



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA  
TIERRA**

**PROCESOS GEOQUÍMICOS AMBIENTALES  
DEL ARSÉNICO, CADMIO, PLOMO Y ZINC  
EN SEDIMENTOS DEL RÍO TOLIMÁN,  
HIDALGO, MÉXICO**

**T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(GEOLOGÍA AMBIENTAL)**

**PRESENTA  
M. EN C. ERIK ESPINOSA SERRANO**

**DIRECTORA DE TESIS  
DRA. MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ**

**MÉXICO, D. F. 02 DE AGOSTO DE 2012**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 Diana Sofía y Gerardo Damián por el amor que me demuestran a diario y por ser la motivación para seguir adelante y cumplir nuestros sueños

A Vicky porque siempre me has apoyado y, principalmente, por compartirme tu amor a pesar de las distancias

A mis padres Concepción y Enrique porque este triunfo también es suyo, gracias por todo

A Delia, Rocío, Fernando y Enrique porque han estado siempre pendiente de mí

A todos mis sobrinos, para que recuerden que en esta vida podemos salir adelante

A todas mis amigas y amigos por compartir grandes momentos conmigo

A todos los colegas porque no se detengan en esta maravillosa profesión de conocer la naturaleza y protegerla de nosotros mismos

A todos los que he mencionado, para todos aquellos que me faltaron y a todo aquel que lea esta tesis les deseo lo mejor y que este documento les anime a creer que pueden lograr sus sueños.

Hasta siempre, gracias por todo

## AGRADECIMIENTOS

A la **Dra. María Aurora Armienta Hernández** por su invaluable amistad, apoyo y paciencia para la realización de esta tesis.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)** por su apoyo mediante una beca complementaria y, en general, por todas las oportunidades de desarrollo humano y profesional que brinda a los alumnos.

Al **CONACYT** por la beca otorgada y demás apoyos para mis estudios de Doctorado.

Hago un reconocimiento especial al proyecto **CONACYT-SEMARNAT 2002-0017** por el financiamiento otorgado a este proyecto de investigación.

Al **Posgrado en Ciencias de la Tierra** por su enorme apoyo para la asistencia a congresos y cursos, así como las facilidades otorgadas para desarrollar actividades académicas.

A los Doctores Jorge López Blanco y Jesús Solé Viñas por su valiosa amistad y colaboración durante el desarrollo de este proyecto

A Lupita Villaseñor por su entrañable amistad y sus valiosos comentarios sobre Zimapán y demás aspectos mineros y geoquímicos.

Al Dr. Francisco Martín Moreno por tu amistad, la revisión de la tesis y la manera afable de compartir tus conocimientos.

A la Dra. Ofelia Morton por su valiosa amistad, revisión y aportes a la tesis así como en la realización de análisis químicos.

A la Dra. Violeta Mugica Álvarez y al Dr. Arturo Carranza Edwards por la revisión y sus valiosas aportaciones a esta tesis.

Para Olivia Cruz, Alejandra Aguayo, Elizabeth Hernández, Nora Ceniceros y Aurelia Juárez del Instituto de geofísica de la UNAM por su amistad, paciencia y ayuda durante mi estancia en este importante espacio de investigación.

Al M. en C. Juan Carlos García Ocampo de la Facultad de ingeniería de la UNAM por su ayuda en la observación minerográfica y preparación de muestras para análisis mediante Microsonda Electrónica.

A Araceli Chaman y Mónica Lizbeth Salgado por su amistad e inestimable ayuda en el Posgrado.

A la I.Q. Cecilia Salcedo de la facultad de Química de la UNAM por su apoyo en los análisis de Difracción de rayos X y sus valiosos comentarios.

A Patricia Girón del Instituto de Geología de la UNAM por su apreciable amistad y ayuda en análisis de muestras.

Al M. en C. Carlos Linares del Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica de la UNAM, por su paciencia y gran apoyo técnico en el análisis de muestras vía Microsonda Electrónica.

A la Dra. Rosa María Prol Ledesma, así como a sus alumnos, por ayudarme en el análisis minerográfico y petrográfico de muestras de sedimentos.

A Flor Árcega, Silvia Micete, Azucena Dótor, Mónica Lorena Hernández, Claudia Padilla Carrillo, Miguel Á. Pérez, Flor Navarrete, Rubén, Eloisa Domínguez, Guillermina González, Miriam Méndez, así como a todos aquellos amigos que me han acompañado en este camino del Posgrado. Gracias por su amistad.

A Isabel Reséndiz y familia, por su sincera amistad y apoyo dentro y fuera de la UNAM.

A don Jaime Rodríguez por su amistad y guiar nuestro destino durante los muestreos; y a don Antonio Sánchez por su amistad y compartirme su experiencia.

A mis amigos de siempre Mario Chávez, Isidro Camacho, Alfredo Vílchis, María Teresa Ramírez, Fernando Díaz Sánchez, Catalina Hernández y Eduardo Martínez, Lucía Rivera, Carmen García, Víctor Martínez, Miguel Guerrero, Maricela Mendoza, César Sánchez, César Albarrán, Vicente Martínez, Irma Galindo, Alberto Téllez, Laura Andreína Nevárez, Claudia Padilla y Melva; porque donde estén me brindan compañía y ánimo de seguir adelante.

A todos aquellos a quienes, por razones de espacio no menciono pero que siempre les agradeceré haber compartido valiosos momentos conmigo.

# ÍNDICE

	<b>RESUMEN</b>	13
	<b>ABSTRACT</b>	14
	<b>INTRODUCCIÓN</b>	16
	Objetivos e hipótesis	17
<b>Capítulo 1</b>	<b>DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO</b>	19
1.1	Localización	19
1.2	Orografía e hidrología	19
1.3	Clima	19
1.4	Geología	21
1.5	Estratigrafía regional	21
1.6	Estructuras regionales	22
1.7	Magmatismo regional	22
1.8	Yacimientos minerales	22
1.9	Problemática ambiental	24
<b>Capítulo 2</b>	<b>LAS ACTIVIDADES MINERAS: PROBLEMÁTICA AMBIENTAL Y REMEDIACIÓN</b>	26
2.1	Introducción	26
2.2	Normatividad mexicana relacionada con los jales mineros	27
2.3	Acciones de remediación	28
2.4	Estudios de la problemática ambiental relacionada con la minería en México	29
<b>Capítulo 3</b>	<b>PROPIEDADES QUÍMICAS, PRESENCIA EN EL AMBIENTE, USOS, TOXICOLOGÍA Y NORMATIVIDAD DEL ARSÉNICO, CADMIO, PLOMO Y ZINC</b>	32
3.1	<b>Arsénico</b>	32
3.1.1	Propiedades químicas	32
3.1.2	Presencia en el ambiente	33
3.1.3	Usos	34
3.1.4	Toxicología	35
3.1.5	Normatividad general	35
3.2	<b>Cadmio</b>	37
3.2.1	Propiedades químicas	37
3.2.2	Presencia en el ambiente	37
3.2.3	Usos	38
3.2.4	Toxicología	38
3.2.5	Normatividad general	39
3.3	<b>Plomo</b>	39
3.3.1	Propiedades químicas	39
3.3.2	Presencia en el ambiente	40
3.3.3	Usos	41

3.3.4	Toxicología	41
3.3.5	Normatividad general	42
3.4	<b>Zinc</b>	42
3.4.1	Propiedades químicas	42
3.4.2	Presencia en el ambiente	43
3.4.3	Usos	43
3.4.4	Toxicología	43
3.4.5	Normatividad general	44
<b>Capítulo 4</b>	<b>FENOMENOLOGÍA AMBIENTAL EN SISTEMAS FLUVIALES</b>	46
4.1	Introducción	46
4.2	Mecanismos de retención y liberación de elementos en un sistema fluvial	46
4.3	Diagramas de estabilidad Eh-pH para arsénico y metales	55
4.4	Distribución de arsénico y metales en fracciones geoquímicas	57
<b>Capítulo 5</b>	<b>ESPECIACIÓN QUÍMICA</b>	60
5.1	Introducción	60
5.2	Especiación química mediante extracción secuencial	61
5.3	Especiación química específica para arsénico mediante extracción secuencial	63
<b>Capítulo 6</b>	<b>METODOLOGÍAS DE MUESTREO Y ANALÍTICAS</b>	65
6.1	Metodología de muestreo	65
6.1.1	Criterios de selección de los sitios de muestreo	66
6.1.2	Muestreos realizados	67
6.1.3	Procedimiento de muestreo	71
6.2	Pre-tratamiento de las muestras	71
6.3	Granulometría	71
6.4	Determinación de pH	73
6.5	Determinación de azufre total	73
6.6	Determinación de Carbono Orgánico (C.O.) fácilmente oxidable	74
6.7	Difracción de rayos X	75
6.8	Determinación de metales totales	76
6.9	Determinación de arsénico total	77
6.10	Procedimiento general de extracción secuencial	78
6.11	Método de extracción secuencial específico para arsénico	79
6.12	Análisis químico-mineralógicos mediante Microsonda Electrónica	80
<b>Capítulo 7</b>	<b>PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	84
7.1	Granulometría de los sedimentos	84
7.2	Movilidad espacial de sedimentos	88
7.3	Determinación de pH en sedimentos y jales	94
7.4	Determinación de azufre total en sedimentos y jales	96
7.5	Determinación de Carbono Orgánico fácilmente oxidable	97
7.6	Determinación de la mineralogía de sedimentos y jales	100
7.6.1	Zona no contaminada	100
7.6.2	Zona afectada por jales oxidados	100
7.6.3	Zona afectada por jales	107
7.6.4	Zona afectada por actividades mineras	109
7.7	Cuantificación de arsénico total	114
7.8	Cuantificación de metales totales	120

7.8.1	Cadmio	120
7.8.2	Plomo	125
7.8.3	Zinc	129
7.9	Distribución de arsénico y plomo en fracciones finas de los sedimentos	134
7.10	Correlaciones entre concentraciones de elementos totales	136
7.11	Determinación de la especiación química de As, Cd, Pb y Zn en sedimentos	138
7.11.1	Arsénico	138
7.11.2	Cadmio	143
7.11.3	Plomo	148
7.11.4	Zinc	152
7.12	Determinación de la especiación química específica para As en sedimentos	159
7.13	Modelación de diagramas de estabilidad Eh-pH de partículas de sedimentos	163
7.14	Metodología propuesta para la evaluación de peligrosidad de sedimentos impactados por actividades mineras	168
	<b>CONCLUSIONES</b>	170
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	173
	<b>ANEXO 1. TABLAS EN GENERAL</b>	181
	<b>ANEXO 2. FOTOGRAFÍAS E IMÁGENES</b>	198

### ÍNDICE DE TABLAS

1	Principales especies químicas naturales del arsénico	32
2	Dosis letal (LD <sub>50</sub> ) oral aproximada de sustancias químicas en ratas	36
3	Concentración de cadmio en tipos de rocas comunes	38
4	Concentración de plomo en distintos tipos de rocas y suelos	40
5	Usos más comunes del zinc y sus compuestos	44
6	Producto de solubilidad (kps) de minerales	50
7	Afinidad de adsorción de cationes divalentes en distintas fases minerales	52
8	Esquema de extracción secuencial de elementos traza en sedimentos	62
9	Procedimiento de extracción secuencial de metales traza en sedimentos recomendado por la BCR	62
10	Esquema de extracción secuencial de arsénico en sedimentos	64
11	Muestras de sedimentos colectadas en el río Tolimán durante esta investigación	67
12	Clasificación de partículas por su tamaño de acuerdo con la escala Wentworth	72
13	Parámetros para la determinación de metales en un espectrómetro de EAAF marca Perkin-Elmer AAnalyst 100	76
14	Resultados del análisis de materiales patrón para analizar metales mediante EAAF	77
15	Programa de Temperatura del Horno de Grafito	77
16	Resultados (en %) del análisis en Microsonda electrónica de PbS y ZnS en un patrón	82
17	Resumen de los resultados obtenidos del análisis granulométrico de los sedimentos colectados en el río Tolimán	88
18	Clasificación de partículas por su modo de transporte	88
19	Aplicación de la prueba F de Snedecor-Fisher para los valores de carbono orgánico fácilmente oxidable, para Sequía 1 y Lluvias	99
20	Identificación mediante DRX de fases minerales en sedimentos de la zona no	

	contaminada	99
21	Resultados (en %) del análisis elemental de la muestra JR1 (Jal-R1-c1-c33)	100
22	Resultados (en %) del análisis elemental de la muestra JR1 (Jal-R1-c1-Cu22)	101
23	Resultados (en %) del análisis elemental de la muestra JR1 (Jal-R1-c2-c11)	102
24	Resultados (en %) del análisis elemental de la muestra JR1 (Jal-R1-c2-22)	103
25	Identificación mediante DRX de fases minerales en sedimentos de la zona afectada por jales oxidados	105
26	Resultados del análisis de la muestra JO11 mediante EDS	105
27	Resultados del análisis de la muestra de jales SMV mediante EDS	107
28	Identificación mediante DRX de fases minerales presentes en sedimentos del río Tolimán	107
29	Resultados del análisis de la muestra J12 mediante EDS	108
30	Identificación mediante DRX de fases minerales presentes en sedimentos del río Tolimán	109
31	Resultados (en %) del análisis elemental de la muestra M12 (Carr-1-11)	110
32	Resultados del análisis de la muestras M14 mediante EDS	111
33	Comparación entre los resultados de arsénico total cuantificado en sedimentos del río Tolimán, el valor de fondo y parámetros internacionales	117
34	Resultados de la <b>prueba de F</b> para $[As]_T$ en sedimentos en Sequía 1 y Lluvias	117
35	Interpretación del Índice de geoacumulación en sedimentos	118
36	Comparación entre los resultados de cadmio total cuantificado en sedimentos del río Tolimán, el valor de fondo y parámetros internacionales	123
37	Resultados de la <b>prueba de F</b> para $[Cd]_T$ en sedimentos en Sequía 1 y Lluvias	123
38	Comparación entre los resultados de plomo total cuantificado en sedimentos del río Tolimán, el valor de fondo y parámetros internacionales	127
39	Resultados de la <b>prueba de F</b> para $[Pb]_T$ en sedimentos en Sequía 1 y Lluvias	127
40	Comparación entre los resultados de zinc total cuantificado en sedimentos del río Tolimán, el valor de fondo y parámetros internacionales	131
41	Resultados de la prueba F para $[Zn]_T$ en sedimentos en Sequía 1 y Lluvias	131
42	Porcentaje de sedimentos finos distribuidas según fracciones de tamaño de partícula (T)	133
43	Análisis de varianza de un factor de las $[As]_T$ obtenidas en tres fracciones de sedimentos	134
44	Análisis de varianza de un factor de las $[Pb]_T$ obtenidas en tres fracciones de sedimentos	135
45	Análisis de correlación de Pearson para las concentraciones elementales totales de los sedimentos muestreados de la zona no contaminada	135
46	Análisis de correlación de Pearson para las concentraciones elementales totales de los sedimentos muestreados de la zona afectada por jales y jales oxidados	136
47	Análisis de correlación de Pearson para las concentraciones elementales totales de los sedimentos muestreados de la zona afectada por actividades mineras	136
48	Resultados de la especiación química del arsénico en sedimentos	140
49	Resultados de la especiación química del cadmio en sedimentos	144
50	Resultados de la especiación química del plomo en sedimentos	149
51	Resultados de la especiación química del zinc en sedimentos	154
52	Resultados de la Especiación química específica de arsénico en sedimentos del río Tolimán	161
53	Concentraciones elementales de una partícula de la muestra de sedimentos J12	166
54	Concentraciones elementales de partículas de la muestra de sedimentos M14	169

## Anexo 1. Tablas en general

A	Descripción breve de los sitios de muestreo correspondientes al muestreo de Sequía 1	181
B	Descripción breve de los sitios de muestreo correspondientes al muestreo de Lluvias	184
C	Descripción breve de los sitios de muestreo correspondientes al muestreo de Sequía 2	185
D	Concentraciones de fondo de arsénico y cadmio en sedimentos de arroyo en Zimapán	187
E	Concentraciones de fondo de plomo y zinc en sedimentos de arroyo en Zimapán	187
F	Resultados de la cuantificación de pH, % de carbono orgánico (%C.O.), azufre total (STotal) y la proporción de la fracción fina (%F.F.) en sedimentos del río Tolimán	188
G	Determinación de la granulometría de sedimentos colectados en el río Tolimán	189
H	Resultados en % de la especiación de arsénico en sedimentos del río Tolimán	190
I	Cálculo del Índice de geoacumulación (Igeo) de arsénico en sedimentos	190
J	Resultados en % de la especiación de cadmio en sedimentos del río Tolimán	191
K	Cálculo del Índice de geoacumulación de cadmio en sedimentos	191
L	Resultados de la especiación de plomo en sedimentos del río Tolimán	192
M	Cálculo del Índice de geoacumulación (Igeo) de plomo en sedimentos	192
N	Resultados de la especiación de zinc en sedimentos del río Tolimán	193
O	Cálculo del Índice de geoacumulación (Igeo) de zinc en sedimentos	194
P	Límites máximos permisibles para arsénico y metales pesados (concentración total, mg/l) de acuerdo con la NOM-002-ECOL-1996	194
Q	Concentración natural de metales en matrices naturales	194
R	Comparación entre los resultados de arsénico y metales totales cuantificados en sedimentos del río Tolimán, valores de fondo y parámetros internacionales	195
S	Límites máximos permisibles para arsénico y metales pesados de acuerdo con la NOM-001-ECOL-1996	195
T	Resultados en % de la especiación química específica para arsénico en sedimentos del río Tolimán	196
U	Concentración de arsénico y plomo en distintas fracciones de tamaño de partícula en sedimentos del río Tolimán	196
V	Exactitud en la cuantificación de arsénico y metales	197
W	Reproducibilidad (precisión) en la cuantificación de arsénico y metales	197
X	Repetitividad (precisión) en la cuantificación de arsénico y metales	197

## ÍNDICE DE FIGURAS

1	Ubicación del área de estudio	19
2	Precipitación media anual en distintos estados de la República Mexicana (1941-2006 acumulada) y en Zimapán (1971-2000)	20
3	Precipitación mensual en Zimapán (2001-2007)	20
4	Geología del distrito de Zimapán, Hidalgo	23
5	Diagrama de adsorción de cationes en oxi-hidróxido de hierro en función del pH	52
6	Diagrama de adsorción de aniones en oxi-hidróxido de hierro en función del pH	53
7	Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema As-Fe-O-H-S	55
8	Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Cd-C-S-O-H	56
9	Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Pb-S-C-O-H	56
10	Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Zn-S-C-O-H	57
11	Visión parcial de la cuenca del río Tolimán y las zonas de muestreo	66
12	Localización de los sitios de muestreo correspondientes a la temporada de Sequía 1	68
13	Localización de los sitios de muestreo correspondientes a la temporada de Lluvias	69
14	Localización de los sitios de muestreo correspondientes a la temporada de Sequía 2	70

15	Gráfica de tamaño de partícula contra frecuencia acumulada	72
16	Descripción cualitativa de partículas de jales (A=SMV) y sedimentos (B=M14) efectuada con un Microscopio Petrográfico-Minerográfico	82
17	Granulometría de los sedimentos colectados en la zona no contaminada	84
18	Granulometría de los sedimentos colectados en la zona afectada por jales oxidados	85
19	Granulometría de los sedimentos colectados en la zona afectada por jales	86
20	Granulometría de los sedimentos colectados en la zona afectada por actividades mineras	87
21	Comparación entre fotografías de la zona de muestreo M12 (izquierda) y M22 (derecha)	87
22	Gráficos de T contra FA de muestras de sedimentos correspondientes a la zona no contaminada	91
23	Gráficos de T contra FA de muestras de sedimentos correspondientes a la zona afectada por jales oxidados	91
24	Gráficos de T contra FA de muestras de sedimentos correspondientes a la zona afectada por jales	92
25	Gráficos de T contra FA de muestras de sedimentos correspondientes a la zona afectada por minería	92
26	Magnitud del pH de los sedimentos colectados en el río Tolimán	94
27	Porcentaje de $S_T$ de las muestras de sedimento del río Tolimán y de jales	96
28	Resultados de la cuantificación de carbono orgánico fácilmente oxidable en jales y sedimentos	98
29	Microfotografía de una sección de la lámina delgada correspondiente a la muestra JR1 (Jal-R1-c1-c33)	100
30	Microfotografía de una sección de la lámina delgada de la muestra JR1 (Jal-R1-c1-Cu22)	101
31	Imagen del espectro de rayos X que se obtiene del análisis mediante WDS de una partícula de jarosita ( $KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$ )	101
32	Microfotografía de una sección de la lámina delgada correspondiente a la muestra JR1 (Jal-R1-C2-11)	102
33	Microfotografía de una sección de la lámina delgada correspondiente a la muestra JR1 (Jal-R1-C2-22)	103
34	Imagen de sedimentos finos de la muestra JO11 obtenida en Microsonda electrónica	105
35	Campos en una muestra de los jales SMV analizados por EDS	106
36	Campo en la muestra de sedimentos J12 analizado por EDS	108
37	Microfotografía de una sección de la lámina delgada correspondiente a la muestra M12 (Carr-1-11)	110
38	Campo analizado de los sedimentos M14 por EDS	111
39	Concentraciones de $As_{Total}$ en sedimentos del río Tolimán y jales por zona	116
40	Índice de geoacumulación de arsénico en sedimentos	118
41	Concentraciones de $Cd_{Total}$ en sedimentos del río Tolimán y jales por zona	122
42	Índice de geoacumulación de cadmio en sedimentos	124
43	Concentraciones de $Pb_{Total}$ en sedimentos del río Tolimán y jales por zona de muestreo	126
44	Índice de geoacumulación de plomo en sedimentos	128
45	Concentraciones de $Zn_{Total}$ en sedimentos del río Tolimán y jales por zona	130
46	Índice de geoacumulación de zinc en sedimentos	132
47	Concentración de arsénico en distintas fracciones de sedimentos caracterizadas por su tamaño de partícula (T)	134
48	Concentración de plomo en distintas fracciones de sedimentos caracterizadas por su tamaño de partícula (T)	134
49	Especiación química (%/fracción) del arsénico en sedimentos (Zonas no contaminada y afectada por jales oxidados)	141

50	Especiación química (%/fracción) del arsénico en sedimentos (Zonas afectada por jales y por actividades mineras)	141
51	Especiación química (%/fracción) del cadmio en sedimentos (Zonas no contaminada y afectada por jales oxidados)	145
52	Especiación química (%/fracción) del cadmio en sedimentos (Zonas afectada por jales y por actividades mineras)	145
53	Especiación química (%/fracción) del plomo en sedimentos (Zonas no contaminada y afectada por jales oxidados)	150
54	Especiación química (%/fracción) del plomo en sedimentos (Zonas afectada por jales y por actividades mineras)	150
55	Especiación química (%/fracción) del zinc en sedimentos (Zonas no contaminada y afectada por jales oxidados)	155
56	Especiación química (%/fracción) del zinc en sedimentos (Zonas afectada por jales y por actividades mineras)	155
57	Distribución de arsénico en fracciones obtenidas por especiación química específica (zona no contaminada y zona afectada por jales oxidados)	162
58	Distribución de arsénico en fracciones obtenidas por especiación química específica (zona afectada por jales y zona afectada por actividades mineras)	162
59	Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ti-Si-H <sub>2</sub> O muestra de sedimentos J12(a)	163
60	Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ti-Si-H <sub>2</sub> O muestra de sedimentos J12(b)	164
61	Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ti-Si-H <sub>2</sub> O muestra de sedimentos J12(c)	164
62	Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ti-Si-H <sub>2</sub> O muestra de sedimentos J12(d)	165
63	Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ca-Pb-Zn-H <sub>2</sub> O muestra de sedimentos M14(a)	166
64	Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ca-Pb-Zn-H <sub>2</sub> O muestra de sedimentos M14(b)	166
65	Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ca-Pb-Zn-H <sub>2</sub> O muestra de sedimentos M14(c)	167
66	Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ca-Pb-Zn-H <sub>2</sub> O muestra de sedimentos M14(d)	167
67	Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ca-Pb-Zn-H <sub>2</sub> O muestra de sedimentos M14(e)	168

## **Anexo 2. Fotografías e imágenes**

A1	Estación de muestreo NC11	198
A2	Estación de muestreo NC13	198
A3	Estación de muestreo JO11	198
A4	Estación de muestreo JO12	198
A5	Estación de muestreo J11	198
A6	Estación de muestreo J13	198
A7	Estación de muestreo M11	199
A8	Estaciones de muestreo M12 y M13	199
A9	Estaciones de muestreo M14 y M15	199
A10	Sitio de muestreo NC31 (Sequía 2) atrás del cerro del Muhi	199
A11	Sitio de muestreo NCA31 (Sequía 2) en el arroyo Cuaxihi	199
A12	Difractograma de una muestra de los sedimentos J11	200
A13	Difractograma de una muestra de los sedimentos J14	200
A14	Difractograma de una muestra de los sedimentos C15	201
A15	Difractograma de una muestra de los sedimentos J21	201
A16	Difractograma de una muestra de los sedimentos J24	202
A17	Difractograma de una muestra de los sedimentos C23	202
A18	Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos JR1 (oxi-hidróxido de hierro)	203
A19	Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos JR1 (sulfato de calcio)	204

A20	Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos JO11 (óxido de hierro)	205
A21	Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos SMV (sulfuro de hierro y arsénico)	206
A22	Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos SMV (arsenato de hierro)	207
A23	Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos J12 (sulfuro de hierro)	208
A24	Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos M12 (sulfuro de hierro)	209
A25	Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos M14 (sulfuro de hierro)	210
A26	Columna estratigráfica del Distrito minero de Zimapán	211

## RESUMEN

Esta investigación tuvo como objetivo identificar los procesos geoquímicos que gobiernan la disponibilidad y toxicidad del arsénico, cadmio, plomo y zinc en sedimentos superficiales del río Tolimán (Zimapán, Hidalgo), con el fin de generar información que contribuya a la comprensión del comportamiento geoquímico ambiental de esos elementos en un sistema fluvial afectado por la dispersión de jales y actividades mineras; así como proveer elementos científicos para que los responsables tomen medidas preventivas contra la contaminación o actúen acerca de una eventual restauración del sistema fluvial en los próximos años.

Se colectaron muestras superficiales en bancos de sedimentos finos en cuatro zonas del río Tolimán durante las temporadas de sequía y lluvias, asimismo se colectaron muestras de algunos depósitos de jales no oxidados y jales oxidados con el fin de tener una referencia de las fuentes de contaminación. A las muestras colectadas se les aplicaron las siguientes metodologías: caracterización granulométrica y fisicoquímica (determinación de pH, concentración de azufre total y carbono orgánico fácilmente oxidable), identificación de los componentes minerales de mayor abundancia y los relacionados con la contaminación minera mediante análisis petrográficos y de Microsonda electrónica, determinación de la concentración total de los elementos mencionados así como su especiación química, esto último mediante esquemas de extracción secuencial selectiva.

Los resultados permitieron definir que los sedimentos de la zona no contaminada, a pesar de presentar concentraciones de arsénico, cadmio, plomo y zinc, mayores a las reportadas para materiales geológicos naturales, no representan un efecto adverso hacia el ambiente porque se encontraron en su mayor parte asociados con materiales geoquímicamente estables (silicatos y aluminosilicatos). Los sedimentos de la zona afectada por jales oxidados se encontraron, en general, de moderada a fuertemente contaminados; aunque el arsénico, plomo y zinc estuvieron asociados en su mayor proporción con fases geoquímicas estables y su peligro es reducido significativamente; en cambio el cadmio, al encontrarse en su mayor parte asociado a carbonatos (solubles en condiciones ligeramente ácidas) presenta una mayor movilidad ambiental, por lo tanto, representa un peligro hacia el ambiente debido a su toxicidad. Los sedimentos correspondientes a la zona afectada por jales y colectados en sequía también se encontraron de moderada a muy fuertemente contaminados con arsénico, cadmio, plomo y zinc; mientras que los colectados en lluvias presentaron una menor contaminación. En los sedimentos de esta zona el plomo y el zinc son los elementos que representan mayor peligro al ambiente por las concentraciones obtenidas y por presentar una alta proporción asociada a carbonatos, fase susceptible a disolverse en medio ácido. Los sedimentos colectados en la zona impactada por actividades mineras también se encontraron de moderada a fuertemente contaminados; el mayor peligro en estos sedimentos está representado por cadmio y plomo que se encontraron asociados principalmente a la fase de carbonatos. La especiación química demostró que el arsénico se asocia principalmente a oxi-hidróxidos de hierro, el cadmio y el plomo con la fracción residual y el zinc se distribuye de igual manera entre los carbonatos y oxi-hidróxidos de hierro. La asociación con carbonatos se relaciona con el proceso de precipitación o la coprecipitación con calcita (carbonato de calcio). La asociación de los elementos relacionados con oxi-hidróxidos de hierro se lleva a cabo mediante procesos de sorción (principalmente adsorción). Por lo tanto, en los sedimentos analizados del río Tolimán, primordialmente la adsorción de los contaminantes en oxi-hidróxidos de hierro atenúa el peligro que representan, por su toxicidad, al medio ambiente.

## ABSTRACT

The objective of this research was to identify the geochemical processes that govern the availability and toxicity of arsenic, cadmium, lead and zinc presents in surficial sediments of the Tolimán river (Zimapán, Hidalgo) with the purpose of generate information to understand the environmental geochemical behavior of these elements in a fluvial system affected by mine tailings dispersion and mining activities, and also provide scientific information to the decision makers so that they carry out preventive actions against the pollution or act about the eventual restoration of the fluvial system in the next years.

Were collected several samples on the surface of banks of fine sediments in four zones of the Tolimán river during the dry and rainy seasons; also were collected samples from several oxidized and unoxidized tailings piles with the aim to have a reference from the pollution sources. To the samples collected were applied the following methodologies: granulometric and physicochemical characterization (pH determination, quantification of total sulfur and organic carbon readily oxidizable), the identification by petrographic techniques and electronic Microprobe of the major mineral species and those related to the pollution; the quantification of the total concentration of the elements mentioned above and their chemical speciation by selective sequential extraction schemes.

The results allow us to define that the sediments of the uncontaminated zone, although had concentrations of arsenic, cadmium, lead and zinc higher than the reported for natural geological materials, they does not represent an adverse effect to the environment because the contaminants were associated to geochemically stable materials (silicates, aluminosilicates). The sediments of the zone affected by oxidized tailings were, commonly, moderately to strongly polluted (values computed by the geoaccumulation index) with arsenic, cadmium, lead and zinc; although arsenic, lead and zinc were mainly associated to geochemically stable phases and their environmental danger is significantly reduced, only cadmium, mostly associated with the carbonated fraction (soluble in slightly acidic conditions) has a higher mobility, thus represent a hazard to the environment because of its toxicity. The sediments corresponding to the zone impacted by tailings and collected in the dry season were moderately to strongly polluted with the four elements analyzed; while the collected in the rainy season had, in comparison, a lower grade of pollution; in this zone the lead and zinc are the elements that represent the greatest danger to the environment since they are present in higher concentrations than the other elements and were mainly associated to carbonates which are susceptible to dissolve in slightly acidic media. The sediments collected in the zone impacted with mining activities also were found from moderately to strongly polluted; the greatest danger is represented by cadmium and lead because it was associated predominantly to carbonates. The chemical speciation demonstrated that the principal association of the elements was: arsenic with oxy-hydroxides of iron; cadmium and lead with the residual phase and finally the zinc with oxy-hydroxides of iron and carbonates. The association with carbonates is related with the precipitation and co-precipitation with calcite (calcium carbonate). The association of the elements with oxy-hydroxides of iron is by sorption processes (mainly adsorption). Therefore, in the samples of sediments of the Tolimán river analyzed in this research, the adsorption of the contaminants with oxy-hydroxides of iron is the principal process that reduce the danger that they represent due to their toxicity to the environment.

*No existe responsabilidad frente a la  
naturaleza que no implique  
responsabilidad ante la  
humanidad presente  
y futura*  
(J. Habermas, 2000<sup>1</sup>)

---

<sup>1</sup> Habermas, Jürgen. 2000. Aclaraciones a la ética del discurso. Ed. Trotta. España.

## INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista ambiental, la actividad minera en todo el mundo ha implicado, además de la modificación del ecosistema, la generación de grandes cantidades de residuos sólidos, líquidos y gaseosos que han impactado no sólo la zona de explotación, beneficio o fundición, sino extensas zonas debido al arrastre fluvial y eólico.

En México, desde la época prehispánica, la minería y metalurgia han sido actividades económicas importantes; sin embargo, a partir del siglo XVI, los colonizadores españoles iniciaron a mayor escala la explotación de yacimientos en lugares como lo que hoy es Taxco de Alarcón en Guerrero; Pachuca y Zimapán en Hidalgo; El Oro, Tizapa y Zacazonapan en el Estado de México; Fresnillo en Zacatecas; Charcas en San Luis Potosí; Cananea en Sonora, entre otros.

Para el caso del estado de Hidalgo, el Servicio Geológico Mexicano (SGM) hace una descripción actualizada del valor de la producción minera estatal anual desde 2003 hasta 2007 (SGM, 2007). En la misma fuente se menciona que en 2007 el total de la producción de zinc estatal corresponde a lo que se generó en el distrito minero de Zimapán, lo cual indica, por un lado, la importancia de esta actividad en el distrito y, en segundo lugar, la cantidad de residuos que se generan para obtener dicha producción.

En la actualidad, a nivel global, ha aumentado la cantidad de residuos debido, fundamentalmente, al incremento en la demanda de estos materiales y el perfeccionamiento de la tecnología extractora de minerales, lo cual provoca que sean explotados yacimientos con menor proporción de minerales de importancia económica con respecto a la roca encajonante, así la cantidad de residuos aumenta, en especial los “jales mineros”, que son fragmentos minerales de tamaño de partícula fino que resultan de los procesos de separación del metal o mineral de interés (sulfuros polimetálicos) de la ganga (constituyentes del subsuelo como silicatos, carbonatos, arcillas, óxidos, entre otros) mediante técnicas como la flotación selectiva.

Esta última es una técnica de preconcentración de minerales de interés. Un paso previo es la molienda del mineral para que presente la mayor área superficial reactiva para el proceso; a continuación es colocado en solución acuosa junto con otros reactivos químicos (surfactantes que se adhieren de forma selectiva a los minerales de interés como galena, esfalerita, calcopirita, sulfosales de plata); la mezcla es entonces depositada en una celda de flotación en donde se comienza a burbujear aire desde el fondo del tanque; las burbujas de aire se unen a los reactivos adheridos a las partículas y éstas comienzan a flotar en la superficie (gracias a la gravedad específica del mineral y del reactivo utilizado) mientras los minerales de ganga sedimentan; por último, el concentrado se obtiene por decantación; los minerales sedimentados se bombean hacia lugares seleccionados para su acumulación, los cuales son denominados presas de jales (USEPA, 1994).

Según Armienta *et al.* (2005), en México los jales eran acumulados sin tener en cuenta su impacto hacia el ambiente, debido a la falta de normatividad al respecto, hasta que recientemente con la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 se ha establecido que para conocer la peligrosidad de los jales mineros se requiere determinar su capacidad de generar ácido, así como su contenido de elementos tóxicos fácilmente solubles en agua meteórica y, por lo tanto, disponibles.

De acuerdo con varios investigadores (Ferguson, 1990; Alloway, 1994; Salomons, 1995; Dold, 2003), el principal efecto de la minería y la exposición de los jales mineros sobre el ambiente es la *dispersión*

y *acumulación de metales* (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu) y *metaloides* (As, Se y Sb) *potencialmente tóxicos*; debido a que los jales no son protegidos adecuadamente del viento y la lluvia, también el intemperismo (presencia de humedad y oxígeno) promueve la oxidación y eventual disolución de sulfuros como pirita, arsenopirita, esfalerita y otros minerales, por lo que este proceso genera un efluente ácido y rico en metales y metaloides disueltos, denominado genéricamente como *drenaje ácido de mina* (DAM).

El efecto de las reacciones que suceden en el DAM da como resultado especies químicamente lábiles y fácilmente solubles bajo condiciones de pH neutro a ligeramente básico (como la jarosita,  $\text{KFe}_3(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_2$ ) lo cual las convierte en materiales potencialmente tóxicos al ambiente porque tienen asociados (absorbidos, adsorbidos, coprecipitados) a otros elementos tóxicos.

Los problemas ocasionados por jales mineros han sido descritos en países como Alemania (Matschullat *et al.*, 1997), Canadá (Wang y Mulligan, 2006), Colombia (Prieto, 1998), España (Hudson-Edwards *et al.*, 1999), Estados Unidos (Mok y Wai, 1989; Carrol *et al.*, 1998; Rice, 1999; Toevs *et al.*, 2006), India (Singh *et al.*, 1999), Portugal (Ferreira da Silva *et al.*, 2006), Suecia (Carlsson *et al.*, 2002), entre otros. En México también se han realizado estudios sobre el impacto de actividades mineras en lugares como Guanajuato (Ramos y Siebe, 2007), San Luis Potosí (Romero *et al.*, 2008), Taxco (Espinosa y Armienta, 2007) y Zimapán (Armienta *et al.*, 1993; Romero *et al.*, 2006).

Las referencias mencionadas motivaron la presente investigación sobre el comportamiento del arsénico y de los metales pesados (presentes comúnmente en los jales mineros) que se han introducido en el sistema fluvial a través de arrastre de material particulado por lluvia y viento, así como por el escurrimiento de “drenaje ácido de mina” (DAM) generado por la oxidación de minerales sulfurados como la pirita y arsenopirita. Una vez en el río son transportados por la corriente hacia las partes bajas de la cuenca y se redistribuyen en bancos de sedimentos y en zonas de inundación; por lo que es importante reconocer los procesos de movilización y retención de contaminantes y estimar si impactan negativamente en el ambiente.

## **Objetivos e hipótesis**

Esta tesis tiene por objetivo general **identificar los procesos geoquímicos que gobiernan la disponibilidad y toxicidad del arsénico, cadmio, plomo y zinc en sedimentos del río Tolimán (Zimapán, Hidalgo) con el fin de generar información adecuada para la toma de decisiones acerca de una eventual restauración del sistema fluvial en los próximos años y contribuir al conocimiento del comportamiento geoquímico ambiental de esos elementos.** Para lograr esta meta se tienen proyectados los siguientes objetivos particulares:

- **Caracterizar química, mineralógica y granulométricamente los sedimentos del río Tolimán con el fin de estimar el comportamiento del As, Cd, Pb y Zn a lo largo de la cuenca.**
- **Realizar la especiación química (extracción secuencial) del As, Cd, Pb y Zn presentes en los sedimentos del río Tolimán con el fin de evaluar su movilidad ambiental.**
- **Proponer una metodología para evaluar la disponibilidad de elementos tóxicos al ambiente con el fin de diagnosticar el riesgo ambiental de los sedimentos contaminados por actividades mineras.**

Y parte de las siguientes hipótesis:

- 1. Mediante los análisis elementales totales se definirá que el As, Cd, Pb y Zn se acumulan principalmente en la fracción de menor tamaño de partícula (<0.064 mm, comúnmente compuesta por limos y arcillas), fenómeno favorecido por la mayor área superficial y la consiguiente presencia de mayor cantidad de sitios químicamente activos en comparación con las fracciones de mayor tamaño de partícula.**
- 2. A lo largo de la cuenca alta del río Tolimán se presenta distinta composición litológica, por lo que en las áreas donde predominan las calizas, la movilidad de los elementos analizados será menor que la mostrada en las zonas donde se encuentran rocas volcánicas.**
- 3. A partir de la relación entre el contenido de elementos totales y la descripción geomorfológica de cada sitio de muestreo será posible estimar qué características promueven la acumulación de contaminantes en sedimentos de arroyo.**
- 4. A través de procesos de intemperismo, los elementos As, Cd, Pb y Zn presentes en minerales como sulfuros y carbonatos son liberados hacia los alrededores de las partículas de los sedimentos donde, debido a la abundancia de oxi-hidróxidos de hierro, son retenidos y acumulados en fases minerales secundarias.**
- 5. La determinación del fraccionamiento químico (extracción secuencial) del As, Cd, Pb y Zn presentes en muestras de sedimentos del río Tolimán contribuirá a evaluar su disponibilidad y movilidad ambiental.**

De esta manera, este trabajo consta de siete capítulos. En el primero se describe el área de estudio con el fin de dar a conocer las condiciones naturales y la problemática ambiental provocada por actividades mineras en el área como la dispersión de elementos potencialmente tóxicos como el arsénico, cadmio, plomo y zinc. En el segundo se mencionan la problemática relacionada con la explotación minera, la normatividad respectiva, algunas de las opciones de remediación propuestas para minimizar los efectos negativos hacia el medio ambiente y algunos estudios sobre el tema realizados en México. Para el tercero se exponen las propiedades químicas y toxicológicas así como el comportamiento ambiental del arsénico, cadmio, plomo y zinc con la finalidad de demostrar por qué fueron seleccionados para ser estudiados en esta investigación; asimismo se hace una breve descripción de la normatividad ambiental mexicana e internacional relacionada con la presencia de estos elementos en el ambiente. En el cuarto se describe el comportamiento ambiental del arsénico, cadmio, plomo y zinc en ambientes fluviales. En el quinto se presenta la teoría relacionada con la especiación química, que es una técnica de análisis químico que permite estimar en qué fracción geoquímica de sedimentos, suelos u otros materiales, es donde se acumulan los elementos contaminantes y estimar su movilidad. En el sexto se enuncian las metodologías de muestreo y analítica empleadas en esta investigación. En el séptimo se presentan y discuten los resultados obtenidos y finalmente se presentan las conclusiones y propuestas derivadas de esta investigación, así como los anexos con tablas e imágenes que respaldan la discusión de resultados.

# CAPÍTULO 1

## DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

En este apartado se enuncian las características fisiográficas y geológicas principales que describen el distrito minero de Zimapán.

### 1.1 Localización

El distrito minero de Zimapán se ubica en las coordenadas  $20^{\circ} 44' 12$  de latitud norte y  $99^{\circ}23' 50$  de longitud oeste, a una altitud de  $1\ 780\ \text{msnm}^2$ ; a una distancia de aproximadamente 200 km al norte de la ciudad de México (Figura 1).

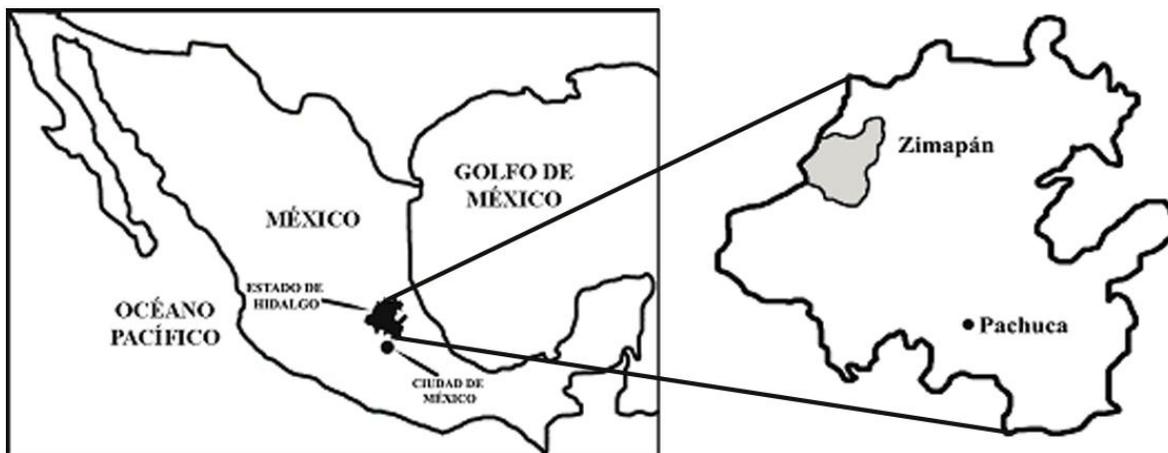


Figura 1. Ubicación del área de estudio

### 1.2 Orografía e hidrología

La orografía principal pertenece a dos sistemas montañosos: la Sierra Madre Oriental y el Eje Neovolcánico, mientras que los principales rasgos fisiográficos son la sierra de El Monte, el Abanico aluvial de Zimapán y el río Tolimán. El río Tolimán es la principal vía de drenaje en la cuenca en dirección noroeste y es afluente del río Moctezuma que representa el límite geográfico entre los estados de Hidalgo y Querétaro; ambos ríos pertenecen a la parte alta de la cuenca exorreica del río Pánuco. Randell (2008) menciona que el río Tolimán ocupa un área de  $150.53\ \text{km}^2$ .

### 1.3 Clima

El clima predominante en la región es semi seco con lluvias en verano con una temperatura media anual de  $18.9^{\circ}\text{C}$ . La precipitación (pp) anual en Zimapán es de 446 mm (promedio de los valores normales desde 1971-2000), la cual es inferior a los valores descritos para otras entidades del centro y sur del país (por ejemplo, Tabasco presenta la mayor precipitación anual a nivel nacional), mientras que es similar a entidades del norte (como Zacatecas) y mayor a comparación de Coahuila, Sonora y de Baja California Sur (Climatología 1941-2006 acumulada presentada por SMN (2008)) como se observa en la Figura 2.

<sup>2</sup>msnm = metros sobre el nivel del mar.

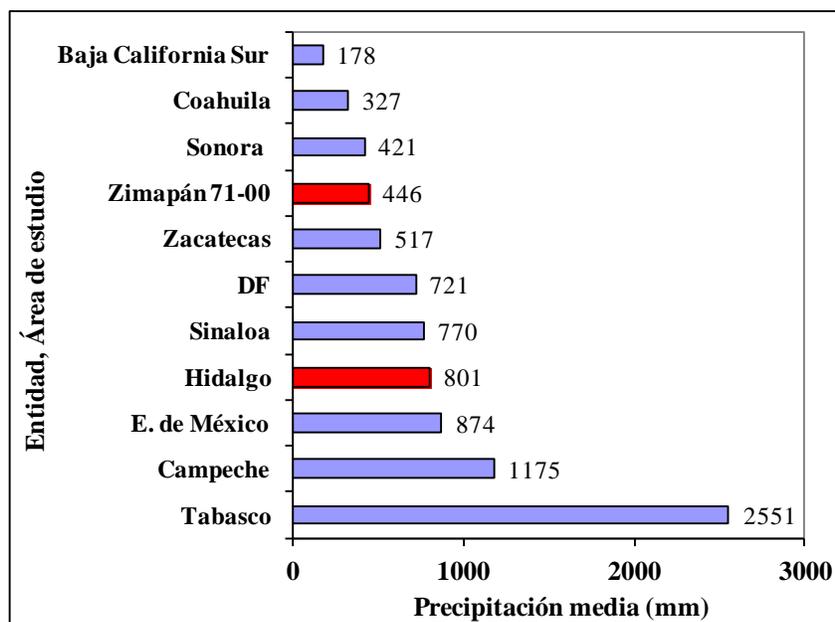


Figura 2. Precipitación media anual en distintos estados de la República Mexicana (1941-2006 acumulada) y en Zimapán (1971-2000) (datos obtenidos de SMN, 2006)

Normalmente, la precipitación en Zimapán es mayor durante los meses de mayo a septiembre (ocurre alrededor de 75% de la precipitación anual, ver la Figura 3), aunque durante 2005 ocurrió un máximo de lluvias para octubre (210 mm) debido a que se presentaron los huracanes Stan, que el día 4 entró a tierra al norte de San Andrés Tuxtla, Veracruz, con categoría I, así como Wilma que el día 21 impactó tierra en Puerto Morelos, Quintana Roo con categoría IV (ambos en la escala de intensidad Saffir-Simpson) (SMN, 2007). A consecuencia de tales fenómenos meteorológicos, para los muestreos de Lluvias y Sequía 2 se encontró una vegetación abundante en el río (a comparación del muestreo Sequía 1), así como un mayor caudal en la zona afectada por jales y en El Carrizal.

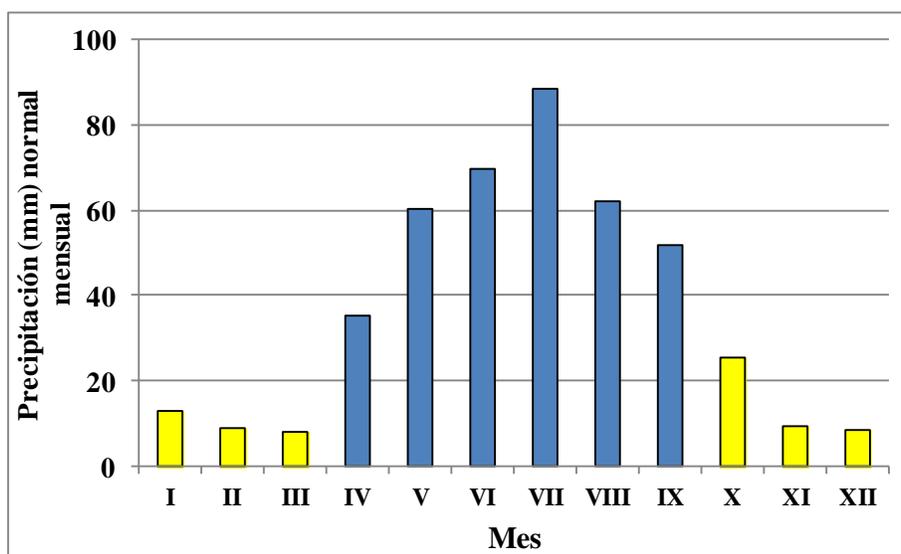


Figura 3. Precipitación mensual en Zimapán (2001-2007)<sup>3</sup>. I=Enero, XII= Diciembre.

<sup>3</sup>Normales climatológicas 1961-1990. Estación 00013044 Zimapán. Lat. 20°44'N; Long. 099° 23'O; Alt. 1813 msnm. Fuente: <http://smn.cna.gob.mx/productos/normales/estacion/hgo/NOR13044.TXT>. (consultada el 15 de enero de 2008).

Los datos acerca de la precipitación a lo largo del año en el área de estudio permite establecer que es posible dividirlo en dos temporadas: la de sequía y la de lluvias; por lo tanto, serán dos muestreos los que se lleven a cabo durante esta investigación, cada uno representativo de una temporada con el fin de conocer cómo impacta el clima sobre la distribución y comportamiento del arsénico, cadmio, plomo y zinc presentes en los sedimentos del río Tolimán.

