingeniería Ambiental. Instituto de Ingeniería UNAM. 365-399 pp.
- Hewitt CN y RM Harrison, 1986. Organolead compounds in the environment. En: Craig PJ, F Glockling, *The Biological alkylation of heavy elements*. Royal Society of Chemistry, Special Publication No. 66, London, U.K.
- Huber F, Kirchmann, 1978. Aqueous chemistry of organolead and organothallium compounds in the presence of microorganisms. En Brickman, F. J. Bellana (Eds.) *Organometals and organometalloids: ocurrence and fate in the environment*. ASC Symposium Series;82:65-81
- Hutchinson T y K Meema, 1987. *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the environment*. John Wiley and Sons. New York, USA. 360 pp.
- INEGI. www.inegi.gob.mx 2005
- INEGI. Gobierno del Estado de Guerrero, Anuario Estadístico del Estado de Guerrero 2000, Aguascalientes, Ags., 2000.
- INEGI, 2000. *La minería en México*. INEGI Ed. 2000. 77 pp.
- INEGI. *Carta climática del estado de Guerrero*. 1998
- Irwin RJ, M VanMouwerik, L Stevens, MD Seese, W Basham, 1997. *Environmental Contaminants Encyclopedia*. NPS and EPA, U.S.A. 116 pp.
- Jain CK, 2004. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Wat Res*;38:569-578
- Jarvie AWP, R Markall, H Potter, 1975. Chemical alkylation of lead. *Nat*;255:217-218
- Jarvie AWP, A Withmore, R Markall, H Potter, 1983a. The sulfide assisted decomposition of trimethyllead chloride in aqueous systems. *Environ Poll. Ser B Chem Phys*;6:69-79
- Jarvie AWP, A Withmore, R Markall, H Potter, 1983b. Lead biomethylarion, an elusive

- goal. *Environ Pollut Ser B Chem Phys*;6:81-94
- Jiménez N, 1997. Técnicas analíticas de especiación de aluminio, arsénico, cromo, mercurio y plomo en agua. Tesis de Licenciatura. UNAM. 153pp.
 - Jordan RN, DR Yonge, WE Hathhorn, 1997. Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter. *J Contam Hydrol*;29:59-80
 - Kennish M, 1994. *Practical Handbook of Marine Science*. CRC Press Inc. Florida USA pp 263-302
 - Kersten M y U Förstner, 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Wat Sci Tech*;18:121-130
 - Klavins M, A Briede, V Rodinov, I Kokorite, E Parele, I Klavina, 2000. Heavy metals in rivers of Latvia. *Sc Tot Environ*;262:175-183
 - Krumgalz B, G Fairshstein y A Cohen, 1992. Grain size effect on anthropogenic trace metal and organic matter distribution in marine sediments. *Sc Tot Environ*;116:15-30
 - Kwon Y T y CW Lee., 2001. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation. *Microchem J*;70(2201):255-264
 - Libes S, 1992. *An Introduction to marine biogeochemistry*. John Wiley and Sons Inc. New York 734 pp.
 - Linder PW y K Murray, 2001. Speciation studies in natural waters. *Inor Chim Acta*;79:44-45
 - Liu W, J Zhao, Z Ouyang, L Söderlund, G Liu, 2005. Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China. *Environ Int*;31:805-812
 - Logan, S., 2000. *Fundamentos de cinética química*. Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 272 pp.
 - López-Sánchez J, R Rubio y G Rauret, 1993. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. *Intern J Environ Anal Chem*;51:113-121
 - Loring D. y R Rantala, 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sci Rev*;32:235-283
 - Lu XQ, I Werner, TM Young, 2005. Geochemistry and bioavailability of metals in sediments from northern San Francisco Bay. *Environ Int*;31:593-602
 - Lucho-Constantino CA, M Álvarez-Suarez, RI Beltrán-Hernández, F Prieto-García, HM Poggi-Varaldo, 2005. A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, México irrigated with raw wastewater. *Environ Int* 2005;31:313-323
 - Manahan S., 1991. *Environmental Chemistry*. 4th. Ed. Lewis Pubs. New York. 612 pp.
 - McEldowney S, D Hardman y S White, 1993. *Pollution, Ecology and Biotreatment*. Longman Scientific and Technical. UK. 189 pp.
 - Mehmet Y, Y Dilgin y S Grucer, 2000. Speciation of lead in soils and relation with its concentration in fruits. *Anal Chim Acta*;410:119-125
 - Merian E, 1991. *Metals and their compounds in the environment*. VCH Pbs. 1st. Ed.
 - Mester, Z, C Cremisini, E Ghiara y R Morabito, 1998. Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. *Anal Chim Acta*;359:133-142
 - Milliman JD y JP Syvitski, 1992. Geomorphic/Tectonic control of sediment discharge to the ocean: The importance of small mountainous rivers. *J Geol*;100:525-544