#### 1.4 Geología

De manera general, el distrito minero de Zimapán está compuesto por rocas de origen marino del Mesozoico así como de afloramientos de rocas volcánicas y depósitos de materiales continentales del Cenozoico. A continuación se presenta un resumen de la descripción del marco geológico que corresponde al área de estudio de esta investigación, a partir de la información presentada por Carrillo-Martínez (2000), García y Querol (1991) y Villaseñor-Cabral *et al.* (2000).

#### 1.5 Estratigrafía regional

García y Querol (1991) hicieron la siguiente descripción de la estratigrafía regional del distrito minero de Zimapán, en la que sobresalen afloramientos del jurásico superior al Cretácico tardío, también están presentes rocas volcánicas y continentales del terciario, rocas ígneas plutónicas, monzonitas hipabisales (asociadas con la mineralización) y pequeños diques de andesita; asimismo se tienen abanicos aluviales semiconsolidados del Terciario tardío al Cuaternario, que cubren las zonas bajas de la zona. A continuación se mencionan las características generales de los sistemas más importantes.

- a) **Sistema Jurásico-Sistema Cretácico.** Las rocas de la Formación Las Trancas son consideradas como las más antiguas que afloran en el área y consisten de calizas arcillosas de estratificación delgada y con intercalaciones escasas de lutita laminar apizarrada color gris oscura, algunos lentes de tobas y arenisca fósil y areniscas conglomeráticas; asimismo, se menciona la presencia de rocas ígneas plutónicas e hipabisales de composición monzonítica asociadas al fenómeno mineralizante y pequeños diques andesíticos. Esta formación contiene pirita característica y arsenopirita en el flanco sudoccidental del anticlinal El Piñón. En sus estratos más inferiores predominan las arcillas; en cambio, en los niveles superiores abundan las margas y calizas con algunos lentes delgados de pedernal. Los sedimentos que constituyen esta formación fueron depositados durante el lapso comprendido entre el Jurásico Tardío y la cima del Cretácico Temprano. Estas rocas afloran en la mayor parte del distrito de Zimapán formando las zonas montañosas.
- b) **Sistema Cretácico.** La Formación Tamaulipas (facies de cuenca) representa depósitos de cuenca sedimentados durante el Albiano-Cenomaniano. Consiste de una secuencia de capas de calizas con estratificación delgada y masiva que contiene lentes y nódulos de pedernal negro, los cuales en las inmediaciones de los cuerpos mineralizados cambia a gris claro. En los intrusivos y calizas de esta formación están emplazados la mayoría de los yacimientos minerales del distrito Zimapán. Adicionalmente, en los estratos se han encontrado fósiles de radiolarios, foraminíferos planctónicos y amonites. La Formación Tamaulipas sobreyace en aparente concordancia a la F. Las Trancas. Las Formaciones El Doctor-El Abra y Tamaulipas constituyen la plataforma carbonatada “Banco El Doctor”, cada una representa distintas facies: del borde de la plataforma (F. El Doctor), de plataforma interna (F. El Abra) de cuenca (F. Tamaulipas). La Formación Soyatal es la denominación asignada a estratos calcáreos con lentes de pedernal y horizontes delgados subordinados margo-arcillosos de la base del Cretácico Superior. Su contacto inferior es concordante con la Formación El Doctor. La edad de esta formación se obtuvo del análisis de macro y micro fósiles y se considera entre el Cenomaniano-Maestrichtiano (véase la Figura A26, Anexo 2).

- c) **Sistema Terciario.** La Formación El Morro o Fanglomerado el Morro es considerada como la formación continental (fluvio-lacustre) más antigua (Eoceno tardío(?)-Oligoceno temprano). La litología más representativa de esta formación consiste de clastos de diferentes tamaños, angulosos o sub-redondeados de caliza, marga y lutita en una matriz arenosa de composición carbonatada y silícea; de color rojo a gris-púrpura. Una capa delgada de andesita está intercalada en el conglomerado al oeste de Zimapán, la cual exhibe parcialmente clastos de rocas volcánicas y, hacia la cima, la brecha se interdigita con tobas andesíticas. La Formación Las Espinas fue la denominación dada a ciertos afloramientos de derrames de andesita basáltica y riolítica, principalmente, las cuales presentan un color ocre debido a su alteración; de origen volcánico (Oligoceno tardío-Mioceno) que varían en su composición de la siguiente manera: cuarzolita y andesita de piroxeno hasta basalto de olivino e hiperstena con tobas subordinadas y aglomerados (situados en la base de la formación).
- d) **Sistema Cuaternario.** En la **Unidad aluvial** el aluvión está formado por depósitos constituidos por conos de eyección escasos, pequeños y disecados, ubicados en las salidas de los estrechos cañones de los ríos Moctezuma y Extorax, y aluvión transportado por las principales corrientes de drenaje en la región. El coluvión se encuentra desarrollado al pie de los escarpes y cantiles de la región (por ejemplo, en el Macizo El Espolón-El Ángel).
- e) Las **rocas intrusivas** se presentan en la región en forma de pequeños troncos, diques y mantos emplazados en el flanco sur-occidental del anticlinal El Piñón; los cuales consisten en diques de riolita, latita, andesita y basalto, mantos de monzonita y troncos cuarzomonzoníticos y tonalíticos.

## 1.6 Estructuras regionales

El distrito minero de Zimapán está ubicado en la estructura conocida como Anticlinorio El Piñón (orientación NO-SE), uno de los plegamientos de la Orogenia Laramide que presenta sedimentos del periodo Cretácico en la Sierra Madre Oriental (Figura 5). En el flanco suroeste del Anticlinorio se presenta una serie de pliegues de tipo recostado con planos axiales subhorizontales que afectan a las formaciones El Doctor y Soyatal; son fácilmente reconocibles en la Barranca del Tolimán y en el área de El Carrizal debido a la presencia de estratos calcáreos masivos denominados Anticlinal de San José Volador, Sinclinal La Carolina y Anticlinal La Paz.

## 1.7 Magmatismo regional

La actividad volcánica se asocia a eventos de magmatismo ocurridos durante el Oligoceno temprano ( $38.7 \pm 0.8$  millones de años, Ma). Los vestigios de estos eventos son diversos cuerpos intrusivos de composición monzonítica y rocas volcánicas de composición media, principalmente.

## 1.8 Yacimientos minerales

García y Querol (1991), mencionan que los yacimientos explotados en el distrito de Zimapán son de tres tipos: (1) mantos que contienen mayoritariamente esfalerita ( $ZnS$ ), calcopirita ( $CuFeS_2$ ) y pirita ( $FeS_2$ ); (2) vetas muy irregulares alojadas en calizas masivas y estratificadas, las cuales presentan principalmente pirita, galena ( $PbS$ ) de grano fino, escasa esfalerita y calcita de grano muy fino, y (3) las chimeneas encajonadas en calcita que son las de mayor importancia económica en el área y se componen de sulfuros masivos (esfalerita, galena, calcopirita y sulfosales de plomo y antimonio), así como de un alto contenido de hierro presente como pirrotita ( $FeS$ ), pirita y algo de magnetita ( $Fe_2O_4$ ).

También estos autores mencionan que a principios del siglo XX aumentaron las operaciones mineras en el distrito con lo cual aumentó la cantidad de residuos generados y depositados en los alrededores del poblado; el mineral obtenido fue fundido en Zimapán hasta 1939 cuando se abrió la fundidora de la empresa ASARCO en San Luis Potosí. En 1972 se instala en El Monte una planta de beneficio por flotación selectiva de sulfuros con una capacidad de 900 Tm/día.

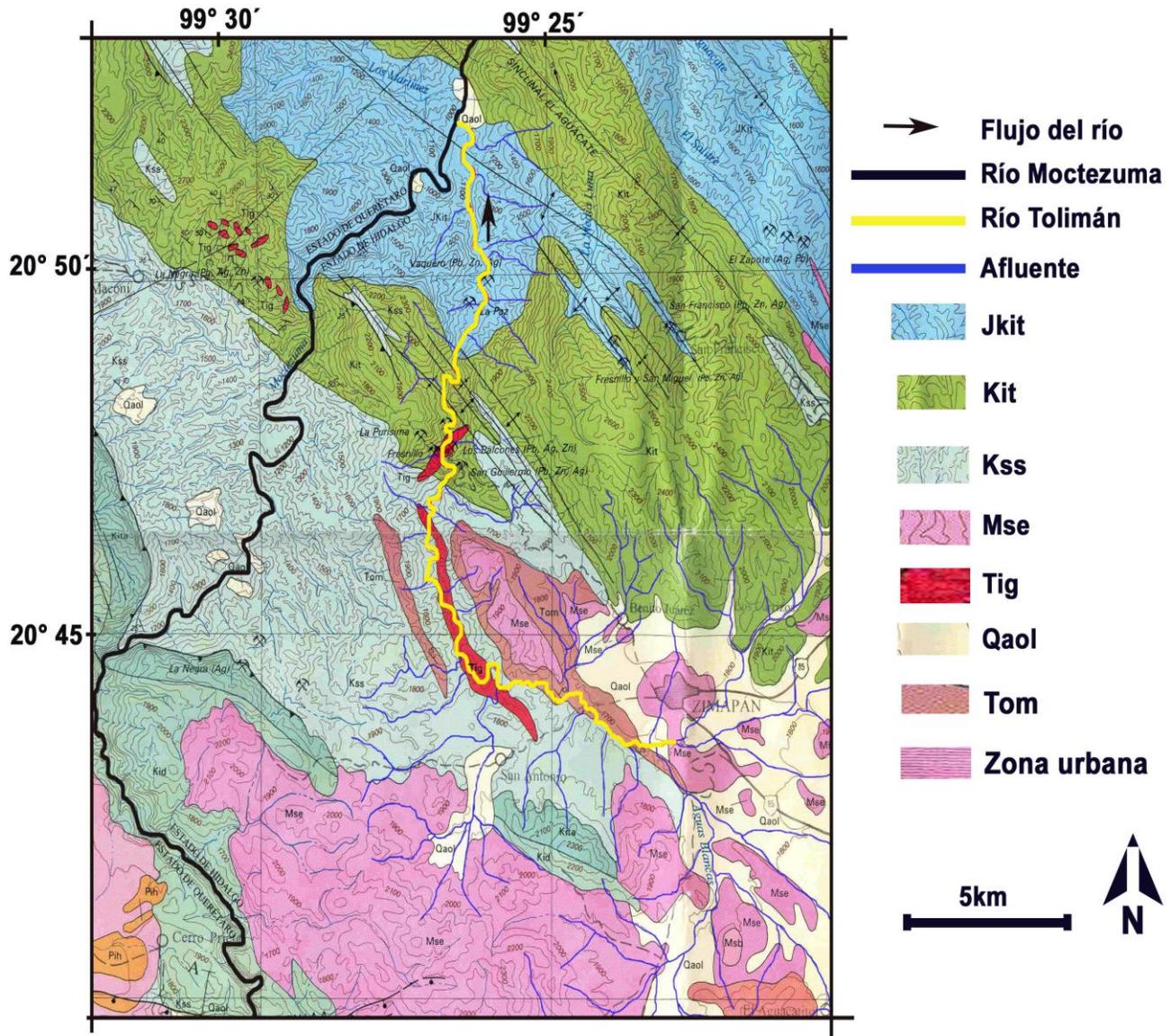


Figura 4. Geología del distrito de Zimapán, Hidalgo

Imagen modificada de la Carta geológica “Hoja Zimapán 14Q-e(7)” (Carrillo-Martínez, 1997)

#### Terminología

**Jkit** = **Formación Las Trancas** (Jurásico Superior-Cretácico Inferior. Margas, lutitas y calizas arcillosas con areniscas, tobas y conglomerados subordinados)

**Kit** = **Formación Tamaulipas** (Cretácico Inferior). Calizas de talud y cuenca

**Kss** = **Formación Soyatal** (Cretácico Superior). Calizas en la base, margas, lutitas y limonitas

**Tom** = **Formación El Morro** (Oligoceno ¿?) Fanglomerado

**Mse** = **Formación las Espinas** (Mioceno superior) rocas piroclásticas, andesitas, basaltos y riolitas

**Tig** = **Intrusivos cuarzo-monzoníticos** (Paleoceno (¿?) - Eoceno). Roca ígnea intrusiva

**Qaol** = Aluvión, coluvión y depósitos fluviolacustres semiconsolidados del Cuaternario (Cenozoico)

## 1.9 Problemática ambiental

En 1992, como parte de un programa de investigación sobre el avance del cólera en México, se detectó en Zimapán por primera vez la presencia de concentraciones altas de arsénico en agua subterránea (hasta de 1.097 mg/l para el Pozo Muhi) muestreada en distintos pozos localizados en el distrito minero (Armienta y Rodríguez, 1996; Armienta *et al.*, 1997a) y en cabello de la población (Armienta *et al.*, 1997b).

Entre las causas de la presencia de arsénico en el agua subterránea se han descrito las siguientes: a partir de escurrimientos provenientes de los depósitos de jales oxidados; durante las lluvias ocurre la disolución de fases lábiles presentes en los suelos superficiales originadas durante la operación (emisión de humo) de distintas instalaciones de fundición localizadas dentro y en los alrededores del poblado; así como por la presencia natural de minerales de arsénico en el material geológico donde se localiza el acuífero.

Debido a la escasez del agua en Zimapán y la presencia de arsénico en el agua subterránea, surgió la idea de proponer un método de tratamiento que eliminara este contaminante de una manera fácil y con un bajo costo; así fue como Romero *et al.* (2004) y Armienta *et al.* (2009) investigaron la factibilidad de las calizas de la formación Soyatal para la remoción de arsénico del agua subterránea y encontraron que sí son útiles para este propósito.

Asimismo, se han realizado estudios sobre la composición mineralógica de sitios que actualmente siguen bajo explotación minera al noroeste del distrito de Zimapán (Villaseñor *et al.*, 1996 y Villaseñor *et al.*, 2000), por ejemplo de la mina Lomo de Toro de la zona de El Monte y la mina Las Animas de la zona denominada como El Carrizal. Dichos estudios proveen información acerca de qué minerales se extraen durante el beneficio (flotación selectiva) y cuáles permanecen en los residuos mineros y pueden provocar contaminación en el ambiente.

Por su parte, García (1997) efectuó la cuantificación y especiación de arsénico en sedimentos del río Tolimán, desde los alrededores del cerro del Muhi hasta la zona conocida como Las Adjuntas, donde el Tolimán se une al río Moctezuma en los límites estatales, también consideró muestras de materiales litogénicos colectados en los alrededores del río (principalmente en zonas mineralizadas); sus datos han permitido establecer la zonación del río de acuerdo con la fuente de contaminación, las características geoquímicas y geológicas de cada sitio y los niveles obtenidos de la cuantificación de arsénico total.

Depósitos de jales mineros oxidados y no oxidados que fueron ubicados en las inmediaciones del río Tolimán, al suroeste y sur de Zimapán, son las fuentes puntuales de contaminación hacia el sistema fluvial y para el agua subterránea. Por lo anterior, han sido estudiados por varios investigadores (Méndez y Armienta, 2003; Pérez, 2005; Romero *et al.*, 2006; Hernández y Padilla, 2010; entre otros) con el fin de determinar su mineralogía, granulometría, contenido de arsénico y metales totales, generación de acidez y su especiación química.

De los resultados obtenidos previamente de muestras de jales oxidados resalta la presencia de minerales primarios como la pirita y arsenopirita, ambos son generadores de drenaje ácido; se cuantificaron concentraciones altas de elementos contaminantes y cuya movilidad resultó alta; por lo que pueden provocar efectos adversos en el ambiente. Además se ha identificado el mineral calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) que ha funcionado como amortiguador de los escurrimientos ácidos, con este proceso los elementos

contaminantes disueltos se asocian con minerales precipitados como sulfatos, óxidos e hidróxidos; esto último minimiza el impacto que pueden provocar en el ambiente.

En cambio, los jales que no están oxidados presentan elementos contaminantes en altas concentraciones pero con menor movilidad pues no generan drenaje ácido; aunque requieren de medidas que eviten su dispersión en forma de material particulado mediante el viento y deslaves durante las temporadas de lluvias en la zona, así como prevenir su oxidación y la subsiguiente generación de drenaje ácido.

Ongley *et al.* (2007) presenta los resultados obtenidos sobre el comportamiento del arsénico en suelos de Zimapán y llegó a concluir que los niveles altos de contaminación no abarcan más allá de 500 m de distancia de las fuentes y a no más de 100 cm de profundidad; con un análisis de la especiación química del arsénico en los suelos demostró que este elemento se encuentra asociado principalmente con oxi-hidróxidos de hierro, por lo que su movilidad es baja; aunque a largo plazo pueden significar una fuente de arsénico al ambiente.

También, Reséndiz (2007) llevó a cabo la caracterización de jales, jales oxidados así como de suelos colectados en los alrededores de los depósitos de residuos; y estableció que éstos materiales tienen concentraciones altas de arsénico, cadmio, cobre, plomo y zinc; tras un análisis de la especiación química de los elementos mencionados encontró que en los suelos aledaños a los jales que no estaban oxidados los contaminantes tienen una menor movilidad ambiental debido a que se encontraron asociados principalmente a las fases geoquímicas más estables (materia orgánica y sulfuros así como a la fracción residual) que fueron distinguidas en los análisis.

En las investigaciones mencionadas se avocaron al estudio en suelos y jales del arsénico y otros elementos potencialmente tóxicos como cadmio, plomo y zinc; debido a su concentración en zonas mineralizadas y en los depósitos de jales y por su toxicidad y el riesgo que representan al medio ambiente y los asentamientos humanos (información contenida en el Capítulo 3).

## CAPÍTULO 2

### LAS ACTIVIDADES MINERAS: PROBLEMÁTICA AMBIENTAL Y REMEDIACIÓN

#### 2.1 Introducción

Según la Secretaría de Economía (2011) en el año 2010 la minería en México creció a un ritmo de 14.3%; el mayor aceleramiento se presentó en las industrias de los metales preciosos, minerales no metálicos y metales industriales no ferrosos. Los principales productos del sector minero (metales) fueron oro, plata, cobre, zinc y hierro. Para 2010, el estado de Hidalgo, México, ocupó la posición número 13 a nivel nacional por su participación en la producción minera de oro, plata, plomo, cobre, zinc, caolín y manganeso que significó el 0.75% de la producción nacional, aumentando con respecto a los dos años inmediatos anteriores que significaron 0.4% cada uno (Secretaría de Economía, 2011).

De acuerdo con Carrillo-Martínez (1997), Zimapán es desde la época colonial<sup>4</sup> uno de los principales distritos mineros del estado de Hidalgo pues cuenta con estructuras geológicas (rocas carbonatadas) en donde se han hallado alojados depósitos minerales de alto rendimiento económico, principalmente de plomo-zinc-plata que, por su naturaleza, son clasificados como yacimientos de reemplazamiento en carbonatos y alta temperatura; tales depósitos se encuentran relacionados parcialmente con intrusiones de composición monzonítica. Los principales yacimientos de minerales metálicos son *skarns* y sulfuros masivos en forma de mantos y chimeneas, los cuales se clasifican de la siguiente manera (Villaseñor *et al.*, 1996):

a) Minerales hipogénicos: los más importantes del distrito minero de Zimapán son galena (que contiene la mayoría de la mena de plata, con leyes entre 2.5 y 4 g/ton), alamosita, meneghinita, jamesonita y zinkenita para plomo; argentita y pirargirita para plata; bornita, calcopirita, tenantita y tetraedrita para cobre; mientras que la esfalerita es el único de zinc y, probablemente, el sulfuro más abundante en los depósitos de mena.

b) Minerales supergénicos: los principales son: cerusita, plumbojarosita (el óxido de plomo más abundante), vanadinita y wulfenita de plomo; argentojarosita de plata; adamita, auricalcita y smithsonita de zinc; azurita, calcantita, calcocita, crisocola, cobre nativo, malaquita y olivinita de cobre.

El tratamiento de beneficio de sulfuros polimetálicos se lleva a cabo mediante el proceso denominado “flotación selectiva” que, en resumen, implica la molienda del mineral, su mezcla en tinas de aereación con agua y agentes químicos (por ejemplo, xantatos) que se adhieren a los minerales deseados y modifican sus propiedades superficiales; este proceso permite a las partículas ser impulsadas hacia la superficie del tanque mediante la inyección de aire en el fondo del mismo contenedor. Después de un tiempo, la nata formada en la superficie es removida por decantación para ser enviada a tratamientos posteriores para su concentración y fundición.

El mineral extraído de las minas del distrito de Zimapán eran transportadas hacia el poblado donde eran fundidos, esta actividad duró hasta 1939 cuando se comenzó a enviar las menas oxidadas de Lomo de

---

<sup>4</sup> La historia minera comienza con el descubrimiento de la mina Lomo de Toro por Lorenzo de Sabra en 1632.

Toro a la empresa American Smelting and Refining Company (ASARCO) localizada en San Luis Potosí; mientras que las menas provenientes de la zona de El Monte se enviaban a la Compañía Minera Fresnillo en Zacatecas. En 1949 se fundía en Zimapán una pequeña cantidad de mineral en la única fundición que operaba en aquel entonces y que era propiedad de la Compañía Minera La Llave (Simons y Mapes, 1957).

Sin embargo las industrias mineras, al igual que cualquier otro proceso de producción de insumos, inevitablemente genera residuos como son los materiales de descapote, terreros, materiales de obra, jales, escorias y lodos, etc. Entre los inconvenientes de los residuos generados en los procesos de concentración de minerales sulfurosos se encuentran los grandes volúmenes de materiales, la presencia de elementos potencialmente tóxicos al ambiente, así como sulfuros con bajo valor comercial (que se relacionan con los minerales de mena, pero son de ley tan baja que su procesamiento no es redituable), por ejemplo, pirita y arsenopirita; estos últimos implican un factor de riesgo importante, pues bajo condiciones de humedad y oxígeno, se oxidan generando acidez que provoca la disolución de otros minerales, por lo que se produce un escurrimiento ácido y rico en elementos que pueden ser perjudiciales a la salud humana y al medio ambiente.

Ruiz (1999) menciona que los principales factores que afectan la velocidad de generación de acidez en jales mineros son: pH, temperatura, contenido de oxígeno en la fase gaseosa, oxígeno disuelto en la fase líquida, grado de saturación con agua, actividad química del catión Fe(III), el área superficial de exposición del sulfuro mineral (mientras menor sea el tamaño de partícula, mayor será su área superficial), la energía de activación requerida para que inicie la generación de acidez, la acción de determinados tipos de bacterias (por ejemplo, microorganismos termófilos como el *Thiobacillus*) y el clima predominante en la región.

En los alrededores de Zimapán se encuentran varios depósitos de jales mineros provenientes de una planta de flotación selectiva que han permanecido por más de 60 años y han sido señalados como una fuente de arsénico a los sistemas de abastecimiento de agua subterránea en los alrededores (Armienta *et al.*, 1993) y los sedimentos del río Tolimán (García, 1997).

## **2.2 Normatividad mexicana relacionada con los jales mineros**

Debido a que México tiene zonas mineras de gran importancia por el volumen de producción anual y el costo en el mercado de los productos que generan, así como por las cantidades de residuos generados<sup>5</sup> y su composición se han establecido normas que tienen como objetivo regular la disposición y planes de manejo de los jales mineros como se menciona a continuación.

Anteriormente, los jales provenientes del beneficio de antimonio, de óxidos de cobre, de pirita de cobre, de plomo y de zinc, eran listados como peligrosos de acuerdo con la norma NOM-052-SEMARNAT-1993 (SEMARNAT, 1993a); hasta 2004 con la publicación de la NOM-141-SEMARNAT-2003 (SEMARNAT, 2003) donde se establecen los criterios y procedimientos para la correcta disposición de los jales mineros que, por sus características de peligrosidad (toxicidad), composición (química, mineralógica) y potencial generador de acidez, deben ser manejados con metodologías científicas y tecnológicas especiales para asegurar su máxima seguridad ambiental. Además, se incluye la definición de jal como “residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales” (pág. 7); asimismo, se describe a una presa de jales como

---

<sup>5</sup> Por ejemplo, Ruiz (1999) menciona que en México se generaban alrededor de 300 a 500 mil toneladas de residuos al año.

aquella obra de ingeniería que funciona como almacenamiento y disposición final de los jales mineros. Esta norma establece también dos métodos para evaluar la peligrosidad de una presa de jales: a través de la extracción del constituyente tóxico (metales y metaloides) y al evaluar el potencial de generación de drenaje ácido en depósitos que contengan sulfuros metálicos (principalmente pirita).

Por su parte en la norma NOM-157-SEMARNAT-2009 (SEMARNAT, 2009) se menciona que las presas de jales representan un alto riesgo a la población, al ambiente y a los recursos naturales por lo que establece especificaciones que deben ser consideradas cuando se establecen planes de manejo de residuos mineros; de tal manera que tales prácticas minimicen la generación de estos residuos o bien se reorienten a otros procesos cuando sea viable. Además, establece varias pruebas para determinar si el residuo es peligroso por concentración y la movilidad de algún elemento que contengan.

### **2.3 Acciones de remediación**

Debido a los riesgos que representan los jales al ambiente por su cantidad, composición y alteración natural, actualmente es obligatorio que se lleven a cabo acciones enfocadas a proteger las presas de jales contra los efectos del medio ambiente con la finalidad de evitar su dispersión física (arrastre por el viento y deslaves provocados por la lluvia) y su oxidación con la consecuente generación de drenaje ácido.

Las presas de retención construidas en instalaciones para la disposición de residuos mineros generalmente están compuestas de jales molidos de grano grueso, en ocasiones mezclados con residuos de roca y suelo; estas estructuras comúnmente están diseñadas para retener los jales durante su depósito, drenarlos y permitir su consolidación después de que su depósito es completado. Esta consolidación aumenta la estabilidad de la presa.

El primer paso para seleccionar las estrategias más apropiadas de remediación es definir las condiciones físicas del sitio, la composición (química, mineralógica, granulométrica) de los residuos y la magnitud del proceso de oxidación de los sulfuros minerales.

Para este propósito Blowes *et al.* (2004) han descrito las siguientes estrategias de remediación aplicables en sitios mineros:

a) Colección y tratamiento (neutralización y precipitación de metales) de los efluentes que provienen de jales que presentan sulfuros, mediante la construcción de represas y diques que conducen los escurrimientos ácidos hacia instalaciones donde son neutralizados con cal y se obtiene un lodo compuesto por hidróxido férrico y sulfatos (principalmente de calcio y hierro); este último residuo puede ser retornado al depósito de jales o ser dirigido a instalaciones especiales para su disposición final.

b) Implementación de barreras físicas que impidan la entrada de oxígeno en los residuos mineros, lo cual limita la velocidad de la oxidación de sulfuros. La barrera física más común es el agua, esto es, colocar los residuos en una depresión natural del terreno (para cubrirlos con agua), un lago o el mar (actualmente estos últimos procedimientos son prohibidos por las autoridades ambientales en distintos países) de tal manera que sean cubiertos totalmente por una columna de agua de determinado grosor; el principio que rige esta estrategia es aprovechar que la solubilidad de oxígeno en agua es baja (8-13 mg/l a temperaturas normales en la superficie, además el coeficiente de distribución de oxígeno en agua es de  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , mucho más bajo que el valor considerado para el aire ( $1.78 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Otras alternativas incluyen el uso de cubiertas de materiales sólidos de tamaño de partícula variable (por ejemplo, material tomado de los suelos de la región) o una sola capa de partículas de tamaño fino que, además de impedir la entrada de oxígeno, evitan la infiltración de agua de lluvia. En ocasiones las cubiertas pueden ser de materiales sintéticos como polietileno, concreto o asfalto. Otros materiales “consumidores de oxígeno” como residuos de madera y con alto contenido de material orgánico derivados del proceso de fabricación de papel previenen la presencia de este gas mediante su consumo a nivel superficial, en jales depositados recientemente y con incipiente oxidación.

c) Aplicación de tratamientos químicos, es decir, son métodos que han sido propuestos para prevenir la oxidación a nivel de partículas, por ejemplo, encapsulando sulfuros mediante cubiertas compuestas de silicatos, fosfatos, o bien, promoviendo su oxidación mediante oxidantes fuertes como permanganato de potasio que forman una barrera impermeable en la superficie de los minerales. También se ha probado la adición de sustancias bactericidas, principalmente surfactantes aniónicos, que previenen la actividad bacteriana y limitan la velocidad de oxidación de sulfuros durante periodos relativamente cortos (alrededor de un año).

d) Finalmente, se han propuesto medidas de remediación “pasivas” como la construcción de humedales para la captación y neutralización<sup>6</sup> natural de drenajes mineros mediante la filtración de material particulado (reducen los sólidos suspendidos), disminución de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) y la remoción y almacenamiento de nutrientes y otros elementos (metales pesados). Otra propuesta pasiva utilizada eficientemente es la implementación de barreras permeables reactivas. Estos sistemas se construyen excavando una porción del terreno en un nivel menor al del depósito de residuos; la excavación se llena de una mezcla compuesta de materiales reactivos para el tratamiento del drenaje ácido, entre las mezclas se han utilizado composta de residuos sólidos municipales, residuos de madera, subproductos de la manufactura de papel, hierro elemental, caliza y materiales adsorbentes a base de fosfatos. En ocasiones las mezclas reactivas que contienen carbono orgánico, representado como  $(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$ , son formuladas para soportar la reducción bacteriana de sulfatos (el  $\text{SO}_4^{2-}$  es empleado como aceptor de electrones), con la consecuente generación de ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y carbono inorgánico disuelto como se observa en la reacción 18. Es muy probable que el  $\text{H}_2\text{S}$  generado se combine con metales para formar sulfuros insolubles.

Una propuesta de mezcla reactiva a gran escala es compuesta por 50% en volumen de carbono orgánico (hojarasca y virutas de madera), 49% de gravilla y 1% de caliza.

Existen investigaciones en las que han observado que para aquellos sitios donde la oxidación ha progresado por más de una década, el énfasis de los programas de remediación debe cambiar de prevenir la oxidación de los sulfuros a manejar el comportamiento de los productos disueltos.

## **2.4 Estudios de la problemática ambiental relacionada con la minería en México**

En México se han desarrollado numerosas investigaciones acerca de los efectos adversos al medio ambiente provocados por las actividades mineras, desde la exploración, minado, beneficio, disposición indiscriminada de residuos sólidos (jales) y fundición; algunos estudios de caso son descritos brevemente a continuación.

---

<sup>6</sup> El mecanismo que promueve la neutralización y retención de metales incluye la disolución de minerales carbonatados primarios, formación y precipitación de hidróxidos metálicos, reducción microbiana de sulfatos y la formación de sulfuros insolubles, complejamiento de metales por carbono orgánico disuelto, así como la captación de elementos directamente por las plantas y mediante procesos de intercambio iónico.

En el norte de México se han documentado casos relacionados con el arsénico debido a la presencia de este contaminante en las fuentes de agua potable. Por ejemplo, Cebrián *et al.* (1994) mencionan que en la región Lagunera se tenía conocimiento de este problema desde 1958 y después de estudiar el agua proveniente de los pozos encontraron que alrededor de 50% de ellos se encontraban contaminados con concentraciones de arsénico mayores de 0.05 mg/l principalmente con especies de As(V), aunque el porcentaje de As(III) fue variable (20-50%) en 36% de las muestras colectadas; tras analizar dos poblaciones rurales, encontraron signos y síntomas relacionados con el envenenamiento crónico con arsénico (hiperpigmentación de la piel y otras lesiones dérmicas diagnosticadas clínicamente como cáncer de piel. En 1988 se remedió parcialmente este problema con la inclusión de una nueva fuente de agua potable que suministraba el líquido a una amplia zona rural (70%) de la región Lagunera.

El estado de Zacatecas, como Hidalgo, también tiene una larga historia minera, principalmente para la producción de plata. Por tal motivo, en ciertas zonas del estado se han llevado a cabo distintas operaciones mineras que han dispersado a través de los ríos elementos tóxicos al ambiente como arsénico, mercurio y plomo, de las áreas mineras hasta núcleos urbanos localizados en el municipio de Guadalupe (como El Vivero y La Purísima), región estudiada por Santos *et al.* (2006). Dichos investigadores mencionan que, aunado a la presencia de estos elementos, en el estado se han realizado actividades agropecuarias sin tener control sobre la asimilación de estos contaminantes por las plantas y, eventualmente, por los animales; además sugieren que se realicen acciones de mitigación para evitar la dispersión de elementos contaminantes hacia el ambiente con el fin de evitar que los pobladores inhalen o ingieran las partículas contaminadas.

Otro estado de amplia historia minera es San Luis Potosí, donde varios investigadores han evaluado la situación ambiental provocada por esta actividad económica. Por ejemplo, Razo *et al.* (2004) llevaron a cabo estudios sobre el impacto ambiental de arsénico, cobre, plomo y zinc en la zona de Villa de la Paz-Matehuala, San Luis Potosí. Estos investigadores encontraron concentraciones altas de contaminantes en suelos, sedimentos de arroyos secos y en depósitos de agua pluvial (concentraciones que exceden de 5 y hasta 100 veces en el área de Cerrito blanco, la directriz de calidad del agua); las cuales son provocadas por el arrastre fluvial de residuos mineros y el transporte de material particulado proveniente de depósitos de jales activos e históricos, residuos de roca residual y depósitos de escorias históricas. Por lo anterior proponen algunas acciones para minimizar la dispersión física de residuos mineros.

Romero *et al.* (2008) efectuaron una investigación para identificar los factores en fase sólida que controlan la bioaccesibilidad del plomo presente en suelos impactados por actividades de fundición en la ciudad de San Luis Potosí; sus resultados mostraron que el plomo se encuentra en concentraciones mayores al límite establecido en la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA-2004 de 400 mg/kg para suelos de uso residencial; a pesar de esto, el plomo mostró una baja solubilidad en agua y una relativamente baja disponibilidad (determinado mediante una prueba de extracción basada en la fisiología humana<sup>7</sup>, PBET, por sus siglas en inglés) al encontrarse en forma de galena (PbS), anglesita (PbSO<sub>4</sub>) e, incluso, una fase de arsenato de plomo.

Otro estado de tradición minera e industrial es Guanajuato, que presenta varias zonas mineras, una de ellas es Mineral de Pozos donde Carrillo-Chávez *et al.* (2006) estudiaron el contenido de arsénico, cadmio, cobre, cobalto, cromo, níquel, plomo y zinc en suelos, sedimentos y jales (dispersados a través del arroyo principal de la zona); materiales en los que únicamente el cromo, cobalto y níquel se

---

<sup>7</sup> En esta prueba se simularon las condiciones fisiológicas comúnmente observadas en estómago e intestino.

encontraron por debajo de las concentraciones descritas para la corteza terrestre; en muestras de agua se cuantificó el arsénico y el plomo en concentraciones mayores al estándar para agua potable descrito entonces por la Organización Mundial de la Salud. Asimismo realizaron experimentos sobre el potencial de lixiviación de los jales; sus resultados indicaron que los jales no contribuyen significativamente a la cantidad identificada de ambos elementos en aguas subterráneas; aunque el zinc demostró ser lixiviado en mayor magnitud, se encuentra adsorbido a oxi-hidróxidos de hierro.

En el distrito minero de Guanajuato Ramos y Siebe (2007) estudiaron el comportamiento de elementos traza como arsénico, cobre, plomo y zinc presentes en depósitos de jales que contaban con una edad distinta con el objetivo de determinar las fracciones dominantes de estos elementos traza. Entre sus resultados encontraron concentraciones altas de los elementos mencionados; sin embargo, las cantidades de cobre, plomo y zinc solubles en agua (tras aplicar un esquema de extracción secuencial) estuvieron por debajo del límite de detección del método debido, principalmente, al pH neutro a ligeramente básico de los jales (7.17-8.61); mientras que el arsénico en los jales más antiguos sí presentó concentraciones solubles en agua (entre 0.06 y 7.58 mg/kg) por lo que los investigadores consideran a estos depósitos de residuos como un potencial riesgo al ambiente. Asimismo, mediante estudios por Microscopía Electrónica encontraron que la oxidación de sulfuros en los jales es controlada por la formación de fases secundarias en la superficie de los minerales.

Finalmente, en el distrito minero de Taxco, Guerrero, también existe una problemática ambiental relacionada con las actividades mineras que ha sido investigada. Por ejemplo, Talavera et al. (2005) realizaron el estudio mineralógico y geoquímico de depósitos de jales localizados hacia el sur de la ciudad de Taxco con el fin de estimar el potencial para liberar elementos contaminantes al ambiente. Sus resultados indicaron que tales residuos presentan concentraciones altas de arsénico, cadmio, cobre, hierro, manganeso, plata, plomo y zinc (valores por encima de los niveles de fondo de la región); además la fracción soluble en agua para cada elemento es alta, principalmente en los jales oxidados; aunque señalan a procesos como la neutralización y re-precipitación de estos elementos junto con otras fases como los principales factores que controlan la movilidad y disponibilidad de metales en los jales de Taxco.

De similar manera, en Taxco Espinosa y Armienta (2007) realizaron un estudio sobre el impacto de los jales oxidados sobre los sedimentos del río Taxco que involucró la cuantificación y especiación de hierro, plomo y zinc totales presentes en los sedimentos finos (limos y arcillas) con el fin de evaluar su movilidad. Sus resultados indicaron que los sedimentos contienen concentraciones altas de los elementos mencionados, además su concentración varía de manera estacional debido a deslaves de jales o de materiales terrígenos hacia el cauce y que normalmente se encuentran en las fases menos móviles analizadas mediante la especiación química; asimismo reconocieron el papel fundamental de la calcita, presente de manera natural en la zona, como el principal factor que mantiene el pH neutro a ligeramente básico del sedimento y que de esta manera se promueve la coprecipitación de los contaminantes junto con oxi-hidróxidos de hierro. Finalmente, estimaron que el impacto de la contaminación se diluye río abajo.

## CAPÍTULO 3

### PROPIEDADES QUÍMICAS, PRESENCIA EN EL AMBIENTE, TOXICOLOGÍA Y NORMATIVIDAD DEL ARSÉNICO, CADMIO, PLOMO Y ZINC

En este capítulo se describe el comportamiento geoquímico y toxicológico del arsénico, cadmio, plomo y zinc, con el fin de destacar el riesgo que representan hacia el ambiente y a la población de Zimapán; asimismo se enuncian los factores ambientales que normalmente determinan el comportamiento de dichos elementos en sistemas fluviales.

#### 3.1 Arsénico

##### 3.1.1 Propiedades químicas

Elemento químico del grupo 15 de la tabla periódica con número atómico 33, masa atómica de 74.9 UMA<sup>8</sup>. En la naturaleza sólo se presenta un isótopo (<sup>75</sup>As) y tiene propiedades tanto de metal como de no metal, por lo que se considera como un metaloide. Puede existir en los siguientes estados de oxidación: -III, -I, 0, III y V (Lewis, 1993); sin embargo, en condiciones ambientales se presenta principalmente como As(III) y As(V) (Fergusson, 1990). Este elemento forma complejos con metales, enlaces covalentes con C, H y O; además, presenta una afinidad importante hacia el azufre y sus compuestos (Plant *et al.*, 2004); el comportamiento químico del As es similar al del antimonio y del fósforo (como PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) debido a que el radio iónico de este último es similar al del As(V) (Matschullat, 2000) por lo que existe competencia por sitios activos en minerales adsorbentes e incluso puede ocurrir la sustitución isomórfica entre tales iones. Las principales especies químicas del As se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales especies químicas naturales del arsénico	
Estado de oxidación normal	Especies químicas principales
As(-III)	Arsina (AsH <sub>3</sub> ) <sup>(a)</sup>
As(-I)	Arsenopirita (FeAsS) <sup>(a)</sup>
	Loellingita (FeAs <sub>2</sub> ) <sup>(a)</sup>
As(0)	Arsénico elemental <sup>(a)</sup>
As(III)	Arsenito [H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> ] <sup>(a)</sup>
As (V)	Arsenato [AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> ] <sup>(a)</sup>
As orgánico (V y III)	Dimetil arsinato o DMA [ (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH) ] <sup>(a)</sup>
	Mono metil arsonato (V) o MMA(V) [ CH <sub>3</sub> AsO(OH) <sub>2</sub> ] <sup>(a)</sup>
	Mono metil arsonato (III) o MMA(III) [ CH <sub>3</sub> As(OH) <sub>2</sub> ] <sup>(a)</sup>
	Arsenobetaína o AsB [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> ] <sup>(a)</sup>
	Arsenocolina o AsC [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] <sup>(a)</sup>
	Ácido mono metil arsínico o MMAA [H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>(b)</sup>
	Ácido di metil arsínico o DMAA [H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>(b)</sup>
	Óxido de trimetil arsina o TMA [AsO(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>(b)</sup>
Ácido fenilarsónico o PAA [H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] <sup>(b)</sup>	

Fuente: <sup>(a)</sup> Plant *et al.* (2004) y <sup>(b)</sup> Matschullat (2000)

<sup>8</sup> UMA = Unidad de Masa Atómica.

El arsénico existe naturalmente formando los siguientes minerales: oropimento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), cloantita ( $\text{NiAs}_2$ ), niciolita ( $\text{NiAs}$ ), esmalita ( $\text{CoAs}_2$ ), cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ), gersdorffita ( $\text{NiAsS}$ ), tenantita ( $4\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ ), enargita ( $3\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ ), entre otros (Fergusson, 1990). El arsénico y varios elementos traza como telurio, bismuto, antimonio, entre otros, se obtienen como productos secundarios en el beneficio de minerales de plomo, zinc, cobre (ATSDR, 2000) y oro.

### 3.1.2 Presencia en el ambiente

La concentración natural de arsénico en la corteza terrestre es menor a 2.0 mg/kg (1.5 mg/kg según Plant *et al.*, 2004). Los niveles normales de arsénico en suelo, según O'Neil (1995), se encuentran dentro del intervalo de 1-40 mg/kg, aunque depende de la composición geológica del sitio. La concentración de arsénico en silicatos es de 1 mg/kg aproximadamente, debido a la sustitución de iones como  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{As}^{3+}$ ; en cambio, en rocas ígneas, metamórficas y minerales carbonatados está dentro del intervalo de 1-10 mg/kg de As; en rocas sedimentarias es más variable (20-200 mg/kg) y se concentra en las fracciones de tamaño de partícula fina y ricas en minerales sulfurosos, materia orgánica, óxidos de hierro secundarios y fosfatos (Smedley y Kinniburgh, 2002). A partir de los valores de Sánchez *et al.* (2002a) se ha estimado la cantidad de 14 mg/kg en promedio la concentración de arsénico en sedimentos activos del área de Zimapán.

Las principales fuentes naturales primarias de arsénico son, según Smedley y Kinniburgh (2002), la pirita (que contiene más de 10% de As) y arsenopirita; en el ambiente se encuentra en forma de arsenatos (60%), sulfuros y sulfosales (20%) así como arseniuros, arsenitos, óxidos, aleaciones y polimorfos de arsénico elemental. También se encuentra formando sulfuros complejos de cobre como los minerales enargita ( $\text{Cu}_3\text{As}_4$ ) y tenantita ( $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ); los cuales se oxidan rápidamente en la atmósfera liberando arsénico que se distribuye entre varios minerales secundarios, principalmente en óxidos e hidróxidos de hierro<sup>9</sup> mediante procesos de adsorción.

Según Smedley y Kinniburgh (2002) el arsénico se encuentra en aguas continentales en intervalos que varían en más de cuatro órdenes de magnitud, según sea la fuente, la proporción disponible y el ambiente geoquímico local (condiciones de pH y potencial óxido-reducción); además describen que bajo condiciones naturales los intervalos más amplios y las concentraciones más altas de arsénico (<0.5 hasta 5000  $\mu\text{g/l}$ ) se encuentran en aguas subterráneas debido a la fuerte interacción agua-roca bajo condiciones que favorecen tanto la movilización como la acumulación de este elemento; por lo tanto, estos autores mencionan que es difícil establecer valores “típicos” de arsénico en aguas naturales.

De acuerdo con Plant *et al.* (2004), las concentraciones naturales de arsénico en agua se encuentran dentro del intervalo de 0.1-2.0  $\mu\text{g/l}$ , sin embargo, varía ampliamente dependiendo de la litología del sustrato, la composición de la recarga superficial, el pH, el Eh, la salinidad, y la temperatura.

La concentración natural de arsénico en sedimentos depende también de la litología predominante en la parte alta de la cuenca y de los alrededores. Por ejemplo Rice (1999) en los resultados de su estudio Reconocimiento Nacional de la Calidad del Agua (NAWQA, por sus siglas en inglés<sup>10</sup>) describe que la concentración mediana de arsénico fue de 6.3 mg/kg (intervalo de 1-200 mg/kg). Los valores antes mencionados son congruentes con los datos de Smedley y Kinniburgh (2002) quienes establecen

<sup>9</sup> Los óxidos e hidróxidos de hierro serán considerados en conjunto cuando se les mencione como “oxi-hidróxidos de hierro” y entre las especies químicas que comprende este término están la hematita, limonita, goetita, principalmente.

<sup>10</sup> National Water-Quality Assessment.

valores “típicos” de arsénico en sedimentos no consolidados entre 3-10 mg/kg, dependiendo de la textura y mineralogía (los valores más altos se encuentran normalmente en los limos y arcillas a comparación de las arenas y los carbonatos).

Según Fergusson (1990) algunas formas minerales de arsénico como FeAsS se presentan en jales mineros, en tanto que en los sedimentos se acumula principalmente en forma de FeAsS así como  $\text{AsO}_3^{3-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  asociadas principalmente a la fracción de oxi-hidróxidos de Fe/Mn mediante procesos de sorción. El estado óxico o anóxico de los sedimentos definirá su estado de oxidación y su liberación hacia la fase acuosa cuando se reduce el Fe(III) a Fe(II).

La concentración natural del arsénico en el ambiente se ha incrementado debido al desarrollo a gran escala de actividades como: minería de metales y no metales, fundición, combustión a alta temperatura de carbón, petróleo, combustóleo y aceites gastados (por ejemplo en plantas generadoras de energía, incineración de residuos y en la industria cementera); extracción y refinamiento de petróleo; producción y uso de sustancias químicas como biocidas (preservadores de madera, rodenticidas), colorantes; uso intensivo e indiscriminado de fertilizantes, aditivos alimenticios para animales (“promotores de crecimiento”), en pirotecnia, en la industria de municiones y otras menos importantes (ATSDR, 2000; Matschullat, 2000; Plant *et al.*, 2004).

El principal problema del arsénico en la actualidad es el aumento de su concentración en aguas subterráneas (Plant, *et al.*, 2004), además el consumo de agua contaminada es considerada como la vía de ingestión de arsénico más importante (Matschullat, 2000) con la consiguiente intoxicación (arsenicosis) de amplios sectores poblacionales que utilizan este recurso. Por ejemplo, actualmente se han documentado casos de contaminación con arsénico en áreas como Bangladesh (Mukherjee y Bhattacharya, 2001; Anawar *et al.*, 2003); España (García-Sánchez y Álvarez-Ayuso, 2003; Hudson-Edwards *et al.*, 2003); en los estados mexicanos de Hidalgo (Armienta *et al.*, 1993), Durango y Coahuila (Cebrián *et al.*, 1994), Baja California (Shumilin *et al.*, 2001) y otras localidades de México (Armienta y Segovia, 2008).

Con respecto a los problemas del arsénico en la población de Zimapán, Hidalgo, Armienta *et al.* (1997a, 1997b y 2000) describen algunos trastornos de la salud debido principalmente a la ingestión de agua contaminada con este elemento (concentración mayor a 0.3 mg/L); también mencionan que actualmente la población cuenta con una fuente de agua distinta que se encuentra libre de arsénico y, además, han propuesto una técnica para la remoción de arsénico en agua con el uso de calizas presentes en la zona.

### 3.1.3 Usos

El arsénico elemental se usa en aleaciones con plomo en las baterías automotrices de plomo-ácido, municiones y soldaduras (ATSDR, 2000). O’Neil (1995) también señala que los compuestos arsenicales se han utilizado como plaguicidas (arsenatos de calcio y plomo, ácido cacodílico, arsenito de sodio), preservadores de la madera (cromo cobre arsenato o CCA con fórmula  $\text{CrO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ ) y promotores del crecimiento de aves y cerdos (ácido arsenílico o ácido p-aminofenil arsónico), debido a que producen alteraciones metabólicas cuando su ingesta es regulada. Compuestos de arsénico inorgánico han sido usados como medicamentos para tratar enfermedades como leucemia, psoriasis, asma bronquial aguda y como antibióticos contra protozoarios y espiroquetas. También se ha usado el trióxido de arsénico en el tratamiento de ciertos tipos de leucemia aguda (ATSDR, 2000).

### 3.1.4 Toxicología

A diferencia de los metales pesados, los compuestos orgánicos del arsénico son menos tóxicos que las especies inorgánicas; además su movilidad y toxicidad es mayor cuando se encuentra en su estado de oxidación trivalente (Fergusson, 1990; O'Neil, 1995). Por su parte Morton y Dunnette (1994) establecieron que las formas del arsénico en orden descendente de toxicidad son: Arsina ( $\text{AsH}_3$ )>arsenitos>arsenóxidos (orgánicos, trivalentes)>arsenatos>compuestos de arsonio>arsénico elemental

De acuerdo con el reporte de la ATSDR (2000), existen compuestos orgánicos del arsénico como la arsenobetaína y la arsenocolina que, aunque están presentes en algunos alimentos como el pescado, no son tóxicos para el ser humano. Asimismo, presentan que la arsina ( $\text{AsH}_3$ ) y sus derivados metilados representan una alta toxicidad, sin embargo, sus concentraciones son muy bajas en el medio ambiente. Morton y Dunnette (1994) han estimado que la ingestión diaria de arsénico total *per capita* es, generalmente, menor de 200  $\mu\text{g}$  y la de arsénico inorgánico normalmente no excede 60  $\mu\text{g}$ . La absorción cutánea es principalmente de As(III), debido a que es más liposoluble que el As(V). Aunque el As(III) puede ser oxidado en el organismo a As(V) (menos tóxico), la usual biotransformación corporal se dirige en la dirección opuesta: a la formación de la especie trivalente, debido a que ésta puede ser metilada (como DMA o MMA) para su excreción por la orina.

Penningroth (2010) menciona que la prueba de letalidad aguda (frecuentemente investigada en ratas) es la metodología más ampliamente utilizada para estimar la toxicidad de una sustancia, la cual se basa en estudiar el efecto de una sola dosis administrada a un grupo de animales a los cuales se les registran los signos clínicos y síntomas de toxicidad durante 14 días; al final de la prueba los resultados (número de animales muertos en el grupo experimental en función de la dosis) son analizados estadísticamente: en el contexto de la letalidad aguda la dosis mediana es considerada como la “mediana de la dosis letal” o  $\text{LD}_{50}$ ; generalmente los resultados, en unidades de mg de la sustancia por cada kilogramo de peso corporal (mg/kg), se presentan junto con el tipo de animal de prueba<sup>11</sup> y la vía de administración (ingestión, inhalación o absorción dérmica).

En la Tabla 2 se presentan los valores del  $\text{LD}_{50}$  oral en ratas para distintas sustancias comunes, otras consideradas tóxicas (plaguicidas, venenos naturales y sustancias producidas sin intención) y los elementos considerados en esta investigación (en orden creciente de toxicidad:  $\text{Zn}<\text{Pb}<\text{Cd}<\text{As}$ ). La comparación entre los  $\text{LD}_{50}$  provee una base para estimar la potencia relativa de sustancias tóxicas (Penningroth, 2010). Como se observa para el arsénico, también es importante considerar el tipo de especie química (forma elemental o de compuestos) pues los compuestos de As(III) poseen un  $\text{LD}_{50}$  menor que el arsénico elemental.

### 3.1.5 Normatividad general

La regulación gubernamental de los niveles de arsénico a partir del siglo XX ha mostrado una tendencia clara a disminuir los niveles máximos permitidos en cuanto se ha dado a conocer la alta toxicidad de este elemento hacia el ser humano y el ambiente (Plant *et al.*, 2004). Actualmente el valor de referencia provisional recomendado por la Organización Mundial de la Salud<sup>12</sup> es de 0.01 mg/l (OMS, 2006).

<sup>11</sup> Aunque esto no asegura que exista la misma letalidad en otras especies. Por las similitudes biológicas existentes entre ratas y humanos, se ha convenido que los  $\text{LD}_{50}$  para ratas sirvan para estimar la letalidad en humanos.

<sup>12</sup> OMS = Organización Mundial de la Salud (en inglés World Health Organization, WHO).

Tabla 2. Dosis letal (LD <sub>50</sub> ) oral aproximada de sustancias químicas en ratas (excepto para el plomo)	
Sustancia/elemento	LD <sub>50</sub> (mg/kg)
Azúcar <sup>a</sup>	29700
Alcohol <sup>a</sup>	14000
Metoxicloro <sup>a</sup>	5000
Vinagre <sup>a</sup>	3310
Sal de mesa <sup>a</sup>	3000
Malatión <sup>a</sup>	1200
Aspirina <sup>a</sup>	1000
Lindano <sup>a</sup>	1000
Zinc, como ZnCl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	350
DDT <sup>a</sup>	100
Plomo <sup>b,*</sup>	100
Heptacloro <sup>a</sup>	90
Cadmio, como CdCl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	88
Arsénico <sup>a</sup>	48
Dieldrin <sup>a</sup>	40
Arsénico (III), como As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	15
Arsénico (III), como Na <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>b</sup>	10
Zinc, como ZnO <sup>b</sup>	>5
Stricnina <sup>a</sup>	2
Nicotina <sup>a</sup>	1.0
Dioxina (TCDD) <sup>a</sup>	0.001
Toxina botulínica <sup>a</sup>	0.00001

Fuente: <sup>a</sup> = Penningroth (2010), <sup>b</sup> = Schweitzer y Pesterfield (2010). Los valores varían de acuerdo con la fuente.

\*Véase la información respectiva en el apartado 3.3.4.

Matschullat (2000) describe los valores obtenidos en diferentes investigaciones para considerar un nivel de ingestión normal de As (0.04-1.4 mg/día), un nivel adverso o tóxico (5-50 mg/día) y un nivel letal (50-340 mg/día). Sin embargo, es claro que estas concentraciones dependerán de la especiación del arsénico, debido a la distinta toxicidad de sus compuestos.

En México, la NOM-001 ECOL-1996 (SEMARNAT, 1996a) establece la concentración máxima de contaminantes básicos orgánicos e inorgánicos para las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales; mientras que la NOM-002 ECOL-1996 (SEMARNAT, 1996b) establece la concentración máxima de contaminantes básicos orgánicos e inorgánicos para las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, los valores establecidos para arsénico se muestran en las Tablas S y P (Anexo 1). También se presentan en la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (SSA, 2000) límites permisibles de características químicas para regular la calidad del agua; para el arsénico total se define un valor de 0.05 mg/l que fue ajustado de manera anual hasta 0.025 mg/l para 2005.

Adicionalmente, Lewis (1993) describe este elemento como carcinógeno (grupo 1) y mutagénico (Valor límite umbral de exposición según la OSHA<sup>13</sup> = 0.01 mg/m<sup>3</sup> de aire, valores más elevados significan un peligro de cáncer).

<sup>13</sup> OSHA = Administración de seguridad y salud ocupacional de los Estados Unidos (Occupational Safety and Health Administration).

## 3.2 Cadmio

### 3.2.1 Propiedades químicas

El cadmio es un elemento de la familia IIB, número atómico 48, peso atómico de 112.40 UMA, densidad de 8.65 g/cm<sup>3</sup>; punto de fusión de 321°C y punto de ebullición de 765°C; los isótopos más abundantes son el <sup>112</sup>Cd y el <sup>114</sup>Cd; en medio acuoso únicamente se presenta como el catión Cd<sup>2+</sup> que es muy estable, cinéticamente lábil (de alta movilidad espacial), reacciona diez veces más rápido que el zinc con el ligante correspondiente (Lewis, 1993; Callender, 2004, Bodek, 1988); forma minerales combinado con oxígeno (óxido de cadmio), cloro (cloruro de cadmio) o azufre (sulfuro o sulfato de cadmio); en la naturaleza se encuentra asociado a minerales de plomo, zinc y cobre en forma de óxidos, sulfuros y carbonatos complejos y muy raramente se identifica como cloruro o sulfato. Todas estas especies de cadmio se presentan en estado sólido y su solubilidad en agua es variable; mientras que el cadmio metálico se encuentra disponible comercialmente con pureza de 99.9 a 99.9999% (las principales impurezas son plomo y talio). El cadmio (como óxido) se obtiene principalmente como un subproducto del procesamiento de sulfuros de cobre y plomo como malaquita y galena, respectivamente. El cadmio metálico es obtenido comúnmente mediante destilación o electrodeposición (ATSDR, 1999a).

### 3.2.2 Presencia en el ambiente

A pesar de que el cadmio es un elemento ampliamente distribuido en el ambiente, su concentración en la corteza terrestre es de apenas 0.1-1.0 mg/kg y está asociado a minerales de zinc principalmente; de tal manera que, por cada tonelada de zinc producida, se obtienen tres kilogramos de cadmio (ATSDR, 1999a).

Fergusson (1990) menciona que el cadmio se presenta en rocas ígneas, areniscas y calizas a bajas concentraciones (<0.001-1.6 mg/kg), mientras que valores altos ocurren en rocas sedimentarias asociadas con material orgánico, nódulos de hierro-manganeso y en depósitos de fosforitas. Generalmente, el cadmio se encuentra asociado con minerales sulfurosos de zinc (esfalerita, ZnS), mercurio, plomo y cobre o forma especies como la greenockita (una forma cristalina hexagonal de sulfuro de cadmio, CdS), hawleyita (una forma cristalina cúbica de sulfuro de cadmio), otavita (una forma mineralizada de carbonato de cadmio, CdCO<sub>3</sub>; principal fuente de cadmio en el siglo XIX), cadmoselita (una forma cristalina hexagonal de seleniuro de cadmio, CdSe), monteponita (óxido de cadmio, CdO), saukovita (un metacianabrio de cadmio cúbico (Hg, Cd)S, que contiene cadmio en sustitución del mercurio hasta más de 11.7% de Cd) y en el mineral tetrahedrita-tenantita [(Cu, Zn)<sub>2</sub>(Sb, As)<sub>4</sub>S<sub>13</sub>], que puede tener hasta 0.24% de este elemento) (Fergusson, 1990; Bewers *et al.*, 1987). Sánchez *et al.* (2002b) cuantificaron cadmio en sedimentos de arroyos activos en la Zona de Zimapán; en promedio se obtiene una concentración de 0.89 mg/kg como se observa en la Tabla D, Anexo 1.

También Bewers *et al.* (1987) mencionan que la concentración de cadmio en suelo depende de la naturaleza de la roca original (por ejemplo los valores descritos en la Tabla 3), que es modificada a través de procesos de intemperismo, erosión y actividad biológica. De manera similar indica que el contenido de cadmio en ríos y lagos debe ser relacionado con los tipos de suelo a través de los cuales se transporta y finalmente se almacena el agua. Actualmente, los fertilizantes son una de las fuentes más portantes de cadmio en suelos agrícolas debido a que la concentración en estos materiales es de 0.05-

170 mg/kg; lo anterior es importante porque este elemento es asimilado eficientemente por las plantas y así se facilita su entrada en la cadena alimenticia. (ATSDR, 1999a).

Tipo de roca	Intervalo de concentración de Cd en mg/kg (promedio)
Granito (i)	0.001 - 0.60 (0.12)
Granodiorita (i)	0.016 - 0.10 (0.07)
Obsidiana (i)	0.22 - 0.29 (0.25)
Basalto (i)	0.006 - 0.6 (0.22)
Gabro (i)	0.08 - 0.20 (0.11)
Eclogita (m)	0.04 - 0.26 (0.11)
Esquisto de granate (m)	---- (1.0)
Gneiss (m)	0.12 - 0.16 (0.14)
Pizarra bituminosa (s)	<0.3 - 11 (0.8)
Bentonita (s)	<0.3 - 11 (1.4)
Marga (s)	0.4 - 10 (2.6)
Caliza (s)	---- (0.01)
Arenisca (s)	---- (0.3)

Fuente: Bewers *et al.*, 1987. (i) = roca ígnea, (m) = roca metamórfica y (s) = roca sedimentaria

### 3.2.3 Usos

Los usos del cadmio se clasifican en cinco categorías: materiales para electrodos activos en baterías de níquel-cadmio (70% del total de cadmio utilizado en la industria); pigmentos usados principalmente en plástico, cerámicos y vidrio (12%); estabilizadores para cloruro de polivinilo (PVC) contra el calor y la luz (17%), protecciones sobre acero y algunos otros metales no ferrosos (8%) y componentes de aleaciones especiales (2%). El carbonato y cloruro de cadmio eran ocupados como fungicidas en campos de golf y canchas de tenis hasta que se prohibió su uso a finales de la década de los 80; el cloruro de cadmio siguió empleándose en la preparación del sulfuro de cadmio, en la manufactura de espejos especiales y en la tinción e impresión de telas (percal); el sulfuro y el telururo de cadmio son usados principalmente en celdas solares y en una variedad de dispositivos electrónicos aprovechando sus propiedades semiconductoras, fotoconductoras y electroluminiscentes. En la década de los 80 la producción de cadmio aumentó a nivel mundial debido a la demanda de baterías de níquel-cadmio, aunque en la década de los 90s la tendencia fue a la baja debido a la preferencia por baterías de ión de litio y de zinc-carbón (ATSDR, 1999a; Callender, 2004).

### 3.2.4 Toxicología

El cadmio, al igual que el mercurio y el zinc, muestra una gran capacidad de combinación con grupos sulfhidrilo (-SH) y ligantes que contienen al grupo funcional imidazol; además la estabilidad de los complejos formados se incrementa en el orden  $Zn < Cd < Hg$ ; por lo tanto, el Cd y el Hg compiten y desplazan el zinc presente en metaloenzimas mediante la formación irreversible de enlaces en los sitios activos, lo que provoca la destrucción de ciertas vías normales de metabolismo (Wittmann, 1979).

La importancia ambiental del cadmio según Bodek (1988) radica en su amplia distribución, su biodisponibilidad, la alta toxicidad que presenta debido a que tiene una fuerte afinidad por grupos sulfhidrilo; también, este elemento se acumula en el cuerpo humano causando destrucción de eritrocitos, degradación renal, problemas pulmonares crónicos y deformidad esquelética (como el caso ocurrido en Toyama, Japón en 1947 donde se registró una enfermedad de “naturaleza reumática”

inusual y dolorosa en habitantes de villas ubicadas en las márgenes del río Jintsu. Este mal fue nombrado como “itai-itai” (ouch-ouch) de acuerdo con los quejidos de los pacientes debido a las deformidades esqueléticas dolorosas. Luego de algunos años, las autoridades de salud y bienestar de Japón explicaron que este mal se debió a un envenenamiento crónico con cadmio presente en arroz regado con aguas residuales no tratadas de una mina, cuyas manifestaciones clínicas tardaban en manifestarse desde 5, 10 y hasta más de 30 años (Wittmann, 1979).

La ATSDR (1999a) describe que el LD<sub>50</sub> para el cadmio abarca de 100-300 mg/kg y recientemente Schweitzer y Pesterfield (2010) asignan al CdCl<sub>2</sub> un LD50 de 88 mg/kg (véase la Tabla 2), lo cual representa una toxicidad importante hacia los seres vivos.

### 3.2.5 Normatividad

La OMS (OMS, 2006) describe que el cadmio presente en el agua de consumo suele ser menor de 0.001 mg/l y recomiendan un valor de referencia de 0.03 mg/l pues consideran que impurezas en las soldaduras, tuberías galvanizadas y algunos accesorios metálicos de fontanería pueden contaminar el agua de consumo, aunque la principal fuente de exposición diaria a este elemento sean los alimentos (ingesta oral diaria de 10-35 µg) y el consumo de tabaco. Lewis (1993) menciona que el cadmio es tóxico por inhalación de sus humos o vapores, además es carcinogénico y que los compuestos solubles en agua de este elemento son altamente tóxicos. Adicionalmente, describe como valor límite umbral para polvo y compuestos solubles de cadmio una concentración máxima de 0.05 mg/m<sup>3</sup> de aire.

La USEPA también clasifica al cadmio como un carcinógeno humano probable y ha establecido una dosis de referencia de 5X10<sup>-4</sup> mg/kg/día en agua y de 5X10<sup>-4</sup> mg/kg/día en alimentos. En tanto que la OMS establece un valor provisional de una ingesta semanal tolerable de 7 µg/kg (ATSDR, 1999a).

En la Tabla S del Anexo 1 se muestran los límites máximos permisibles de cadmio que deben tener las descargas de aguas residuales hacia agua y bienes nacionales, de acuerdo con la NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAT, 1996a) y en la Tabla P (Anexo 1) se muestran los límites máximos de cadmio en las descargas de aguas residuales hacia los sistemas de alcantarillado urbano o municipal de acuerdo con la NOM-002-ECOL-1996 (SEMARNAT, 1996b). Mientras que en la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (SSA, 2000) se establece un límite permisible de 0.005 mg/l de cadmio total en agua potable.

## 3.3 Plomo

### 3.3.1 Propiedades químicas

Metal blanco azulado de lustre brillante, muy maleable, dúctil y pobre conductor de la electricidad, número atómico 82, peso atómico 207.2 UMA; presenta dos estados de oxidación: Pb(II) (principal) y Pb(IV). Tiene cuatro isótopos estables; el mayoritario es el <sup>208</sup>Pb y algunos radioisótopos cuya vida media mayor es de 15 millones de años. Pertenece al grupo IV de la tabla periódica, por lo cual se clasifica como un metal de naturaleza calcófila, afinidad por el azufre (Callender, 2004). Su punto de fusión y de ebullición es de 327°C y 1744°C, respectivamente (Davies, 1995).

Además de su estado elemental (Pb<sup>0</sup>), el plomo posee dos estados de oxidación: el Pb(II) que es muy estable y se asocia con aniones reductores como Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> y S<sup>2-</sup>; el Pb(IV) que es un poderoso oxidante y no se encuentra en condiciones ambientales comunes y que se combina con aniones muy

electronegativos ( $O^{2-}$ ,  $Cl^-$  y  $F^-$ ). Asimismo, se encuentra comúnmente en forma de sulfuro (galena o  $PbS$ ), óxido (plattnerita o  $PbO$ ), carbonato (cerussita o  $PbCO_3$ ) o sulfato (anglesita o  $PbSO_4$ ). El plomo metálico es soluble en agua suave (bajas concentraciones de iones  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ ) y ácida, fenómeno denominado “plumbosolventia”, y se evita al incrementar el pH del agua o la dureza agregando cal al agua (Fergusson, 1990). El Pb(II) forma compuestos de baja solubilidad con algunos de los aniones mayores que se presentan en ambientes naturales (por ejemplo,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $PO_4^{3-}$ ) dependiendo del pH y las condiciones redox predominantes (Bodek, 1988), tal comportamiento químico es similar al de los metales alcalinotérreos.

### 3.3.2 Presencia en el ambiente

La concentración promedio de plomo en la litosfera es de 14  $\mu g/g$  aproximadamente (Callender, 2004); aunque las cantidades varían de acuerdo con los distintos tipos de roca o de suelo (ver la Tabla 4). En sedimentos de arroyo activo colectados en el distrito de Zimapán (ver la Tabla D, Anexo 1) se ha cuantificado 132.5 mg/kg (mediana) de plomo (Barrios *et al.*, 1996a y Sánchez *et al.*, 2002c).

El plomo es transferido continuamente entre el agua, el aire y el suelo mediante procesos físicos y químicos naturales tales como intemperismo, arrastre fluvial, depositación húmeda y seca (polvo); sin embargo, en el suelo y en los sedimentos este elemento es almacenado de manera considerable, además de ser extremadamente persistente (Wittmann, 1979; Davies, 1995; Callender, 2004). Los procesos más importantes que controlan la movilidad del plomo en medio acuoso son la adsorción y el complejamiento-agregación con la materia orgánica (ácidos húmicos); asimismo la magnitud de la adsorción de plomo en óxidos hidratados de Fe-Mn es influenciada por las características físicas del mineral sorbente (afinidad superficial, cristalinidad), la composición de la fase acuosa (Eh, pH, cationes competentes, reacciones de complejamiento) y la actividad biológica.

Tabla 4. Concentración de plomo en distintos tipos de rocas y suelos	
Tipo de roca o suelo/ubicación	Concentración en mg/g (promedio)
Gabro	1.9
Andesita	8.3
Granito	22.7
Areniscas	10
Calizas y dolomitas	71
Suelos no contaminados	17-29
Suelos superficiales / Gales e Inglaterra	15-106 (42)
Perfiles de suelo (minerales) / Escocia	(13)
Perfiles de suelo (fracción orgánica) / Escocia	(30)
Suelo de las Islas Frisias /Alemania	<4-11 (7.9)
Suelos urbanos de Dublín / Alemania	70-150
Suelos urbanos / Varsovia, Polonia	50-550
Suelos de jardines / Washington DC, EU	44-53000 (480)
Suelos rurales / Australia	2-160

Fuente: Davies (1995)

Las fuentes principales de plomo hacia el ambiente son: minería y fundición, combustión de gasolinas con plomo, uso de pinturas, plaguicidas, soldaduras, tuberías, baterías de automóvil gastadas, suelos modificados con lodos residuales o sedimentos contaminados dragados, combustión de carbón, quema de basura, abandono de municiones en campos de tiro o militares, entre otras menos importantes (Wittmann, 1977; Davies, 1987 y 1995; Bodek, 1988; ATSDR, 1999b; Callender, 2004).

### 3.3.3 Usos

El plomo puede ser utilizado como metal puro, en aleaciones o bien como compuesto químico orgánico e inorgánico. Entre las aleaciones más comúnmente usadas se encuentran: Pb/Sb para placas de baterías y la de Pb/Sn usada en soldaduras. Por su densidad alta ( $11.342 \text{ g/cm}^3$ ), bajo punto de fusión ( $327^\circ\text{C}$ ), su maleabilidad, ductibilidad, resistencia ante los ácidos, su aspecto metálico, su comportamiento electrolítico en solución concentrada de ácido sulfúrico, así como su estabilidad química en agua, aire y suelo; ha sido usado desde hace 5000 años aproximadamente; por ejemplo, para la elaboración de tuberías, utensilios caseros y herramientas (Callender, 2004).

La ATSDR (1999b) y Bodek (1988) describen que al menos la mitad del plomo consumido en el mundo se utiliza en la manufactura de baterías automotrices, el resto se ocupa en la producción de soldaduras, tuberías, latas de alimentos (latón y bronce), pinturas caseras, pigmentos, aditivos de gasolina, municiones, recubrimientos de maquinaria, equipos eléctricos y electrónicos (superconductores, transistores), equipos de vehículos automotores, tanques de almacenamiento de sustancias básicas corrosivas, protecciones contra radiaciones (en nucleoelectricas, laboratorios médicos, computadoras, televisiones, instalaciones militares); en la elaboración de productos cerámicos y de vidrio, cerámicos piezoeléctricos; algunos óxidos de plomo de alta pureza se utilizan en cristales de precisión para equipos de rayos X, rayos láser, lentes de visión nocturna, etcétera. También el arsenato de plomo ( $\text{PbHAsO}_4$ ) ha sido aplicado como spray en árboles para controlar insectos; por lo tanto, los suelos de tales huertos contienen altas concentraciones de Pb, aunque ha sido reemplazado por insecticidas orgánicos (Davies, 1995).

### 3.3.4 Toxicología

El plomo no es esencial ni benéfico para plantas y animales, al contrario, es reconocido como un veneno... Cuando el plomo se libera al ambiente tiene un largo tiempo de residencia comparado con la mayoría de los demás contaminantes (Davies, 1995). Wittmann (1979) describe que el plomo está presente en todos los tejidos y órganos de mamíferos (90% presente en los huesos bajo condiciones normales) a pesar de que es un elemento “no esencial”; esto se debe a que el metabolismo del plomo es similar al del calcio en su depósito y movilización en los huesos; sin embargo, dado que el plomo puede ser inmovilizado por años, las alteraciones metabólicas pueden ser indetectables durante largos períodos. También este autor menciona que la gran afinidad del  $\text{Pb}^{2+}$  hacia ligandos que contienen grupos como fosfatos o tioles (-SH) inhibe la biosíntesis de hemoglobina y alteran la permeabilidad de las membranas de riñones, hígado y células cerebrales, lo cual da como resultado una disminución en el funcionamiento o la falla completa de estos órganos; por lo tanto, la acumulación de plomo es extremadamente tóxica.

Generalmente, el plomo es considerado como tóxico por ingestión e inhalación de humos, y también se cataloga como un veneno acumulable (Lewis, 1993). Los niños son afectados principalmente por ingerir cosas no comestibles, por ejemplo residuos de pintura de casas antiguas o descuidadas; debido a que una hojuela de pintura del tamaño de la uña de un adulto, puede contener de 50 a 100 mg de plomo. Por lo tanto, el envenenamiento por plomo en la niñez es un grave problema de salud típicamente de las áreas urbanas más viejas, donde ocurre la mayor cantidad de casos de daño cerebral, deficiencia mental y problemas de comportamiento serios. La ATSDR (1999b) menciona que el plomo (aspirado o ingerido en niveles altos de concentración) puede disminuir el tiempo de reacción de una persona, puede causar debilitamiento de los dedos, muñecas, o tobillos y posiblemente afectar la memoria; asimismo, puede producir anemia y dañar al sistema reproductor masculino.

El plomo es excepcionalmente tóxico como elemento y en compuestos (particularmente solubles en agua y gaseosos). Los valores de LD<sub>50</sub> para el plomo (véase la Tabla 2) y sus compuestos pueden ser engañosos puesto que con cantidades menores pueden producirse síntomas de envenenamiento. Por ejemplo, con una concentración mayor de 0.4 mg/l de plomo en sangre de un adulto (producidos con la ingestión de 100 mg de algún compuesto de plomo) se presentan síntomas de envenenamiento; esta concentración disminuirá progresivamente gracias a que se distribuye en otros órganos y tejidos o bien es excretado (Schweitzer y Pesterfield, 2010).

### 3.3.5 Normatividad

La USEPA y la IARC<sup>14</sup> han provisto información contundente para considerar al plomo como un Carcinógeno probable en humanos. Con respecto a la exposición ocupacional al plomo, la OSHA establece una exposición ocupacional máxima de 50 µg/m<sup>3</sup> o menos, basado este valor en un Tiempo-Real Promedio (TWA<sup>15</sup>) de 8 horas (ATSDR, 1999b). La OMS (2006) menciona que las concentraciones de plomo en agua potable no son mayores de 5 µg/l aunque pueden aumentar debido a su paso a través de instalaciones que cuentan con accesorios o soldadura de plomo; además, debido a que es una sustancia tóxica y acumulativa en el organismo, definen como valor de referencia una concentración de 0.01 mg/l.

Las Normas Oficiales mexicanas NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAT, 1996a) y NOM-002-ECOL-1996 (SEMARNAT, 1996b) establecen el límite máximo permisible de plomo en las descargas de aguas residuales hacia agua y bienes nacionales y sistemas de alcantarillado urbano o municipal (Tablas S y P del Anexo 1, respectivamente). También la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (SSA, 2000) establece un límite permisible de 0.01 mg/l de plomo total en agua potable.

## 3.4 Zinc

### 3.4.1 Propiedades químicas

El zinc es el elemento de número atómico 30, peso atómico de 65.39 UMA; es un metal de color blanco azulado, relativamente suave, con una densidad de 7.133 g/cm<sup>3</sup>, tiene un punto de fusión de 419.6°C y un punto de ebullición de 907°C; su estado de oxidación es divalente en todos sus compuestos; el más común de sus cuatro isótopos es el <sup>64</sup>Zn (Lewis, 1993; Callender, 2004).

El comportamiento del zinc en el suelo depende de reacciones de precipitación/disolución, adsorción/desorción y formación/destrucción de complejos, así como de la composición de las fases sólidas (por ejemplo, la presencia de sitios de adsorción), pH, potencial redox y la presencia de otros iones (hidróxidos, carbonatos, sulfatos, sulfuros, molibdatos) o ligantes (ácidos húmicos y fúlvicos) (Houba *et al.*, 1983; Kiekens, 1995; ATSDR, 2003).

En sistemas acuosos aeróbicos la sorción provoca el fraccionamiento del Zn sobre óxidos hidratados de Fe/Mn, arcillas y material orgánico, principalmente (ATSDR, 2003).

---

<sup>14</sup> La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (International Association for Research of Cancer).

<sup>15</sup> Time-Weighted Average (TWA).

### 3.4.2 Presencia en el ambiente

La concentración promedio de zinc en la litosfera es de 80 mg/kg, se presenta principalmente en forma de esfalerita (ZnS) y, en menor proporción, como smithsonita (ZnCO<sub>3</sub>), willemita (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), zincita (ZnO), zinkosita (ZnSO<sub>4</sub>), franklinita (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y hopeita (Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O). En los suelos, el contenido promedio es de 50 mg/kg (con un intervalo de 10-300 mg/kg), según el material del cual proviene; por ejemplo rocas ácidas como el granito contienen en promedio 40 mg/kg, en tanto que las rocas básicas como el basalto presentan 100 mg/kg en promedio. En los seres vivos el zinc es un elemento traza esencial debido a que actúa como un catalizador o bien como componente estructural en numerosas enzimas involucradas con el metabolismo y otros procesos celulares importantes. En la Tabla H (Anexos) se muestran las concentraciones de zinc en ambientes acuáticos comparados con valores de la corteza terrestre y suelos del mundo (Kiekens, 1995). En sedimentos de arroyo activo colectados en los alrededores de Zimapán se calculó un promedio de 147 mg/kg de zinc a partir de los datos presentados por Barrios *et al.* (1996a) y Sánchez *et al.* (2002c); no se consideraron áreas mineras ni zonas mineralizadas.

La eficiencia de remoción de zinc de los materiales señalados anteriormente varía de acuerdo con su concentración en el medio, pH, Eh, salinidad, naturaleza y concentración de los ligandos, su capacidad de intercambio catiónico (CEC) y la concentración de zinc y otros cationes (como K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup>). Adicionalmente a la sorción, se considera que la precipitación como ZnS es el proceso más importante que controla la solubilidad del zinc en sistemas anaeróbicos con presencia de iones S<sup>2-</sup> (ATSDR, 2003).

Kienkens (1995), Fergusson (1990), ATSDR (2003), Callender (2004) y otros autores han establecido que actividades como la quema de combustibles fósiles y la fundición de metales no ferrosos son las mayores fuentes de zinc a la atmósfera. En el caso de los suelos, las principales causas del incremento en las concentraciones de este elemento son el uso indiscriminado de fertilizantes (en el caso del sulfato de amonio es porque disminuye el pH) y plaguicidas en tierras agrícolas, así como la aplicación de lodos residuales y sedimentos dragados (Kiekens, 1995).

### 3.4.3 Usos

El zinc es un elemento que tiene muchas aplicaciones en la industria en general, puede ser usado en forma de metal puro, formando aleaciones o en compuestos químicos como se muestra en la Tabla 5, de la cual se concluye que las sales de zinc tienen una gran variedad de aplicaciones, sin embargo, únicamente representan el 18.1% del zinc utilizado en la industria, el resto se emplea como metal y en aleaciones.

### 3.4.4 Toxicología

El zinc es uno de los elementos traza más abundantes en el cuerpo humano, es constituyente de todas las células y algunas enzimas dependen de este elemento como cofactor. Su importancia aumenta debido a su asociación en la litosfera y biosfera con el cadmio. Aunque las concentraciones moderadamente altas de zinc en sistemas de suministro de agua (debido a la corrosión, principalmente) no han mostrado manifestaciones clínicas, estudios con animales de laboratorio indican que el metabolismo de los seres humanos sí puede ser afectado, especialmente los niños y pacientes que padecen un metabolismo irregular (Wittmann, 1979).

Los valores de LD<sub>50</sub> para los compuestos de zinc varían entre 186-623 mg/kg/día en ratas (véase la Tabla 2 para el ZnCl<sub>2</sub>) y ratones; en general los ratones resultaron ser más sensibles a los efectos letales del zinc; el orden creciente de letalidad fue observado para los siguientes compuestos de zinc: sulfato<cloruro<nitrato<acetato con 623, 528, 293 y 237 mg/kg/día, respectivamente (ATSDR, 2003). Schweitzer y Pesterfield (2010) presentan al óxido de zinc con una toxicidad importante con un LD<sub>50</sub><0.5 mg/kg.

Tabla 5. Usos más comunes del zinc y sus compuestos

Forma física	Forma química	Proporción (%)	Usos
Metal	Zinc metálico	51.4	Agente reductor y precipitante en Química Orgánica y Química Analítica, catalizador para pinturas, galvanizado
Aleación	Aleación	30.5	Piezas de latón o bronce, monedas
Compuestos (sales)	ZnO (la más utilizada)	18.1	Acelerador y activador de vulcanizado, retardador contra la oxidación, conductor de calor, pigmento, aditivo de alimentos para animales y fertilizantes, cementos dentales, cerámica, catalizador en Química Orgánica, aditivo en medicinas y cosméticos (fungicida)
	ZnCl <sub>2</sub>		Preservador de madera, manufactura de baterías, fundente de soldadura, tratamiento de algodón, mordiente para teñido de telas, usos medicinales; deshidratante en Química Orgánica
	ZnSO <sub>4</sub>		Fertilizantes en spray, aditivo de alimentos para animales, en la manufactura del rayón, en el teñido textil, reactivos de flotación, electrogalvanizado, blanqueo de papel.
	ZnS		Pigmento blanco en piezas dentales. Fósforos
	Zn(ACO) <sub>2</sub> <sup>16</sup>		Preservador de madera, mordiente para antiséptico, catalizador.
	Zn(CN) <sub>2</sub>		Electroplatinado, extracción de oro
	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Cemento dental, preparación de recubrimientos metálicos
	ZnCrO <sub>3</sub>		Pigmentos
	Zn(OH) <sub>2</sub>		Absorbente en vendas quirúrgicas, en la fabricación de caucho

Fuente: ATSDR, 2003

### 3.4.5 Normatividad

La IARC no considera al zinc como un elemento carcinogénico (ATSDR, 2003). La OMS menciona que las concentraciones presentes en el agua de consumo no son peligrosas para la salud por lo que no han determinado un valor de referencia; aunque en la primera edición de las Guías para la calidad del agua potable publicada en 1984 se estableció un valor de referencia de 5.0 mg/l basado únicamente en consideraciones gustativas (OMS, 2006) por lo tanto, su concentración en agua potable no está regulada por esta organización.

La ATSDR (2003) menciona que el zinc está distribuido ampliamente en los alimentos; sin embargo, tiende a ser mayor el contenido en aquellos de origen vegetal y particularmente algunos productos marinos. Asimismo, esta fuente presenta que la FDA de Estados Unidos regula el contenido de Zn metálico, ZnO, ZnCl<sub>2</sub> y ZnSO<sub>4</sub> en alimentos para animales, también la concentración de Zn en agua embotellada para beber de 5.0 mg/l, así como los residuos del fungicida “mancozeb” (que contiene 20% de Mn, 2.5% de Zn y 77.5% de etilén-bis-di-tiocarbonato) en productos frutales.

<sup>16</sup> ACO = Ion acetato, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>

El zinc es un oligoelemento que actúa como componente estructural o catalítico en numerosas enzimas<sup>17</sup> involucradas en el metabolismo de la energía (de carbohidratos y proteínas), en la transcripción, traducción y en la síntesis de triptofano y de ácido indolacético. Algunos síntomas asociados con una deficiente ingestión de zinc en niños incluyen una severa disminución del crecimiento, lesiones de la piel e inmadurez sexual; mientras que en adultos, ocurre una depresión en la inmunocompetencia y un agudo cambio en el sentido del gusto (Kiekens, 1995).

Asimismo, la ATSDR (2003) menciona que la inhalación de compuestos de zinc es señalada como la causa de trastornos en el tracto respiratorio (irritación de las membranas mucosas, neumonitis aguda, dolor abdominal, etc.). Por otro lado, la ingestión excesiva (límite en la dieta = 11 mg/día para adultos y 8 mg/día para mujeres) es causa de desórdenes gastrointestinales como quemaduras del tracto intestinal (boca, esófago y estómago), náuseas, vómitos y diarrea. Mantener una ingestión excesiva de Zn por largos periodos puede causar anemia, daño al páncreas, entre otras molestias. En la misma fuente se ha establecido una cantidad de Ingestión Diaria Recomendada o IDR de 15 mg/porción/día.

En México se ha establecido el límite máximo permisible de zinc en descargas de aguas residuales a aguas nacionales y al sistema de drenaje de acuerdo con las normas NOM-001-ECOL-1996 y NOM-002-ECOL-1996 (SEMARNAT, 1996a y 1996b), respectivamente; como se muestra en las Tablas S y P del Anexo 1. En la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (SSA, 2000) se establece un límite permisible de 5.0 mg/l de zinc total en agua potable.

---

<sup>17</sup> Presente como componente estructural en: anhidrasa carbónica, alcohol deshidrogenasa, Cu-Zn superóxido dismutasa y RNA polimerasa, y como catalizador lo utilizan enzimas como: deshidrogenasas, aldolasas, isomerasas, transfosforilasas y RNA y DNA polimerasas.

## CAPÍTULO 4

# FENOMENOLOGÍA AMBIENTAL DE ARSÉNICO, CADMIO, PLOMO Y ZINC EN AMBIENTES FLUVIALES

### 4.1 Introducción

En la hidrósfera se reconocen cuatro componentes principales: el medio acuoso, el material suspendido, las sustancias disueltas y los sedimentos. Según Power y Chapman (1992) los sedimentos se componen de todo material residual y de partículas orgánicas e inorgánicas que eventualmente se sedimentan en el lecho de un cuerpo de agua; de manera más general se pueden describir como una mezcla heterogénea de materiales en términos de sus características químicas, físicas y biológicas. De acuerdo con estos mismos autores, los sedimentos se componen de cuatro elementos principales:

1. El agua intersticial, que ocupa el mayor volumen de los sedimentos (más de 50% en volumen).
2. La fase inorgánica que incluye fragmentos de rocas y gránulos minerales que resultan de la erosión natural de materiales terrígenos; así como de procesos de intemperismo<sup>18</sup>.
3. La materia orgánica que, a pesar de representar una baja proporción del sedimento, es de suma importancia en los sedimentos debido a que regula ciertos procesos de sorción, disolución y, por lo tanto, de biodisponibilidad de muchos contaminantes.
4. Los materiales de origen antropogénico, que incluyen suelo erosionado y otros materiales contaminantes.

Los sedimentos de sistemas fluviales han sido utilizados como indicadores de la contaminación por metales y metaloides potencialmente tóxicos alrededor del mundo (Salomons and Förstner, 1984; Salomons, 1995) generada principalmente por actividades antropogénicas como la industria y los procesos de minería (beneficio, fundición, disposición de residuos, entre otros). También funcionan como medio de transporte de los contaminantes hacia las partes bajas del río, con lo cual aumentan la movilidad espacial de tales sustancias y su afectación hacia los núcleos de población cercanos; por tales razones es importante investigar el origen, distribución espacial, comportamiento químico y disponibilidad hacia el ambiente, con el fin de evaluar los riesgos que representan.

### 4.2 Mecanismos de retención y liberación de elementos en un sistema fluvial

En el proceso de intemperización en un sistema fluvial se presentan dos mecanismos distintos: liberación y retención de metales y metaloides.

En la **liberación** de metales y metaloides intervienen fenómenos como:

- a) Disolución.** Plant y Raiswell (1994) mencionan que la disolución es el proceso de intemperismo más sencillo que involucra la reacción del agua con minerales que presenten enlaces de tipo iónico<sup>19</sup> como la halita (NaCl) (reacción 1) o bien los sulfatos como el yeso (reacción 2) y además no se

---

<sup>18</sup> Es el proceso natural que altera las estructuras minerales presentes en la superficie terrestre y que comprende el intercambio de elementos entre los compartimientos del ambiente (litosfera ↔ hidrósfera ↔ atmósfera); además, se considera como uno de los aportes naturales más importante de metales y metaloides hacia los sistemas fluviales, lacustres, marinos e, indirectamente, hacia la biosfera.

<sup>19</sup> El enlace iónico implica la pérdida y ganancia de uno o más electrones (Sparks, 2003) entre un metal y un no metal.

requiere la presencia de otras especies en la solución<sup>20</sup>. Normalmente la mayoría de las fases minerales (que contienen enlaces covalentes<sup>21</sup>) es pobremente afectada por la disolución simple.



A continuación se muestran las reacciones de disolución acuosa simple para los minerales otavita, adamita y anglesita (reacciones 3, 4 y 5, respectivamente); y presentan mínima solubilidad en agua de acuerdo con la constante del producto de solubilidad para cada uno (ver Tabla 5).



En distintos lugares del planeta puede haber escasez o exceso de agua, lo cual es un aspecto a considerar cuando se trate de procesos de disolución simple. Por ejemplo la liberación del arsénico de los sedimentos contaminados depende del caudal, puesto que a bajos niveles de flujo de agua, el volumen de agua es menor y el tiempo de contacto agua-sedimento es mayor, lo que favorece la incorporación a la fase acuosa de compuestos de arsénico débilmente asociados al sedimento (Mok y Wai, 1989). Aunado a la cantidad de agua se debe considerar otros factores como la temperatura, el pH, condiciones Redox, presencia de otros iones, especies formadoras de complejos (por ejemplo la materia orgánica disuelta).

b) **Oxidación.** El proceso de oxidación es importante cuando están presentes minerales susceptibles a oxidarse o reducirse, por ejemplo, aquellos que contengan carbono, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, hierro, azufre, manganeso y otros elementos de transición del cuarto periodo de la tabla periódica como el Cu o el Cr (Salomons y Förstner, 1984). Un ejemplo es el de la oxidación de la fayalita (reacción 6) que mediante el oxígeno disuelto en medio acuoso produce un hidróxido de hierro de color café rojizo y ácido silícico; en el caso de la siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) y biotita ( $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ ) ocurre de una manera similar porque los iones  $\text{H}^+$  son producidos en la oxidación de Fe(II) a Fe(III) (reacción 9) (Plant y Raiswell, 1994).

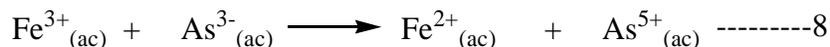


Salomons y Förstner (1984) mencionan que la oxidación de ciertos minerales es mediada por una sucesión de microorganismos heterotróficos-aerobios, denitrificadores, fermentadores, reductores de sulfato y metanobacterias (Blowes *et al.*, 2004). Adicionalmente en reacciones de óxido-reducción naturales; por ejemplo, la oxidación del hierro divalente en sistemas acuosos, se promueve la

<sup>20</sup> Los subíndices indican: (ac) = ion disuelto en medio acuoso, (l) = líquido, (s) = sólido.

<sup>21</sup> Un enlace covalente es aquel que resulta de “compartir electrones” entre elementos de similar electronegatividad, por ejemplo Si -O.

precipitación del hidróxido de Fe(III) amorfo, proceso en el que especies como el arsenito es coprecipitado como arsenato y se forman especies del tipo de  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$ , los cuales son complejos muy estables bajo condiciones oxidantes (Mok y Wai, 1989).



En la **retención** de metales y metaloides ocurren fenómenos como los descritos enseguida:

**a) Complejamiento y quelación.** Los metales de transición tienen la facilidad de formar compuestos de coordinación, los cuales se formulan convencionalmente como: aquellos formados por un átomo central coordinado (rodeado) por un grupo de otros átomos (de dos hasta nueve), iones o moléculas pequeñas; a estos últimos se les denominan “ligantes”: El producto resultante se denomina como un “complejo” y si presenta una carga (positiva o negativa) se tratará como un ión complejo<sup>22</sup>.

La formación de complejos tiene dos efectos distintos: mantener a un metal en solución o precipitarlo. La primera situación ocurre cuando interviene un ligante inorgánico, la segunda se presenta cuando el ligante es de naturaleza orgánica y de alto peso molecular (de 700 a  $2 \times 10^6$  UMA) como los ácidos fúlvicos y húmicos que, además, poseen en su estructura grupos altamente reactivos como polisacáridos, proteínas y fenoles (Ferguson, 1990). De acuerdo con Förstner (1979) los ácidos fúlvicos son considerados como factores importantes en el transporte de metales en medio acuoso, debido a su peso molecular relativamente bajo, su elevado número de grupos funcionales y su considerable solubilidad en agua a comparación de la fracción húmica.

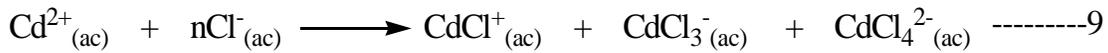
Asimismo, Salomons y Förstner (1984) mencionan que el material orgánico en general puede precipitar o adsorberse en partículas de todo tamaño y composición presentes en el sedimento, conteniendo una cantidad importante de metales; estos recubrimientos modifican de manera importante el comportamiento hidrodinámico (por ejemplo la velocidad de sedimentación) y la capacidad de adsorción del sustrato mineral.

Fergusson (1990) describe que la disolución de especies de plomo poco solubles en agua se logra mediante la formación de complejos con  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y/o ligantes orgánicos como el ácido nitrilo triacético (NTA).

En aguas continentales predomina el ión  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{pH} < 8$ , en tanto que a  $\text{pH}$  mayor el ión principal es el  $\text{ZnCO}_3^0$ ; cuando la concentración de sulfato aumenta en el medio acuoso se vuelven importantes los complejos de  $\text{Zn}^{2+}$  con  $\text{SO}_4^{2-}$ . El cadmio se comporta de manera similar: a  $\text{pH}$  menor de 8 prevalece el ión  $\text{Cd}^{2+}$ , a  $8 < \text{pH} < 10$  se encuentra como  $\text{CdCO}_3^0$  y a  $\text{pH} > 10$  la mayor proporción de cadmio es  $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$ . Adicionalmente, este elemento se asocia principalmente a la materia orgánica, a menos que la salinidad (principalmente  $\text{Cl}^-$ ) sea importante (Callender, 2003). Justamente, estas especies se

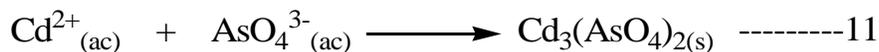
<sup>22</sup> Los compuestos de coordinación o complejos se definen como aquellas especies que, cargadas o no, presentan un grupo de átomos o compuestos ligantes alrededor de un átomo central. A estos compuestos se asocian los términos siguientes: número de coordinación (número de átomos exteriores enlazados a uno central) y la geometría de coordinación (es la distribución geométrica que presentan los átomos ligantes con respecto al átomo central) (Cotton y Wilkinson, 2001). Los ligantes pueden ser neutros ( $\text{H}_2\text{O}$ ), unidentados (ion cloruro,  $\text{Cl}^-$ ), bidentados (ion oxalato,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), tridentados (ácido nitrilo tri-acetato NTA,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{-COO})_3^{3-}$ , tetradentados (etilén diamino tetra acetato, EDTA,  $\text{CH}=\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)_2^{4-}$ ) o multidentados (ácidos fúlvicos y húmicos). Cuando interviene una especie orgánica en compuestos de coordinación, el proceso se denomina “quelación” (Ferguson, 1990). Los temas referentes a la nomenclatura, geometría y química general de los complejos no están contemplados dentro de los objetivos del presente trabajo.

forman simultáneamente con el carbonato de calcio que, teóricamente, precipita a pH=7.6 (Langmuir, 1997). Fergusson (1990) describe que el cadmio forma complejos con iones cloruro, los cuales son solubles en agua (ecuación 9); también presenta que el  $\text{H(NTA)}^{2-}$  forma complejos con cationes divalentes como el plomo (reacción 10).



Considerando la capacidad de la materia orgánica para retener cantidades importantes de metales pesados y que este material es susceptible a degradarse mediante la actividad microbiana, lo que también implica la entrada de metales pesados en la cadena alimenticia, queda claro que esta fracción es importante para considerarla en estudios de carácter ambiental.

**b) Precipitación.** La precipitación de los minerales es controlada principalmente por una constante denominada “producto de solubilidad” definido como el producto de las actividades de los iones componentes en el equilibrio entre el sólido y la solución (no existe una tendencia a precipitarse o disolverse). Por ejemplo, para la anglesita (ecuación 12) su producto de solubilidad quedaría =  $[\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] (\text{mol}^2\text{L}^2) = 10^{-7.8}$  en el equilibrio; este valor es relativamente pequeño y, por lo tanto, el sulfato de plomo es poco soluble en aguas naturales.



Por lo anterior, el producto de solubilidad puede ser utilizado para estimar si una fase mineral será disuelta o precipitará: siguiendo con el ejemplo, si el producto de la concentración de plomo por la de sulfato es menor que  $10^{-7.8}$ , se favorecerá la disolución y viceversa. En la Tabla 6 se presentan los valores de la constante del producto de solubilidad (kps) para algunos sulfatos, hidróxidos, sulfuros, carbonatos y otras especies presentes en la naturaleza.

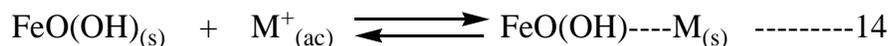
Förstner (1979) menciona que la concentración de un ión metálico en las primeras fases de la precipitación depende primariamente de la actividad y tipo de los aniones en la solución, así como del pH; por ejemplo en aguas superficiales y agua de poro de los sedimentos predominan los iones cloruro, sulfato, bicarbonato y sulfuro (en condiciones anóxicas); la mayoría de los cloruros (excepto el de plata y el de mercurio I) y los sulfatos son solubles en agua, a diferencia de los carbonatos, hidróxidos y sulfuros que generalmente no lo son.

En sistemas ambientales los hidróxidos más abundantes son los de hierro y manganeso; las formas “activas” de estos compuestos son las variedades “amorfas” o bien precipitados cristalinos de tamaño muy fino derivados de soluciones sobresaturadas; los cuales durante un tiempo permanecen en forma metaestable hasta que van perdiendo su reactividad debido al “envejecimiento” o el recubrimiento con otras fases (como carbonatos o materia orgánica); son solubles a  $\text{pH} \leq 4$  (Förstner, 1979).

Tabla 6. Producto de solubilidad (kps) de minerales			
Clase	Mineral o compuesto	Reacción	log kps
Arsenatos	Arsenato de calcio <sup>a</sup>	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	-18.19
	Scorodita <sup>a</sup>	$\text{FeAsO}_4 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-}$	-20.22
	Arsenato de zinc <sup>a</sup>	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	-27.89
	Arsenato de cadmio <sup>a</sup>	$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Cd}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	-32.7
	Rollandita <sup>a</sup>	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	-35.1
	Arsenato de plomo <sup>a</sup>	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	-35.4
	Arsenato de bario <sup>a</sup>	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Ba}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	-50.1
Carbonatos	Calcita <sup>b</sup>	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{ac})}$	-8.48
	Whiterita <sup>d</sup>	$\text{BaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{ac})}$	-8.8
	Smithsonita <sup>d</sup>	$\text{ZnCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{ac})}$	-10.8
	Siderita <sup>b</sup>	$\text{FeCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{ac})}$	-10.89
	Cerussita <sup>d</sup>	$\text{PbCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{ac})}$	-12.8
	Otavita <sup>c</sup>	$\text{CdCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{ac})}$	-13.7
	Dolomita <sup>b</sup>	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{Mg}^{2+}_{(\text{ac})} + 2\text{CO}_3^{2-}_{(\text{ac})}$	-17.09
	Malakita <sup>d</sup>	$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{Mg}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{ac})}$	-33.8
Óxidos e hidróxidos	Goethita <sup>b</sup>	$\text{FeOOH}(\text{s}) + 3\text{H}^{+}_{(\text{ac})} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-1.0
	Ferrihidrita <sup>b</sup>	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^{+}_{(\text{ac})} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{ac})} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	3.0-5.0
	Böhmita <sup>b</sup>	$\text{AlOOH}(\text{s}) + 3\text{H}^{+}_{(\text{ac})} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}_{(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	7.83
	Gibbsita <sup>b</sup>	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^{+}_{(\text{ac})} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}_{(\text{ac})} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	7.94
	Hidróxido de cadmio <sup>c</sup>	$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^{+}_{(\text{ac})} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}_{(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-13.8
	Wulfingita <sup>c</sup>	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^{+}_{(\text{ac})} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-15.5
	Hidróxido de plomo <sup>c</sup>	$\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^{+}_{(\text{ac})} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-19.8
Sulfatos	Barita <sup>b</sup>	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{ac})}$	-0.97
	Yeso <sup>b</sup>	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{ac})} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-4.58
	Celestita <sup>b</sup>	$\text{SrSO}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{ac})}$	-6.62
	Anglesita <sup>b</sup>	$\text{PbSO}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{ac})}$	-7.9
	Jarosita <sup>b</sup>	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{s}) + 6\text{H}^{+} \leftrightarrow \text{K}^{+}_{(\text{ac})} + 3\text{Fe}^{3+}_{(\text{ac})} + 2\text{SO}_4^{2-}_{(\text{ac})} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-11.0
Sulfuros	Pirita <sup>b</sup>	$\text{FeS}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{S}^{2-}_{(\text{ac})}$	-17.2
	Esfalerita <sup>a</sup>	$\text{ZnS}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{S}^{2-}_{(\text{ac})}$	-24.09
	Hawleyita <sup>b</sup>	$\text{CdS}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{S}^{2-}_{(\text{ac})}$	-27.2
	Galena <sup>b</sup>	$\text{PbS}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{S}^{2-}_{(\text{ac})}$	-28.2

Fuente: datos presentados por Ayres (1994)<sup>a</sup>, Blowes *et al.* (2004)<sup>b</sup>, Ferguson (1990)<sup>c</sup> y Plant y Raiswell, (1994)<sup>d</sup>.