- Moore J, 1991. Inorganic contaminants of surface water. Springer Verlag, New York, U.S.A. 334 pp.
- Morin K y N Hutt, 1997. Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies. Minesite Drainage Assessment Group, USA. 333 pp.
- Mulroy P y O Li-Tse, 1998. Degradation of Tetraethyllead during the degradation of leaded gasoline hydrocarbons in soil. *Env Toxicol Chem*;17(5):777-782
- Myung Chae J., 2001. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Applied Geochem*;16:1369-1375
- Nevenka M y M Branica, 1994. Input of ionic alkyllead compounds to surface waters. *Sc Tot Environ*;154:39-46
- Ngiam L y P Lim, 2001. Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. *Sc Tot Environ*;275:53-61
- Nguyen HL, M Leermakers, J Osán, S Török, W Baeyens, 2005. Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. *Sci Tot Environ*;340:213-230
- NOAA, 2005. <http://www.noaa.gov/research.html>
- Nordstrom DK y Muñoz JL, 1986. Geochemical thermodynamics: Palo Alto, Blackwell Scientific Publications, 477 pp.
- Okonkwo JO y M Mothiba, 2005. Physico-chemical characteristics and pollution levels of heavy metals in the rivers in Thohoyandou, South Africa. *J Hydrol*;308:122-127
- Osuna-López J, F Páez-Osuna, C Marmolejo y P Ortega, 1989. Metales pesados disueltos y particulados en el Puerto de Mazatlán. *An Inst Cienc Mar Limnol UNAM* 16(2):307-320
- Pelletier E, 1995. Environmental Organometallic Chemistry of Mercury, Tin and Lead: Present status and perspectives. En *Metal Speciation and Bioability in Aquatic Systems*. Ed. A Tessier and D Turner, 1995. Wiley and Sons, New York, U.S.A. pp. 103-148
- PEMEX, 2005. www.franquiciapemex.mx
- Pestana MH, MLL Formoso, EC Teixeira, 1997. Heavy metals in stream sediments from copper and gold mining areas in souther Brazil. *J Geochem Explor*;58:133-143
- Pongratz R y K Heumann, 1999. Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions. *Chemosphere*;39(1):89-102
- Pons B, A Carrera, C Nerín, 1998. Speciation of ionic alkyllead compounds in human urine by gas chromatography-mass spectrometry after butylation through a Grignard reaction. *J Chrom B*;716:139-145
- Quevauviller P, G Rauret y B Griepink, 1993. Single and sequential extraction in sediments and soils. *Int J Environ Anal Chem*;51:231-235
- RAIS, 2000. Risk Assessment Information System. General Soil Background Values. <http://www.risk.lsd.ornl.gov>
- Radojevic M y R Harrison, 1987. Concentrations and pathways of organolead compounds in the environment: a review. *Sc Tot Environ*;59:157-180
- Rashid M. y J Leonard, 1973. Modifications in the solubility and precipitation behaviour of various metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid. *Chem Geol*;11:89-97