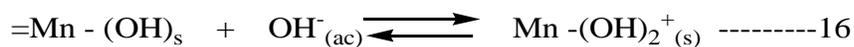
Cuando se precipitan especies como los hidróxidos de hierro o manganeso forman flóculos amorfos, los cuales además de tener un área superficial grande por ser de tamaño de partícula pequeño, aunado a que presentan grupos superficiales reactivos (como =O o bien -OH), tienen la capacidad de atrapar muchos cationes y complejos de carga positiva a su paso antes de sedimentarse, lo cual ocurre como un proceso distinto, ahora denominado co-precipitación (reacción 14, donde M puede ser Cd, Ni, Pb, Zn, etc.) (Förstner, 1979 y Ferguson, 1990).



c) **Adsorción.** El proceso de adsorción es el mecanismo de retención más importante en la naturaleza, desde el punto de vista del reconocimiento de contaminación por metales y metaloides, debido a que tiene un rol importante en la modificación de la movilidad de los elementos liberados durante el intemperismo; además su área superficial es extensa y puede retener cantidades altas de metales y metaloides contaminantes. Combust (1991) menciona que la mineralogía del material original, el

modo de intemperismo y la mineralogía y textura de los sedimentos resultantes son características que determinan la sorción en estos materiales<sup>23</sup>.

La adsorción sucede mediante la presencia de cargas eléctricas sobre la superficie de los minerales, las cuales se producen por la presencia de grupos funcionales electronegativos (por ejemplo: -OH, =O, -COOH, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH, -NH<sub>2</sub>, -SH y sus respectivos iones), por defectos en la estructura cristalina (vacantes provocadas por la inclusión de iones de diferente carga o de distinto tamaño atómico) y por la adsorción de moléculas dipolares (O-H-O). Asimismo, las superficies cargadas dependen del pH del medio como se observa en las reacciones 15 y 16 para un hidróxido de manganeso superficial que se encontrara en un medio con alta y baja concentración de iones H<sup>+</sup>, respectivamente; en ambos casos se favorece la adsorción de aniones como el arsenato (reacción 17). A una concentración de H<sup>+</sup> intermedia, a pH=3.0 aproximadamente, la superficie del hidróxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) es neutra, a este valor se le conoce como “punto de carga cero” (PZC, por sus siglas en inglés) para esta fase mineral y, en consecuencia, en la mayoría de las aguas naturales se encuentra la superficie cargada negativamente y adsorberá cationes (Plant y Raiswell, 1994). Los oxi-hidróxidos de hierro también presentan cargas superficiales positivas y negativas (ecuación 18 y 19, respectivamente), con estas últimas son capaces de adsorber cationes como Cd<sup>2+</sup> (ecuación 20), Pb<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>, por ejemplo (Essington, 2004).



La magnitud de la adsorción depende, además del pH, del número de sitios disponibles en la superficie y del tipo de especie a adsorber, por ejemplo se ha comprobado que los cationes divalentes son adsorbidos preferentemente, a comparación de los univalentes; también existe una preferencia por los metales de transición más que a los otros metales como se observa en la Tabla 7 (Plant y Raiswell, 1994). La sorción de cadmio en material particulado y sedimentos ha sido considerada como el principal factor que afecta su concentración en medios acuáticos naturales (Gardiner, 1974).

El proceso de adsorción química ocurre cuando se intercambian cationes metálicos y aniones con ligantes superficiales para formar enlaces parcialmente covalentes con los iones de la estructura

<sup>23</sup> **Adsorción:** estrictamente definido, es un proceso superficial que resulta de la acumulación de una sustancia disuelta (adsorbato) en la interface entre un sólido (adsorbente) y la solución. **Absorción:** proceso en el cual una sustancia se difunde al interior de la estructura tridimensional de un sólido. **Sorción:** Proceso de remoción de un compuesto soluble de una solución, particularmente cuando sólo se determina la desaparición de la solución de la masa de la sustancia disuelta, no implica definir el mecanismo implicado (Essington, 2004).

crystalina de oxi-hidróxidos de Fe, Mn y Al así como materia orgánica, principalmente; por lo tanto, es más difícil reemplazar los iones (Hall, 1998).

Tabla 7. Afinidad de adsorción de cationes divalentes en distintas fases minerales	
Fase mineral	Afinidad de adsorción de iones metálicos
Óxidos de manganeso	$\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$
Óxidos de hierro amorfos	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$
Goethita	$\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$
Óxidos de aluminio amorfos	$\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$
Sustancias húmicas*	$\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$
	$\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

Fuente: Plant y Raiswel (1994). \*Tendencias obtenidas en distintas investigaciones.

Combest (1991) determinó mediante análisis estadísticos que la sorción de Cr, Cu y Zn no es controlada por un componente único de los sedimentos, como la materia orgánica, óxidos de hierro, óxidos de manganeso; sino que es influida por la acción conjunta de los materiales mencionados. El contenido de hierro y sus óxidos resulta tener una correlación de  $>0.92$  con respecto a la concentración de As(V) y As(III), por lo que se establece que los óxidos de hierro adsorben fuertemente al arsénico y sus compuestos (Mok y Wai, 1989).

Cuando se genera el DAM a partir de la oxidación de la pirita, se forman grandes cantidades de óxidos de hierro de tamaño de partícula fino, estos influyen determinantemente en la movilidad de metales disueltos mediante la reducción de su dispersión en un medio acuoso (Plant y Raiswell, 1994). Tessier *et al.* (1985) mencionan que los resultados que obtuvieron de analizar el reparto de metales traza en sedimentos óxicos son comparables con los datos obtenidos en pruebas de adsorción de dichos elementos en oxi-hidróxidos de hierro; y con ello confirman la importancia de estos sustratos en el control de la movilidad de metales pesados, a pesar de que exista competencia entre esta y otras fases geoquímicas (arcillas, carbonatos, materia orgánica). Drever (1997) muestra diagramas de adsorción de cationes y de aniones selectos (Figuras 5 y 6, respectivamente) sobre oxi-hidróxidos de hierro en función del pH del medio. De la Figura 5 se observa que la adsorción de plomo comienza a pH 3 y queda completamente adsorbido a pH mayor de 5; el zinc y el cadmio están completamente adsorbidos a pH mayor de 6 y 7.5, respectivamente.

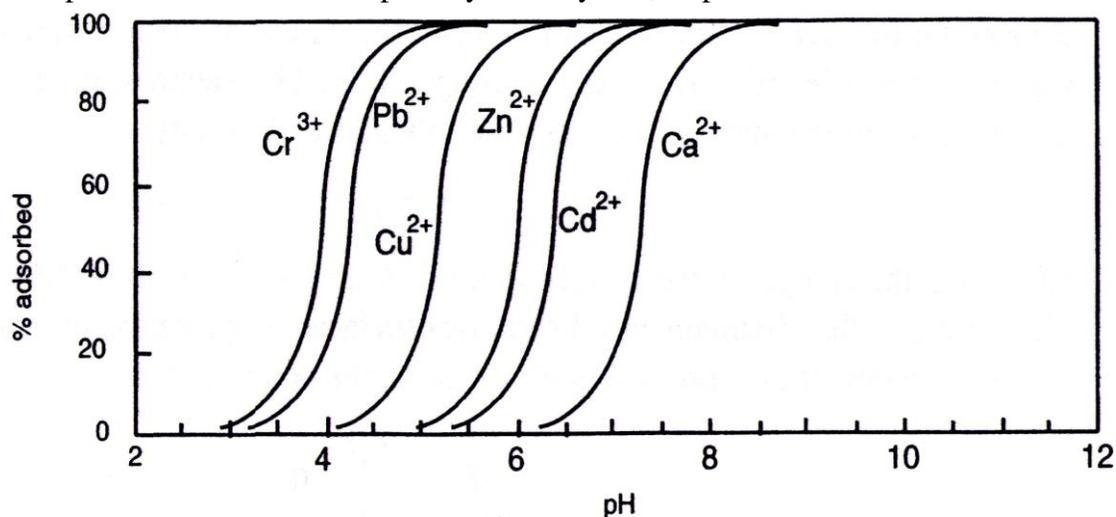


Figura 5. Diagrama de adsorción de cationes en oxi-hidróxido de hierro en función del pH (Tomado de Drever, 1997)

Mientras que en la Figura 6 se observa el comportamiento de aniones sobre un oxi-hidróxido de hierro, entre los que se encuentran el arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y el arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). El arsenito comienza a adsorberse a un pH de 4 y alcanza un máximo (80%) a pH 7.5; conforme el pH aumenta este anión comienza a desadsorberse. En cambio, el arsenato permanece adsorbido completamente hasta un pH alrededor de 10, posterior al cual comienza a ser liberado en la solución.

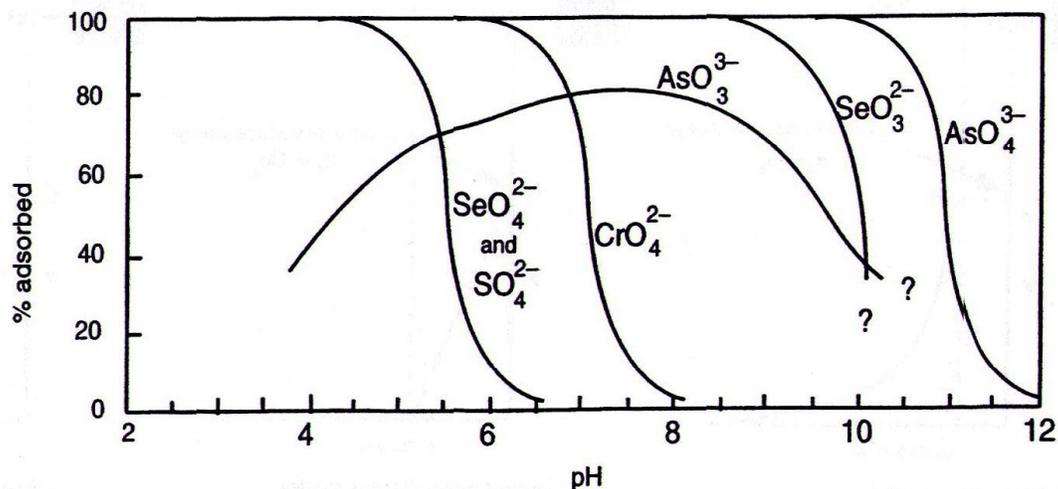


Figura 6. Diagrama de adsorción de aniones en oxi-hidróxido de hierro en función del pH (Tomado de Drever, 1997)

Las arcillas poseen sitios de adsorción negativos generados por la sustitución de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  en espacios octahédricos, por esta razón estos minerales pueden adsorber gran cantidad de iones metálicos (Plant y Raiswell, 1994). Se ha definido que las arcillas se comportan de manera diferente en la adsorción de metales pesados, por ejemplo, la siguiente tendencia de acumulación de cationes es descrita por Ferguson (1990): Montmorillonita(2:1)>Vermiculita(2:1)>Illita(2:1)>clorita (2:2)>Caolinita(1:1).

Para iones de carga similar, la afinidad por el adsorbente se incrementa con la disminución del radio del ión hidratado, por lo que las tendencias para los metales alcalinos y alcalinotérreos queda de la siguiente manera:  $\text{Ba}>\text{Sr}>\text{Ca}>\text{Mg}$  y  $\text{Cs}>\text{Rb}>\text{K}>\text{Na}>\text{Li}$ . Los enlaces que se forman son tan débiles que cualquier catión con mayor afinidad puede desplazar a otro del sitio de adsorción, por ejemplo, en un medio ácido los sitios de adsorción son ocupados por  $\text{H}^+$  y los cationes se incorporan a la solución; conforme aumenta el pH la situación se invierte (Plant y Raiswell, 1994).

Lietz y Galling (1989) llevaron a cabo una investigación de las características de la desorción de zinc, cadmio y plomo en sedimentos de río. Mencionan que la cantidad de metales en las muestras alcanza niveles tan elevados que si se suscitara la desorción de tales elementos, representaría un peligro ambiental potencial. Otro factor importante que señalan es la presencia de sustancias complejantes naturales (material orgánico biogénico) y artificiales (EDTA Y NTA) las cuales aumentan considerablemente el proceso mencionado anteriormente hasta en 28 veces más para el zinc y 5 veces más para el cadmio. Y, finalmente, indican que la turbulencia del agua, puede incrementar la posibilidad de intercambiar metales hacia el medio acuoso.

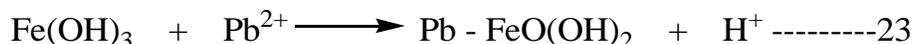
Salomons y Förstner (1984) mencionan que la salinidad tiene un efecto importante sobre los procesos de adsorción de metales pesados en sedimentos y el ejemplo más representativo es el cadmio, cuyo catión en solución acuosa es susceptible a formar complejos muy solubles con iones

Cl<sup>-</sup>, disminuyendo la efectividad de los materiales adsorbentes; esto sucede por la competencia entre ambos fenómenos.

Algunos de los compuestos de plomo encontrados en sedimentos son PbCO<sub>3</sub>, PbSO<sub>4</sub>, PbS y Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl. Generalmente en la especiación de plomo en sedimentos, se demuestra que este elemento se asocia principalmente a la fracción de oxi-hidróxidos de Fe/Mn y en menor proporción a la fracción de materia orgánica y sulfuros (M.O./S<sup>-</sup>); su distribución entre dichas fracciones de los sedimentos depende de reacciones de intercambio iónico (21-24) como las descritas a continuación (Fergusson, 1990).



Donde M = Al, Si, Mn, Fe



Jain y Sharma (2002) analizaron la adsorción del cadmio en sedimentos y concluyen que el pH es el parámetro que más interviene en este proceso, ocurre en mayor proporción a tamaño de partícula más fino (<75 μm) en la que los óxidos de hierro y manganeso son las fases más importantes. Las reacciones de precipitación y sorción (directamente proporcional al pH) a superficies minerales, oxi-hidróxidos metálicos y materia orgánica (principalmente ácidos húmicos) son los procesos más importantes para la incorporación del cadmio en los sedimentos en concentraciones de, al menos, un orden de magnitud mayor que la cuantificada en la columna de agua. El cadmio adsorbido a superficies minerales (como arcillas) o a material orgánico es más fácilmente bioacumulado o disuelto cuando el sedimento es disturbado. Cuando el cadmio está presente como sulfuro (en ambientes anóxicos), su biodisponibilidad y toxicidad disminuye (ATSDR, 1999a).

De igual manera, Bodek (1988) señala los mecanismos de adsorción e intercambio iónico como los principales medios que disminuyen la movilidad de cadmio en suelos y sedimentos; sin embargo, menciona que en otras investigaciones se estableció que los iones Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> afectan los procesos mencionados, por ejemplo, disminuyendo la eficacia del Fe(OH)<sub>3</sub> amorfo y de arcillas. Cowan *et al.* (1991) realizaron experimentos de adsorción binarios con cadmio y metales alcalinotérreos sobre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O amorfo, y encontraron que magnesio, estroncio y bario no intervienen en el proceso, en cambio el calcio sí demostró competir con el ión Cd<sup>2+</sup> a pH y concentraciones que son importantes ambientalmente.

Los modelos teóricos de procesos de sorción no son considerados dentro de los objetivos del presente trabajo y, por lo tanto, no serán desarrollados en este texto.

Es importante conocer la relación entre estos procesos químicos aunados a aspectos físicos como erosión, sedimentación, transporte de partículas por suspensión, saltación o rodamiento; los factores climáticos y la geomorfología de la cuenca, para completar el reconocimiento de los problemas de contaminación por metales y metaloides en sistemas fluviales y contribuir así a la remediación de estos problemas en el futuro a corto y mediano plazos.

### 4.3 Diagramas de estabilidad Eh-pH para arsénico y metales

Una herramienta ampliamente utilizada en Geoquímica son los denominados Diagramas de estabilidad Eh-pH, que han servido para predicción de las especies que se encuentran teóricamente en solución, para aplicaciones en metalurgia, para reconocer los productos de alteración mineral en sistemas hidrotermales, por ejemplo bajo condiciones estándar de 25°C y 1 atm.

Sobre el diagrama de As-Fe-O-H-S Vink (1996) menciona que el realgar y oropimento ocurren bajo condiciones fuertemente reductoras y principalmente ácidas; en condiciones reductoras y básicas el realgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ) coexiste con la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); mientras que la arsenopirita, el mineral de arsénico más común en la naturaleza, se encuentra bajo condiciones reductoras y  $\text{pH} > 6.0$ . También resalta la presencia de distintas especies iónicas de arsenito y de arsenato, generalmente asociadas con hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Finalmente, presenta un campo correspondiente al mineral escorodita ( $\text{FeAsO}_4$ ) en condiciones fuertemente ácidas y de moderada a fuertemente oxidantes (ver la Figura 7).

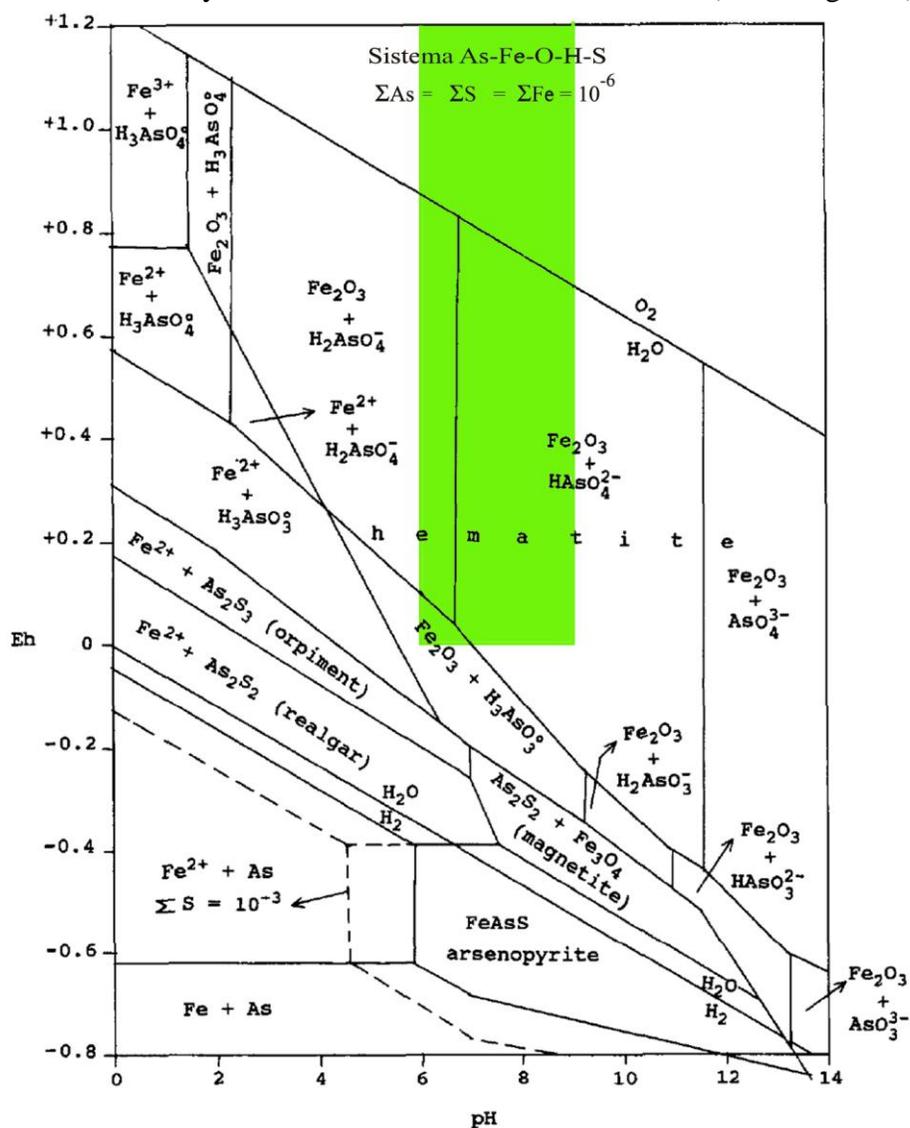


Figura 7. Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema As-Fe-O-H-S (modificado de Vink, 1996)

Brookins (1988) propuso diagramas de estabilidad Eh-pH para cadmio, plomo y zinc, un resumen de la descripción de cada diagrama se presenta a continuación.

- a) Para cadmio ( $Cd=10^{-8}$ ,  $C=10^{-3}$ ,  $S=10^{-3}$ ) que se presenta en la Figura 8; donde se observa la presencia de greenockita ( $CdS$ ) por abajo de la frontera entre sulfuro-sulfato, aunque en la naturaleza el cadmio, bajo estas condiciones, está oculto por minerales de zinc como la esfalerita ( $ZnS$ ). Sobre la frontera del  $CdS$  existe el ión  $Cd^{2+}$  en un campo grande (de pH ligeramente básico a muy ácido). Conforme aumenta el pH aparecen especies como  $CdCO_{3(s)}$ ,  $Cd(OH)_{2(s)}$  y  $CdO_2^{2-}$  (ac).
- b) El diagrama Eh-pH para plomo ( $Pb=10^{-6}$ ,  $10^{-8}$ ,  $C=10^{-3}$ ,  $S=10^{-3}$ ) que se observa en la Figura 9; en el cual destaca la presencia de plomo nativo (metaestable bajo las condiciones dadas, aunque en ausencia o concentraciones bajas de azufre se encontrará estable) en condiciones fuertemente ácidas y reductoras; enseguida se tiene un campo correspondiente a la galena ( $PbS$ ) bajo condiciones reductoras y de pH. A valores de pH muy bajos (<0.4) y condiciones oxidantes el S(-II) se oxida a S(VI) y el  $Pb^{2+}$  se mantiene igual (a concentraciones menores de C y S el campo del  $Pb^{2+}$  aumenta); conforme se incrementa el pH se tienen los campos para las especies anglesita ( $PbSO_4$ ), cerussita ( $PbCO_3$ ) y litargirio ( $PbO$ ); finalmente se tienen pequeños campos pertenecientes a especies de Pb(III) y Pb(IV).

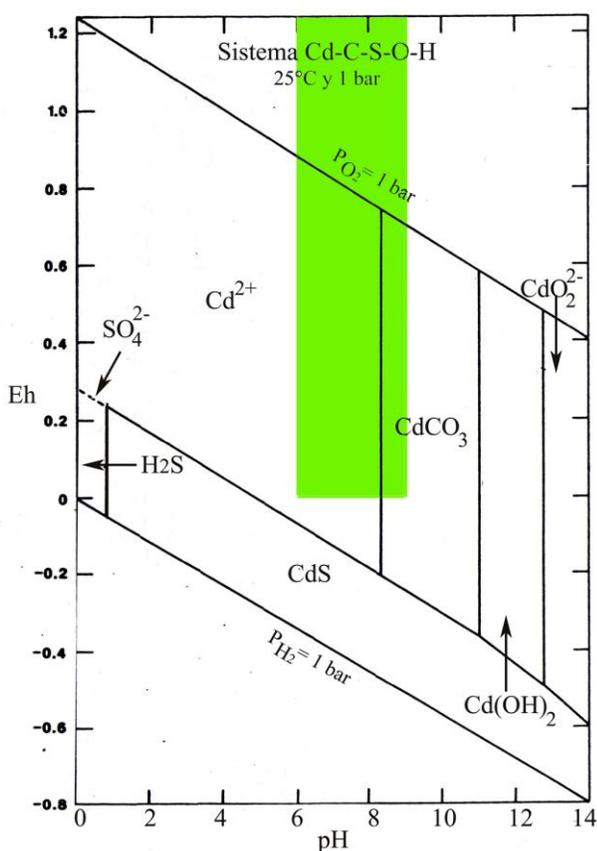


Figura 8. Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Cd-C-S-O-H (modificado de Brookins, 1988)

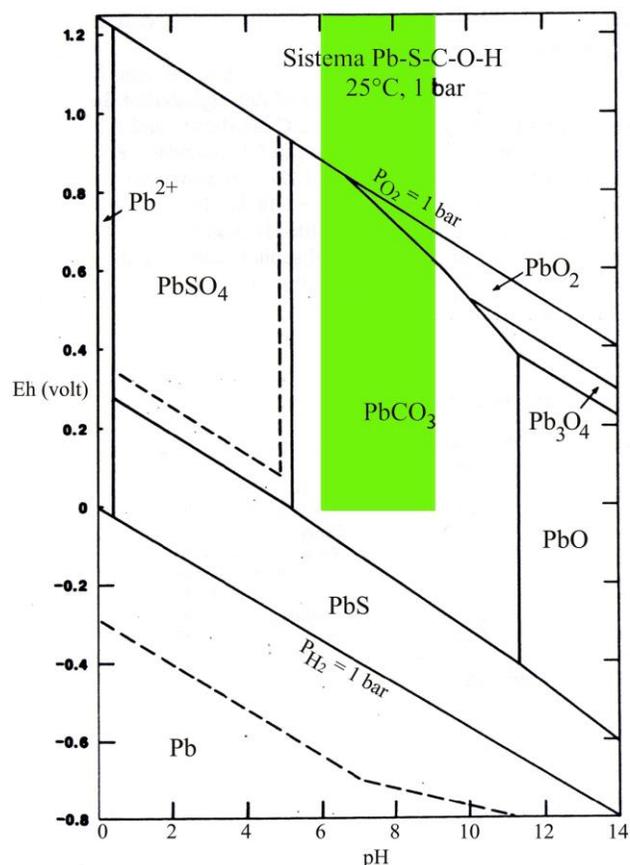


Figura 9. Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Pb-S-C-O-H (modificado de Brookins, 1988)

- c) En el caso del diagrama para zinc ( $Zn=10^{-6}$ ,  $10^{-4}$ ,  $C=10^{-3}$ ,  $S=10^{-3}$ , Figura 10) se observa que bajo condiciones reductoras predomina la esfalerita ( $ZnS$ ) bajo un amplio intervalo de pH. En condiciones oxidantes y de  $pH < 8.0$  se encuentra un amplio campo de estabilidad para el ión  $Zn^{2+}$ ;

conforme el pH se incrementa se presentan las especies smithsonita ( $\text{ZnCO}_3(\text{s})$ ), zincita ( $\text{ZnO}(\text{s})$ ) y el ion  $\text{ZnO}_2^{2-}(\text{ac})$ . El comportamiento es similar al del cadmio.

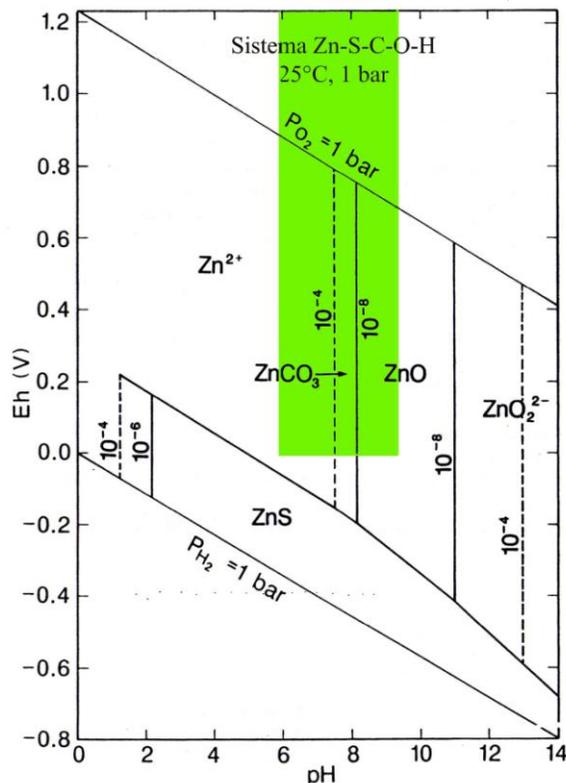


Figura 10. Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Zn-S-C-O-H (modificado de Brookins, 1988)

#### 4.4 Distribución de arsénico y metales en fracciones geoquímicas

El suelo puede ser descrito como una mezcla heterogénea de sólidos, líquidos y gases; también es considerado como una “entidad natural” que contiene un 90% de componentes minerales primarios<sup>24</sup> y secundarios<sup>25</sup> así como material orgánico; además presenta propiedades físicas, químicas y biológicas particulares (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Esta definición también es aplicable a sedimentos. Los elementos que se encuentran en mayores cantidades son: O (que comprende 47% en peso de la corteza terrestre y más de 90% por volumen), Si, Al, Fe, C, Ca, K, Na y Mg. El tamaño de partícula abarca desde rocas y gravas (>2mm) hasta arcillas y coloides (<0.002mm o  $2\mu\text{m}$ )<sup>26</sup>. A continuación se describen las fracciones geoquímicas más comúnmente encontradas en suelos<sup>27</sup>.

<sup>24</sup> Mineral primario es aquel que no ha sido alterado químicamente desde su depósito en un ambiente determinado. (Sparks, 2003).

<sup>25</sup> De manera general un mineral secundario es aquel que resulta del intemperismo de un mineral primario mediante la alteración de la estructura mineral o bien, de la precipitación de los productos de la intemperización. Algunos ejemplos son arcillas como caolinita y montmorillonita, óxidos como gibbsita, goethita y birnessita, materiales amorfos como imogolita y alofano y minerales como sulfuros y carbonatos y generalmente se concentran en las fracciones de limos y arcillas (Sparks, 2003). Cuando se tratan aspectos sobre jales mineros, un mineral secundario es aquel que se forma después del depósito de los residuos (Blowes *et al.*, 2004).

<sup>26</sup> Correspondientes a la escala de Wentworth.

<sup>27</sup> Esta clasificación es considerada normalmente en los análisis de especiación química de metales pesados en suelos y sedimentos (Tessier *et al.*, 1979; Hall, 1998; Singh *et al.*, 1999).

- a) Carbonatos. Kabata-Pendias y Pendias (1992) mencionan que los carbonatos están presentes normalmente en los suelos de lugares donde la evaporación potencial supera a la precipitación; y son constituyentes normales de los suelos como formas metaestables o polimórficas. La calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) es el mineral carbonatado más abundante que, además, interviene en la amortiguación del pH y, por lo tanto, en el comportamiento de los elementos traza como Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U y Zn, principalmente, porque pueden precipitar con iones  $\text{CO}_3^{2-}$ , coprecipitar con  $\text{CaCO}_3$  y formar partículas o recubrir otros minerales. Finalmente, mencionan que  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  y  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  son especies que se presentan comúnmente en suelos con pH básico y contaminados con  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . También, Blowes *et al.* (2004) describen que los carbonatos secundarios más comunes son la siderita,  $\text{FeCO}_3$  (normalmente asociado a hidróxidos y calcita), y huntita,  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$  (precipitada a altos valores de pH). En sedimentos de arroyo afectados por depósitos minerales enriquecidos con plomo se han identificado carbonatos de plomo como la cerusita [ $\text{PbCO}_3$ ] y la hidrocerusita [ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ].
- b) Óxidos e hidróxidos. Blowes *et al.* (2004) describen que en los suelos y sedimentos existen mayoritariamente óxidos e hidróxidos de silicio (cuarzo y cristobalita,  $\text{SiO}_2$ , así como sílica amorfa,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), titanio (ilmenita,  $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ ), aluminio (diáspora,  $\text{AlOOH}$ ), aunque los más importantes, por su influencia sobre los metales traza, son los de hierro como la goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) y akaganéita ( $\beta\text{-FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$ ); también los de manganeso como pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ), pirocroita ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ) y birnesita ( $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). También mencionan que la lepidocrocita ha sido encontrada en asociación con material particulado del drenaje de un depósito de jales ricos en arsénico; por lo que es un componente importante de precipitados ocreos provenientes de soluciones a  $\text{pH} < 5$ . Un mineral poco cristalino de abundancia importante es la ferrihidrita, que es el equivalente a un  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorfo, producido por la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  (incluida la mediación microbiana) y posterior hidrólisis; es menos estable que la goethita y su precipitación ocurre a un pH mayor que el de la schwermannita. Adicionalmente, los óxidos de Fe y Mn están presentes como cubiertas de otras partículas del suelo, llenando grietas de rocas o como nódulos; también se menciona que estos minerales tienen una capacidad muy alta de adsorber metales traza y aniones a  $\text{pH} = 4\text{-}5$ , a través de sustitución isomórfica, reacciones de intercambio iónico y oxidación-coprecipitación. La afinidad de metales traza a estas fases minerales se muestra a continuación:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$  (aunque este orden varía de acuerdo con la fuente); asimismo es importante la afinidad que tienen hacia los iones de arsénico.
- c) Sulfuros y sulfatos. Estos minerales están presentes principalmente en suelos de climas áridos y, por sus propiedades químicas, pueden controlar el comportamiento de metales traza; por ejemplo, en condiciones reductoras los iones  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  pueden formar sulfuros estables en suelos inundados y coprecipitar con Cd, Co, Ni, Sn, Ti y Zn. Los sulfuros de metales pesados se oxidan para formar los respectivos sulfatos, los cuales tienen cierta solubilidad en agua (ver la Tabla 6) y pueden así liberar los elementos asociados. Los sulfuros secundarios que han sido identificados en residuos mineros son: marcasita ( $\text{FeS}_2$ ) y covelita ( $\text{CuS}$ ) mientras que en barreras reactivas permeables se ha encontrado a la calcopirita ( $\text{CuFeS}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), greigita ( $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})\text{S}_4$ ) y mackinawita ( $\text{Fe}_9\text{S}_8$ ). Entre los sulfatos poco solubles en agua se encuentran la jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), natrojarosita ( $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), hidroniojarosita ( $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), plumbojarosita ( $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ ), alunita ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ); incluso especies que contienen arsénico y otros elementos. También se ha descrito la presencia de un hidroxisulfato poco cristalino y cuya estructura cristalina aun no ha sido reconocida (lo que dificulta su identificación), la schwermannita [de fórmula química aproximada:  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ] (Blowes *et al.*, 2004). Los sulfatos solubles de hierro más comunes son aquellos del tipo  $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$  a  $7$ ), por

ejemplo melanterita (n=7), ferrohexitrida (n=6) siderotilo (n=5), rozenita (n=4) y szomolnokita (n=1); algunos de estos se presentan escasamente de manera natural. Cuando estos minerales ferrosos continúan su proceso de intemperización, ocurre la formación de minerales que contienen ambas especies de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ), por ejemplo: copiapita [ $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ] y la römerita ( $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ). En la progresión de este fenómeno se tienen finalmente sales férricas como: coquimbita ( $(\text{Fe}^{3+})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), ferricopiapita ( $(\text{Fe}^{3+})_{2/3}(\text{Fe}^{3+})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ), romboclasa ( $(\text{H}_5\text{O}_2)^+\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y fibroferrita ( $\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (Blowes *et al.*, 2004).

Otros productos sulfatados son los derivados de la galena como la plumbojarosita y la anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) y recientemente se ha identificado un mineral de cobre y aluminio, la hidrowoodwardita ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x(\text{SO}_4)_{x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ). Blowes *et al.* (2004) mencionan que las sales de magnesio se presentan de la forma  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  como la epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y la hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), principalmente; aunque también se ha identificado la pentahidrita, starkeyita y la kieserita (n=5, 4 y 1, respectivamente). En fases más avanzadas de intemperismo de la piritita se forma DAM el cual, cuando se neutraliza con dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), forma yeso  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sales simples de magnesio y complejos como magnesiocopiapita ( $\text{Mg}(\text{Fe}^{3+})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ).

- d)** Materia orgánica. La biomasa ha afectado la superficie terrestre mediante la generación de oxígeno, el consumo de  $\text{CO}_2$  y la formación de compuestos orgánicos con potenciales óxido-reducción diversos. La materia orgánica del suelo consiste de una mezcla de restos de plantas y animales en distintos grados de degradación, así como sustancias sintetizadas biológicamente. Normalmente estos materiales se clasifican en: húmicos y fúlvicos o “no-húmicos” y en menor proporción ácidos orgánicos de alto y bajo peso molecular, carbohidratos, proteínas, péptidos, aminoácidos, lípidos, ceras, hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs por sus siglas en inglés) y fragmentos de lignina (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).
- e)** Minerales arcillosos y otros aluminosilicatos. Estos minerales son producidos a partir de la degradación de feldespatos con baja resistencia al intemperismo y son divididas en cinco grupos que son: kaolinita, montmorillonita (a menudo referidas como esmectitas), ilita, clorita y vermiculita; asimismo, cada grupo se subdivide en aluminosilicatos de tipo 1:1 o 2:1 según la conformación de su estructura mineral. Algunos aluminosilicatos presentes en los suelos son denominados como filosilicatos y como zeolitas. Las arcillas en general contienen cantidades insignificantes de metales traza como componentes estructurales; sin embargo, su capacidad de adsorber estos elementos es importante, lo cual se denomina “Capacidad de Intercambio Catiónico<sup>28</sup>” (CEC, por sus siglas en inglés). La magnitud de la CEC varía de acuerdo a la siguiente tendencia: Montmorillonita, vermiculita>ilita, clorita>caolinita>haloysita (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).
- f)** Arsenatos y fosfatos. De acuerdo con Blowes *et al.* (2004), los fosfatos son escasamente identificados en sitios afectados por DAM, con excepción de la piromorfita ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) y brucita ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). También estos autores mencionan que los arsenatos son más comunes en sitios contaminados con residuos mineros que contengan arsenopiritita ( $\text{FeAsS}$ ) y piritita arsenical como fuente primaria de As; algunos ejemplos son escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), pharmacosiderita ( $\text{KFe}_4^{3+}(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$ ), clinoclasa ( $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), krautita ( $\text{MnH}(\text{AsO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), bukovskita ( $\text{Fe}_2^{3+}(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), angelellita ( $\text{Fe}_4^{3+}(\text{AsO}_4)_2\text{O}_3$ ) y beudantita ( $\text{PbFe}_3^{3+}(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_6$ ).

<sup>28</sup> La CEC es la “capacidad de la fase sólida del suelo para intercambiar cationes (Kabata-Pendias y Pendias (1992)).

# CAPÍTULO 5

## ESPECIACIÓN QUÍMICA

### 5.1 Introducción

Desde la década de los 70 se establecieron nuevos procedimientos de análisis de metales en suelos y sedimentos basados en la división de estos materiales en fracciones específicas que pueden ser extraídas selectivamente utilizando reactivos adecuados; uno de los más utilizados desde entonces es el método propuesto por Tessier *et al.* (1979), el cual proporciona información acerca del origen, comportamiento, disponibilidad fisicoquímica y biológica, movilización y transporte de metales traza en sedimentos, es decir, la *especiación* de dichos contaminantes.

Distintos autores han definido el término *especiación* como “El proceso de identificar y cuantificar las diferentes especies definidas, formas o fases presentes en un material” (Ure *et al.*, 1993: 136).

La ecotoxicidad y movilidad de metales en el ambiente depende fuertemente de su forma química específica o método de enlace a la matriz sólida (*especiación*) más que del contenido total del elemento, consecuentemente Quevauviller *et al.* (1993) recomiendan que ambas sean determinadas.

La IUPAC, para evitar confusiones entre los términos *especie* y *especiación*, los define de la siguiente manera (Duffus *et al.*, 2009: 54):<sup>29</sup>

1. *Análisis de especiación*: la actividad analítica de identificación y/o cuantificación de una o más especies químicas individuales en una muestra.
2. *Especie*: la forma específica de un elemento definida de acuerdo con su composición isotópica, estado de oxidación y estructura molecular.
3. *Especiación*: distribución de un elemento entre especies químicas definidas en un sistema.
4. *Fraccionamiento*: el proceso de clasificación de un analito o un grupo de analitos de una cierta muestra de acuerdo a sus propiedades físicas (tamaño, solubilidad) y químicas (reactividad, tipo de enlace).

Ure *et al.* (1993) mencionan que una *especiación* es “operacionalmente definida” cuando se especifica de acuerdo con el reactivo o agente extractor usado para aislar determinada especie química, por ejemplo si se utiliza HCl para la extracción, será denominada como “fracción extraíble con HCl”. Cuando se utilizan dos o más reactivos extractores en una secuencia definida para realizar un análisis de especiación se denomina “extracción secuencial” (Tessier *et al.*, 1979; Ure *et al.*, 1993).

El uso de extracciones secuenciales, según Tack y Verloo (1993) permite distinguir entre diferentes estados fisicoquímicos de los metales; por lo tanto, genera información detallada sobre el origen, modo de ocurrencia, disponibilidad fisicoquímica o biológica, movilidad y transporte de tales elementos.

---

<sup>29</sup> Estos conceptos ya habían sido definidos por la IUPAC en el año 2000 (ver Templeton *et al.* 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000). Pure and Applied Chemistry. Vol. 72. No. 8: 1456). Traducción propia.

Belzile *et al.* (1989) describen los siguientes puntos importantes en el análisis de especiación de elementos traza en sedimentos:

- a) Los sedimentos son mezclas complejas que incluyen sustancias orgánicas e inorgánicas residuales, productos formados en la columna de agua o resultantes de reacciones diagenéticas; todos ellos existen normalmente como agregados.
- b) Modos de asociación de metales con los componentes de la matriz de los sedimentos: adsorción superficial, incluidos en la red cristalina de minerales primarios o secundarios y/o contenidos en materiales amorfos.
- c) Debido a que estas formas variadas de metales pesados exhiben diferentes propiedades químicas, la medición de sus concentraciones individuales es un factor invaluable para entender su comportamiento geoquímico (diagénesis, reciclaje, transporte y disponibilidad biológica).
- d) Han sido usadas extracciones parciales para obtener información acerca de la asociación de metales traza en los sedimentos.
- e) Los extractos de las fracciones 1 (intercambiable) y 2 (carbonatada) deben ser llevados a  $\text{pH} < 1.5$  con el fin de prevenir pérdidas de elementos durante su almacenamiento.
- f) Sedimentos óxicos son seleccionados debido a que contienen los componentes considerados responsables de la readsorción post extracción de metales.

Gómez Ariza *et al.* (2000) comentan que una amplia variedad de sales ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  o  $\text{KNO}_3$ ) han sido usadas en esquemas de extracción secuencial con el fin de conocer el contenido de metales intercambiables; entre ellos recomiendan usar el acetato de amonio  $1 \text{ M}^{30}$  a  $\text{pH}$  de 7.0 debido a su poder complejante que previene fenómenos de readsorción o precipitación de los iones liberados. La principal ventaja de las soluciones de sales de amonio sobre sales de metales alcalinos o alcalinotérreos es que no causan efectos de interferencia durante los análisis mediante Espectroscopia de Absorción Atómica Electrotérmica (ETAAS, por sus siglas en inglés) o de Flama (FAAS, por sus siglas en inglés).

En ocasiones se utiliza oxalato de amonio en lugar del clorhidrato de hidroxilamina en el tercer paso debido a que tanto el ión oxalato como el ión amonio forman complejos solubles muy estables con los metales pesados (Dold y Fontboté, 2002), además Shuman (1982) menciona que el oxalato de amonio es “más agresivo” que el clorhidrato de hidroxilamina, porque extrae elementos asociados con óxidos de hierro cristalinos y amorfos

## 5.2 Especiación química mediante extracción secuencial

Rodríguez *et al.* (2003) menciona que un método de extracción secuencial proveerá un método de prueba rápido, barato y, por tanto, altamente disponible, para obtener datos científicos que sirvan de base para seleccionar opciones de remediación apropiados, efectivos en cuestión de costos y en la protección a la salud humana y al ambiente para ser aplicadas en sitios contaminados. Además, en ausencia de técnicas instrumentales de análisis en estado sólido altamente sofisticadas con las cuales se puede determinar la especiación de los elementos químicos de interés, los métodos químicos han sido empleados para caracterizar la reactividad e importancia de las fases que se encuentran enriquecidas con metales traza en ambientes acuáticos (Callender, 2004).

---

<sup>30</sup> M = concentración molar o molaridad en unidades de mol/l.

A partir de métodos para determinar elementos traza en suelos agrícolas, comenzaron a elaborarse esquemas secuenciales que intentaban evaluar el reparto de ciertos metales de interés entre las formas más importantes en las cuales podrían estar presentes. Uno de los primeros esquemas de extracción secuencial es el propuesto por Tessier *et al.* (1979) para la especiación de metales traza (originalmente se analizaron cadmio, cobalto, cobre, níquel, aluminio, calcio, silicio y azufre). El procedimiento se describe brevemente en la Tabla 8.

Etapa	Reactivo extractor	Fracción	Fases
Paso 1	Solución de cloruro de magnesio (MgCl <sub>2</sub> ) 1 M (mol/litro) a pH=7.0	-Intercambiable	-Solución del suelo -Cationes intercambiables
Paso 2	Solución 1 M de acetato de sodio (CH <sub>3</sub> COONa) a pH=5.0 ajustado con ácido acético (CH <sub>3</sub> COOH)	-Soluble en ácido, asociada a carbonatos	-Carbonatos
Paso 3	Solución 0.04 M de clorhidrato de hidroxilamina (NH <sub>2</sub> OH.HCl) en solución al 25% de CH <sub>3</sub> COOH	-Reducible, asociada a óxidos de hierro y manganeso	-Oxi-hidróxidos de hierro y manganeso
Paso 4	Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ) 0.02 M y peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) al 30% (comercial) ajustada a pH=2.0 con HNO <sub>3</sub> . Solución de acetato de amonio (CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ) 3.2 M en HNO <sub>3</sub> al 20% v/v	-Oxidable, asociada a materia orgánica y sulfuros	-Materia orgánica y sulfuros
Paso 5	Mezcla de ácidos fluorhídrico (HF) y perclórico (HClO <sub>4</sub> )	-Residual	-Material residual (silicatos)

\* Tessier *et al.*, 1979

En Europa se han llevado a cabo estudios para establecer un método simple de extracción secuencial de metales traza presentes en suelos y sedimentos; el más utilizado es el propuesto por la Oficina de Referencia de la Comunidad (BCR<sup>31</sup>) puesto que permite que los resultados obtenidos por diferentes laboratorios sean comparables. El protocolo de la BCR propone un procedimiento de extracción secuencial compuesto por las fases descritas en la Tabla 9.

Etapa	Reactivo extractor	Fracción(es)	Fases
Paso 1	Solución de ácido acético 0.11 mol/l	-Intercambiable, -Soluble en agua -Soluble en ácido	-Solución del suelo -Cationes intercambiables -Carbonatos
Paso 2	Solución de clorhidrato de hidroxilamina 0.1 mol/l a pH=2 (con ácido nítrico)	-Reducible	-Oxi-hidróxidos de hierro y manganeso
Paso 3	Peróxido de hidrógeno y posteriormente una solución de acetato de amonio 1.0 mol/l a pH = 2	-Oxidable	-Materia orgánica y sulfuros
Paso 4**	Agua regia	-Residual	-Material residual (silicatos)

\* URE *et al.* (1993)

\*\* Paso adicional recomendado, por cuestiones de control de calidad, para la comparación entre la suma de todas las fracciones obtenidas y el valor obtenido de la digestión total de otra muestra del material original.

<sup>31</sup> BCR = del término en inglés Community Bureau of Reference.

Uno de los problemas críticos que se presentan en la extracción secuencial de metales traza en sedimentos es la readsorción post extracción. Belzile *et al.* (1989) investigaron este fenómeno y concluyeron lo siguiente:

- a) En experimentos para comprobar la readsorción post extracción, se mezclan fases naturales con fases alteradas o enriquecidas con un elemento traza, lo que crea un sistema inestable; por lo tanto, los elementos añadidos tendrán una tendencia natural a redistribuirse en las demás fases del sedimento modelado incluso en la ausencia de un proceso de extracción. Adicionalmente, las fases artificiales usadas en la modelación de sedimentos no siempre son representativas de sedimentos naturales.
- b) La readsorción post extracción es más rápida en sedimentos modelados que en naturales.
- c) Estos autores compararon sus resultados con los de Rendell *et al.*, (1980) quienes describen una readsorción de 37% de plomo utilizando el  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ; sin embargo, usaron más cantidad de plomo añadido (factor de 1-6) en comparación con la concentración natural de los sedimentos, y utilizaron un tiempo de extracción de 16 h a comparación con el de 5 h utilizado por Belzile *et al.* (1989) y debido a esto es posible que hayan sido liberados sitios difícilmente disponibles a la readsorción de elementos y, finalmente, utilizaron una única extracción parcial en lugar de una secuencial, por lo que es posible que los componentes que serían removidos durante las primeras extracciones podrían adsorber otros metales o alterar la química de la solución (por ejemplo, incrementar el pH).

### 5.3 Especiación química específica para arsénico mediante extracción secuencial

Debido a sus propiedades de toxicidad hacia el ambiente y los seres humanos además que, a través de distintas fuentes (minería, fundición de metales, aplicación de insecticidas, entre otros) su concentración ha aumentado en suelos, aguas superficiales, sedimentos y biota (véase el apartado 3.1.2), se considera necesario analizar la especiación de arsénico en muestras ambientales como las mencionadas anteriormente.

En un principio, los esquemas de análisis de la especiación química de elementos contaminantes en suelos y sedimentos, no hacían discriminación entre la extracción de metales traza (como cadmio, plomo, cobre, zinc, hierro y níquel) y elementos no metálicos (como fósforo, azufre, silicio, arsénico y selenio). Sin embargo, las propiedades químicas del arsénico indican que en medios acuosos se comporta en forma de anión (arsenato con As(V) o arsenito con As(III), principalmente). Incluso su comportamiento químico es similar al del fósforo, por ejemplo, tienen su configuración electrónica similar y forman ácidos tripróticos con constantes de disociación similares (Wenzel *et al.*, 2001).

A partir de métodos de análisis de fósforo en suelo y de secuencias de extracción secuencial altamente optimizadas (por ejemplo, el método para cationes descrito por Tessier *et al.*, 1979) se han elaborado distintas propuestas para analizar la especiación de arsénico en suelos y sedimentos como McLaren *et al.* (1998), Wenzel *et al.* (2001), Rodríguez *et al.* (2001) y Keon *et al.* (2001), este último esquema analiza 8 fases sólidas en las que se encuentra asociado el arsénico como se muestra en la Tabla 9.

La primera fase de extracción implica un intercambio iónico de  $\text{AsO}_4^{3-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$  débilmente enlazados al sedimento por iones  $\text{Cl}^-$  (también se le llega a definir como fracción intercambiable). En la segunda se promueve el intercambio iónico por iones de  $\text{PO}_4^{3-}$ . La elección del fosfato ácido de sodio se debe a que en la naturaleza el ión fosfato compite con el ión arsenato por sitios de adsorción debido a su

menor tamaño iónico y a que presenta una mayor densidad de carga (Wenzel, 2001). La utilización de oxalato de amonio 0.2 M a pH=3, además de ser competir mejor con el fósforo por sitios de adsorción en comparación con el  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (Shuman, 1982), al estar en exceso durante el proceso de extracción minimiza la readsorción del arsénico (Wenzel, 2001).

El paso de extracción 5 es también conocido como extracción TICEB, formulada por Ryan y Gschwend (1991) con el fin de disolver óxidos de hierro empleando como material reductor el complejo ternario Ti(III)-Citrato-EDTA con la adición de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) como amortiguador de pH. El resto de las extracciones manejan ácidos fuertes, oxidantes, concentrados, cuya función es la de disolver fases minerales específicas (por ejemplo, el paso 8 es similar al descrito en el método de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, EPA 3050B).

Existe una variedad importante de esquemas de extracción secuencial con aplicación para metales y no metales en muestras sólidas (como suelos y sedimentos) y su elección depende de los objetivos de cada investigación, además como lo comentan La Force *et al.* (1998): es imperativo tener en cuenta que los esquemas de extracción secuencial están basados en preceptos definidos operacionalmente y, por lo tanto, los valores obtenidos mediante tales procedimientos deben ser interpretados con mucho cuidado.

Etapa	Reactivo extractor	Fracción	Fases
1	Solución 1 M de cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ) a pH=8.0	Arsénico enlazado iónicamente	Posibles complejos Mg-As formados que son alterados por un mecanismo de intercambio iónico de Cl por As.
2	Solución 1 M de fosfato ácido de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) a pH=5.0	Arsénico fuertemente adsorbido	- $\text{AsO}_4^{3-}$ y $\text{AsO}_3^{3-}$ adsorbidos fuertemente al sedimento, son reemplazados por $\text{PO}_4^{3-}$ .
3	Solución 1 N <sup>32</sup> de ácido clorhídrico (HCl)	Arsénico coprecipitado con sulfuros ácidos volátiles ( $\text{AVS}^{33}$ ), carbonatos, óxidos de manganeso y oxi hidróxidos de hierro muy amorfos	-Sulfuros ácidos volátiles, -Carbonatos, -Óxidos de manganeso y -Oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos
4	Solución 0.2 M de oxalato de amonio en una solución de ácido oxálico a pH=3.0 (extracción en la oscuridad)	Arsénico coprecipitado con oxi-hidróxidos de hierro amorfos	-Oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos
5	Solución 0.5 M de Ti(III)-citrato-EDTA-Bicarbonato a pH=7.0	Arsénico coprecipitado con oxi-hidróxidos de hierro cristalinos	-Oxi-hidróxidos de hierro cristalinos
6	HF 10 M	Óxidos de arsénico y Arsénico coprecipitado con silicatos	-Óxidos de arsénico -Silicatos
7	$\text{HNO}_3$ 16 N	Arsénico coprecipitado con pirita y $\text{As}_2\text{S}_3$ amorfo	-Sulfuros cristalinos ( $\text{FeS}_2$ , $\text{As}_2\text{S}_3$ )
8	$\text{HNO}_3$ 16 N y $\text{H}_2\text{O}_2$ al 30%	Oropimento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) y minerales recalcitrantes de arsénico	-Sulfuros recalcitrantes de arsénico -Materia orgánica

\* Keon *et al.*, 2001.

<sup>32</sup> N= normalidad expresada en unidades de equivalentes/litro.

<sup>33</sup> AVS, por sus siglas en inglés de Acid Volatile Sulfide.

## CAPÍTULO 6

### METODOLOGÍA DE MUESTREO Y ANALÍTICA

En este apartado serán descritas las metodologías de muestreo, tratamiento de muestras y los procesos de análisis químicos utilizados durante esta investigación.

#### 6.1 Metodología de muestreo

Para los muestreos de sedimentos de arroyo se consideró la división del río por regiones establecida por García (1997), y consistió en la recolección de muestras representativas en las cuatro zonas descritas a continuación y se presentan en el mapa de la Figura 7:

- a) **Zona no contaminada.** La zona no contaminada se localiza en la parte alta (oriental) de la cuenca del río Tolimán, que en esta parte recibe el nombre de río San Juan, se ubica al nororiente de la ciudad de Zimapán y recorre el borde noroccidental del cerro de “El Muhi” como se aprecia en la Figura 16. Las muestras se colectaron al norte de la carretera 85, debido que al sur de esta vía se encuentran asentamientos que descargan sus drenajes y otros residuos en el cauce del río. En los terrenos vecinos al cauce se encontraban algunas parcelas de cultivo aun activas y otras abandonadas. La vegetación en todo este tramo del río era homogénea y estaba conformada por árboles como mezquite y pirul, algunos arbustos, hierbas y pastos. Debido a esto, algunas muestras de sedimentos se encontraron mezclados con raíces, hojarasca y ramas provenientes de dichas plantas. El cauce tenía un ancho de 4 m aproximadamente y una profundidad menor a 1 m con respecto al nivel del terreno, lo cual favorece la entrada de material terrígeno mediante deslaves; esto lo evitan los propietarios de los terrenos mediante la edificación de cercados con piedras en ciertos lugares. La mayor parte de los sedimentos de esta parte del río estuvieron conformados principalmente por cantos rodados y gravas, esto dificultó la ubicación de bancos de sedimentos finos (limos y arcillas) que a su vez estuvieron compuestos en su mayoría por arenas finas.
- b) **Zona afectada por jales oxidados.** Esta es una región ubicada al sur de la ciudad que presenta una serie de depósitos de jales oxidados con características diferentes entre sí, que han sido descritos por Méndez y Armienta (2003), Pérez (2005) y Reséndiz (2007) y que se denominan como: Jales reforestación, Jales San Antonio y Jales Compañía Minera Zimapán (estos tienen más de 50 años de antigüedad). Debido a que se encuentran en las márgenes de los ríos, estos materiales son susceptibles a ser transportados mediante procesos de erosión eólica y pluvial e incluso derrumbes por gravedad. Los depósitos de jales presentan un proceso avanzado de oxidación (su coloración es rojiza) y en los alrededores se observan escurrimientos y precipitados que se relacionan con la generación del denominado drenaje ácido de mina (DAM), caracterizado por su pH bajo y un contenido alto de metales pesados disueltos.
- c) **Zona afectada por jales no oxidados.** Existe una zona al suroeste de Zimapán en donde se ubican dos depósitos de jales denominadas San Miguel Viejo (SMV) localizada en la orilla norte del río y San Miguel Nuevo (SMN) ubicada a 300 m al norte del cauce del río; la primera se compone por residuos de mayor antigüedad y que presentan algunas zonas de oxidación; mientras que la segunda consiste de materiales depositados recientemente (en los días de muestreo se observó que la presa de jales aun está en funcionamiento, con el suministro de jales en suspensión). Ambos depósitos se

encuentran desprotegidas y es evidente la dispersión eólica, pluvial y por gravedad de los materiales más finos hacia los alrededores.

**d) Zona afectada por minas.** El muestreo de sedimentos impactados por actividad minera se llevó a cabo en el área conocida como “El Carrizal”, donde el río ha ido excavando lo que ahora se conoce como la Barranca del Tolimán. Aquí las minas más importantes actualmente son “La Purísima”, “Balcones”, “Fresnillo” y “San Guillermo”. En la zona se observaron distintas fuentes de contaminación como: descargas de agua provenientes de algunos túneles, depósitos de residuos antiguos y oxidados así como recientes (de color negro localizados a unos 200 m río arriba de la mina La Purísima) en la ribera del río y material litogénico de las áreas mineralizadas (incluso se observaron fragmentos de rocas con piritita mezclados con los sedimentos). En las laderas de la barranca se observaban depósitos de materiales erosionados, los cuales eventualmente se depositan en el lecho del río. No se observó actividad minera aparente en 500 m río arriba del primer sitio de muestreo.

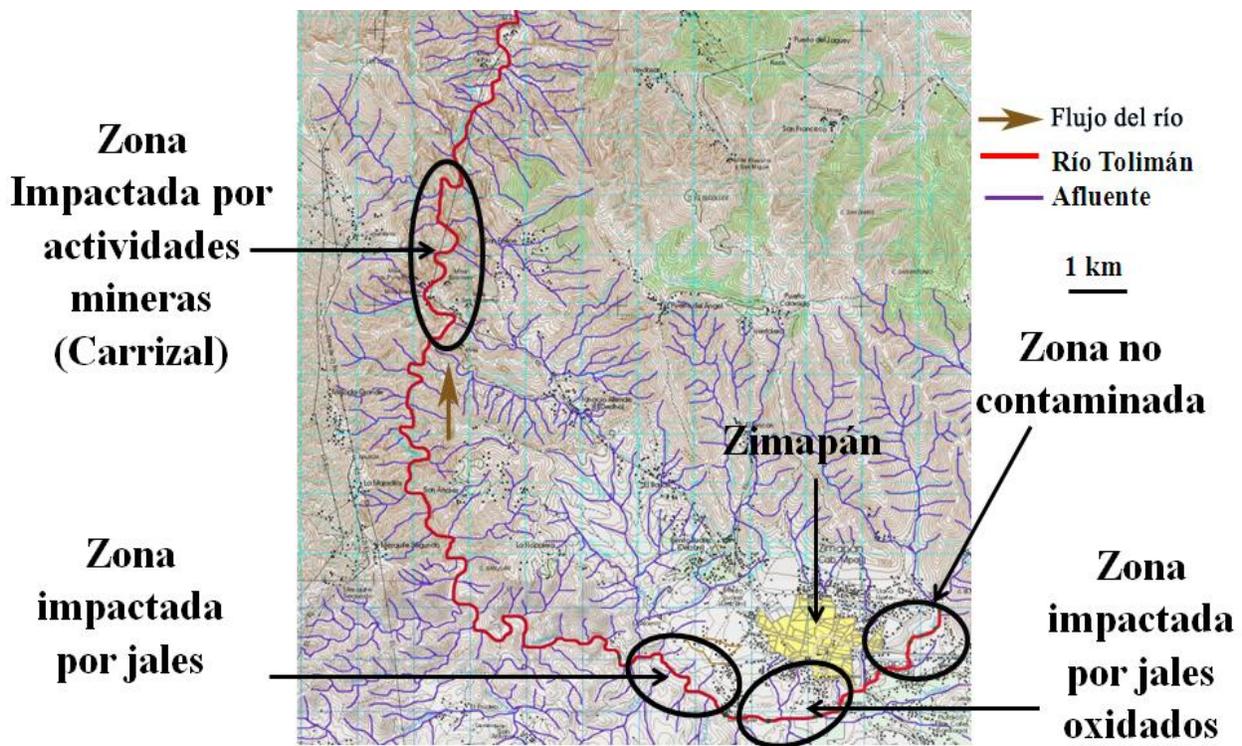


Figura 11. Visión parcial de la cuenca del río Tolimán y las zonas de muestreo<sup>34</sup>

### 6.1.1 Criterios de selección de los sitios de muestreo

Los criterios de selección de los sitios para la toma de las muestras fueron los descritos en los siguientes puntos:

**a)** Se ubicaron en segmentos lineales del río. Esto fue con el fin de seleccionar las zonas de depósito de sedimentos más finos. Se evitaron los sitios cercanos a desniveles abruptos en el

<sup>34</sup> Imagen formada a partir de los documentos mencionados a continuación: Carta topográfica San Joaquín F14C58 (INEGI, 1999), Carta topográfica San Nicolás F14C59 (INEGI, 2000), Carta topográfica Tasquillo F14C69 (INEGI, 2001a) y Carta topográfica Tecozautla F14C68 (INEGI, 2001b).

lecho del río pues la caída de agua provoca la oxigenación del medio acuoso y se altera la especiación de los elementos presentes. En ausencia de la corriente se seleccionaron sitios que no estuvieran impactados por tránsito de vehículos o animales o por actividades de extracción de arenas para construcción.

- b) Se localizaron los sitios cercanos a fuentes de contaminación puntuales (presas de jales, descargas de agua de mina); en caso de localizar un punto de descarga de contaminantes, es preferible colectar en dos puntos adicionales, uno en dirección río arriba y el otro río debajo del sitio inicial.
- c) Para asegurar la naturaleza de la muestra se cuidó que los sedimentos no estuvieran visiblemente mezclados con materiales terrígenos depositados recientemente.
- d) Se seleccionaron los bancos de sedimentos que presentaran mayor cantidad de sedimentos finos (arenas medias, arenas finas y limos y arcillas).
- e) Para evitar colectar sedimentos depositados con demasiada anterioridad, se consideraron aquellos presentes cerca de la corriente de agua (zona de vaguada<sup>35</sup> o *Thalweg* en inglés).
- f) Se colectaron sedimentos hasta una profundidad de 5 cm con el fin de considerar eventos de contaminación recientes.

### 6.1.2 Muestreos realizados

Se efectuaron tres muestreos: dos durante la temporada de sequía y uno en la de lluvias. En éstos se colectaron diferente número de muestras de sedimentos (véase la Tabla 11), la localización de los sitios cambió de un muestreo a otro debido a que en las temporadas de lluvias ocurrieron fenómenos meteorológicos intensos en el Golfo de México que incrementaron la precipitación en ciertas zonas del distrito de Zimapán (sur y suroeste, principalmente) con lo que se incrementó el caudal y se alteró la composición granulométrica del lecho del río y la vegetación riparia aumentó considerablemente. La cantidad de muestra varió de acuerdo con la cantidad de sedimentos finos disponibles en el sitio seleccionado (en la Tabla G del Anexo 1 se presenta la cantidad de muestra colectada en cada sitio).

Tabla 11. Muestras de sedimentos colectadas en el río Tolimán durante esta investigación			
Zona (localización <sup>36</sup> )	Muestreo (período)		
	Muestreo: <b>Sequía 1</b> (5 y 6 de febrero de 2005)	Muestreo : <b>Lluvias</b> (21-23 de octubre de 2005)	Muestreo: <b>Sequía 2</b> (13 y 14 de abril de 2007)
<b>Zona no contaminada</b> (Efluente en los alrededores del cerro del Muhi)	NC11, NC12, NC13, NC14	NC21, NC22	NC31, NCA31
<b>Zona afectada por jales oxidados</b> (sur de Zimapán)	JO11, JO12	JO21, JO22	JO31, JO32
<b>Zona afectada por jales</b> (suroeste de Zimapán)	J13, J14, J15	J23, J24, J25	J33, J34, J35, J36
<b>Zona afectada por actividades mineras</b> (El Carrizal, al noroeste de Zimapán)	MC11, MC12, MC13, MC14, MC15	MC21, MC22, MC23	MC31, MC32, MC33
Total de muestras	14	10	11

<sup>35</sup> Vaguada es considerada como la línea que marca la parte más honda de un valle, y es el camino por donde van las aguas de las corrientes naturales. Tomado del Diccionario de la Real Academia Española de la Lengua, www.rae.es.

<sup>36</sup> Véase la Figura 11 para visualizar la ubicación de las zonas mencionadas.

a) **Muestreo Sequía 1.** El primer muestreo se realizó en la temporada de sequía para observar las condiciones predominantes en el río y cómo afectan a la distribución de arsénico y metales en los sedimentos. De los aspectos más destacados de esta temporada es la escasez de agua en el río debido a un período de sequía importante. Se colectaron 14 muestras de bancos de sedimentos de arroyo activo, las cuales se tomaron en cada una de las zonas en las cuales se ha dividido el río: zona no contaminada (NC), zona con influencia de jales mineros oxidados (JO) y no oxidados (J), y la zona afectada directamente por actividades mineras (M) En la Tabla A del Anexo 1 se presenta la descripción de los sitios de muestreo que comprenden el muestreo Sequía 1 y en la Figura 12 se muestra la ubicación de cada sitio.

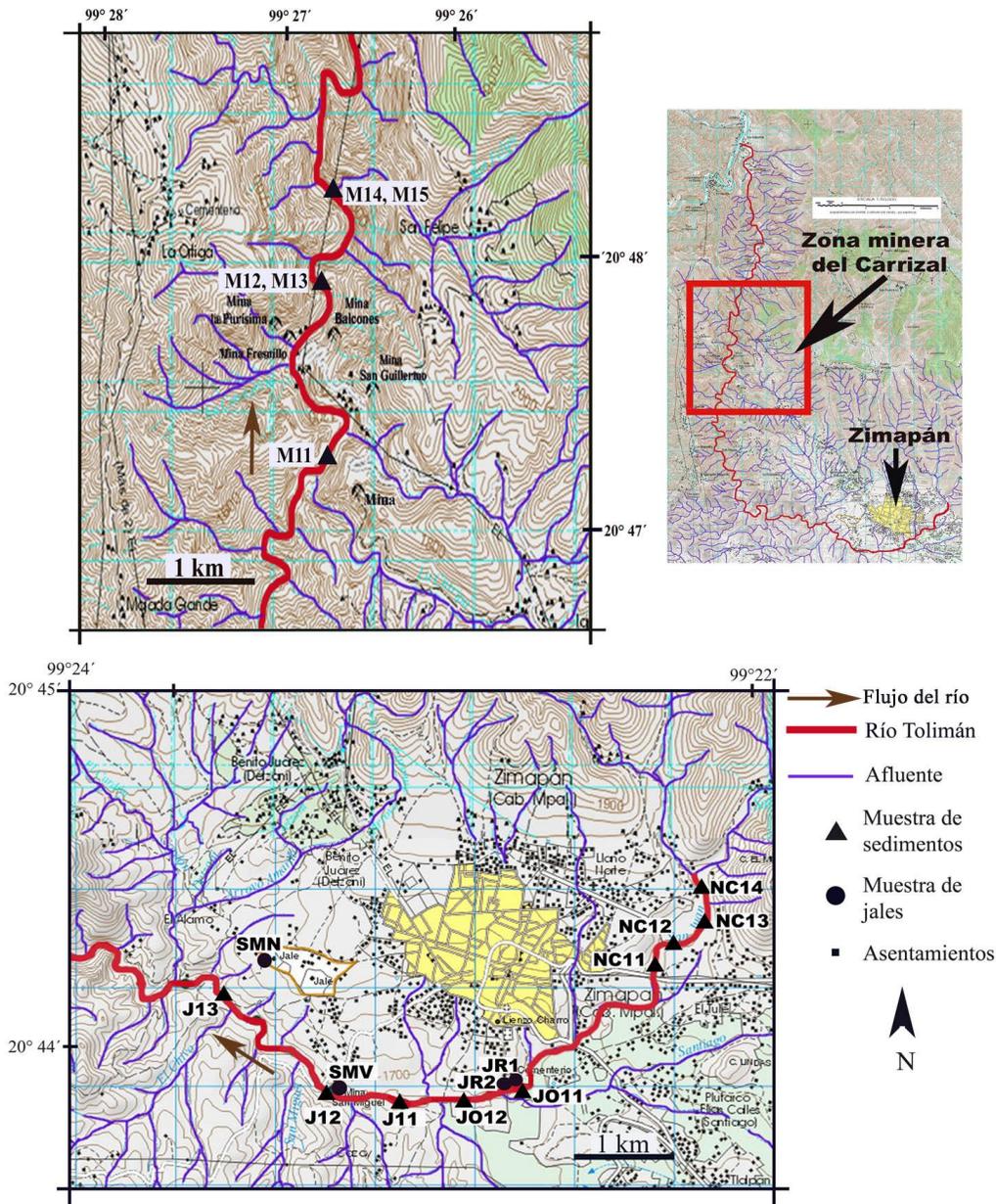


Figura 12. Localización de los sitios de muestreo correspondientes a la temporada de Sequía 1<sup>37</sup>

<sup>37</sup> Imagen formada a partir de los documentos mencionados a continuación: Carta topográfica San Joaquín F14C58 (INEGI, 1999), Carta topográfica San Nicolás F14C59 (INEGI, 2000), Carta topográfica Tasquillo F14C69 (INEGI, 2001a) y Carta topográfica Tecozautla F14C68 (INEGI, 2001b).

**b) Muestreo en Lluvias.** El segundo muestreo de sedimentos del río Tolimán en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo, México se llevó a cabo del 21 al 23 de octubre del año 2005; el cual corresponderá a las condiciones de la época de lluvias en la región. En esta ocasión se colectaron 10 muestras de bancos de sedimentos de arroyo activo, como se observa en la Figura 13. En la Tabla B (Anexo 1) se presentan las descripciones de los sitios de muestreo de cada zona estudiada.

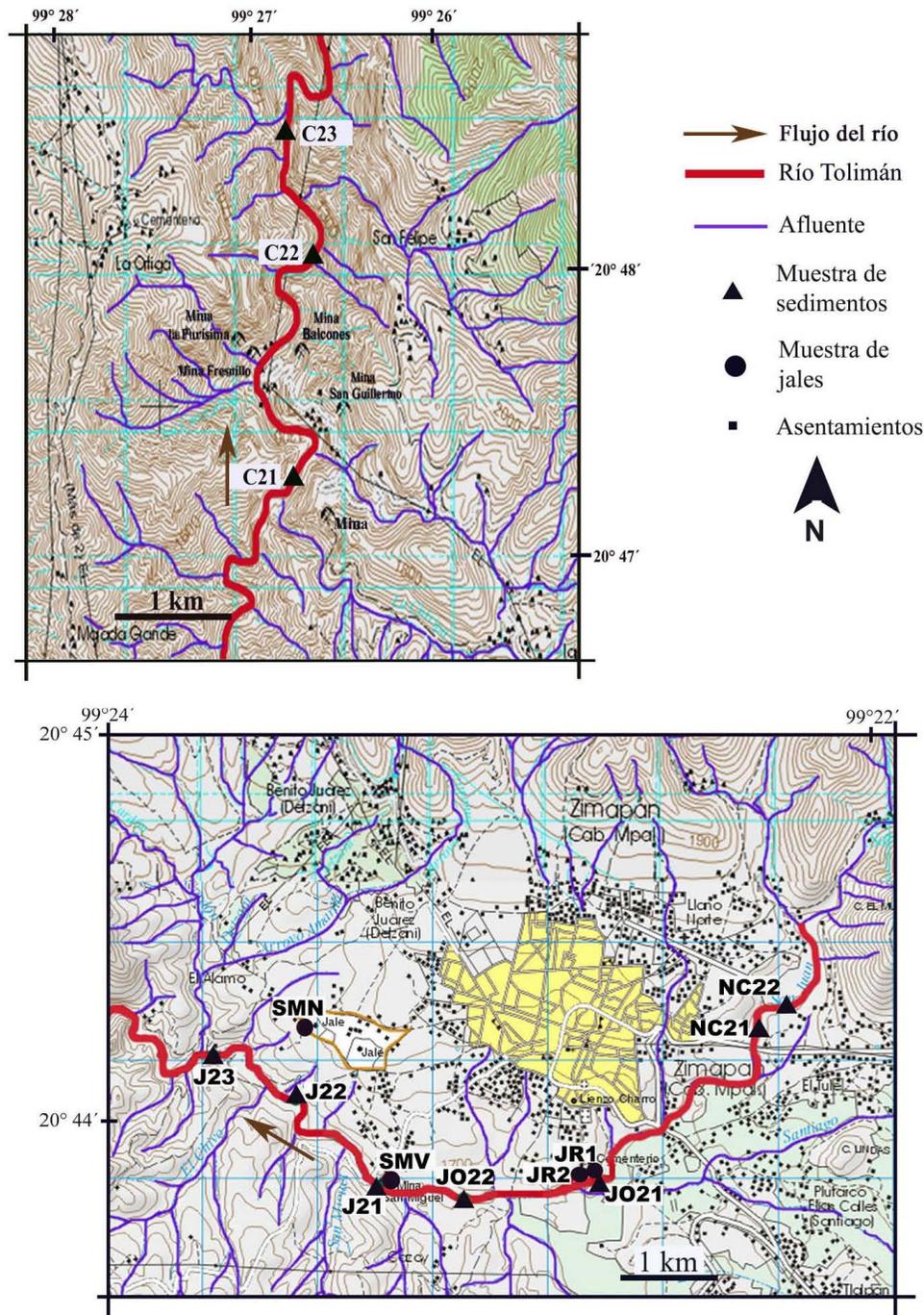


Figura 13. Localización de los sitios de muestreo correspondientes a la temporada de Lluvias<sup>38</sup>

<sup>38</sup> Imagen formada a partir de los documentos mencionados a continuación: Carta topográfica San Joaquín F14C58 (INEGI, 1999), Carta topográfica San Nicolás F14C59 (INEGI, 2000), Carta topográfica Tasquillo F14C69 (INEGI, 2001a) y Carta topográfica Tecozautla F14C68 (INEGI, 2001b).

c) **Muestreo Sequía 2.** El muestreo de sedimentos se llevó a cabo los días trece y catorce de abril de 2007 con el fin de obtener muestras (ver los sitios de muestreo en la Figura 14) representativas para analizar arsénico mediante el esquema de extracción secuencial de Keon *et al.* (2001) así como para tener una referencia de materiales (sedimentos) colectados en zonas que no estuvieran afectadas directamente por los jales mineros. La descripción de los sitios de muestreo de jales y sedimentos se presenta en la Tabla C del Anexo 1.

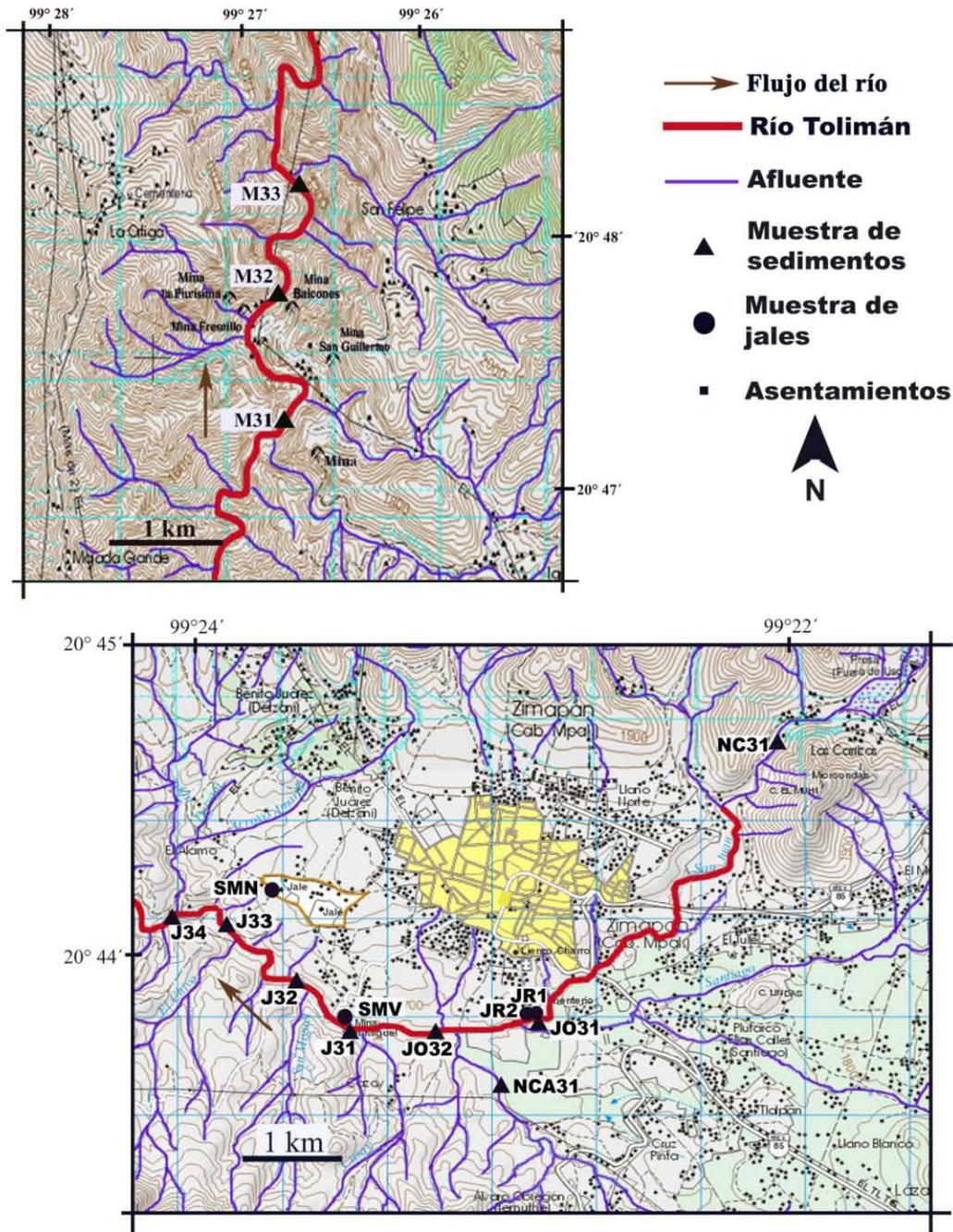


Figura 14. Localización de los sitios de muestreo correspondientes a la temporada de Sequía 2<sup>39</sup>

<sup>39</sup> Imagen formada a partir de los documentos mencionados a continuación: Carta topográfica San Joaquín F14C58 (INEGI, 1999), Carta topográfica San Nicolás F14C59 (INEGI, 2000), Carta topográfica Tasquillo F14C69 (INEGI, 2001a) y Carta topográfica Tecozautla F14C68 (INEGI, 2001b).

### 6.1.2 Procedimiento de muestreo

Una vez localizado el sitio de muestreo en el cauce del río de acuerdo con los criterios descritos en el inciso anterior los **sedimentos** se colectaron de bancos de materiales finos mediante una pala de plástico (previamente lavada con agua destilada y agua acidificada al 10%) y se guardaron en bolsas de polietileno (previamente lavadas con agua acidificada al 10%) y cerradas perfectamente. Las muestras se mantuvieron en hielo hasta su arribo al laboratorio. Para el caso de las muestras de **jales**, se utilizó una pala de plástico distinta a la utilizada para los sedimentos y que fue lavada perfectamente con agua destilada y ligeramente acidificada posterior y previamente a cada uso. Se seleccionaron sitios con materiales visiblemente homogéneos y disgregados, a una altura mínima de 0.5 m de la base del jal para evitar la presencia de suelo, basura, material vegetal, y cualquier material extraño; que se encontraran cerca de los cauces naturales o artificiales que arrastran materiales hacia el río y, en el caso de los jales oxidados, que no estuvieran aglomerados por material precipitado. Una vez ubicado el lugar del muestreo se colectaron jales superficialmente hasta 5 cm de profundidad.

### 6.2 Pretratamiento de las muestras

En el laboratorio las muestras colectadas se secaron a temperatura ambiente por dos semanas, se colocaron en contenedores de plástico previamente lavados con HCl diluido (10%) y fueron cubiertos con papel para evitar contaminación con polvo. Al término del secado los sedimentos fueron homogeneizados manualmente para deshacer los terrones. Posteriormente se tamizaron para realizar un análisis granulométrico y obtener la fracción de limos y arcillas (0.063 mm) para analizarla por los métodos ya establecidos en este proyecto de investigación.

### 6.3 Granulometría

El tamaño de partícula es considerado como una característica de textura fundamental para la caracterización de depósitos de materiales fragmentados. Salomons y Förstner (1984) mencionan que el fraccionamiento por tamaño de partícula es una técnica potencialmente útil debido a que las “fracciones biodisponibles” están asociadas, principalmente, con las partículas de menor tamaño; por ejemplo, las partículas de tamaño medio y grande compuestas por moléculas inertes con respecto a contaminantes como metales, pueden ser cubiertas con materia orgánica coloidal, arcillas u oxi-hidróxidos de hierro, lo cual aumenta su reactividad superficial y, por lo tanto, su capacidad de adsorber contaminantes. Además las fracciones gruesas son menos afectadas por las corrientes de los ríos y permanecen por largos periodos de tiempo en una localidad determinada; a comparación de las fracciones finas que, normalmente, son considerados transportadores eficientes de contaminantes naturales y antropogénicos (Förstner, 1982; Salomons y Förstner, 1984); además son más susceptibles a procesos de resuspensión y, dependiendo de las condiciones de la columna de agua, a removilizarse, evidenciando su peligro potencial al ambiente (Salomons *et al.*, 1987).

A partir de la necesidad de homogeneizar los estudios de sedimentos en distintas partes del mundo, normalmente se selecciona la fracción denominada de “limos y arcillas” de tamaño de partícula  $< 0.063$  mm, debido a que presentan mayor área superficial y más grupos funcionales en ella, por lo tanto su superficie contiene una gran cantidad de sitios reactivos para adsorber contaminantes (Salomons y Förstner, 1984; de Groot *et al.*, 1982). También, una ventaja práctica que presenta el análisis de las fracciones de tamaño de partícula fino es: eliminar la necesidad de moler la muestra para favorecer las condiciones de los análisis químicos, que en ciertos estudios de metales traza o tierras raras puede ser una fuente de contaminación.

McManus (1995) menciona que usando tamices apropiados se pueden separar partículas cuyo tamaño varía desde 0.002 mm hasta 250 mm y agruparlas en intervalos de clases de tamaño como las descritas en la escala de Wentworth (Tabla 12). Estos tamices están hechos con fuertes alambres de acero o acero inoxidable o bien con telas de alambres más finos; estos están colocados de tal manera que forman cuadrados abiertos; el número de estas aberturas por unidad de longitud proporciona el número de la malla.

Fracción	Número de tamiz	Denominación	Tamaño de partícula (T)
T1	-----	Limos y arcillas	$T1 < 0.063 \text{ mm}$
T2	230	Arenas finas y muy finas	$0.292 \text{ mm} > T2 > 0.063 \text{ mm}$
T3	150	Arenas medias	$0.5 \text{ mm} > T3 > 0.292 \text{ mm}$
T4	16	Arenas gruesas	$1.0 \text{ mm} > T4 > 0.5 \text{ mm}$
T5	12	Arenas muy gruesas	$1.7 \text{ mm} > T5 > 1.0 \text{ mm}$
T6	6	Gravas	$T6 > 1.7 \text{ mm}$

Para llevar a cabo un proceso de separación por tamaño de partícula los tamices de mayor apertura de malla se colocan en la parte superior y hacia abajo se ubican los demás tamices en orden descendente de la apertura de la malla. Después de colocar la muestra seca en la parte superior junto con una tapa ajustada, se agitan manualmente o mediante un agitador mecánico por un lapso de 15-20 minutos. Las fracciones separadas se pesan (0.01 g) y los valores obtenidos son tratados estadísticamente.

Existen diferentes formas de representar gráficamente los datos de la granulometría. Visher (1969) propuso la siguiente: graficar en una escala semi-logarítmica la Frecuencia Acumulada (F.A.) de cada fracción obtenida (eje Y) contra el tamaño de grano en mm o unidades  $\phi$  (eje X) que, por convención, presenta a la izquierda los tamaños gruesos y a la derecha los finos como se muestra en la Figura 15. De esta manera se obtiene una curva formada por dos, tres o cuatro segmentos lineares delimitados por cambios de más de  $20^\circ$  en su pendiente.

Cada segmento representa una población de sedimentos, por lo que, al extrapolar sus extremos contra los ejes Y y X se obtiene la proporción (%) de cada una con respecto al sedimento total y las fracciones por tamaño de partícula que comprende cada intervalo respectivamente.

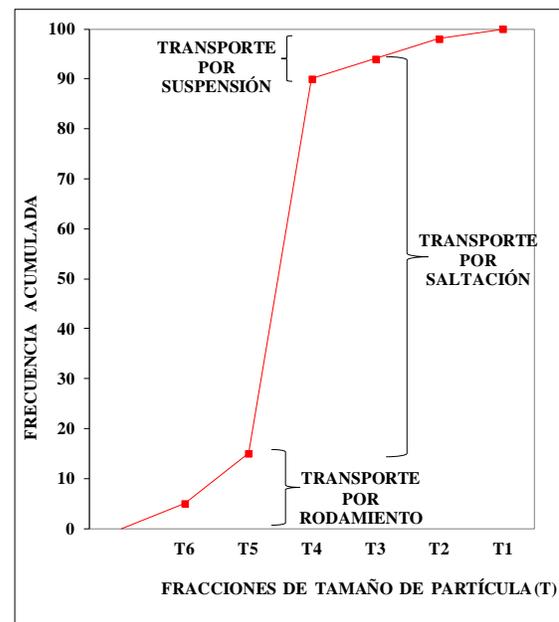


Figura 15. Gráfica de tamaño de partícula contra frecuencia acumulada (modificada de Visher, 1969)

Visher (1969) al estudiar de esta manera muestras provenientes de distintos ambientes sedimentarios encontró que la población de tamaño de partícula fino se relacionaba con el modo de transporte por suspensión, la intermedia con el modo de saltación y la gruesa con el modo de rodamiento.

## 6.4 Determinación de pH

De acuerdo con Thomas (1996) la medición del pH del suelo o sedimento no únicamente proporciona información acerca de las propiedades ácidas o básicas del suelo sino que permite estimar la biodisponibilidad de nutrientes esenciales, la presencia de ácidos libres (por ejemplo el ácido producido en la oxidación de la pirita genera un  $\text{pH} = 2-3$ ), la presencia de iones de aluminio a  $\text{pH} = 5$  o de  $\text{Al(OH)}_x$  a  $\text{pH}$  mayor de 5.5; de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  o  $\text{HCO}_3^-$ , la especiación de los elementos menores (Zn, Cu, B, Mo, As, Se) y mayores (Fe, Al, Mn, Si, Ca) presentes mediante la construcción de los denominados diagramas de Eh contra pH; entre otras aplicaciones.

La medición del pH de un suelo o sedimento se lleva a cabo mediante la proporción 1:10 de sedimento a agua; agitación durante 2h, dejar sedimentar los sólidos durante 1h y medir el pH con un potenciómetro ajustado con soluciones amortiguadoras de pH 7 y 4 (a temperatura ambiente) hasta que la lectura se estabilice (Jackson, 1976).

## 6.5 Determinación de azufre total

Un aspecto importante que hace necesario el análisis de azufre total en muestras ambientales es el hecho que la oxidación de minerales sulfurados es un proceso central dentro de distintos procesos como el reciclaje biogeoquímico del azufre, oxígeno, carbón, hierro y otros elementos; la ecología de bacterias oxidantes de azufre y de hierro, el enriquecimiento y beneficio de minerales sulfurados y la generación del drenaje ácido de mina (DAM) (Moses, 1987). Salomons (1995) considera que la generación del DAM es un factor clave en la liberación de metales disueltos a partir de depósitos de roca, minerales concentrados, jales y de las instalaciones de la mina; además señala a la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) como el mineral principal que interviene en este proceso.

Aunado a lo anterior, Méndez (1999) expone que los elementos de control en un depósito de jales, por su impacto al ambiente, son plomo, azufre, zinc, manganeso, bario, arsénico, cobre y antimonio incluso menciona que el análisis de azufre total es útil para estimar la producción potencial de drenaje ácido de un depósito de jales; aunque también puede aplicarse a suelos y sedimentos.

La técnica empleada en esta investigación es similar a la descrita por Tabatabai (1996) quien menciona que equipos LECO automatizados analizadores de S total tratan la muestra mezclada con aceleradores de combustión en una navecilla de cerámica; la combustión se realiza en un horno eléctrico a  $1371^\circ\text{C}$  en una atmósfera con  $\text{O}_2$  purificado. El  $\text{SO}_2$  producido se pasa a través de una celda de análisis por Infrarrojo<sup>40</sup> (IR), esta celda se utiliza como cámara de medición (detecta  $\text{S}_{\text{Total}}$  y  $\text{SO}_2$  continuamente) y de referencia. El tiempo del análisis es menor de tres minutos y el equipo provee mediciones directas del  $\text{S}_{\text{Total}}$  medido. También menciona que los resultados obtenidos con este método son comparables con los que se generan en otros métodos utilizados en el análisis de azufre en suelos y sedimentos. Generalmente en estos análisis se utiliza sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ ) como material patrón.

Para el análisis de azufre total en muestras de sedimentos finos (limos y arcillas) se utilizó un equipo LECO S-44 IR sulphur analyzer, que fue calibrado con el patrón: *Analytical Reference material, 5% S in coal. Certified Reference Material (Certified value= 5.39%S); LECO part. No. 502.388. Exp. 31-XII-2009.*

---

<sup>40</sup> El  $\text{SO}_2$  colectado absorbe la energía en el IR a una longitud de onda específica de esta zona del espectro.

## 6.6 Determinación de Carbono Orgánico (C.O.) fácilmente oxidable

El contenido de materia orgánica en el suelo influye muchas de sus propiedades como: la capacidad que tiene para proporcionar nitrógeno, fósforo, azufre y metales traza a las plantas, la retención e infiltración de agua, el grado de agregación y, por lo tanto, la estructura total que tiene que ver con la interrelación con el medio acuoso y la atmósfera, la capacidad de intercambio catiónico, el color del suelo, el cual es un indicador de sus propiedades a simple vista y la adsorción o desactivación de agroquímicos (pesticidas).

Existen varios métodos para determinar C.O. en suelos y sedimentos, los más utilizados son los que se basan en la calcinación de todo el material orgánico a altas temperaturas (pérdida a la ignición, L.O.I.<sup>41</sup>, a 400°C) y la determinación de las diferencias en peso entre la masa original y la masa calcinada, otros métodos que también requieren un tratamiento térmico de la muestra se aplican a la medición del CO<sub>2</sub> producido (cromatografía de gases o bien por FTIR<sup>42</sup> en un equipo LECO) y la oxidación del material orgánico vía húmeda mediante el método de Walkley-Black (oxidación con dicromato de potasio y retrotitulación con solución ferrosa).

El contenido de Carbono Orgánico (%C.O.) fácilmente oxidable es determinado por el método de “oxidación con dicromato de Walkley-Black” determinado desde 1947 y más recientemente modificado por Jackson (1958) y por Gaudette *et al.* (1974). Este método se basa en la siguiente reacción general:



El exceso de dicromato se “titula” (neutraliza) con solución ferrosa estandarizada:



El material y los reactivos<sup>43</sup> utilizados en el análisis son:

1. 2 buretas graduadas (0.1 ml) de 50 ml
2. Agitadores magnéticos
3. Matraces Erlenmeyer de 500 ml
4. Ácido fosfórico concentrado (85%)
5. Ácido sulfúrico concentrado (en el caso de requerir el Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se disuelve 2.5 g de sal en 1 l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
6. Solución patrón de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1 N (se prepara disolviendo 49.04g de la sal en agua y aforar a 1 l con agua).
7. Solución de Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.5 N (se prepara disolviendo 196.1g de la sal en 800 ml de agua que contenga 20 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, posteriormente aforar a 1 l).
8. Indicador de Difenilamina (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N) (disolver 0.5 g aproximadamente de difenilamina en 20 ml de ácido sulfúrico concentrado y 100ml de agua).

Páez-Osuna *et al.* (1983) compararon las técnicas de LOI, Oxidación con dicromato y Combustión gasométrica para determinar el contenido de C.O. de cuarenta muestras de sedimento procedentes de cinco núcleos de la laguna costera mexicana denominada Chautengo, ubicada en el estado de Guerrero,

<sup>41</sup> LOI = del término en inglés Lost on Ignition.

<sup>42</sup> FTIR = Siglas de Fourier Transform Infrared, o bien Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier.

<sup>43</sup> Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y las soluciones se realizaron en agua desionizada o destilada.

México. Entre sus resultados destaca que “el análisis de regresión indica que las técnicas de Titulación y Gasométrica presentan los coeficientes de correlación más altos, mientras que las pérdidas por ignición al compararse con las otras técnicas presenta valores de menor significancia”, lo cual coincide con Gaudette *et al.* (1979).

Para obtener el porcentaje de Materia Orgánica, se utilizan las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ M.O.} = [ (V_{\text{Dicromato de potasio}}) (N_{\text{Dicromato de potasio}}) - (V_{\text{Sulfato ferroso}}) (N_{\text{Sulfato ferroso}})] (K_1) / (W_{\text{muestra}})$$

V = Volumen (mL)

N = Normalidad (equivalentes/litro)

W = Peso (g)

$K_1$  = Constante = 0.69 (Jackson, 1976)

$$\% \text{ C.O.} = [ \% \text{ M. O. } ] / (K_2)$$

S = Titulación del blanco de estandarización (mL de solución ferrosa)

T = Titulación de la muestra (mL de solución ferrosa)<sup>44</sup>

F = Factor obtenido mediante:

$K_2$  = Constante = 1.724 (Jackson, 1976)

El procedimiento general se muestra a continuación.

1. Colocar 0.5 g de sedimento tamizado con malla #230 en un matraz Erlenmeyer de 500 ml.
2. Agregar exactamente (con bureta) 5 ml de solución de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 1.0 N y 10 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado y mezclar suavemente girando el matraz durante 1 minuto (evitar que el material sólido quede en las paredes del recipiente sin estar en contacto con la fase líquida). Si la mezcla es de color verde se agregan nuevamente las alícuotas mencionadas.
3. Dejar reposar la muestra durante 30 min.
4. Agregar 100 ml de agua desionizada, 5 ml de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) y 0.2 g de fluoruro de sodio (NaF).
5. Agregar 5 gotas (aproximadamente 1.5 ml) de difenilaminsulfonato de bario como indicador y agitar hasta homogeneizar el color de la mezcla.
6. Titular la mezcla del matraz con la solución de sulfato ferroso amoniacal hasta que se alcance el equilibrio o punto final: con una gota se obtenga un color verde brillante.
7. Se preparan dos “blancos” para verificar la normalidad del sulfato ferroso, siguiendo los pasos 2 a 6, sin dejar reposar.

## 6.7 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una metodología que provee información acerca del tipo de fases cristalinas presentes a  $\geq 5\%$  en una muestra. Con los instrumentos más modernos se tiene la ventaja de contar con un software que interpreta los resultados del análisis (difractogramas) de manera rápida y precisa. La DRX es particularmente útil en el análisis de materiales de diferentes tamaños de partícula y/o mineralogía, tales como suelos y sedimentos.

Para obtener resultados satisfactorios Hardy y Tucker (1995) mencionan que necesario obtener una muestra representativa, disminuir el tamaño de partícula original a un diámetro promedio de 5-10  $\mu\text{m}$  (esto debe hacerse con cuidado para no dañar las estructuras cristalinas) y preparar la muestra para ser

---

<sup>44</sup> Si en el proceso de la retrotitulación se ocupan menos de 4 mL de la solución ferrosa para alcanzar el punto final (neutralizar el dicromato en exceso), indica que más de 8 mL de los 10 mL de dicromato se han consumido en el proceso, entonces será necesario repetir la determinación usando una menor cantidad de sedimento.

analizada por los rayos X. Adicionalmente, se recomienda tener conocimientos previos acerca de la composición de la muestra con el fin de ajustar las condiciones del equipo, por ejemplo, utilizar un ánodo de cobre cuando la muestra está compuesta por arcillas y con bajas cantidades de minerales de hierro.

Para esta investigación se utilizó la fracción de tamaño de partícula <0.063 mm (misma que la utilizada en los demás análisis), de la cual se tomaron de 50-100 mg de material, se molieron y homogeneizaron con un mortero de ágata. Las muestras seleccionadas por su localización y concentración alta de elementos totales fueron: **NC11, NC22, JO11, JO22, J12, J22, M11, M14, M15, M21 y M23**; fueron enviadas al Laboratorio de rayos X de polvos de la USAI<sup>45</sup> de la Facultad de Química de la UNAM para su análisis mediante un Difractómetro marca Siemens D5000 con una  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y filtro de Ni; el ajuste de los barridos fue de  $2^\circ > 2\theta > 80^\circ$  (step size de  $0.020^\circ$  count time per step de 0.9 s).

### 6.8 Determinación de metales totales

La Espectroscopia de Absorción Atómica de Flama (EAAF) es un método de análisis de metales que tiene las ventajas de ser muy preciso, selectivo y que los análisis son rápidos a comparación de otras técnicas. En términos muy generales, este método es capaz de analizar los elementos alcalinotérreos y los metales de transición del primer grupo de la tabla periódica.

Para llevar a cabo el análisis de metales totales en las muestras de sedimentos, se tomaron de dos a tres submuestras de la fracción de limos y arcillas (aproximadamente 1.0 g) y se llevaron a digestión total mediante tratamiento con ácido fluorhídrico y perclórico en vasos de teflón. Las determinaciones de cadmio, plomo y zinc se realizaron utilizando flama de aire-acetileno.

El procedimiento de digestión de sedimentos para determinar metales totales es el descrito a continuación (Tessier *et al.*, 1979): se pesaron por duplicado o triplicado 1.0 g de muestra seca (tamaño de partícula < 0.063 mm) y se colocaron en un vaso de teflón de 250 ml. La digestión se llevó a cabo agregando 2 ml de  $HClO_4$  y 10 ml de  $HF$  concentrados, esta mezcla se llevó casi a sequedad en una parrilla de calentamiento. A continuación se le agregó 1ml de  $HClO_4$  y 10 ml de  $HF$ ; nuevamente se llevó la mezcla hasta sequedad. Finalmente, se añadió 1ml de  $HClO_4$  y se continuó el calentamiento hasta la aparición de humos blancos. El residuo obtenido en la digestión fue disuelto con 5 ml de  $HCl$  concentrado y se diluyó hasta 50 ml en matraces aforados. Para las determinaciones de los metales por EAA se utilizó un equipo marca Perkin-Elmer AAnalyst 100 equipado con una lámpara de cátodo hueco del elemento a determinar en cada caso y se analizaron de acuerdo con los parámetros descritos en la Tabla 13 (Perkin Elmer, 1996).