- Rendell P, G Batley y A Cameron, 1980. Adsorption as control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ Sci Technol*;14:314-318
- Ritcey G., 1989. *Tailings Management Problems and solutions in the mining industry*. Elsevier Pbs. New York, USA. 970 pp.
- Romero F. Procesos Geoquímicos que controlan la movilidad de metales y metaloides en jales de sulfuros metálicos “El Fraile”, Taxco-Guerrero. Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM. 2004
- Rubio R y A Ure, 1993. Approches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *Intern J Environ Anal Chem*;51:205-217
- Salomons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *J Geochem Explor*;52:5-23
- Salomons W., 1993. Adoption of common schemes for single and sequential extractions of trace metal in soils and sediments. *Intern J Environ Anal Chem*;51:3-4
- Sangupta M., 1993. *Environmental Impacts of mining: Monitoring, restoration and control*. CRC Press, Boca Ratón, Florida, U.S.A. 494 pp.
- Schmidt U y F Huber, 1976. Methylation of organolead and lead (II) compounds to $(CH_3)_4Pb$ by microorganisms. *Nat*;259:157-158
- SECOFI, 1999. Monografía geológico-minera del estado de Guerrero. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Coordinación General de Minería.
- SECOFI, 2006. www.secofi.gob.mx
- Sholkowitz E, 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *E Planet Sc Lett*;41:77-86
- Singh KP, D Mohan, VK Singh, A Malik, 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India. *J Hydrol*;312(1-4):14-27
- SNM. www.snm.gob.mx 2005.
- Shu W, Z Ye, C Lan, Z Zhang y M Wong, 2001. Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. *Environ Int*;26:389-394
- Simms P, E Yanful, L St-Arnaud y B Aubé, 2000. A laboratory evaluation of metal release and transport in flooded pre-oxidized mine tailings. *App Geochem*;15:1254-1263
- Simón M, F Martín, I Ortiz, J Fernández, E Fernández, C Dorransoro y J Aguilar, 2001. Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of a pyrite mine. *Sc Tot Environ*;279:63-74
- Steinfeld J, J Francisco y W Hase, 1989. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall, N.J. U.S.A. 548 pp.
- Talavera-Mendoza O, M Yta, R Moreno-Tovar, A Dótor-Almazán, N Flores-Mundo, C Duarte, 2005. Mineralogy and Geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, México area to evaluate their potential environmental impact. *Geof Int*; 44(1):49-64
- Tarras-Wahlberg N, A Flachier, S Lane y O Sangfors, 2001. Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador. *Sc Tot Env*;278:239-261
- Thayer JS, 1987. Methylation of poorly soluble metal compounds: some environmental implications. En: Craig P.J., F. Glockling, *The Biological alkylation of heavy elements*.

Royal Society of Chemistry, Special Publication No. 66, London, U.K.

- Teeling H y H Cypionka, 1997. Microbial degradation of tetraethyl lead in soil monitored by microcalorimetry. *Appl Microbiol Biotech*;48:275-279
- Tessier A, P Campbell y M Bisson, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem*;51:844-851
- Town RM y M Filella, 2002. Implications of natural organic matter binding heterogeneity on understanding lead (II) complexation in aquatic systems. *Sc Tot Environ*;300:143-154
- Unob F, A Hagège, D Lakkis, M Leroy, 2003. Degradation of organolead species in aqueous solutions by electron beam irradiation. *Wat Res*;37:2113-2117
- Ure M, R Thomas y D Littlejohn, 1993. Ammonium acetate extracts and their analysis for the speciation of metal ions in soils and sediments. *Intern J Environ Anal Chem*;51:65-84
- Van Cleuvenbergen R, D Chakrabarty, F Adams, 1990. speciation of ionic alkyllead in grass and tree leaves. *Anal Chem*;228:77-84
- Villaescusa J, 1996. Metales pesados y coprostanol en sedimentos costeros como indicadores de contaminación por aguas residuales en la región fronteriza de Baja California, México-California, E.U.A. Tesis de Maestría. UABC. Ensenada, Baja California, 91pp.
- Villalobos M, M Gutierrez, S Castillo, 1987. A study of the factors that influence the interference of Fe (III) in the colourimetric análisis of Cr (VI) in polluted waters. *Contam Ambient*;3:7-23
- Walton A, L Ebdon, G Millward, 1988. Methylation of inorganic lead by Tamr Estuary (UK) sediments. *Appl Organomet Chem*;2:87-93
- Wilkins R, 1991. Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. 2nd Ed VCH, New York.
- Wilkins R, 1974. The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. Allyn and Bacon Inc., Boston, U.S.A.401 pp.
- Windom H, R Smith y C Rawlison, 1988. Trace metal transport in a tropical estuary. *Mar Chem*;24:293-305
- Wolterbeek H y T Verburg, 2001. Predicting metal toxicity revisited: general properties vs. specific effects. *Sc Tot Env*;279:87-115
- Xiangdong L, Z Shen, O Wai, Y Li, 2001. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary. *Mar Poll Bull*;42(3): 215-223
- Young-Tack K y L Chan-Won, 2001. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation. *Microchem J*;70:255-264