Elemento	Tipo de flama	Longitud de onda ( $\lambda$ )	Intervalo lineal	Límite de detección (L.D.)
Cadmio	Aire-acetileno	228.8 nm	$4 \times 10^{-5}$ - $4 \times 10^{-4}$ mg/kg	$3.2 \times 10^{-6}$ mg/kg
Plomo	Aire-acetileno	217.0 nm	$2 \times 10^{-4}$ - $1.8 \times 10^{-3}$ mg/kg	$4 \times 10^{-5}$ mg/kg
Zinc	Aire-acetileno	213.9 nm	$2 \times 10^{-5}$ - $2 \times 10^{-4}$ mg/kg	$3.2 \times 10^{-6}$ mg/kg

<sup>45</sup> USAI = Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación.

Se evaluó el método al aplicar el mismo tratamiento a las muestras y a los materiales patrón de composición similar mencionados a continuación. Los resultados de la validación del método se presentan en las Tabla 14 (los datos completos están en las Tablas V, W y X del Anexo 1).

1. **2710** *Montana soil highly elevated trace element concentration. NIST Standard Reference Material. U. S. Department of commerce. National Institute of standards and technology. Gaithersburg, MD. 20899.*
2. **2711** *Montana soil moderately elevated trace element concentrations. NIST Standard Reference Material. U. S. Department of commerce. National Institute of standards and technology. Gaithersburg, MD. 20899.*

Tabla 14. Resultados del análisis de materiales patrón para analizar metales mediante EAAF			
Elemento	Valor certificado (mg/kg)	Concentración obtenida (mg/kg)	% de recuperación
Cadmio	21.8 ± 0.2	21 ± 2	96
Plomo	5532 ± 80	5574 ± 304	101
Zinc	6952 ± 91	6905 ± 376	99

## 6.9 Determinación de arsénico total

Aplicación: Determinación de arsénico en suelos, sedimentos, agua subterránea, residuos, extractos de procedimientos para determinar la movilidad de este elemento. Entre los métodos de disolución total de muestras sólidas usados normalmente se tienen: EPA Method 3050 y Tessier *et al.* (1979).

Los tipos de interferencias descritas normalmente en este análisis son:

1. Pérdidas de arsénico durante la digestión debido a la formación de compuestos volátiles.
2. Agregar la cantidad adecuada de un modificador de la matriz previo al análisis en el equipo.
3. Debido a la longitud de onda analítica baja (193.7 nm) este método es susceptible a presentar absorción no específica severa y dispersión de luz causados principalmente por componentes de la matriz de la muestra durante la atomización.
4. El aluminio interfiere en el procedimiento, se debe utilizar una técnica de corrección del fondo.
5. Pueden presentarse efectos de memoria si la muestra no es completamente volatilizada; por lo que se recomienda usar continuamente un blanco para detectar este efecto.

Las condiciones analíticas recomendadas para el Horno de grafito HGA 850 de Perkin Elmer son las siguientes:

Slit: 0.2 nm

Corriente: 10 mA

Longitud de onda ( $\lambda$ ) = 193.7 nm

Amplitud de banda espectral = 0.5 nm

Gas (purga) = Argón (300 ml/min) excepto durante la atomización

Calibración = 5-100  $\mu\text{g/l}$

Masa característica = 23 pg

Modificador de matriz = Nitrato de paladio al 0.1% (masa/Volumen) en solución de  $\text{MgCl}_2$ .

Límite de detección =  $2 \times 10^{-7}$  mg/kg

Límite de cuantificación =  $1 \times 10^{-6}$  mg/kg

Intervalo lineal =  $1 \times 10^{-6}$  mg/kg -  $2 \times 10^{-3}$  mg/kg

Lámpara: Lámpara de cátodo hueco para arsénico.

Paso	Temperatura (°C)	Rampa (°C/seg)	Hold/seg
1 (Evaporación)	400	20	-----
2 (Calcinación)	2300	0	-----
3 (Atomización)	2700	0	4

En la cuantificación del arsénico<sup>46</sup> por Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (EAA-HG) se analizó el patrón denominado “2710 Montana soil highly elevated trace element concentration” cuya concentración certificada de As es de 626±38 mg/kg. La medición promedio obtenida en el laboratorio fue de 589±28 mg/kg, lo cual significa que se tuvo una recuperación promedio de 94%. Los resultados de la validación del método se presentan en las Tablas V, W y X del Anexo 1.

### 6.10 Procedimiento general de extracción secuencial

De entre todos los métodos utilizados para realizar la especiación de metales pesados y arsénico en sedimentos, se eligió el esquema propuesto por Tessier *et al.* (1979) con modificaciones propuestas por Dold y Fontboté (2002):

**Peso de muestra:** 1.0 g de sedimentos finos (aproximadamente).

**Fracción F<sub>T1</sub>**<sup>47</sup>: elementos solubles en agua

**Extractor:** agua destilada

**Procedimiento:** a la muestra se le agregaron 25ml de agua destilada y se mantuvo la mezcla en agitación constante por una hora. Se acidificó el extracto de esta fracción con HNO<sub>3</sub> hasta un pH cercano a 2 (con 5 gotas de ácido concentrado) para asegurar su estabilidad hasta el análisis.

**Fracción F<sub>T2</sub>**: Elementos solubles en acetato de amonio (carbonatos, intercambiables)

**Extractor:** acetato de amonio 1.0 M ajustada a pH de 4.5 con ácido acético

**Procedimiento:** al residuo de la fase anterior se le agregó 25 ml de solución extractora y se mantuvo en agitación constante por dos horas a temperatura ambiente.

**Fracción F<sub>T3</sub>**: elementos solubles en oxalato de amonio, pH de 3.0 (oxi-hidróxidos de hierro y manganeso)

**Extractor:** solución de oxalato de amonio 0.2 M acidificada con una solución de ácido oxálico 1.0 M hasta un pH de 3.0

**Procedimiento:** el residuo de la fase anterior se le agregó 25 ml de la solución de extracción, la mezcla se mantuvo en baño de agua a 80°C por dos horas con agitación ocasional.

**Fracción F<sub>T4</sub>**: elementos solubles en agua oxigenada acidificada (material orgánico y sulfuros)

**Extractor:** solución de HNO<sub>3</sub> 0.02 M y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%<sup>48</sup> acidificado a pH 2 con HNO<sub>3</sub>

**Procedimiento:** se agregó al residuo de la fase anterior 3 ml de solución de HNO<sub>3</sub> 0.02 M y posteriormente 5 ml de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acidificada y se dejó reaccionar durante toda la noche (se evitó la formación de espuma al inicio del proceso). Si la reacción continúa, la mezcla se mantiene a

<sup>46</sup> Todos los valores de concentración están en unidades de mg/kg (ppm) en base seca.

<sup>47</sup> F<sub>T</sub>N = Fracción extraída mediante el método de Tessier *et al.* (1979), N= número consecutivo del paso de la extracción.

<sup>48</sup> Concentración a la que, normalmente, se encuentra la presentación comercial (sin diluir).

75°C por una hora. Finalmente se agrega 5 ml de solución de acetato de amonio 3.2 M disuelto en HNO<sub>3</sub> al 20% y se mantiene en agitación constante por 20 min.

**Fracción F<sub>T5</sub>:** elementos solubles en una mezcla de ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) y fluorhídrico (HF) (residuales)

**Extractor:** HClO<sub>4</sub> concentrado y HF concentrado

**Procedimiento:** al residuo de la fracción 4 se le añade 2 ml de HClO<sub>4</sub> y 10 ml de HF y se calienta hasta sequedad; posteriormente se le agrega 1 ml de HClO<sub>4</sub> y 10 ml de HF y se mantiene en calentamiento hasta sequedad. Finalmente se agrega 1 ml de HClO<sub>4</sub> y se mantiene en calentamiento hasta la aparición de “humos blancos”. El residuo se disuelve en ácido clorhídrico concentrado.

Al final de los pasos 1, 2, 3 y 4 se centrifugó la mezcla a 5000 rpm por 20 min; el sobrenadante se separó por decantación. Los extractos de los pasos 2, 3, 4 y 5 se aforaron a 50 ml con agua desionizada en matraces aforados. Los resultados obtenidos de la suma de las fracciones obtenidas se compararon con la concentración total como se muestra en las Tablas H, J, L y N del Anexo 1.

### 6.11 Método de extracción secuencial específico para arsénico

El procedimiento propuesto por Keon *et al.* (2001) está formado por ocho pasos de extracción mediante las cuales se extraen ciertas fracciones geoquímicas utilizando una solución específica como se presentó en la Tabla 10 (apartado 5.3) y, a continuación, se describe el procedimiento.

**Muestra:** se pesaron aproximadamente 0.4 g de muestra homogeneizada (mínimo por duplicado).

**Fracción F<sub>K1</sub><sup>49</sup>:** arsénico soluble en solución de MgCl<sub>2</sub> 1 M con pH 8.0 (asociado iónicamente)

**Extractor:** Solución de MgCl<sub>2</sub> 1 M con pH ajustado a 8.0 con NaOH 0.1 M

**Procedimiento:** Se mantiene la mezcla de sedimento y 20 ml de extractor con agitación constante por 2 h a temperatura ambiente.

**Fracción F<sub>K2</sub>:** soluble en solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1 M con pH 5.0. (arsénico adsorbido fuertemente).

**Extractor:** Solución de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1 M con pH ajustado a 5.0 con HCl 0.1 M.

**Procedimiento:** Se mantiene la mezcla del residuo de la fracción anterior y 20 ml de extractor con agitación constante por 24 h a temperatura ambiente.

**Fracción F<sub>K3</sub>:** soluble en HCl 1 N (arsénico coprecipitado con sulfuros ácidos volátiles, carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos).

**Extractor:** Solución de HCl 1N.

**Procedimiento:** Se mantiene el residuo de la fracción anterior y 20 ml de extractor con agitación constante durante 1 h a temperatura ambiente.

**Fracción F<sub>K4</sub>:** soluble en solución de oxalato de amonio/ácido oxálico 0.2 M con pH 3.0 (arsénico coprecipitado con oxi-hidróxidos de hierro amorfos).

**Extractor:** Solución de Oxalato de amonio/ácido oxálico 0.2 M con pH ajustado a 3.0 con solución de ácido oxálico 0.2 M.

**Procedimiento:** Se mantiene la mezcla del residuo de la fracción anterior y 25 ml de extractor con agitación constante durante 2 h a temperatura ambiente y en la oscuridad.

---

<sup>49</sup> F<sub>K</sub>N = Fracción extraída mediante el método de Keon *et al.* (2001), N= número consecutivo del paso de la extracción.

**Fracción F<sub>K5</sub>**: soluble en TiCEB (arsénico coprecipitado con oxi-hidróxidos de hierro cristalinos).

**Extractor**: Solución de TiCEB, preparada con las soluciones 0.05 M de Ti(III), 0.05 M de Citrato, 0.05 M de EDTA; 1.0 M de bicarbonato (Swartz *et al.*; 1997).

**Procedimiento**: se mantiene la mezcla del residuo de la fracción anterior y 30 ml de solución 0.05 M de Ti(III)-0.05 M de citrato-0.05 M de EDTA (pH ajustado a 7.0) y 3.3 ml de solución 1 M de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> con agitación constante durante 2 h a temperatura ambiente.

**Fracción F<sub>K6</sub>**: soluble con HF 10 M (arsénico coprecipitado con silicatos y óxidos de arsénico).

**Extractor**: Solución de HF 10 M.

**Procedimiento**: se mantiene la mezcla del residuo de la fracción anterior y 6 ml<sup>50</sup> de HF 10 M con agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente se agrega 0.4 g de ácido bórico (aproximadamente) la mezcla se mantiene en agitación la mezcla por toda la noche.

**Fracción F<sub>K7</sub>**: soluble en HNO<sub>3</sub> 16N (arsénico coprecipitado con piritita y As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorfo).

**Extractor**: HNO<sub>3</sub> 16N

**Procedimiento**: se mantiene la mezcla del residuo de la fracción anterior y 2 ml<sup>51</sup> de HNO<sub>3</sub> 16N con agitación constante durante 2 h a temperatura ambiente.

**Fracción F<sub>K8</sub>**: soluble en HNO<sub>3</sub> 16 N y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% (orpimente [As<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] y minerales de arsénico recalcitrantes)

**Extractor**: HNO<sub>3</sub> 16 N y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%

**Procedimiento**: se mantiene la mezcla del residuo de la fracción anterior y 5 ml de HNO<sub>3</sub> 16 N en calentamiento hasta la ebullición suave (se cubrió con vidrio de reloj el vaso de precipitados), luego mantener el calentamiento hasta tener un volumen aproximado de 5 ml. Se agregan 2 ml de agua desionizada y 5 ml de peróxido de hidrógeno, se mantiene el calentamiento hasta la desaparición de la efervescencia; finalmente se enfría la mezcla y se agregan 2.5 ml de HCl concentrado y 5 ml de agua desionizada y se mantiene en calentamiento suave (sin que se presente ebullición) y en reflujo (se cubrió con vidrio de reloj) por 15 min. Si queda algún residuo se decanta la solución y se lleva a un volumen de 50 ml en matraz aforado y se almacena en botellas de polietileno.

Al final de las extracciones 1 a 7 se lavó el residuo sólido con 20 ml de agua desionizada y agitación vigorosa por un minuto, la mezcla se centrifugó a 5000 rpm por 15 minutos para, posteriormente, separar la fase líquida del residuo por decantación. Las soluciones se aforaron a 50 ml y se almacenaron en botellas de polietileno previamente lavadas, hasta el análisis. La comparación entre la suma de las fracciones obtenidas con la concentración total se presenta en la Tabla T del Anexo 1.

## 6.12 Análisis químico-mineralógicos mediante Microsonda Electrónica

Se seleccionaron las muestras de sedimentos colectados en Sequía 1 que presentaron mayor contenido de metales y arsénico en la fracción de tamaño de partícula menor a 0.063 mm (JO11, J12, M12 y M14); así como muestras de jales oxidados (JR1) y no oxidados (SMV). Se tomaron aproximadamente 2 g de cada una (fracción de tamaño de partícula: < 50 µm) y se enviaron al laboratorio Vancouver

---

<sup>50</sup> El volumen adicionado se determinó de acuerdo con la proporción descrita por Huerta-Díaz y Morse (1990) quienes establecen una relación de sedimento:extractor de 2.5 g:30 ml.

<sup>51</sup> El volumen adicionado se determinó de acuerdo con la proporción descrita por Huerta-Díaz y Morse (1990) quienes establecen una relación de sedimento:extractor de 2.5 g:10 ml.

Petrographics para la preparación de los materiales en *secciones delgadas pulidas a espejo* con calidad para análisis mediante Microsonda Electrónica.

Una vez obtenidas las secciones pulidas en láminas delgadas, se procedió a analizarlas mediante microscopio minerográfico marca Carl Zeiss Axiolab, adaptado a un analizador de imágenes KS3000 y una cámara digital de color integrada marca Sony Exwave HAD en la Facultad de Ingeniería de la UNAM con el apoyo del M. en C. Juan Carlos Cruz Ocampo y en el microscopio Alphaphot2 YS2 Nikon Japan 280997 del laboratorio de mineralogía del Instituto de Geofísica de la UNAM a cargo de la Dra. Rosa María Prol Ledesma (Departamento de Recursos Naturales). En esta etapa las secciones delgadas fueron acondicionadas (lavadas con alcohol isopropílico) y se observaron en el microscopio con el fin de identificar zonas con mayor presencia de minerales de interés (sulfuros, carbonatos y óxidos). Tales zonas fueron delimitadas con un estilógrafo de tinta china.

Las láminas marcadas fueron enviadas al Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica de la UNAM con el M. en C. Carlos Linares López para ser recubiertas con una microcapa de grafito con el fin de tener la superficie conductora ideal para el análisis por la Microsonda Electrónica de Barrido JEOL JXA-8900R equipada con dos espectrómetros WDS<sup>52</sup> y sistema EDS<sup>53</sup>. Este equipo permite medir concentraciones de elementos desde boro hasta uranio con el espectrómetro WDS; mientras que con el EDS se obtienen microfotografías de zonas selectas de la muestra y es posible observar la composición y relieve de partículas.

La técnica de análisis conocida como EPMA<sup>54</sup> o Microsonda está basada en la medición de los rayos X que se emiten a partir de un área microscópica (alrededor de  $5 \mu\text{m}^2$ ) que es bombardeada por un haz de electrones acelerados y colimados por una serie de bobinas electromagnéticas (que funcionan como las lentes en un microscopio óptico). Debido a que la estructura electrónica de cada elemento es diferente, al ser excitados con el haz de electrones emiten un patrón de rayos X característicos (es decir con una determinada longitud de onda en  $\text{Å}$ <sup>56</sup>) que son colectados en un detector para ser procesados y convertidos en unidades de masa para el elemento respectivo. Además de los rayos X característicos existe la emisión de otros tipos de radiaciones como los electrones Auger, los retrodispersados y los secundarios; estos últimos son dirigidos hacia un detector que transforma estas señales en un patrón de escala de grises que describe la Topografía de la muestra analizada.

Para efectuar el análisis mediante Microsonda electrónica se seleccionaron aquellas muestras que presentaron las mayores concentraciones de arsénico, cadmio, plomo y zinc; se optó por trabajar con la fracción de tamaño de partícula  $T < 0.063 \text{ mm}$  debido a que presenta condiciones idóneas (elevado número de sitios activos para adsorción y mayor área superficial) para acumular elementos contaminantes como los antes mencionados. Una vez que las muestras se fijaron en láminas delgadas pulidas a espejo, fueron analizadas en microscopio petrográfico para ubicar las “zonas” en donde se localizaran partículas de contenido metálico generalmente, de acuerdo con su tonalidad y su forma geométrica, como se muestra en la Figura 16.

---

<sup>52</sup>WDS = Espectrometría mediante Dispersión de la Longitud de onda de rayos X característicos para cada elemento (del término en inglés Wavelength Dispersive Spectrometry).

<sup>53</sup>EDS = Espectrometría de Energía Dispersiva de rayos X (del término en inglés Energy Dispersive Spectrometry).

<sup>54</sup>EPMA= del término en inglés Electron Probe Microanalysis. Básicamente es un Microscopio Electrónico de Barrido provisto de un espectrómetro de Longitud de Onda Dispersiva (WDS, del término en inglés Wavelength Dispersive Spectrometer) y los aditamentos necesarios para efectuar microanálisis con una sensibilidad de 100 ppm (0.01% en peso) en cuestión de minutos.

<sup>55</sup>  $1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$ .

<sup>56</sup> 1 Angstrom ( $\text{Å}$ ) es una unidad de longitud equivalente a  $0.1 \text{ nm}$  o  $10^{-10} \text{ m}$ .

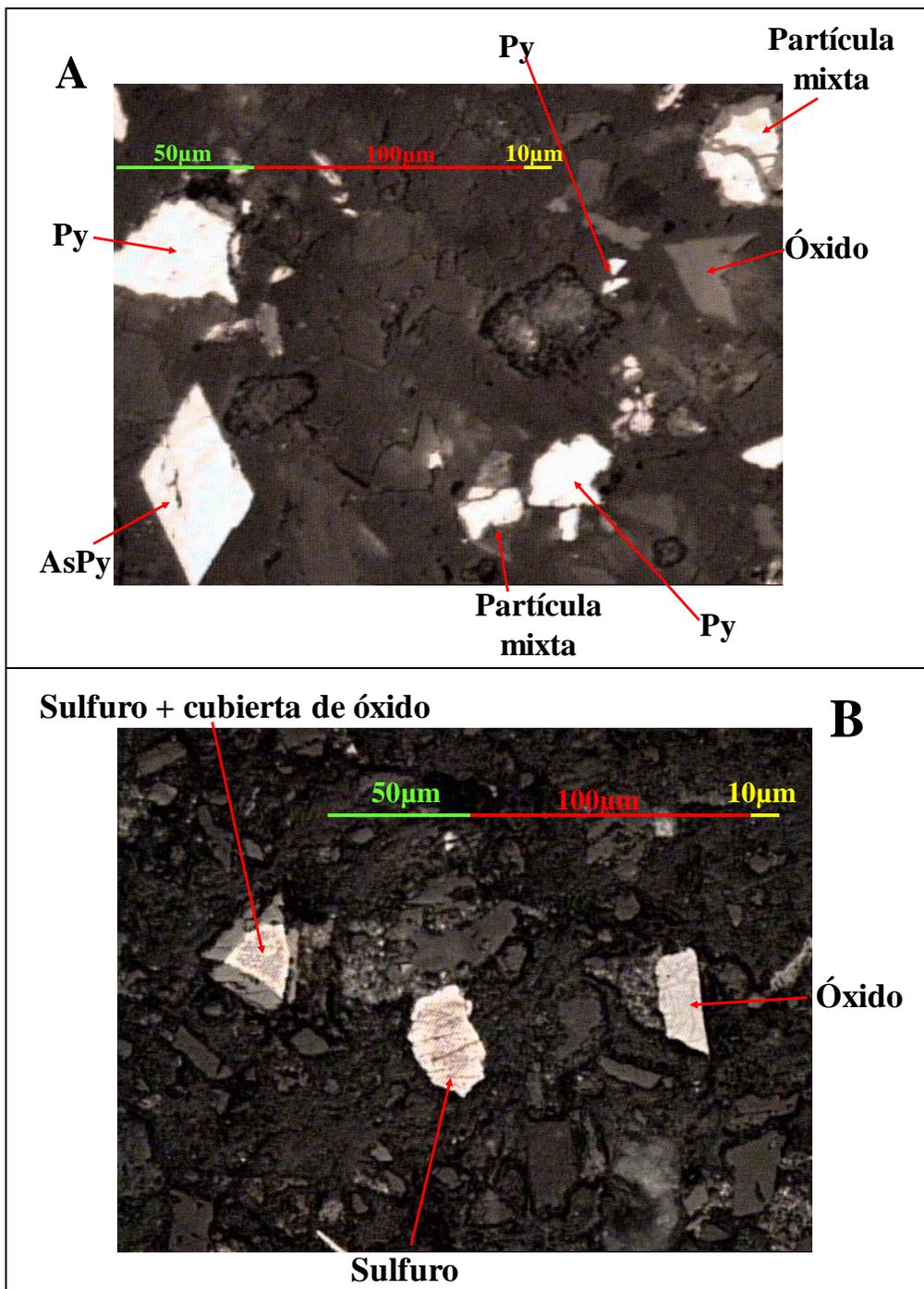


Figura 16. Descripción cualitativa de partículas de jales (A = SMV) y sedimentos (B = M14) efectuada con un Microscopio Petrográfico-Mineragráfico<sup>57</sup>

A partir de la ubicación y señalización de las zonas con mayor cantidad de partículas metálicas, se limpiaron las láminas delgadas con isobutanol y se enviaron al Laboratorio Universitario de Petrología (LUP) para su análisis mediante Microsonda Electrónica a cargo del M. en C. Carlos Linares López. La

<sup>57</sup> Microscopio marca Carl Zeiss Axiolab; adaptado a un analizador de imágenes y con una cámara digital, de la facultad de Ingeniería de la UNAM. Py = pirita, AsPy= Arsenopirita. Imagen obtenida por el autor de esta investigación y el M. en C. Juan Carlos Cruz Ocampo.

Microsonda se calibró con el análisis de galena (PbS) y esfalerita (ZnS) contenidos en un material patrón, del cual se obtuvieron los datos presentados en la Tabla 16.

Tabla 16. Resultados (en %) del análisis en Microsonda electrónica de Pb y Zn en un material patrón					
Número de análisis	Porcentaje de cada elemento			Total (%)	Comentario
	Pb	S	Zn		
1	86.825	13.362	0	100.187	Galena
2	86.628	13.457	0	100.085	Galena
3	86.2	13.335	0	99.535	Galena
7	0	32.818	66.939	99.757	Esfalerita
8	0	32.53	67.034	99.564	Esfalerita
9	0	32.577	67.165	99.742	Esfalerita

Los elementos analizados en las partículas de sedimentos fueron:

- a) Pb porque está presente en los jales de manera natural y en los sedimentos su presencia indica el impacto de una fuente de contaminación,
- b) S es útil para discriminar entre óxido, sulfato y sulfuro,
- c) Cu para diferenciar entre pirita y calcopirita,
- d) Zn para discernir entre pirita y esfalerita,
- e) K para identificar jarosita de hidroniojarosita, amoniojarosita, natrojarosita y argentojarosita,
- f) Si, porque en sedimentos y jales los metales pesados y el arsénico se asocian a la fracción residual (silicatos, aluminosilicatos),
- g) Fe, en esta investigación se ha demostrado que los oxi-hidróxidos de hierro son especies minerales eficientes en la retención de elementos contaminantes,
- h) As para identificar arsenopirita o su presencia en minerales como elemento traza y
- i) Cd debido a que se cuantificó en jales y sedimentos analizados en esta investigación, aunque en cantidades traza en ciertas muestras.

Únicamente se analizaron mediante análisis de WDS a las muestras M12 y JR1 debido a que presentaron la mayor cantidad de partículas de tamaño suficiente para analizar, por lo menos, tres puntos en cada una y que además presentaban los elementos de interés para esta investigación.

## CAPÍTULO 7 PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado serán descritos y se analizarán los resultados obtenidos de los análisis hechos a las muestras de sedimentos colectadas en el área de estudio.

### 7.1 Granulometría de los sedimentos

Conocer la granulometría de una muestra de sedimentos permite conocer su movilidad, por ejemplo saber qué proporción de la misma se puede transportar fácilmente por medio de una corriente. También permite reconocer en cual fracción del sedimento se acumula mayor cantidad de elementos contaminantes. Es por ello que esta separación sucede luego de acondicionar la muestra (secarla). A continuación se describen los resultados obtenidos y en la Tabla G del Anexo 1 se presentan los datos y porcentajes respectivos.

a) **Zona no contaminada.** Para el muestreo correspondiente a la temporada de Sequía 1 (ver los resultados obtenidos en la Figura 17), se encontró que las muestras NC11 y NC12 presentaron más del 50% del sedimento con materiales gruesos (gravas, arenas muy gruesas y arenas gruesas), en tanto que en las muestras NC13 y NC14 predominaron los sedimentos de tamaño medio (arenas medias). Para las muestras colectadas en el muestreo de la temporada de lluvias y de Sequía 2 nuevamente predominaron los sedimentos gruesos (de 67-89% y 56-95% del total de la muestra, respectivamente). Los resultados obtenidos se deben a que en este segmento del río no corre agua superficialmente (observado en los muestreos) por lo que no existen nuevos aportes de materiales finos y los ya existentes son continuamente dispersados por el viento.

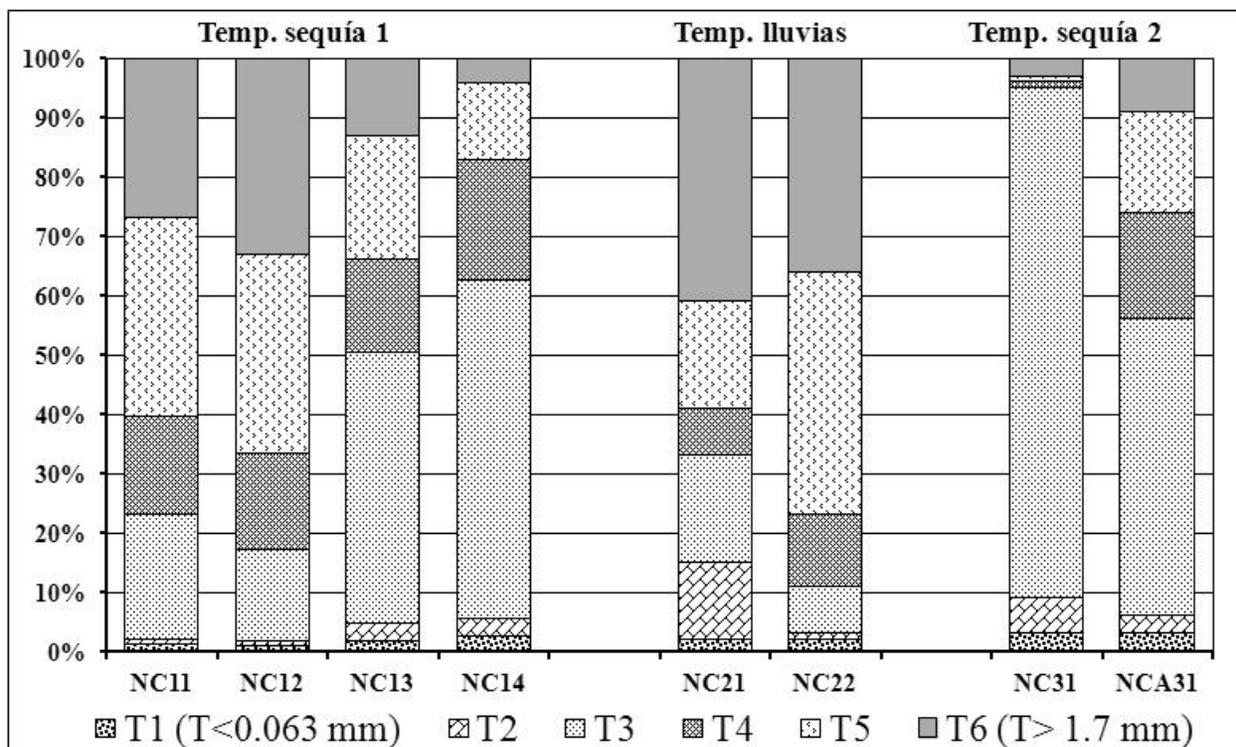


Figura 17. Granulometría de los sedimentos colectados en la zona no contaminada

b) **Zona afectada con jales oxidados.** Los sedimentos colectados en la zona afectada por jales oxidados se encontraron en la temporada de Sequía 1 compuestos en su mayor parte (66-85%) por partículas de tamaño medio como se observa en la Figura 18. Para las muestras colectadas en la temporada de lluvias, la JO21 presentó proporciones similares entre sedimentos gruesos (46%) y finos (39%) debido a los aportes de materiales terrígenos (gruesos) y al ensanchamiento de la corriente de agua en el sitio con lo cual se disminuye su velocidad y se favorece la sedimentación de materiales finos. Para el sitio JO22 nuevamente predomina la fracción media (74%) debido al efecto de una crecida proveniente del río Santiago que modificó de manera importante el lecho del río en la zona y arrastró materiales medios y gruesos que sedimentaron en esta zona (previamente se encontraron cantos rodados y rocas de regular tamaño en el lecho del río, los finos fueron escasos).

Las muestras obtenidas en el muestreo de Sequía 2 presentaron el siguiente comportamiento: la JO31 estuvo compuesta principalmente por partículas de tamaño medio (87%) y la JO32 por cantidades similares de materiales gruesos (49%) y medios (44%) como se observa en la Figura 18. Lo anterior se debe a eventos pluviales intensos ocurridos durante la temporada de lluvias previa.

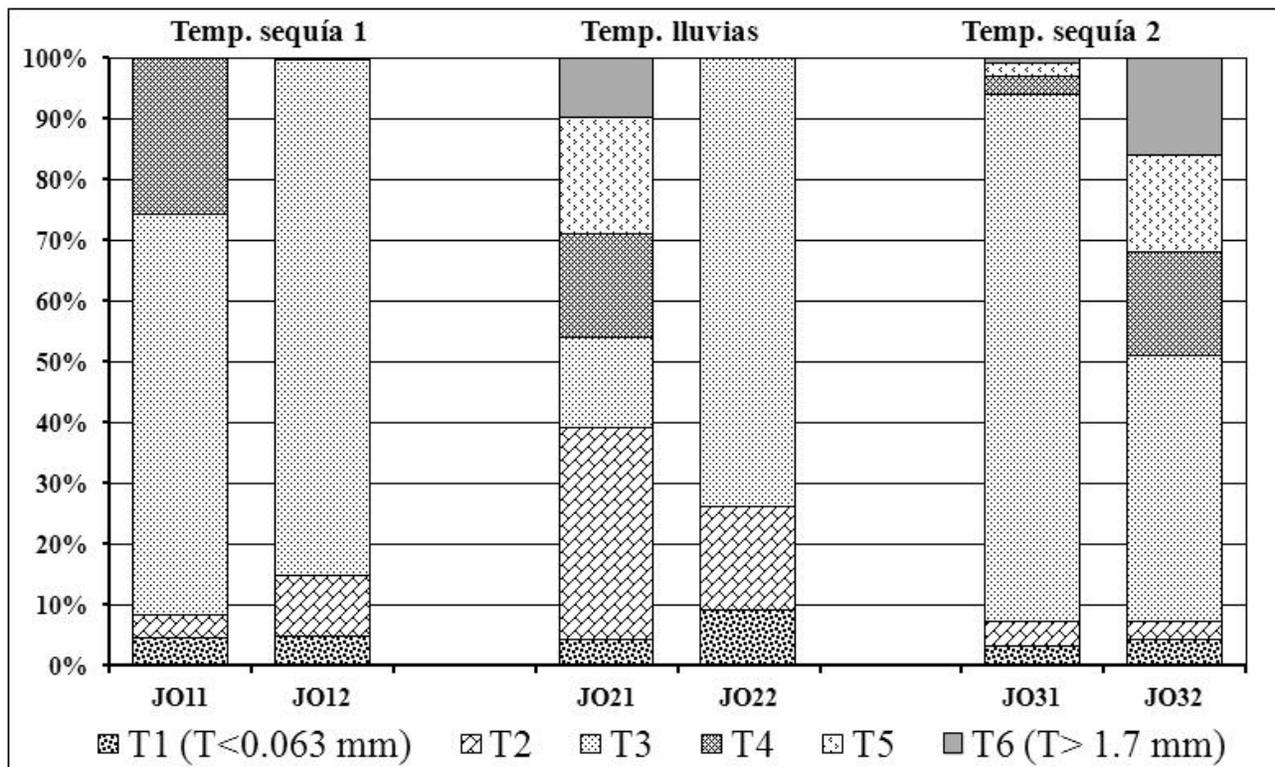


Figura 18. Granulometría de los sedimentos colectados en la zona afectada por jales oxidados

c) **Zona afectada con jales.** De acuerdo con versiones de los pobladores, antes del muestreo de la temporada de Sequía 1, había transcurrido un período importante sin lluvias en la zona del poblado de Zimapán (parte alta de la cuenca), por lo que esta zona se mantuvo relativamente homogénea (las muestras J11, J12 y J13 estuvieron compuestas de 70-90% por materiales de tamaño medio); en cambio para el muestreo de la temporada de lluvias la situación cambió completamente y se encontró el lecho del río completamente alterado principalmente en la zona afectada por jales pues las muestras colectadas (con excepción de la J21 que presentó 86% de partículas de tamaño medio) no presentaron una tendencia como la observada en el muestreo previo (ver la Figura 19).

Para el muestreo correspondiente a la temporada de Sequía 2, se observó un incremento de la cantidad de materiales gruesos en dirección río abajo a partir del sitio J31 generado por el aumento visible en el caudal del río que, al incrementar su velocidad, arrastró principalmente los materiales finos en las partes bajas de esta zona.

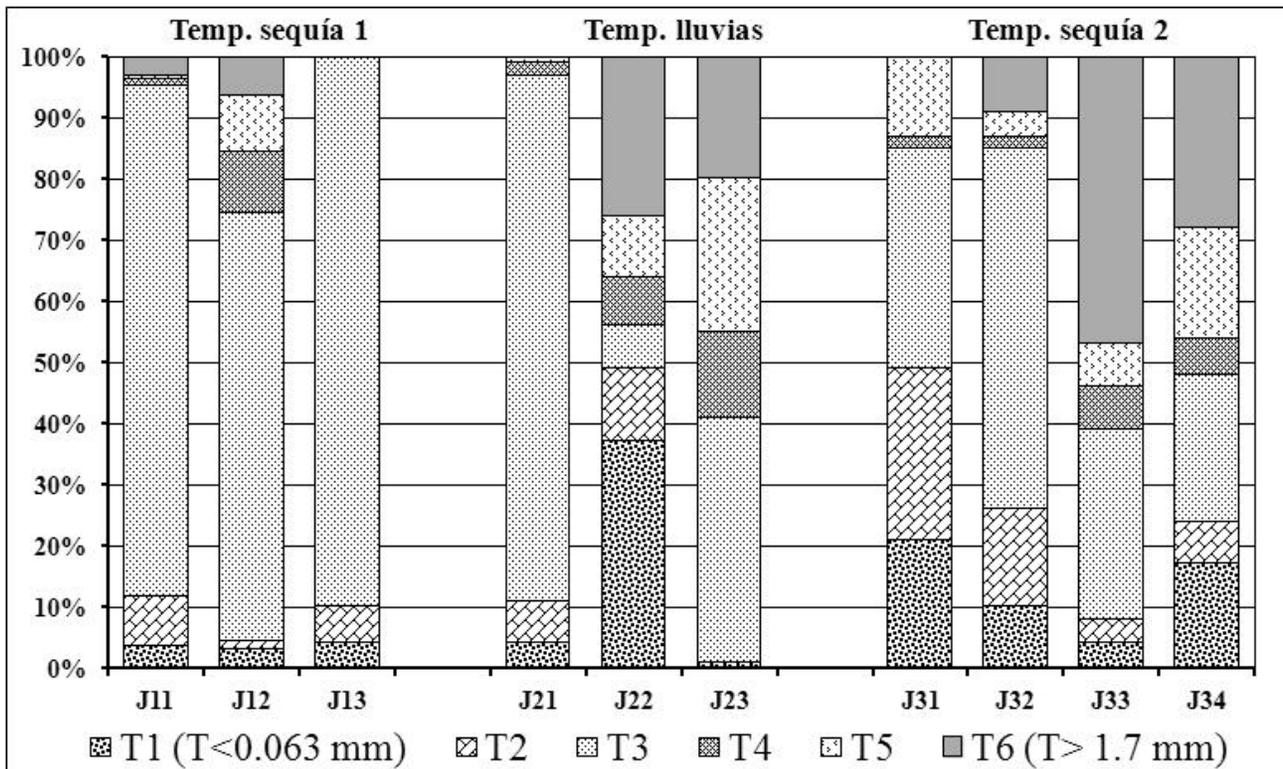


Figura 19. Granulometría de los sedimentos colectados en la zona afectada por jales

**d) Zona afectada por actividades mineras.** Para la zona afectada por actividades mineras también se observó un comportamiento homogéneo en la granulometría de los sedimentos colectados en la temporada de Sequía 1, pues los sedimentos que se colectaron del cauce seco (M11, M13 y M14) estuvieron compuestos principalmente (67-83%) de materiales de tamaño medio y, en cambio, los sedimentos colectados en la vaguada presentaron mayor cantidad (69-90%) de materiales finos (ver la Figura 20). Esta diferencia se debe al arrastre de residuos mineros depositados recientemente en las orillas del cauce y que eran arrastrados por la corriente del río.

Para las muestras correspondientes a la temporada de lluvias se encontró un predominio de materiales de tamaño medio (32-70%) y grueso (6-74%); esto se explica por el aumento considerable en la corriente a comparación del muestreo previo que, no sólo arrastró los sedimentos finos, sino que alteró completamente el lecho del río en la zona como se observa en la Figura 21.

Finalmente, las muestras correspondientes a la temporada de Sequía 2 estuvieron compuestas principalmente por materiales de tamaño medio (40-72%), lo cual indica que la magnitud de la corriente disminuyó y esto permitió la sedimentación de este tipo de partículas en los bancos de sedimentos.

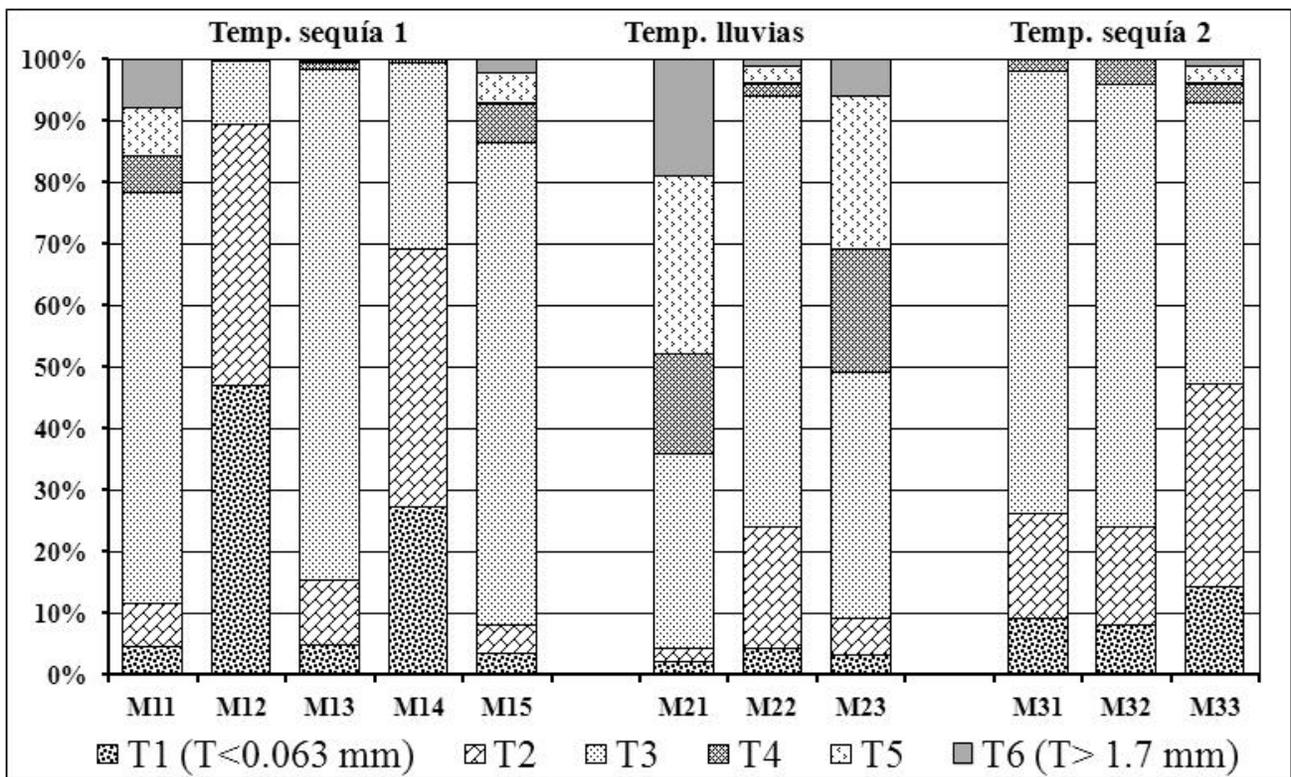


Figura 20. Granulometría de los sedimentos colectados en la zona afectada por actividades mineras



Figura 21. Comparación entre fotografías de la zona de muestreo M12 (izquierda) y M22 (derecha)

Los resultados obtenidos en esta sección se resumen en la Tabla 17 y se establece que los sedimentos finos no predominaron en la mayoría de las muestras colectadas. Asimismo se observó el efecto de las lluvias sobre la composición de los sedimentos. Al comparar los muestreos correspondientes a las temporadas de sequía se establece que varió muy poco la composición del lecho del río en la zona no contaminada; mientras que en las zonas afectadas por jales y por actividades mineras el lecho del río si

presentaron una composición granulométrica distinta por efecto de la corriente en dichas zonas, principalmente.

Tabla 17. Resumen de los resultados obtenidos del análisis granulométrico de los sedimentos colectados en el río Tolimán		
Zona estudiada	Muestreo	Composición principal de los sedimentos
Zona no contaminada	Sequía 1	Gravas, arenas muy gruesas y arenas gruesas
	Lluvias	Gravas, arenas muy gruesas y arenas gruesas
	Sequía 2	Gravas, arenas muy gruesas y arenas gruesas
Zona afectada por jales oxidados	Sequía 1	Arenas medias
	Lluvias	Gravas, arenas muy gruesas y arenas gruesas
	Sequía 2	Principalmente arenas medias y en menor proporción gravas, arenas muy gruesas y arenas gruesas
Zona afectada por jales	Sequía 1	Arenas medias
	Lluvias	Sedimentos alterados
	Sequía 2	Gravas, arenas muy gruesas y arenas gruesas
Zona afectada por actividades mineras	Sequía 1	Arenas medias en los sedimentos secos. Arenas finas y muy finas así como limos y arcillas (vaguada)
	Lluvias	Principalmente arenas medias y en menor proporción gravas, arenas muy gruesas y arenas gruesas
	Sequía 2	Arenas medias (vaguada)

## 7.2 Movilidad espacial de sedimentos

Al considerar otras investigaciones (Tessier *et al.*, 1982; Singh *et al.*, 1999; Rubio *et al.*, 1993; Salomons, 1995, entre otras) se sabe que los elementos contaminantes se acumulan en mayor proporción en la fracción de tamaño de partícula más fina del sedimento, la cual es más fácilmente transportada río abajo mediante suspensión en la corriente del río; por lo tanto, el peligro potencial que representa el transporte de cantidades significativas de contaminantes hacia la parte baja de la cuenca de cualquier río es el motivo principal para estudiar la movilidad de la fracción de tamaño fino de los sedimentos. A partir de los datos obtenidos en la granulometría de los sedimentos colectados en el río Tolimán se presenta la siguiente discusión sobre la movilidad espacial de los materiales mencionados.

Las fracciones de tamaño de partícula se dividieron, en esta investigación y con fines prácticos, de la manera presentada en la Tabla 18.

Tabla 18. Clasificación de partículas por su modo de transporte*			
Fracción	Tamaño de partícula (T)	Denominación	Modo de transporte fluvial
T1	T1 < 0.063 mm	Limos y arcillas	Suspensión
T2	0.292 mm > T2 > 0.063 mm	Arenas finas y muy finas	Suspensión
T3	0.5 mm > T3 > 0.292 mm	Arenas medias	Saltación
T4	1.0 mm > T4 > 0.5 mm	Arenas gruesas	Rodamiento
T5	1.7 mm > T5 > 1.0 mm	Arenas muy gruesas	Rodamiento
T6	T6 > 1.7 mm	Gravas	Rodamiento

\*Información obtenida de Visher (1969) y McManus (1995).

a) **Zona no contaminada.** Los resultados correspondientes a la zona no contaminada se muestran en la Figura 22. Para el muestreo de sequía 1 los sedimentos se encontraron compuestos principalmente por materiales de tamaño grueso (62% en promedio) y medio (35% en promedio) serán transportados mediante rodamiento y saltación, respectivamente, en cuanto se presente flujo

superficial en la zona (durante los muestreos se observó el cauce seco). La fracción de tamaño fino (3% en promedio) de estos sedimentos sería transportada en suspensión. De acuerdo con el gráfico respectivo (gráfica en la izquierda de la Figura 22) se observan dos tendencias: la primera es el comportamiento similar de NC11 y NC12 y la segunda entre NC13 y NC14, lo cual nos indica la presencia de dos ambientes sedimentarios distintos. Para el muestreo Lluvias se encontraron los sedimentos con mayor proporción de materiales gruesos (78% en promedio), medios (35% en promedio) y muy pocos finos (9%). Por lo que la composición de tales materiales se mantuvo relativamente constante a comparación del muestreo anterior. Por lo anterior, se establece que estos sedimentos serían transportados mediante rodamiento y saltación y la menor parte a través de suspensión. Para el tercer muestreo, Sequía 2, se obtuvieron sedimentos con características granulométricas diferentes porque la fracción predominante fue la de tamaño medio (68% en promedio), seguida de la fracción gruesa (25% en promedio) y finalmente la fina (7% en promedio). Esto nos indica que la mayor proporción de los sedimentos colectados en esta área y en dicho muestreo poseen una movilidad reducida.

**b) Zona afectada con jales oxidados.** Como se observa en la Figura 23, para esta zona se encontraron sedimentos cuya composición estaba formada principalmente por materiales de tamaño de partícula medio (75%, 45% y 66% en promedio para los muestreos de Sequía 1, Lluvias y Sequía 2, respectivamente) que, de acuerdo con las condiciones de la corriente serán transportados mediante saltación. Con respecto a los materiales gruesos, aumentaron del primer al tercer muestreo (de 13-27%); en tanto los materiales finos presentaron una tendencia general a disminuir (12-7%) en la misma secuencia; lo anterior se debió al aumento en la intensidad de la corriente en el río debido a episodios intensos de lluvia ocurridos en las cercanías de Zimapán previo a los muestreos; estas condiciones fomentan el arrastre de los materiales finos mediante suspensión y únicamente quedan en el lecho las fracciones más gruesas.

Visualmente se presenta un comportamiento similar entre JO11 y JO12 y permite estimar que eran homogéneas las condiciones granulométricas de los bancos muestreados en esta zona. Para los demás muestreos no se observa el comportamiento anterior porque el lecho del río en la zona posterior a los jales oxidados se encontró alterado completamente

**c) Zona afectada con jales.** Los sedimentos colectados en esta zona tuvieron compuestos en su mayor parte por fracciones medias (de 38-81% en promedio) transportables por saltación y gruesas (10-36% en promedio) movibles a través de rodamiento; mientras que el resto fueron las fracciones finas (8-27% en promedio) que se desplazan a través de suspensión. Lo anterior demuestra que los sedimentos presentan menor movilidad debido a su tamaño de partícula grande y sólo una fracción minoritaria será transportada mediante suspensión y distribuirse hacia las zonas bajas de la cuenca del río Tolimán.

Visualmente también se presenta un comportamiento similar entre J11, J12 y J13 (gráfico de la izquierda en la Figura 24) y permite estimar durante la temporada de Sequía 1 eran homogéneas las condiciones granulométricas de los bancos muestreados; situación que cambió para el resto de los muestreos (principalmente en el correspondiente a Lluvias).

**d) Zona afectada por actividades mineras.** Los resultados correspondientes a la zona de El Carrizal afectada por actividades mineras se observan en la Figura 25. En el muestreo Sequía 1 se observan dos grupos: uno integrado por las muestras M11, M13 y M15, las cuales se colectaron en zonas del río donde no había corriente y, por lo tanto, tampoco se presentaba acarreo de residuos mineros; el

otro grupo formado por las muestras M12 y M14 no presentaron materiales de tamaño de partícula grueso; en cambio, presentaron un alto contenido de materiales finos (27-47%) procedentes de depósitos de residuos mineros localizados río arriba, cerca de la mina La Purísima.

Los sedimentos colectados en el muestreo Lluvias no presentaron una tendencia entre sí debido a que ocurrió una alteración natural en la composición del lecho del río por el arrastre de rocas de gran tamaño y cantos rodados.

Para los sedimentos colectados en el muestreo Sequía 2 resalta la similitud en su granulometría; las tres se encontraron al lado de la vaguada, zona que estaba visiblemente por residuos mineros localizados río arriba de los sitios M32 y M33.

Estas tendencias hacen evidente el proceso de transporte por suspensión de los contaminantes hacia la zona baja del río. Por lo tanto, aunque la proporción de sedimentos finos no es alta, sí existe transporte de éstos, por lo que representan un peligro potencial de contaminación por metales pesados y arsénico.

A continuación se enuncian algunas conclusiones generales acerca de este apartado:

- a) La fracción transportable por suspensión es <10% del total de los sedimentos colectados en la zona no contaminada, estos materiales tienen mayor movilidad porque son fácilmente transportables mediante flujo laminar a través de largas distancias, además concentran cantidades altas de elementos contaminantes y representan un peligro para el ambiente.
- b) Para la zona afectada por jales oxidados la cantidad de sedimentos finos aumentó en los sedimentos correspondientes a Lluvias y posteriormente disminuyó por efecto del arrastre por la corriente del río.
- c) Los sedimentos de la zona afectada por jales se encontraron proporciones similares entre las fracciones gruesas y medias en la mayoría de las muestras colectadas. El contenido de materiales finos aumentaba en dirección río abajo y del primer al último muestreo.
- d) En la zona de El Carrizal se colectaron los sedimentos con mayor cantidad de sedimentos finos transportables por suspensión; lo cual es importante porque (como se verá más adelante) presentaron concentraciones altas de elementos contaminantes que así pueden ser transportados fácilmente hacia la parte baja de la cuenca y causar un impacto negativo en tales ambientes.

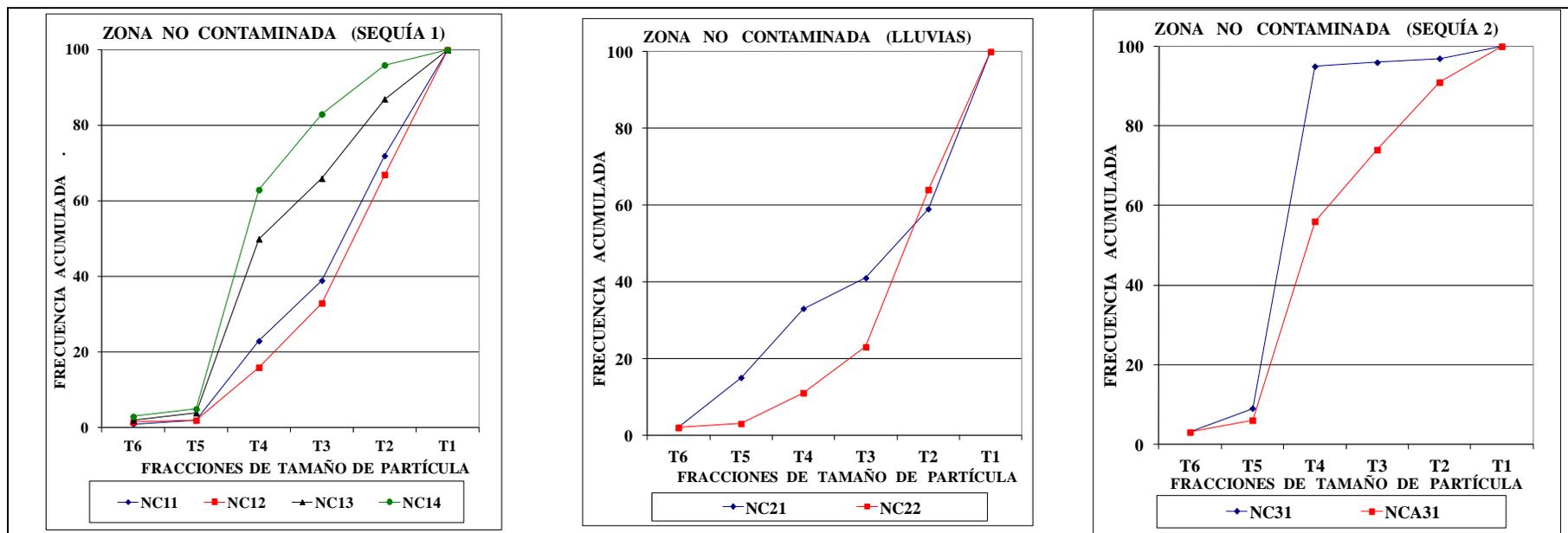


Figura 22. Gráficos de T contra FA de muestras de sedimentos correspondientes a la zona no contaminada

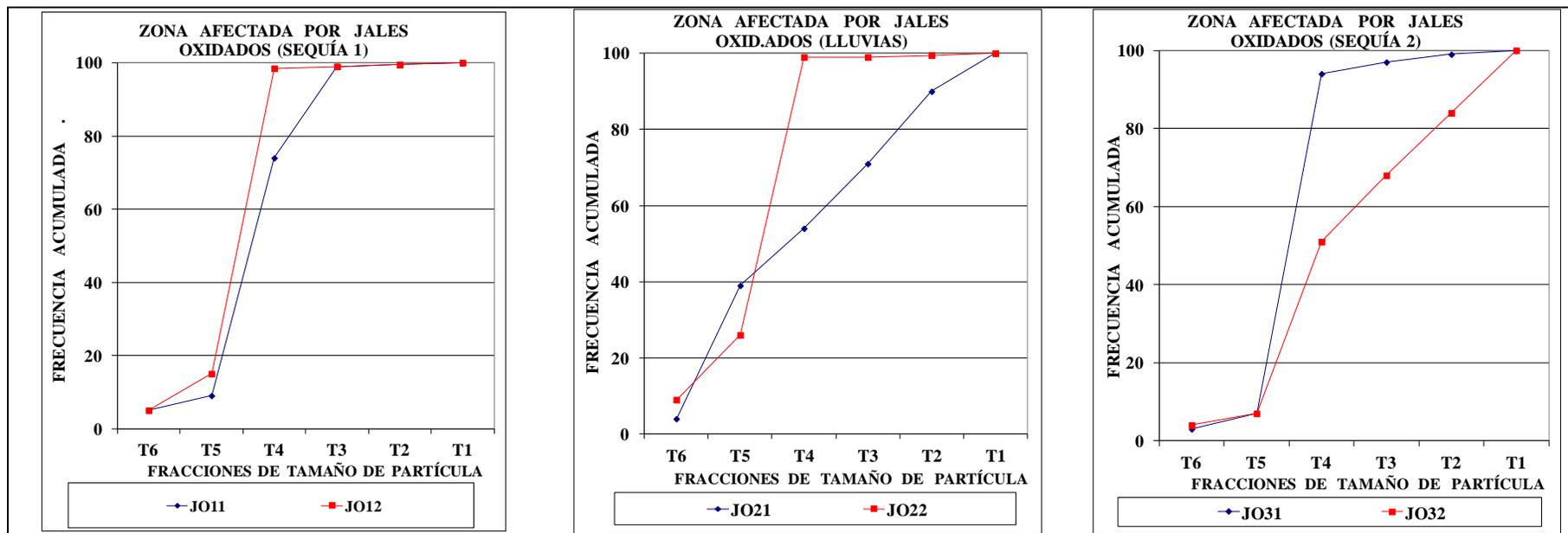


Figura 23. Gráficos de T contra FA de muestras de sedimentos correspondientes a la zona afectada por jales oxidados

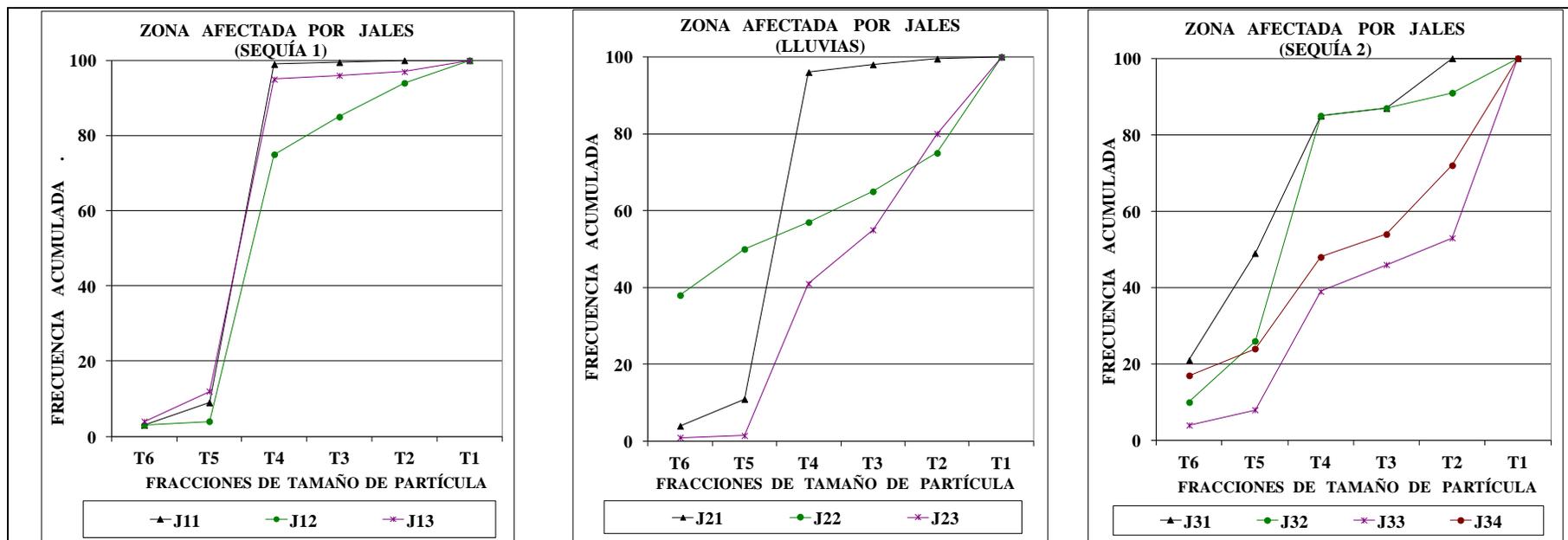


Figura 24. Gráficos de T contra FA de muestras de sedimentos correspondientes a la zona afectada por jales

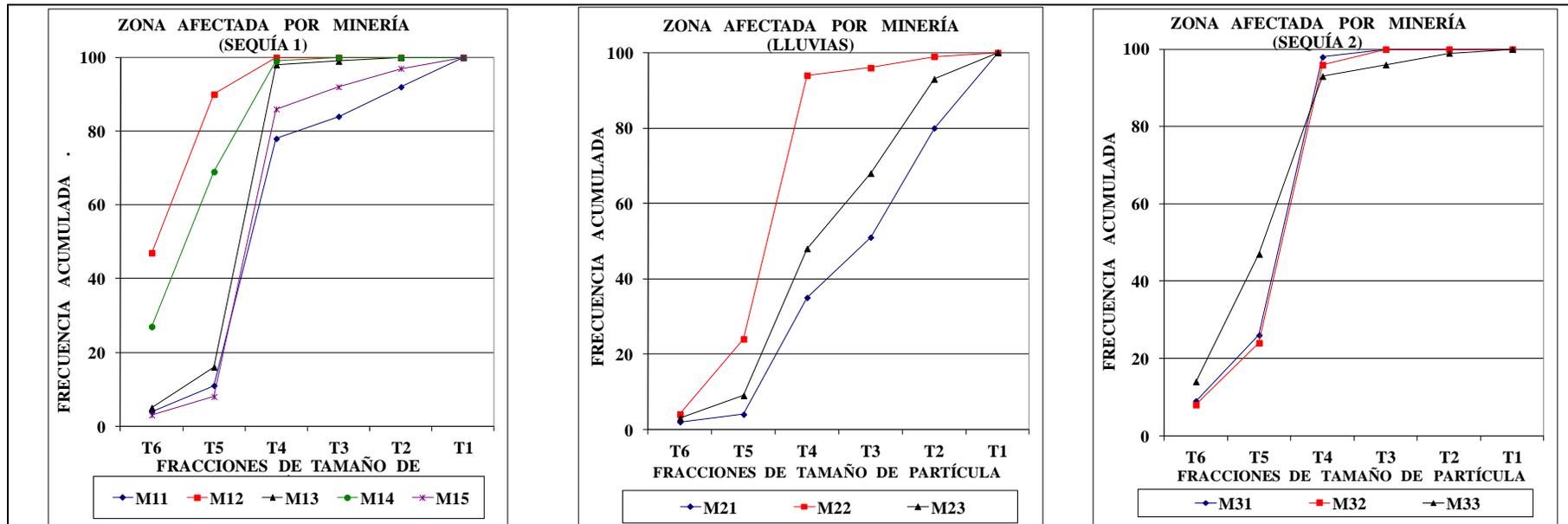


Figura 25. Gráficos de T contra FA de muestras de sedimentos correspondientes a la zona afectada por minería

### 7.3 Determinación de pH en sedimentos y jales

En esta investigación se determinó la magnitud del pH de los sedimentos colectados en el río Tolimán en los tres muestreos realizados así como de muestras de jales oxidados y jales normales (no oxidados); los resultados obtenidos se presentan en la Figura 26 y Tabla F del Anexo 2; a continuación se hace la descripción de los resultados obtenidos por cada zona estudiada.

- a) **Zona no contaminada.** Tras la medición del pH de las muestras obtenidas en las zonas no contaminadas (río San Juan en los alrededores del cerro del Muhi y en el sitio de muestreo NCA31) se obtuvieron valores dentro del intervalo de 8.2-8.6 con un promedio de 8.4 y una desviación estándar de 0.2. También se observó un incremento del pH promedio del primer al tercer muestreo de 8.3 en Sequía 1, 8.6 en Lluvias y 8.5 en Sequía 2. Los valores son mayores que el punto de neutralidad. Los suelos de la zona alrededor del cerro del Muhi están influenciados por las calizas de talud y cuenca de la Formación Tamaulipas (Cretácico inferior); y para el sitio de muestreo MA31 se tienen calizas de la Formación Soyatal del Cretácico superior. La influencia de los materiales geológicos sobre el pH de los sedimentos de río también fue descrita por Prieto (1998) quien explica que el pH de 7.5 medido en los sedimentos del arroyo Aguas Claras se debe a la presencia de materiales calcáreos en el área.
- b) **Zona afectada con jales oxidados.** El pH de los jales “San Antonio” (JR1 y JR2) resultó ser de 2.32 y 2.66, lo cual demuestra que los procesos de oxidación de pirita y la consiguiente generación de acidez continúan activos en estos materiales. Méndez y Armienta (2003) mencionan que en estos jales encontraron valores de pH de 6.4 y 7.6; la diferencia con lo obtenido en esta investigación es que para el momento de los muestreos descritos en este trabajo se agotó la capacidad neutralizadora de los jales (principalmente calizas). Esto también es un indicador de la peligrosidad de los residuos, pues en tales condiciones ocurre la disolución de otros minerales que contienen elementos cuya toxicidad potencial hacia el medio ambiente y el ser humano, como ha sido establecida para cadmio (ATSDR, 1999a) y plomo (ATSDR, 1999b).

La variación en la magnitud del pH obtenido para los sedimentos del río Tolimán impactados por jales oxidados es mínima al comparar los tres muestreos (promedio de 7.4 y desviación estándar de 0.4); las variaciones están asociadas a la influencia de deslaves de materiales terrígenos, de los jales mineros y por escurrimientos de drenaje ácido de mina hacia el río, el cual es neutralizado por materiales calcáreos de los sedimentos; este comportamiento fue observado por Prieto (1998) en el río Marmato que, aunque recibe drenaje de una área minera, presenta condición de neutralidad, debida a algún proceso de amortiguamiento en el área. La geología de esta zona del río está representada por rocas piroclásticas, andesitas, basaltos y riolitas de la Formación las Espinas del Mioceno superior; así como por calizas, margas, lutitas y limonitas de la Formación Soyatal.

- c) **Zona afectada con jales.** Los jales de San Miguel Viejo (SMV) y San Miguel nuevo (SMN) presentaron valores de pH de 7.62 y 7.45, respectivamente, lo cual indica que, al momento del muestreo, aún no se estaban llevando a cabo procesos de oxidación de pirita en la zona superficial de ambos depósitos de residuos mineros por lo tanto es normal la neutralidad del pH. Para esta zona del río se encontró un pH promedio de 7.8 (con una desviación estándar de 0.4) para los tres muestreos. Para el muestreo Sequía 1 se obtuvieron valores de pH menores en comparación con los muestreos Lluvias y Sequía 2. Esta diferencia se debió principalmente al arrastre de materiales terrígenos (dominados por calizas, margas, lutitas y limonitas de la Formación Soyatal y del fanglomerado de la Formación El Morro) a causa de ciertos episodios intensos de lluvias en la zona.

d) **Zona afectada por actividades mineras.** Finalmente en la zona minera de El Carrizal se encontraron los valores de pH más altos (en promedio para los tres muestreos de 8.0 y una desviación estándar de 0.3) en comparación con las otras zonas estudiadas del río Tolimán. Estas condiciones se deben a la influencia de las calizas de la Formación Tamaulipas presentes en esta región.

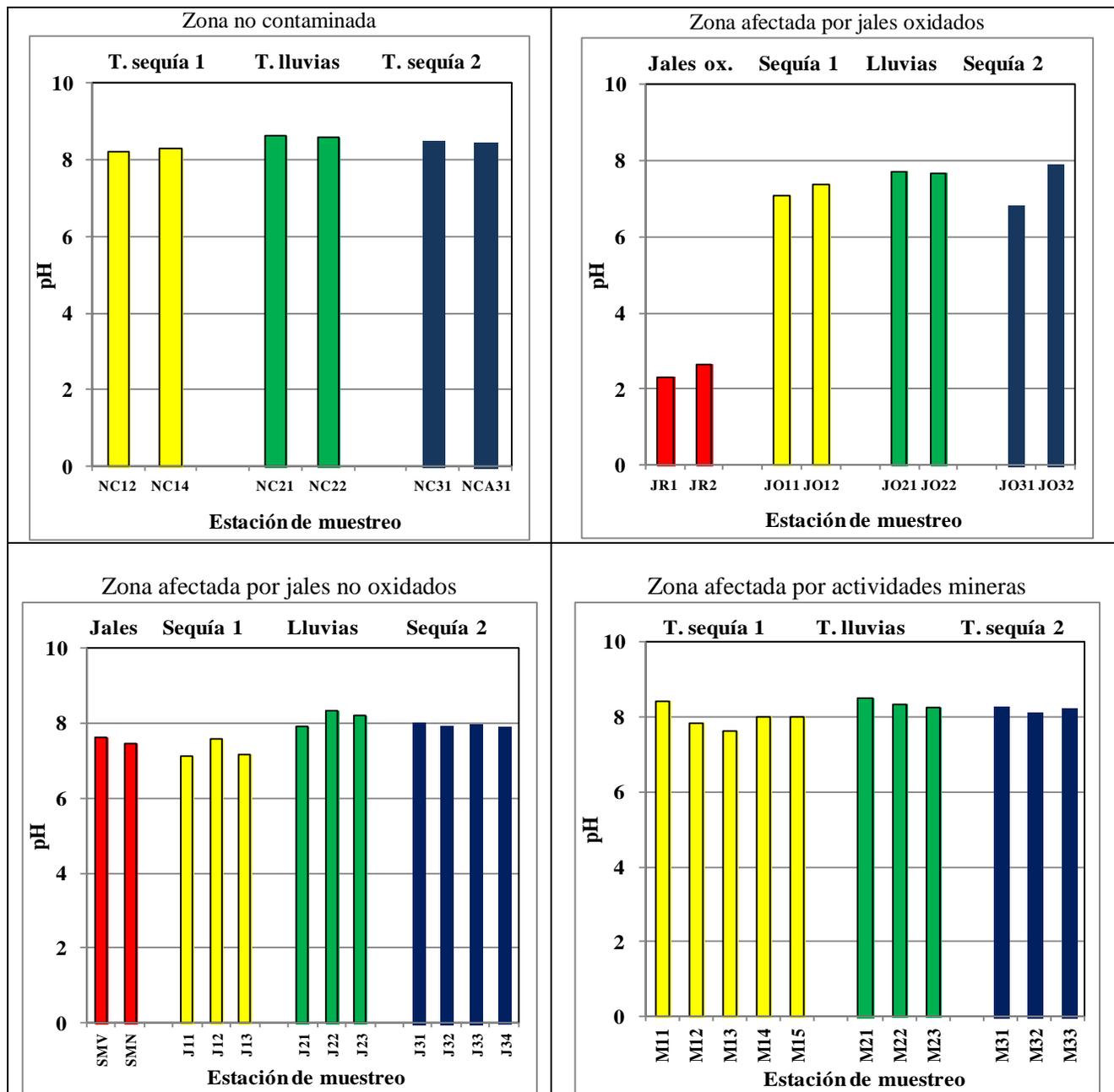


Figura 26. Magnitud del pH de los sedimentos colectados en el río Tolimán

Como conclusión de este apartado se menciona lo siguiente: Las calizas presentes en todas las zonas estudiadas favorecen un pH mayor al neutro (de 7.0) en los sedimentos analizados; valores menores de pH se encontraron en muestras que eran afectadas por drenaje ácido de mina proveniente de jales oxidados que, lógicamente, presentaron un pH ácido alrededor de 2.0.

Conocer la magnitud del potencial (pH) ácido o básico de un sedimento permite estimar el comportamiento geoquímico de los elementos presentes en tales materiales así como qué tipo de efecto tendrán sobre aquellos presentes en la fase acuosa; asimismo ejercen control sobre su toxicidad y biodisponibilidad (Warren y Haak, 2001).

#### 7.4 Determinación de azufre total en sedimentos y jales

En este apartado se presenta la discusión de los resultados de la cuantificación de azufre total (ST en %S) en algunas muestras de sedimentos finos (tamaño de partícula de 0.063 mm) obtenidos durante los muestreos Sequía 1 y Lluvias<sup>58</sup>, de muestras de jales y jales oxidados como se observa en la Figura 27 y en la Tabla F del Anexo 1.

- a) **Zona no contaminada.** En las muestras representativas de la zona no contaminada se detectó entre 0.01-0.35 %S (promedio de 0.21%) para las muestras colectadas en Sequía 1 y Lluvias, esto indica que en esta zona la presencia de este elemento se mantiene relativamente constante.
- b) **Zona afectada por jales oxidados.** En la muestra de jal oxidado JR2 se cuantificó 6.47% de azufre total; que teóricamente (Plant y Raiswel, 1994) se encuentra en forma de sulfuro y, principalmente, como sulfato. Los sedimentos colectados en Sequía 1 presentaron el azufre entre 2.73-3.03%S (promedio de 2.88%) y las obtenidas en Lluvias 2.46-3.27 % (promedio de 2.6%) por lo que también se observa una mínima variación en los resultados obtenidos entre ambos muestreos.
- c) **Zona afectada por jales.** Los jales de SMV y SMN presentaron las concentraciones de azufre total más altas de las muestras analizadas (7.92 y 7.27%, respectivamente). Estos resultados pueden servir para estimar la capacidad de producción de drenaje ácido de mina en cuanto comience la oxidación de estos depósitos de residuos. Entre las muestras de sedimentos se obtuvo 1.10-6.02% (promedio de 3.84%) y 1.46-1.31% (promedio de 0.79%) para las muestras colectadas en Sequía 1 y Lluvias, respectivamente. Esta disminución de un muestreo a otro puede explicarse por la incorporación de materiales terrígenos cuyo contenido de azufre total fue menor al de los sedimentos analizados del primer muestreo.
- d) **Zona afectada por actividades mineras.** En esta zona el contenido de azufre total se encontró en el muestreo de Sequía 1 dentro del siguiente intervalo 0.05-0.18% (promedio de 0.12%); para las correspondientes al muestreo Lluvias las concentraciones aumentaron y fueron de 0.33-0.78% (promedio 0.55%). Estas diferencias demuestran la concentración de azufre total cercana a las condiciones naturales en la zona y la manera en la que las descargas de agua de mina y la influencia de residuos aumentan el contenido de este elemento.

Como conclusión a este apartado se puede decir que las concentraciones naturales de azufre cuantificadas en esta investigación abarcaron de 0.05-0.35%; además los valores cuantificados en sedimentos colectados en las zonas afectadas por jales, jales oxidados y actividades mineras (que resultaron mayores a los obtenidos en la zona no contaminada) son debidos a la influencia de los residuos localizados en las inmediaciones de los sitios de muestreo.

---

<sup>58</sup> A los sedimentos del muestreo correspondiente a la temporada de Sequía 2 no se les cuantificó el azufre total.

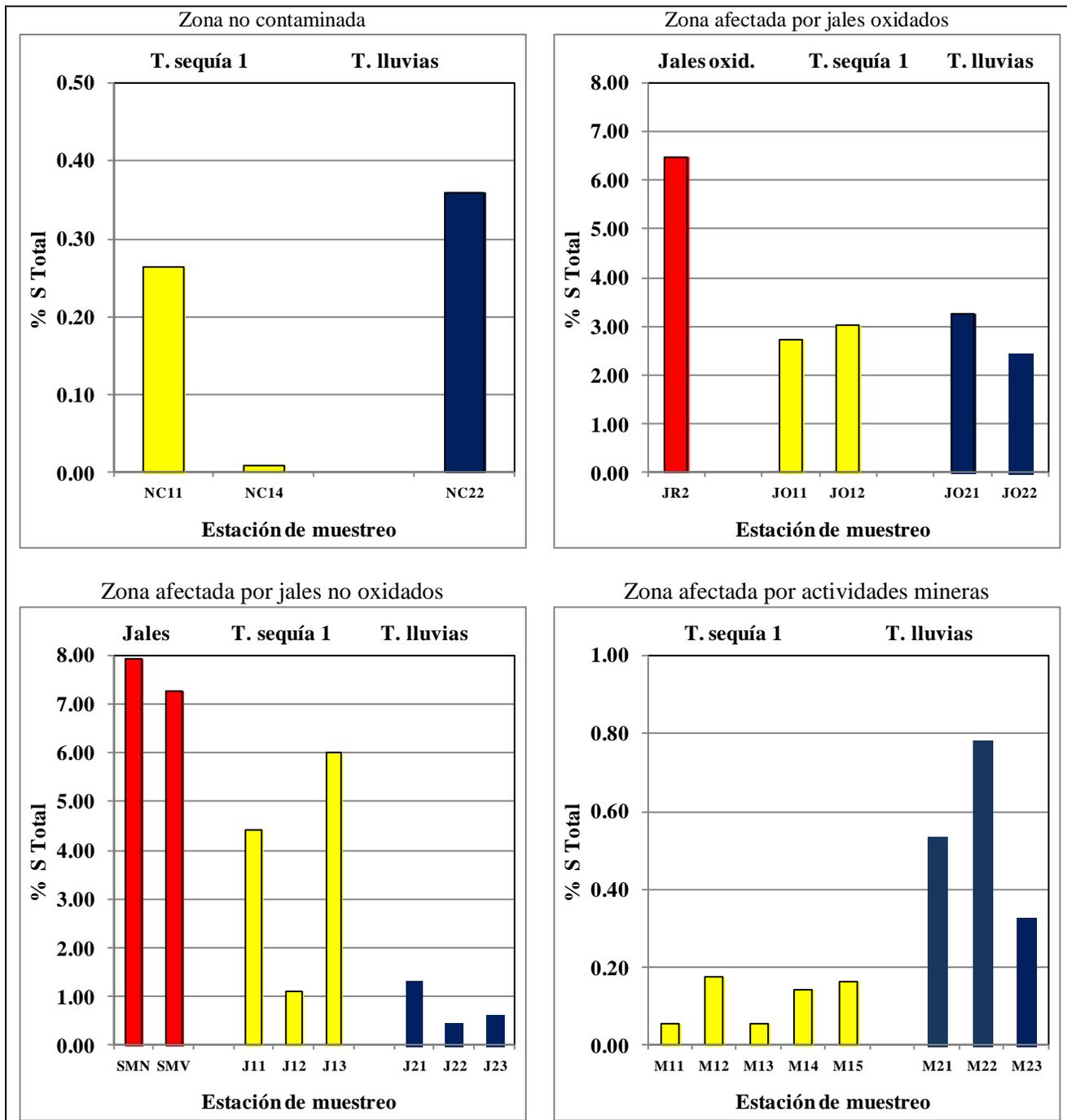


Figura 27. Porcentaje de S<sub>T</sub> de las muestras de sedimento del río Tolimán y de jales

### 7.5 Determinación de Carbono Orgánico fácilmente oxidable

Como ya se ha dicho la materia orgánica del suelo y sedimentos consiste de una mezcla de restos de plantas y animales en distintos grados de degradación, así como sustancias sintetizadas biológicamente que tienen un papel muy importante en la movilidad de contaminantes, porque depende del tipo de compuesto que se forme, promueven su solubilización o bien la sedimentación.

La materia orgánica posee en su estructura grupos funcionales que son afines a los iones metálicos; las interacciones principales entre ambos son mediante reducción química (por ejemplo  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ ), intercambio iónico, sorción superficial, quelación, coagulación y peptización; y de esta manera se producen compuestos solubles o insolubles. Por lo general, los metales que se asocian a la materia orgánica formando compuestos estables son los siguientes: Cu, Fe, Mn, Ni, Cd, Zn y Cr (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

De lo anterior surge la importancia de determinar este parámetro en los sedimentos. Los resultados obtenidos de la cuantificación de carbono orgánico fácilmente oxidable se muestran en la Figura 28 y se discuten a continuación. El promedio (global) de CO en los sedimentos analizados resultó ser de 5.8%.

- a) **Zona no contaminada.** Los sedimentos colectados en la zona no contaminada presentaron concentraciones variables de carbono orgánico fácilmente oxidable: de 4.9-7.4% (promedio de 6.2%) y 4.1-5.1% (promedio de 4.6%); ambos números son similares al valor promedio global. Los valores obtenidos son de los más bajos encontrados en sedimentos del área de estudio. Aunado a lo anterior, se considera que esta zona presenta el menor impacto antropogénico: el río en esta zona no ha sido usado como drenaje de aguas residuales municipales por los asentamientos que se encuentran en los alrededores y está alejado de núcleos poblacionales importantes y de los jales mineros; únicamente está rodeado de terrenos de cultivo abandonados; por lo que las cantidades obtenidas pueden ser consideradas como un referente natural para el área.
- b) **Zona afectada por jales oxidados.** Se realizó la determinación de carbono orgánico a los jales oxidados considerando que ya no contienen sulfuros, que son señalados como una interferencia importante en este análisis. Los resultados obtenidos demuestran que estos materiales tienen un nivel muy bajo de carbono orgánico y de minerales sulfuro como la pirita, que ha sido identificado en investigaciones previas como Méndez (2001) en muestras colectadas en el mismo depósito de residuos.

En cambio la muestra JO11 presentó uno de los valores de % de carbono orgánico más altos cuantificado en sedimentos (9.2%) lo cual indica que río arriba existe una descarga de aguas residuales municipales que contribuye con material orgánico hacia la zona de muestreo. Entre la muestra restante del muestreo Sequía 1 y las correspondientes al de Lluvias existió una variación de 1-1.7% y son similares al valor promedio global (5.8%).

- c) **Zona afectada por jales.** Por el alto contenido de minerales sulfuro en los jales de SMV y SMN no se realizó la cuantificación de este parámetro en las muestras respectivas. En cambio, los sedimentos colectados en Sequía 1 presentaron de 5.0-8.6% (promedio de 6.6) y los de Lluvias de 4.4-8.6% (promedio de 6.0%); estos últimos presentaron una tendencia a disminuir en dirección río abajo. Por lo tanto, la variación fue mínima en esta zona debido a que no se tiene una fuente de CO en los sitios muestreados pues las aguas residuales que provienen de Zimapán corren por un canal perpendicular al río (esto se observó durante las jornadas de muestreo).
- d) **Zona afectada por actividades mineras.** Para los sedimentos colectados en la zona de El Carrizal se encontraron dos tendencias: la primera se observó en los sedimentos del muestreo Sequía 1 donde los niveles de CO fueron 4.8-9.9% (promedio de 6.7%); mientras que la segunda fue en los colectados en Lluvias pues presentaron únicamente de 1.7-3.1% (promedio de 2.6%). Esta disminución en el contenido de fracción orgánico con respecto a la fracción mineral nos indica que

los sedimentos colectados en el segundo muestreo presentaron una mayor influencia de los residuos mineros localizados río arriba.

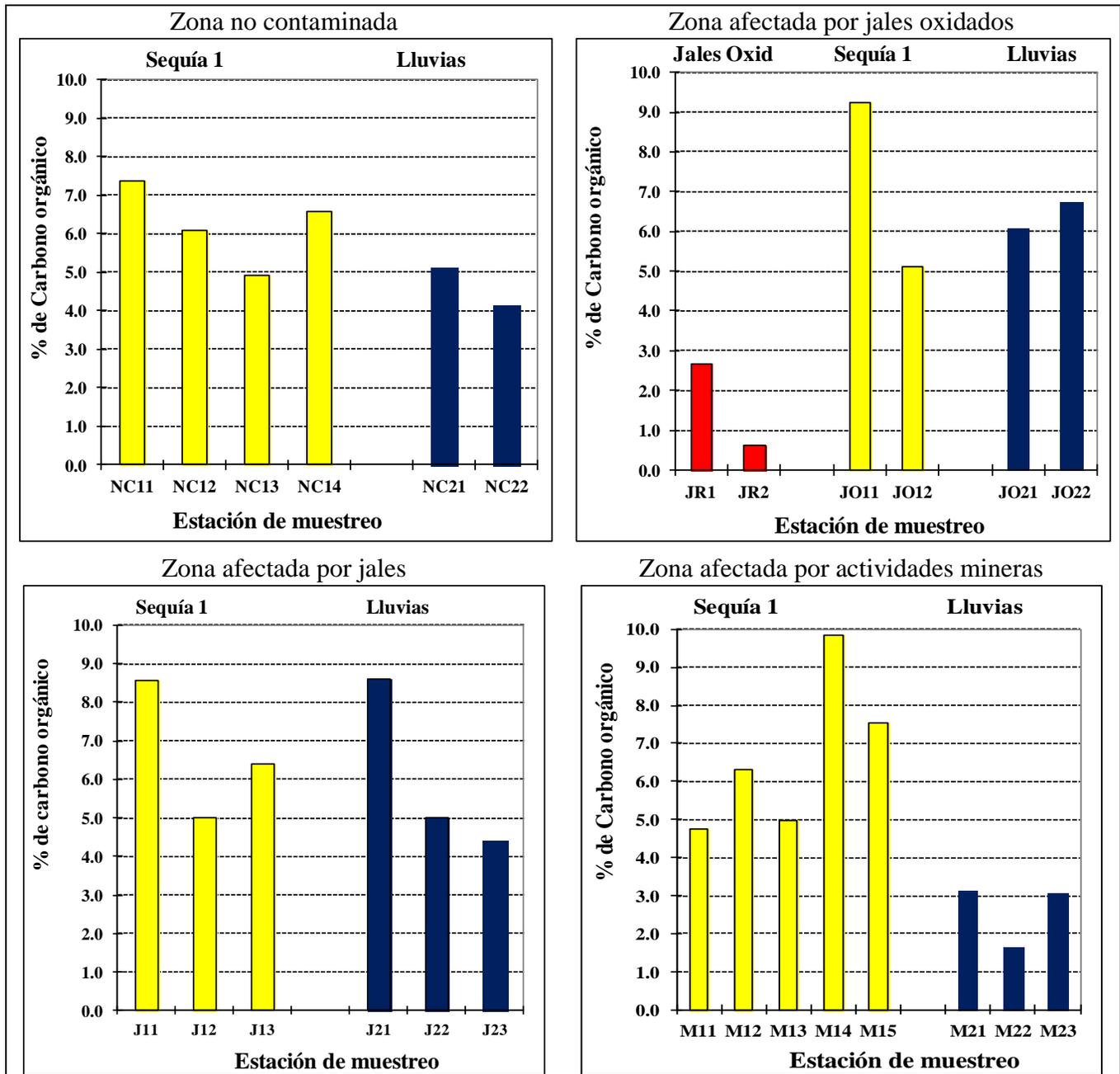


Figura 28. Resultados de la cuantificación de carbono orgánico fácilmente oxidable en jales y sedimentos

En los resultados obtenidos se observa que existe una diferencia mínima entre Sequía 1 y Lluvias; con la aplicación de la prueba F de Snedecor-Fisher<sup>59</sup> a los valores de carbono orgánico fácilmente oxidable para comparar ambos muestreos se determina que realmente no existió una diferencia estadísticamente significativa entre ellos (Tabla 19).

<sup>59</sup> La prueba de F de Snedecor-Fisher es una herramienta estadística que permite hacer una comparación entre las medias de dos grupos de muestras independientes.

Zona	Prueba de F	Conclusión
No contaminada	$F(2.2) < F_{\text{valor crítico}}(215)$	No hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)
Afectada por jales*	$F(1.4) < F_{\text{valor crítico}}(6.3)$	No hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)
Afectada por actividades mineras	$F(6.4) < F_{\text{valor crítico}}(19.2)$	No hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)

Planteamiento de hipótesis:

Ho= No hay diferencias significativas entre ambos muestreos ( $F < F_{\text{valor crítico}}$ ,  $\alpha=0.05$ )

Hi= Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos ( $F > F_{\text{valor crítico}}$ ,  $\alpha=0.05$ )

\*En todas las pruebas de F realizadas se incluyen los datos de las zonas afectadas por jales y por jales oxidados debido a que en la última sólo se consideraron dos muestras y no es posible realizar este análisis estadístico de manera individual.

Como conclusión de este apartado se establece que los niveles de carbono orgánico en los sedimentos analizados tuvieron una variación baja (intervalo de 1.7-9.9%, promedio global de 5.8% y desviación estándar de  $\pm 1.4\%$ ). Los valores obtenidos son comparables a los obtenidos por Galvez-Cloutier y Dubé (1998) en sedimentos del canal Lachine, Canadá, dentro del intervalo 4.3-27.8% (carbono orgánico total), los valores más altos son atribuidos a la eutrofización del canal por un exceso de nutrientes.

## 7.6 Determinación de la mineralogía de sedimentos y jales

### 7.6.1 Zona no contaminada

De la **zona no contaminada** se analizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX) dos muestras de sedimentos finos, una representativa del muestreo Sequía 1 (NC14) y otra del de Lluvias (NC22); los resultados se muestran en la Tabla 20<sup>60</sup>. Se identificaron únicamente minerales comunes como cuarzo, calcita (abundante en la zona de Zimapán) y arcillas, estos resultados coinciden con los encontrados por García (1997) para una muestra de sedimentos colectada en la misma zona del río Tolimán. Los difractogramas no presentaron señales correspondientes a sulfuros minerales como los identificados en jales y en otras muestras de sedimentos colectadas río abajo.

Zona	Muestreo	Muestra	Minerales identificados
No contaminada	Sequía 1	NC14	Calcita [ $\text{CaCO}_3$ ], <i>gismondino</i> [ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], <i>crystalita</i> [ $\text{SiO}_2$ ] y <i>montmorillonita</i> [ $\text{NaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]
	Lluvias	NC22	Cuarzo [ $\text{SiO}_2$ ], calcita [ $\text{CaCO}_3$ ], <i>albita</i> [ $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ], <i>caolinita</i> [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ], hematita [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] y <i>montmorillonita</i> [ $\text{NaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]

La presencia de los minerales en cursivas es incierta.

### 7.6.2 Zona afectada por jales oxidados

Con el fin de analizar la fuente directa de contaminantes hacia el río, se seleccionó la muestra de jales oxidados JR1 para ser analizada mediante Microsonda electrónica. En esta muestra se analizaron dos cuadrantes (C1 y C2). En el cuadrante C1, la partícula brillante central mostrada en la Figura 29

<sup>60</sup> La copia de algunos difractogramas obtenidos fueron incluidos en el Anexo 2.

(descrita como Jal-R1-c1-c33) resultó ser un óxido de hierro (como goethita o lepidocrocita) que contuvo trazas de Pb, Cu, S, Zn, Si y As, mientras que el cadmio se encontró menor al límite de detección de este método (Tabla 21). Simons y Mapes (1957) describen que en Zimapán se han identificado minerales supergénicos como hematita ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y limonita, los cuales son producto del intemperismo de pirita y pirrotita ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ).

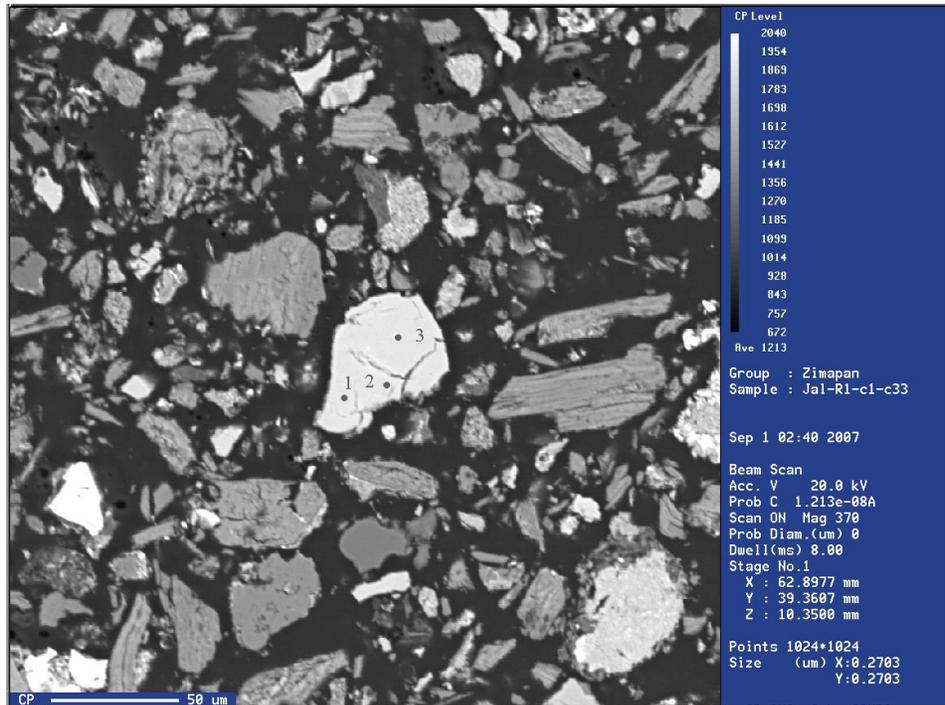


Figura 29. Microfotografía de una sección correspondiente a la muestra JR1 (Jal-R1-c1-c33)

Tabla 21. Resultados (en %) del análisis elemental de la muestra JR1 (Jal-R1-c1-c33)										
Núm.	Porcentaje atómico de cada elemento									Comentario
	As	Cd	Pb	Zn	S	Cu	Fe	K	Si	
1	<b>4.834</b>	ND	<b>0.008</b>	<b>0.652</b>	4.983	0.258	36.071	0.01	0.305	Jal-R1-c1-c33-1
2	<b>4.832</b>	ND	<b>0.102</b>	<b>0.686</b>	4.88	0.265	36.41	0.005	0.384	Jal-R1-c1-c33-2
3	<b>4.897</b>	ND	<b>0.019</b>	<b>0.708</b>	4.625	0.267	36.436	0.007	0.279	Jal-R1-c1-c33-3
--	--	--	--	--	--	--	48.20	--	--	Siderita ( $\text{FeCO}_3$ )*
--	--	--	--	--	--	--	62.85	--	--	Goethita, lepidocrocita ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})_3$ )*

ND = No detectable. \* En las últimas filas se presentan minerales cuya composición es similar a los obtenidos en la microsonda electrónica.

Para otra zona analizada de la muestra JR1, cuadrante C1 (denominada Jal-R1-c1-Cu22) se obtuvo la microfotografía de la Figura 30, en la cual se muestran dos partículas brillantes. Los resultados obtenidos (Tabla 22) permiten definir que la partícula **A** tiene una composición similar a la plumbojarosita ( $\text{PbFe}^{3+}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ ) y que presenta asociados al arsénico, cobre y zinc en su estructura. Simons y Mapes (1957) mencionaron que la plumbojarosita es mineral supergénico de plomo más abundante hallado en las zonas de oxidación de yacimientos minerales de plomo. Mientras que la partícula **B** presentó una composición similar a la de los minerales del grupo de la jarosita ( $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , su espectro de Rayos X se muestra en la Figura 31) y contiene cantidades menores de arsénico, zinc y trazas de plomo.

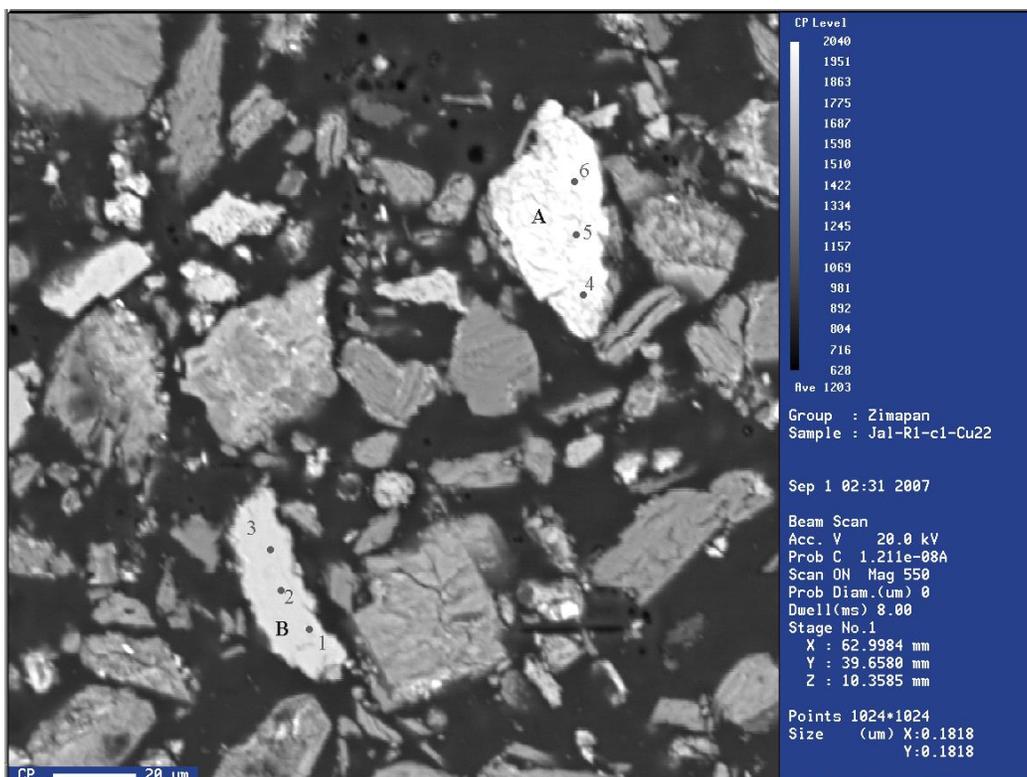


Figura 30. Microfotografía de una sección de la lámina delgada de la muestra JR1 (Jal-R1-c1-Cu22)

Tabla 22. Resultados (en %) del análisis elemental de la muestra JR1 (Jal-R1-c1-Cu22)										
Núm.	Porcentaje atómico de cada elemento									Comentario
	As	Cd	Pb	Zn	S	Cu	Fe	K	Si	
1	<b>6.003</b>	ND	<b>0.031</b>	<b>0.759</b>	5.295	0.202	35.776	0.1	3.593	Jal-R1-c1-Cu22-1 (B)
2	<b>5.7</b>	ND	ND	<b>0.758</b>	4.706	0.295	37.537	0.078	2.49	Jal-R1-c1-Cu22-2 (B)
3	<b>4.73</b>	ND	<b>0.18</b>	<b>0.568</b>	6.03	0.185	30.228	0.396	3.578	Jal-R1-c1-Cu22-3 (B)
4	<b>4.523</b>	ND	<b>13.159</b>	<b>0.485</b>	10.315	0.272	24.106	1.744	0.021	Jal-R1-c1-Cu22-4 (A)
5	<b>4.727</b>	ND	<b>13.437</b>	<b>0.49</b>	11.27	0.276	24.833	1.729	0.02	Jal-R1-c1-Cu22-5 (A)
6	<b>4.57</b>	ND	<b>13.206</b>	<b>0.487</b>	11.208	0.276	24.249	1.555	0.013	Jal-R1-c1-Cu22-6 (A)
--	--	--	18.33	--	11.34	--	29.64	--	--	Plumborarosita*
--	--	--	--	--	12.8	--	33.45	7.81	--	Jarosita*
--	--	--	--	--	13.3	--	34.9	--	--	Natrojarosita, hidroniojarosita, amoniojarosita*

\* En las últimas filas se presentan minerales cuya composición es similar a los obtenidos en la microsonda electrónica.  
ND = No detectable.

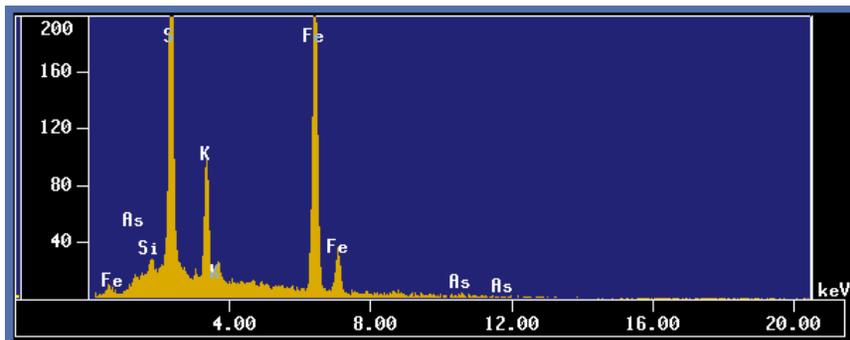


Figura 31. Imagen del espectro de RX obtenido del análisis de una partícula de jarosita ( $KFe^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$ )

Para la misma muestra JR1 pero en el cuadrante C2 se encontraron otras partículas de interés. Por ejemplo en la Figura 32 (denominada Jal-R1-C2-11) se muestra una partícula alterada en sus bordes a la cual se le analizaron tres puntos mediante WDS, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 23. A partir de estos datos se distingue que la proporción de hierro corresponde a la que compone minerales como la siderita u oxi-hidróxidos como la goethita y la lepidocrocita.

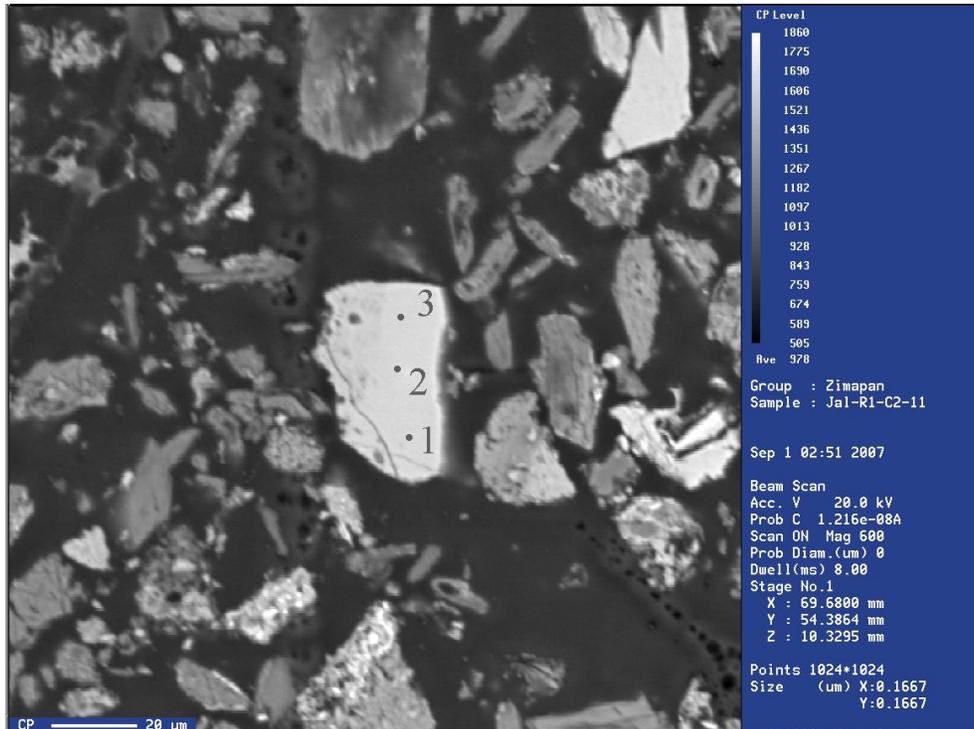


Figura 32. Microfotografía de una sección de la lámina delgada correspondiente a la muestra JR1 (Jal-R1-C2-11)

Tabla 23. Resultados (en %) del análisis elemental de la muestra JR1 (Jal-R1-c2-c11)										
Núm.	Porcentaje atómico de cada elemento									Comentario
	As	Cd	Pb	Zn	S	Cu	Fe	K	Si	
1	<b>2.583</b>	ND	ND	<b>0.758</b>	3.188	0.177	44.899	ND	0.192	Jal-R1-c2-11-1
2	<b>2.57</b>	ND	ND	<b>0.758</b>	3.3	0.181	45.36	ND	0.18	Jal-R1-c2-11-2
3	<b>2.809</b>	ND	ND	<b>0.812</b>	3.173	0.212	44.548	ND	0.179	Jal-R1-c2-11-3
--	--	--	--	--	--	--	<b>48.20</b>	--	--	<b>Siderita (FeCO<sub>3</sub>)*</b>
--	--	--	--	--	--	--	<b>62.85</b>	--	--	<b>Goethita, lepidocrocita (Fe<sup>3+</sup>O(OH)<sub>3</sub>)*</b>

\* En las últimas filas se presentan minerales cuya composición es similar a los obtenidos. ND = No detectable.

Finalmente se presenta en la Figura 33 la imagen (denominada Jal-R1-C2-22) de una partícula de contenido metálico, a la cual se le realizó análisis mediante WDS en tres puntos cuyos resultados se muestran en la Tabla 24. Las concentraciones (% en peso) elementales que se obtuvieron muestran que su composición es heterogénea pues en el punto 1 es similar a la de los minerales del grupo de la jarosita ( $KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$ )<sup>61</sup>, hidroniojarosita ( $(H_3O)Fe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) y amoniojarosita ( $(NH_4)Fe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) y en los puntos 2 y 3 a la jarosita ( $KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$ ); asimismo contiene cantidades menores de arsénico, zinc y plomo.

<sup>61</sup> Natrojarosita ( $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ), hidroniojarosita ( $(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) y amoniojarosita ( $(NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ).

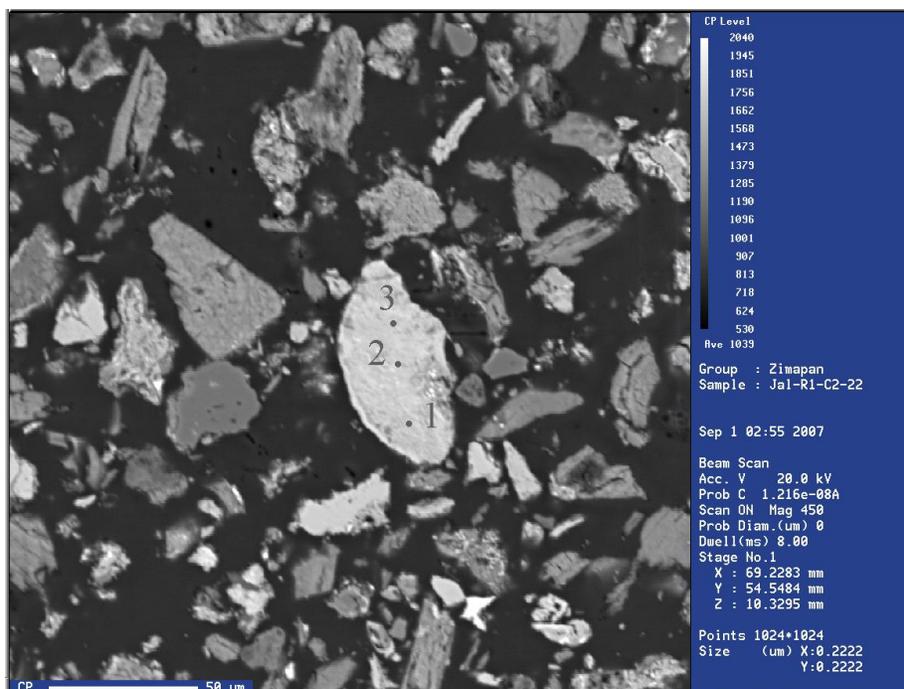


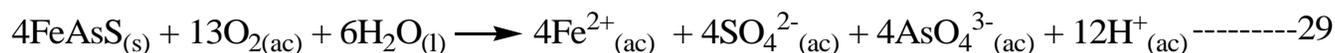
Figura 33. Microfotografía de una sección de la lámina delgada correspondiente a la muestra JR1 (Jal-R1-C2-22)

Núm.	Porcentaje atómico de cada elemento									Comentario
	As	Cd	Pb	Zn	S	Cu	Fe	K	Si	
1	<b>2.549</b>	ND	<b>1.231</b>	<b>1.162</b>	3.488	0.005	40.464	0.164	4.495	Jal-R1-c2-22-1
2	<b>3.02</b>	ND	<b>4.687</b>	<b>0.213</b>	11.319	0.05	28.07	1.154	0.328	Jal-R1-c2-22-2
3	<b>3.532</b>	ND	<b>4.692</b>	<b>0.234</b>	10.601	0.053	29.361	1.253	0.996	Jal-R1-c2-22-3
--	--	--	--	--	<b>12.8</b>	--	<b>33.45</b>	<b>7.81</b>	--	<b>Jarosita*</b>

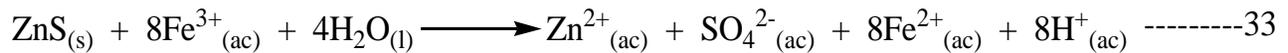
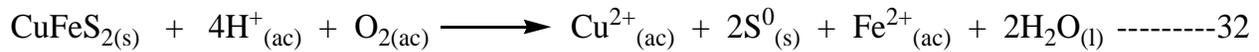
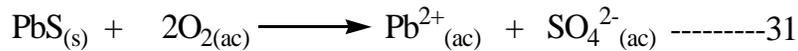
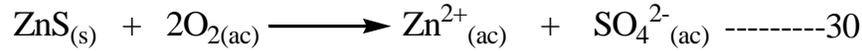
ND = No detectable. \* En la última fila se presenta un mineral cuya composición es similar a los obtenidos en la microsonda electrónica.

La mineralogía de los jales San Antonio (identificados como JR en esta investigación) ya ha sido descrita por Méndez y Armienta (2003), quienes describieron a estos residuos como materiales de color café-rojizo, clastos de caliza con caliche y de mineralogía heterogénea, y entre los minerales identificados por DRX enunciaron a la calcita y yeso como fases abundantes y la arsenopirita como incierta en su identificación.

Debido a que los jales San Antonio (JR) se encontraron oxidados no se identificaron sulfuros, estos minerales se oxidan en presencia de humedad y oxígeno (ecuación 27); por ejemplo en la oxidación de pirita y arsenopirita (reacciones 28 y 29) se generan condiciones ácidas (el pH de las muestras JR1 y JR2 se encontró entre 2-3, lo cual demuestran la acidez producida) que promueven la disolución de otras fases minerales presentes y liberan sus componentes hacia el medio circundante (Plant y Raiswell, 1994).



La oxidación de otros sulfuros como esfalerita, galena (Salomons, 1995) y calcopirita (Blowes *et al.*, 2004), no se produce acidez (ecuaciones 30, 31, y 32 respectivamente), a menos que involucre la reducción del Fe(III) como se observa en la reacción 33 (Carrol *et al.*, 1998). La presencia de acidez también funciona como catalizador en los procesos anteriores porque generalmente los sulfuros de metales son insolubles a pH neutro (Förstner, 1979).

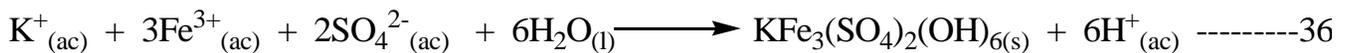


La presencia abundante de calcita en los jales cumple una función muy importante, pues neutraliza la mayor parte de la acidez generada en la oxidación de sulfuros (ecuación 34); además, este mineral también ha sido señalado como una fase importante en procesos de retención temporal de arsénico (Romero *et al.*, 2006) a través de procesos de adsorción y coprecipitación. La ecuación 35 representa la oxidación de piritita y la neutralización de acidez mediante la calcita. Los productos generados son el yeso ( $\text{CaSO}_4$ ) y oxi-hidróxidos de hierro ( $\text{FeOOH}$ ), los últimos provocan la tonalidad café-rojiza de los jales, suelos o sedimentos, y son señalados como las especies diagenéticas que retienen metales solubles mediante procesos de adsorción y coprecipitación.



Las especies formadas tras la neutralización de la acidez también funcionan como cementantes de partículas en la superficie de los residuos mineros y contribuyen a la formación de revestimientos (costras) que impiden la penetración de agua y oxígeno al interior de las presas de jales, además evitan su dispersión mecánica.

En los sedimentos analizados se identificó mediante DRX minerales como calcita, cuarzo, arcillas y silicatos que son de origen litogénico; particularmente en JO11 se identificó yeso que es un mineral secundario que se produce cuando el efluente ácido generado en las ecuaciones 27-29 es neutralizado (ecuaciones 34 y 35). En tanto que en los sedimentos JO21 se identificaron sulfuros primarios (pirita y calcopirita; provenientes de los jales) y minerales secundarios como yeso y jarosita (ver la ecuación 36, descrita por Romero *et al.*, 2006), este último es un sulfato básico de Fe(III) que controla la movilidad del ión ferroso en solución y regula el proceso de oxidación de la piritita (Essington, 2004). Ambas especies secundarias pueden tener su origen en los jales o se generaron en el lecho del río tras la mezcla de drenaje ácido con los sedimentos (particularmente la calcita).



Con respecto a esta zona, se analizaron mediante DRX dos muestras de **sedimentos** finos representativas de los muestreos de Sequía 1 (JO11) y Lluvias (JO21) como se observa en la Tabla 21; ambas fueron colectadas en el mismo sitio frente a los jales San Antonio. Asimismo, se analizaron las muestras JR1 de jales oxidados y JO11 de sedimentos.

Zona	Muestreo	Muestra	Minerales identificados
Afectada por jales oxidados	Sequía 1	JO11	Calcita [CaCO <sub>3</sub> ], yeso [CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O], <i>albita</i> [NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ], <i>montmorillonita</i> [NaO.3(Al, Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O] y cuarzo [SiO <sub>2</sub> ]
	Lluvias	JO21	Calcita [CaCO <sub>3</sub> ], cuarzo [SiO <sub>2</sub> ], yeso [CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O], pirita [FeS <sub>2</sub> ], calcopirita [CuFeS <sub>2</sub> ], <i>anortoclasa desordenada</i> [(Na, K)(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>8</sub> ], jarosita [KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ], magnetita [Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] y <i>montmorillonita</i> [NaO.3(Al, Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O]

La presencia de los minerales en cursivas es incierta.

De los **sedimentos** colectados, se analizó la muestra JO11 mediante EDS en la Microsonda electrónica, debido a que se encontró afectada directamente por los jales San Antonio; en la Figura 34 se muestra el campo que se estudió en el microscopio; se analizó la composición elemental en varios puntos de las partículas más brillantes (que contienen los elementos de mayor peso atómico), los resultados se muestran en la Tabla 26. Se estimó la presencia de fases minerales como piritas, titanio-magnetita, zircón y otra partícula (fuera del campo de la Figura 34) cuya la composición es similar a la fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 54.8% de Fe y 13.8% de Si), el cual es un ortosilicato del grupo del olivino que en el ambiente se oxida para producir goethita (FeOOH) como se observa en la ecuación 37. Adicionalmente al hierro y el silicio, se identificaron en la fayalita azufre y trazas de arsénico, calcio, aluminio, potasio, sodio y fósforo. También la composición es similar a la shwertmanita.

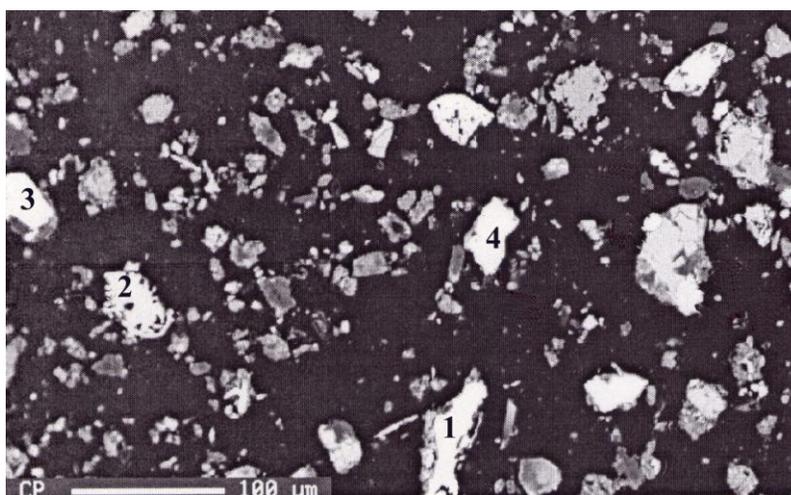
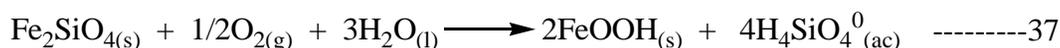


Figura 34. Imagen de sedimentos finos de la muestra JO11 obtenida en Microsonda electrónica

Núm.	% Atómico de cada elemento analizado														Fase mineral estimada
	As	Pb	Zn	Fe	S	Ca	Si	Al	K	Mg	Na	Ti	Zr	P	
1	ND	ND	ND	37	61	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Pirita
2	ND	ND	ND	81	ND	ND	ND	ND	ND	2	ND	16	ND	ND	Titanio magnetita
3	ND	ND	ND	39	59	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Pirita
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	40	ND	ND	ND	ND	ND	59	ND	Zircón
5	2	ND	ND	59	12	3	10	4	2	ND	3.5	ND	ND	3	Óxido de hierro
--	--	--	--	57	4.1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	Shwertmanita
--	--	--	--	55	--	--	14	--	--	--	--	--	--	--	Fayalita*

ND = No detectado. \* En la última fila se presenta un mineral cuya composición es similar a los obtenidos en la microsonda electrónica. Fayalita = Fe<sup>2+</sup><sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Shwertmanita = Fe<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### 7.6.3 Zona afectada por jales

El río Tolimán es directamente impactado por una presa de jales denominada San Miguel Viejo (SMV); la cual ya ha sido caracterizada por Pérez (2005) quien menciona que estos residuos presentan materiales provenientes de las minas La Purísima (de El Carrizal) y Dolores (de la zona de El Monte), principalmente sulfuros; estos materiales se acumularon desde 1951 hasta 1976 aproximadamente y recientemente se han hecho nuevos depósitos. Mediante análisis de DRX Pérez identificó en los residuos minerales primarios como piritita, pirrotita, arsenopiritita, esfalerita y calcopiritita; minerales de ganga como cuarzo, calcita, feldespatos-K, plagioclasa-Ca y wollastonita; en cuanto a los minerales secundarios, encontró goethita-limonita, jarosita, lepidocrosita, yeso y anglesita.

Para reconocer el impacto de la fuente de contaminación hacia el río Tolimán, se analizó una muestra de los **jales** SMV mediante EDS en la Microsonda electrónica. Se analizaron dos campos (Figura 35) en donde se encontraron partículas brillantes cuya composición química se muestra en la Tabla 27. En la Figura 35-A se encontraron dos partículas de arsenopiritita (análisis 1 y 2), la segunda se encontró rodeada por una capa de mineral que resultó con una composición similar a la ferrihidrita que contiene concentraciones importantes de arsénico y trazas de azufre, calcio, zinc, silicio y sodio. En la Figura 35-B se observa una partícula con la forma cristalina típica de la arsenopiritita (4). En la parte superior está otra partícula de piritita (5) que presentaba inclusiones (6) de tono más brillante que resultaron ser óxido o carbonato de plomo. En la parte inferior izquierda se observa otra partícula de arsenopiritita (7) rodeada de una capa de una fase similar a la schwertmannita<sup>62</sup> que presenta cantidades importantes de arsénico (18%) y menores cantidades de zinc, calcio, silicio y sodio. El mineral schwertmannita posee una cristalinidad muy baja y generalmente se encuentra asociado con jarosita y oxi-hidróxidos de hierro, Blowes *et al.* (2004) mencionan que, según estudios sobre la oxidación de piritita y pirrotita, la schwertmannita no se forma durante la fase inicial del proceso sino mediante la precipitación de los elementos que la forman (solubilización → transporte → precipitación). Durante la precipitación es muy probable que asocie otros iones o especies que se encuentren en el medio.

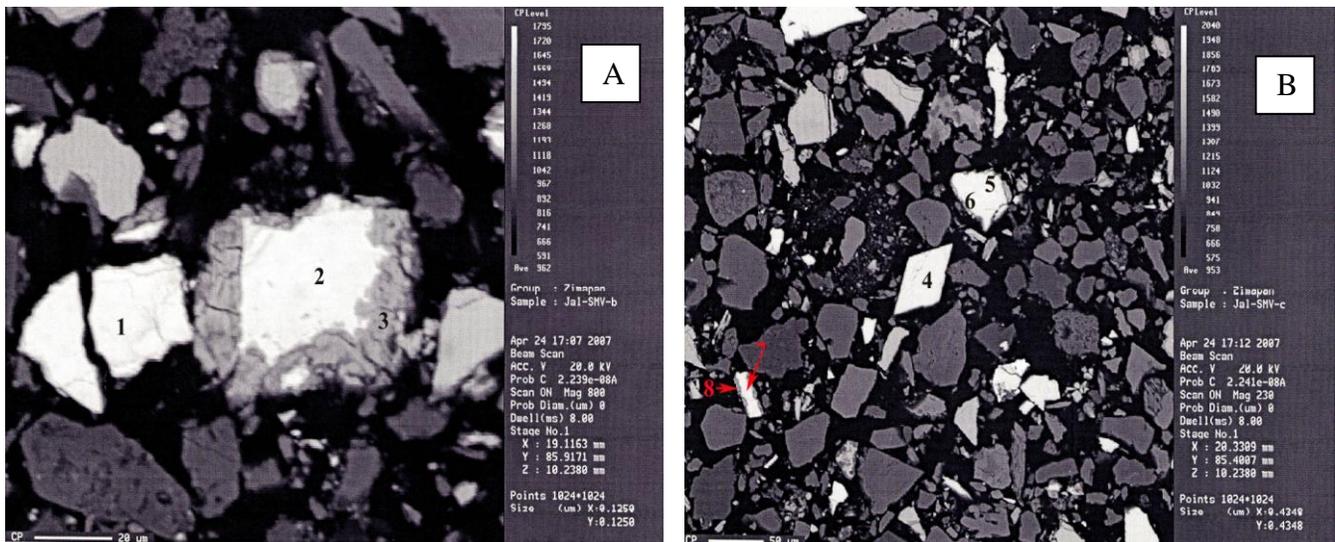


Figura 35. Campos en una muestra de los jales SMV analizados por EDS

<sup>62</sup> Hidroxi sulfato de hierro pobremente cristalino con fórmula  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_n\text{H}_2\text{O}$  y composición aproximada de 57.81% Fe y 4.15% S. Es considerado el precipitado de hierro directo más común en efluentes ácidos, con pH de 2-4 (Blowes *et al.*, 2004).

Núm.	% Atómico de cada elemento analizado								Fase mineral estimada
	As	Pb	Zn	Fe	S	Ca	Si	Na	
1 (A)	<b>24</b>	ND	ND	42	31	ND	ND	ND	Arsenopirita <sup>63</sup>
2 (A)	<b>21</b>	ND	ND	42	33	ND	1	ND	Arsenopirita
3 (A)	<b>16</b>	ND	<b>4</b>	53	1	8	6	7	Ferrihidrita <sup>64</sup>
4 (B)	<b>26</b>	ND	ND	43	27	ND	ND	ND	Arsenopirita
5 (B)	<b>24</b>	ND	ND	42	30	ND	ND	ND	Arsenopirita
6 (B)	ND	<b>91</b>	ND	3.5	4	ND	ND	ND	Inclusión con plomo (óxido o carbonato)
7 (B)	<b>23</b>	ND	ND	43	31	ND	ND	ND	Arsenopirita
8 (B)	<b>18</b>	ND	<b>8</b>	49	10	7	5	1	Schwertmannita
--	46	--	--	34	20	--	--	--	Arsenopirita*
--	--	--	--	52	--	--	--	--	Ferrihidrita (Fe(OH) <sub>3</sub> amorfo *)
--	--	--	--	58	4	--	--	--	Schwertmannita*

ND = No detectado. \* En las últimas filas se presentan minerales cuya composición es similar a los obtenidos en la Microsonda electrónica. Shwertmannita = Fe<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Con respecto a los jales de San Miguel Nuevo, Reséndiz (2007) menciona que contienen, en orden de abundancia, los minerales calcita, yeso y arsenopirita (incierto). Este depósito de residuos se encuentra a una distancia considerable del río Tolimán, su influencia principal es a través del arrastre de material particulado a través del viento.

Las muestras de **sedimentos** J12 y J22 fueron analizadas mediante DRX (ver los resultados en la Tabla 28), ambas presentaron minerales comunes como cuarzo, calcita y arcillas; la diferencia fue la identificación de yeso en J12 y pirita en J22 (esto demuestra la incorporación de jales hacia el lecho del río debido a deslaves de materiales particulados).

Zona	Muestreo	Muestra	Minerales identificados
Afectada por jales	Sequía 1	J12	Cuarzo [SiO <sub>2</sub> ], calcita [CaCO <sub>3</sub> ], cristobalita [SiO <sub>2</sub> ], yeso [CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O], <i>muscovita</i> [KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub> ] <i>montmorillonita</i> [NaO.3(Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O] y <i>albita cálcica desordenada</i> [(Na, Ca) Al (Si, Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]
	Lluvias	J22	Cuarzo [SiO <sub>2</sub> ], calcita [CaCO <sub>3</sub> ], <i>albita</i> [NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ], <i>caolinita</i> [Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ], pirita [FeS <sub>2</sub> ] y <i>montmorillonita</i> [NaO.3(Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O]

La presencia de los minerales en cursivas es incierta.

La muestra J12 fue seleccionada (por las concentraciones totales que presentó) para realizar análisis en la Microsonda electrónica, los resultados se muestran en la Figura 36 y la Tabla 29. De manera general, se identificaron partículas de pirita (1, 4 y 8), sólo una de ellas presentó trazas de zinc; otro sulfuro identificado fue la calcopirita que presentó trazas de arsénico y zinc. También se identificó un óxido de hierro que presentó trazas de arsénico, zinc, titanio y manganeso. Finalmente dos partículas de feldespato presentaron trazas (0.8-1.0%) de arsénico.

<sup>63</sup> FeAsS.

<sup>64</sup> Fe(OH)<sub>3</sub> amorfo, 52.26% Fe.

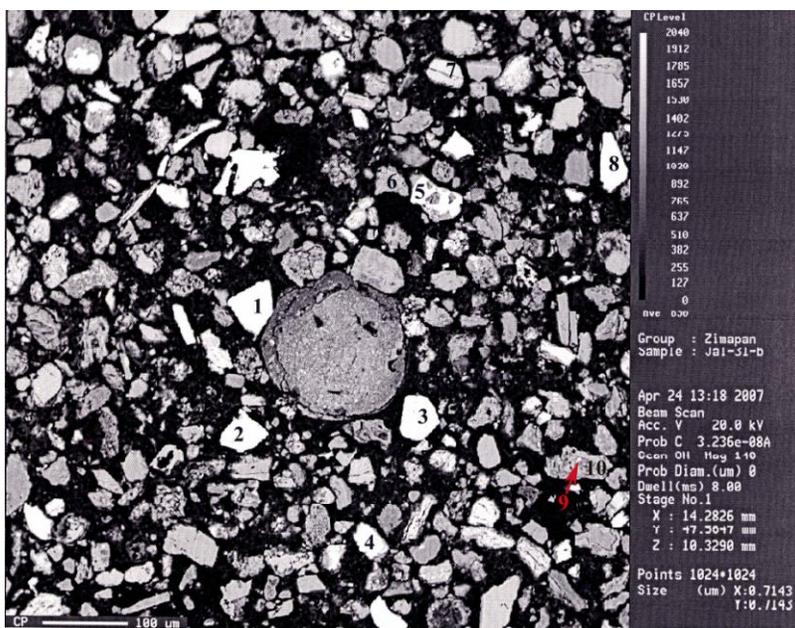


Figura 36. Campo en la muestra de sedimentos J12 analizado por EDS

Núm.	% Atómico de cada elemento analizado													Fase mineral estimada
	As	Pb	Zn	Fe	S	Ca	Si	Al	K	Mg	Na	Ti	Cu	
1	ND	ND	ND	42	56	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Pirita
2	ND	ND	ND	39	ND	36	21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Hedenbergita
3	<b>0.8</b>	ND	<b>0.5</b>	92	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3	ND	Óxido de hierro
4	ND	ND	ND	42	56	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Pirita
5	ND	ND	ND	40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	50	ND	Ilmenita
6	<b>0.2</b>	ND	ND	1	ND	12	58	19	1	ND	5	ND	ND	Cuarzo
7	<b>5</b>	ND	ND	15	ND	22	48	2	ND	10	ND	2	ND	Augita
8	ND	ND	<b>1.4</b>	42	52	ND	ND	ND	ND	ND	1.6	ND	ND	Pirita
9	<b>2</b>	ND	<b>4</b>	20	45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	28	Calcopirita
10	<b>1</b>	ND	ND	2	ND	2	54	14	24	ND	ND	ND	ND	Silico aluminato de calcio
--	--	--	--	23	--	16	23	--	--	--	--	--	--	Hedenbergita*
--	--	--	--	--	--	--	47	--	--	--	--	--	--	Cuarzo (SiO <sub>2</sub> )*
--	--	--	--	5	--	15	23	5	--	9.26	--	2	--	Augita*
--	--	--	--	30	35	--	--	--	--	--	--	--	35	Calcopirita*

ND = No detectado. Augita = (Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Hedenbergita = CaFe<sup>2+</sup>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.\* En las últimas filas se presentan minerales cuya composición es similar a los obtenidos en la Microsonda electrónica.

#### 7.6.4 Zona afectada por actividades mineras

De la zona minera de El Carrizal se seleccionaron tres muestras de **sedimentos** correspondientes al muestreo sequía 1 (Tabla 30); en la colectada en la zona previa a las minas (M11) se encontraron minerales comunes como cuarzo, calcita, arcillas y pirita, en la muestra colectada cerca de la mina la Purísima (M14) presentó una composición similar a M11 más un sulfuro adicional, la pirrotita; finalmente la muestra colectada río abajo de la mina se encontró además la jarosita, una fase mineral secundaria generada tras la oxidación de sulfuros como pirita y arsenopirita. Esto indica el efecto de los residuos mineros localizados en el lecho del río Tolimán y, debido a la corriente escasa en la temporada de sequía, ocurre su oxidación en la zona posterior a la localización de los residuos y las minas; esto explica la presencia de la jarosita en la muestra colectada en la zona más baja del río.

Para el muestreo Lluvias únicamente se seleccionaron dos muestras de sedimentos (ver la Tabla 30). En la M21 colectada antes de la mina La Purísima nuevamente se identificó un sulfuro, la calcopirita. Esto nos demuestra que de manera natural se encuentran este tipo de minerales en la zona de El Carrizal y en concentraciones importantes (el límite de detección del difractómetro de rayos X es de 4-5% en peso). La muestra M23 colectada río abajo de la mina La Purísima presentó pirita, esfalerita y calcocita, así como jarosita; lo cual demuestra el efecto del arrastre de residuos mineros recientemente depositados en el lecho del río en las inmediaciones de la mina y que fueron arrastrados por corrientes intensas generadas en la temporada de lluvias reciente.

Tabla 30. Identificación mediante DRX de fases minerales presentes en sedimentos del río Tolimán			
Zona	Muestreo	Muestra	Minerales identificados
Afectada por actividades mineras	Sequía 1	M11	Cuarzo [SiO <sub>2</sub> ], <i>Montmorillonita</i> [NaO.3(Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O], Calcita [CaCO <sub>3</sub> ], <i>Albita desordenada</i> [NaAl Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] y Pirita [FeS <sub>2</sub> ]
		M14	Cuarzo [SiO <sub>2</sub> ], Calcita [CaCO <sub>3</sub> ], <i>muscovita</i> [KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub> ], Pirita [FeS <sub>2</sub> ] y pirrotita [Fe <sub>1-x</sub> S]
		M15	<i>Anortita sódica desordenada</i> [(Ca, Na)(Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub> ], Cuarzo [SiO <sub>2</sub> ], Calcita [CaCO <sub>3</sub> ], <i>Epistilbita</i> [(Ca, Na)(Si, Al) <sub>6</sub> O <sub>12</sub> .4H <sub>2</sub> O], <i>Montmorillonita</i> [NaO.3(Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O] y Jarosita [KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]
	Lluvias	M21	Calcita [CaCO <sub>3</sub> ], Cuarzo [SiO <sub>2</sub> ], <i>Albita</i> [NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ], <i>Clinocloro</i> [(Mg,Fe) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ], <i>Muscovita</i> [KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub> ], <i>Caolinita</i> [Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ], Calcopirita [CuFeS <sub>2</sub> ]
		M23	<i>Anortita sódica desordenada</i> [(Ca, Na)(Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub> ], Cuarzo [SiO <sub>2</sub> ], Calcita [CaCO <sub>3</sub> ], Jarosita [KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ], Pirita [FeS <sub>2</sub> ], Esfalerita [ZnS] <i>Montmorillonita</i> [NaO.3(Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O], Calcocita [Cu <sub>2</sub> S] y <i>Epistilbita</i> [(Ca, Na)(Si, Al) <sub>6</sub> O <sub>12</sub> .4H <sub>2</sub> O], <i>Caolinita</i> [Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ],

La presencia de los minerales en cursivas es incierta.

De los análisis que permitieron reconocer la identidad de las partículas se muestra en la Figura 41 que muestra a la microfotografía de una sección de la lámina delgada correspondiente a la muestra de sedimentos colectados en la zona minera de El Carrizal, en Sequía 1 y estación M12 (identificada como Carr-1-11). Las partículas brillantes señaladas con los números 1 y 2 (análisis número 24 y 25) fueron identificadas como pirita (FeS<sub>2</sub>) con trazas de arsénico y la marcada con el número 3 (el análisis 26 se realizó en un punto porque la partícula 2 resultó ser muy reducida en tamaño) como esfalerita (ZnS) con trazas de cadmio y arsénico; de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 36.

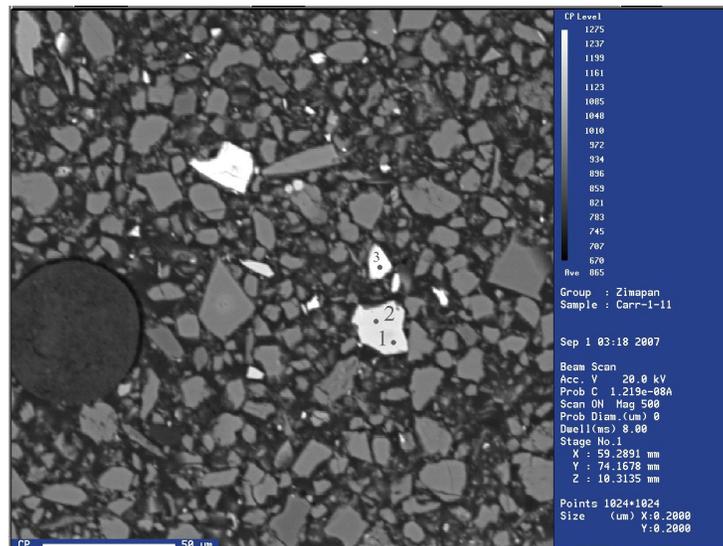


Figura 37. Microfotografía de una sección de la lámina delgada correspondiente a la muestra M12 (Carr-1-11)

Precisamente, Simons y Mapes (1957) mencionaron que en la mina Balcones localizada en la zona de El Carrizal se encontró esfalerita que pareció tener pequeñas cantidades de cadmio y siempre está asociada con pirita y usualmente a la galena; también describieron a la pirita como el sulfuro de hierro más abundante en el distrito minero de Zimapán.

Núm.	Porcentaje de cada elemento									Comentario
	As	Cd	Pb	Zn	Fe	S	Cu	K	Si	
1	<b>3.524</b>	ND	<b>0.072</b>	0.083	41.64	49.336	0.032	0.036	0.004	Carr-1-11-1
2	<b>2.452</b>	ND	<b>0.092</b>	0.076	41.469	50.117	0.008	0.027	0.004	Carr-1-11-2
3	<b>0.019</b>	<b>0.265</b>	ND	59.095	4.484	33.479	ND	0.057	0.082	Carr-1-11-3
--	--	--	--	--	47	53	--	--	--	Pirita*
--	--	--	--	66	--	33	--	--	--	Esfalerita*

\* En las últimas filas se presentan minerales cuya composición es similar a los obtenidos en la microsonda electrónica.  
ND = No detectable.

El análisis de sedimentos de la muestra M12 mediante EDS en Microsonda electrónica se identificaron minerales como pirita, esfalerita y calcita, en varios de ellos se identificaron trazas de arsénico. En la muestra M14 se identificaron minerales como piritas con trazas de arsénico y zinc, así como una de ellas nuevamente cubierta por una fase de óxido de hierro que contiene trazas de arsénico, plomo, zinc, calcio, silicio y sodio; así como una partícula de óxido de plomo.

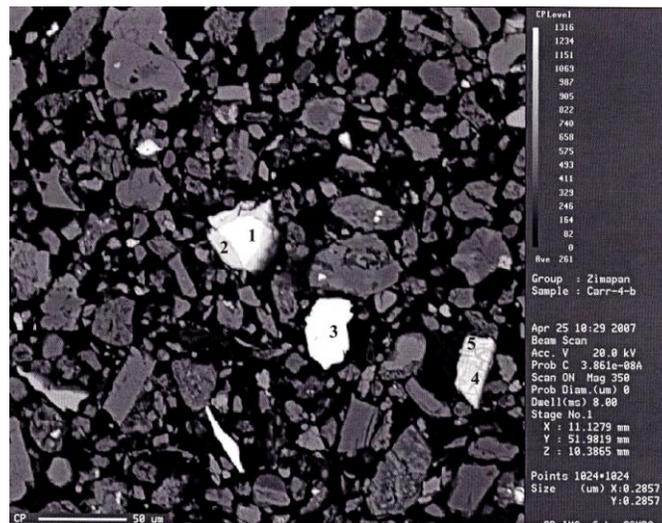
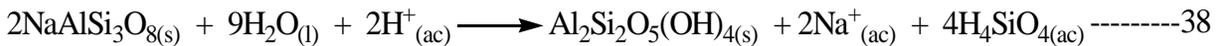


Figura 38. Campo analizado de los sedimentos M14 por EDS

Núm.	% Atómico de cada elemento analizado										Fase mineral estimada
	As	Pb	Zn	Fe	S	Ca	Si	Mg	Na	Ti	
1	<b>2</b>	ND	ND	44	50	ND	ND	ND	ND	ND	Pirita
2	<b>0.1</b>	<b>1.2</b>	<b>3</b>	81	ND	3	7	ND	2	ND	Capa de óxido
3	ND	ND	<b>0.2</b>	45	51	ND	1	ND	ND	ND	Pirita
4	ND	ND	<b>0.1</b>	78	ND	ND	ND	3	ND	17	Titanomagnetita
5	ND	ND	<b>1</b>	7	ND	ND	ND	ND	1	89	Óxido de titanio (TiO)
6**	ND	<b>83</b>	ND	5.9	ND	3	2.7	2.0	ND	ND	Carbonato de plomo
--	--	93	--	--	--	--	--	--	--	--	Óxido de plomo (PbO)*
--	--	77.5	--	--	--	--	--	--	--	--	Cerussita (PbCO <sub>3</sub> )*

ND = No detectable. \* En las últimas filas se presentan minerales cuya composición es similar a los obtenidos en la microsonda electrónica. \*\* = La partícula se encontró fuera del campo presentado en la Figura 38.

Sobre las arcillas identificadas mediante DRX en los sedimentos del río Tolimán, Plant y Raiswell (1994) mencionan que la hidrólisis ácida es el proceso de alteración principal de minerales aluminosilicatados (la mayoría de los minerales primarios), como se muestra en la ecuación 38 para la disolución de la albita,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , y su transformación en caolinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (reacción característica de climas templados) o bien en montmorillonita,  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (ecuación 39 que ocurre en ambientes semiáridos).



Adicionalmente, la estabilidad de algunos minerales identificados mediante DRX o Microsonda electrónica queda demostrada mediante los datos presentados por Essington (2004) acerca del producto de solubilidad (kps) obtenidos de las reacciones de disolución respectivas (véase la Tabla 6, apartado 4.2).

De acuerdo con los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

-La fracción de sedimentos de  $T < 0.063$  mm presentó partículas demasiado pequeñas para ser analizadas mediante un “perfil de línea” o de un mapeo; por lo que únicamente se realizaron microanálisis de uno hasta tres puntos o *spots* en cada partícula. Por lo que se recomienda emplear una fracción de tamaño de partícula de tamaño de arenas medias o arenas gruesas para efectuar este tipo de análisis.

-La Microsonda electrónica resultó ser un medio eficaz para la cuantificación elemental de partículas de sedimentos y jales de interés para esta investigación. Aunque sólo se efectuaron análisis por WDS en dos de las láminas delgadas preparadas para análisis, del resto de las láminas únicamente se realizaron análisis semi-cuantitativos por EDS; fue así que se obtuvo la identidad de ciertas partículas que resaltaban por la brillantez de su superficie (a mayor brillo, mayor peso molecular presentaban los elementos que formaban parte de la composición de la partícula) como pirita, esfalerita y jarosita.

-Los sedimentos analizados de la zona no contaminada no presentaron minerales relacionados con actividades mineras o jales mineros.

-En la muestra de jales oxidados se estima la presencia de minerales como siderita, jarosita y plumbojarosita que contuvieron trazas de arsénico, zinc, cobre y plomo.

-En los sedimentos afectados por jales oxidados se determinó la presencia de calcita, cuarzo, yeso, pirita, calcopirita, magnetita y arcillas (los sulfuros provienen de los jales), además de minerales secundarios como yeso y jarosita que provienen de los jales o bien, se generan en el lecho del río tras la interacción del drenaje ácido proveniente de los jales y los materiales sedimentarios.

-Los jales de SMV y SMN han sido caracterizados con anterioridad y se encontraron minerales primarios como sulfuros (pirita, pirrotita, esfalerita y calcopirita), cuarzo y calcita; los jales más antiguos (SMV) presentan fases secundarias como goetita-limonita, jarosita, lepidocrosita, yeso y anglesita. Mediante la Microsonda electrónica se identificaron en una muestra de SMV minerales como piritas no alteradas y otras alteradas pues cuentan con una cubierta mineral oxidada que presenta una composición similar a la schwertmannita y ferrihidrita, ambas contuvieron trazas de arsénico, zinc,

calcio, silicio y sodio. Estas fases se relacionan con procesos de precipitación más que a la oxidación de los sulfuros (Blowes *et al.*, 2004).

-Los sedimentos de la zona afectada por jales que fueron analizados mediante DRX indicaron la presencia de sulfuros únicamente en la muestra correspondiente a la temporada de lluvias. En la muestra de sedimentos analizada en la Microsonda se identificaron partículas de sulfuros como piritita y calcopiritita; un óxido de hierro con trazas de arsénico, zinc, titanio y manganeso, asimismo algunas partículas de feldespato con trazas de arsénico.

Los sedimentos de la zona de El Carrizal presentaron sulfuros cuya abundancia aumentó en dirección río abajo por el efecto del arrastre de residuos mineros. Además se observó la presencia de minerales secundarios como la jarosita en las muestras colectadas en la zona de muestreo río abajo de la mina La Purísima.

## 7.7 Cuantificación de arsénico total

En este apartado se muestra la discusión de los resultados obtenidos de la cuantificación de arsénico en sedimentos y jales (véase la Figura 38 de este apartado y en la Tabla H del Anexo 1), de acuerdo con las zonas en las que se dividió el área de estudio.

**a) Zona no contaminada.** Los valores de arsénico obtenidos en la zona no contaminada de los tres muestreos se ubicaron entre 59-157 mg/kg (promedio de 104 mg/kg), concentraciones que exceden el valor promedio en la corteza terrestre de 1.8 mg/kg (Fergusson, 1990), los intervalos de concentración de 1-40 mg/kg para suelos (O'Neil, 1995) y de 3-10 mg/kg para sedimentos no consolidados (Smedley y Kinniburgh, 2002). Sánchez *et al.* (2002a) presenta concentraciones de arsénico en sedimentos de arroyo activo, de los cuales se obtuvo 21 mg/kg (mediana), que resulta ser 20.1% del obtenido en esta investigación.

Asimismo, García (1997) llevó a cabo un muestreo de material de relleno en fracturas del cerro del Muhi y obtuvo una concentración de arsénico total de 129 mg/kg, por lo que los valores obtenidos sí son representativos de la zona no contaminada y su magnitud se debe a la mineralización de la zona.

Durante el tercer muestreo de esta investigación se colectó una muestra de sedimento en la parte norte del mismo cerro del Muhi (NC31), puesto que es una fuente de sedimentos que no tienen un origen de contaminación antropogénica en los alrededores y se obtuvo 141 mg/kg; por lo que las concentraciones de arsénico obtenidas en esta zona pueden ser consideradas como “naturales” para la región noreste del área de estudio, considerada como “no contaminada”.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la prueba F de Snedecor-Fisher para los datos de arsénico total para esta zona (Tabla 34), se define que no existieron diferencias significativas entre ambos muestreos (Sequía 1 y Lluvias) debido a que las condiciones climáticas impactaron mínimamente los sedimentos.

**b) Zona afectada por jales oxidados.** Las muestras colectadas a nivel superficial de los depósitos de jales oxidados denominados San Antonio (JR) presentaron las siguientes concentraciones de arsénico: en JR1=3001±267 mg/kg, JR2=11810±1767 mg/kg; ambos valores indican la abundancia de este elemento en los residuos mineros que es reflejada en los sedimentos debido a deslaves y escurrimientos de drenaje ácido. Al comparar estos valores con los descritos por Méndez y Armienta

(2003) para dos muestras colectadas en los mismos residuos, donde obtuvieron 4000 mg/kg y 14600 mg/kg, se observa que las magnitudes son similares, aunque en comparación con el presente trabajo, hubo una disminución de 25 y 19%, respectivamente.

Lo anterior explica por qué en los sedimentos colectados frente a la zona de influencia de estos jales oxidados se obtuvieron 1675 mg/kg (JO11) así como 3310 mg/kg (JO21) para Sequía 1 y Lluvias, respectivamente. Tales valores superan los encontrados en la parte alta del río (zona no contaminada) y los encontrados en sedimentos muestreados en una zona posterior al depósito de jales (385 mg/kg en JO12 y 643 mg/kg en JO22). García (1997) colectó sedimentos en esta zona del río Tolimán, frente a los jales oxidados y cuantificó arsénico de 869-4548 mg/kg (promedio de 1987 mg/kg). Las cantidades de As obtenidas en la presente investigación se encuentran dentro del intervalo mencionado, esto indica que este elemento se mantiene relativamente constante en los sedimentos a través del tiempo.

- c) **Zona afectada por jales.** En la muestra colectada superficialmente en la base de los jales SMV se cuantificaron  $3345 \pm 512$  mg/kg de arsénico, valor inferior a los obtenidos por García (1997) de 14125 mg/kg así como por Méndez y Armienta (2003) quienes, de dos muestras colectadas en el depósito de jales mencionado, obtuvieron 21400 y 18310 mg/kg. La diferencia entre tales muestreos y el presente trabajo se debe a que estos jales han recibido descargas de materiales de distintas minas en distintos periodos de tiempo, por lo que la muestra tomada en esta investigación pudo haber sido de un material mezclado (diluido) con roca caliza o con menor contenido de arsénico.

Los jales SMN se encuentran ubicados hacia el suroeste de Zimapán y, a pesar de encontrarse relativamente alejados de la rivera del río, su aporte hacia el sistema fluvial puede ocurrir a través del arrastre por el viento que, de acuerdo con Reséndiz (2007), durante diez meses corren en dirección suroeste, hacia la zona donde fueron colectados sedimentos de río. En la base del depósito de jales de SMN se colectó una muestra con el fin de tener una referencia de la fuente de contaminación hacia la zona del río más cercana. La concentración de arsénico total obtenida fue de  $6730 \pm 821$  mg/kg, cantidad inferior a la obtenida por Reséndiz (2007) de 18310 mg/kg en otro punto de la base de los jales, lo que nos habla de la heterogeneidad de estos materiales.

Los intervalos de concentración de arsénico obtenidos en sedimentos colectados en la zona suroeste de los jales SMN fueron 734-3614 y 433-1294 mg/kg para Sequía 1 y Lluvias, respectivamente. Estas concentraciones reflejan la influencia de aportes de agua y sedimentos contaminados con arsénico provenientes de río arriba, así como de materiales arrastrados por el viento desde las propias presas de jales. Asimismo, se observa una diferencia entre ambos muestreos debido a que esta zona del río presentó un impacto importante en el lecho por las lluvias intensas previas al muestreo en Lluvias.

Para la muestra J13 se obtuvo una concentración anormalmente alta (3614 mg/kg) de arsénico en comparación con las precedentes (1133 mg/kg para J11 y 734 mg/kg para J12), hecho que concuerda con los resultados obtenidos por García (1997) quien para la muestra marcada como 30 (ubicación similar a J13) obtuvo similar concentración (3339 mg/kg) pues este segmento del río recibe la influencia de la zona mineralizada denominada El barrón de donde García obtuvo una muestra de roca cuyo contenido de arsénico resultó de 1113 mg/kg. Precisamente de esta zona mineralizada provienen arroyos que descargan sedimentos hacia la zona del río Tolimán donde se colectaron las muestras de sedimentos que presentaron tal anomalía.

En la Tabla 34 se presentan los resultados obtenidos de la prueba F de Snedecor-Fisher aplicada a los datos de arsénico total obtenidos en la zona afectada por jales (oxidados y no oxidados) indican que no hubo diferencias significativas entre los dos muestreos (Sequía 1 y Lluvias) de acuerdo con el comportamiento del arsénico.

**d) Zona afectada por actividades mineras.** En la zona de El Carrizal las concentraciones de arsénico del primer muestreo abarcaron 340-949 mg/kg; mientras que para el segundo las cantidades disminuyeron y se ubicaron dentro del intervalo de 244-323 mg/kg. Este comportamiento se debe a que la captación pluvial fue importante durante la temporada de lluvias y su impacto fue mayor en la zona de El Carrizal en comparación con la parte alta del río; por lo tanto, la erosión de materiales del lecho fue mayor, y la cantidad de material no contaminado (suelo) acarreado a la zona aumentó; lo anterior provocó que la concentración de As en sedimentos disminuyera para el segundo muestreo. La alteración de los materiales sedimentarios provocada por las lluvias en la zona minera de El Carrizal alteró las concentraciones de arsénico de Sequía 1 a Lluvias, lo cual es comprobado con los datos obtenidos de la prueba F de Snedecor-Fisher para los datos obtenidos en esta zona como se observa en la Tabla 34.

El arsénico en sedimentos del río Tolimán en la zona de El Carrizal fue cuantificado por García (1997) dentro del intervalo siguiente 2081.8-5148.6 mg/kg (promedio de 3216.3 mg/kg), valores que están relacionados con la actividad minera que se ha desarrollado aquí (por ejemplo, las minas Balcones y la Purísima, actualmente activa) y son mayores a los obtenidos en la presente investigación. Adicionalmente, García analizó material de relleno de fracturas en esta área y encontró 192.5 mg/kg de As, lo cual demuestra que fuera del área de influencia de las minas sí se encuentra este elemento de manera natural y en concentraciones importantes.

Las concentraciones de arsénico obtenidas en todos los sitios de muestreo y en ambas temporadas de colecta son mayores que el valor de fondo (mediana) en sedimentos de arroyo activo en Zimapán (Sánchez *et al.*, 2002a y b; Tabla D, Anexo 1), y de los parámetros internacionales establecidos para sedimentos de río (Tabla 33). La mayoría de los datos obtenidos en esta investigación son mayores que los valores presentados por Rice (1999) para sedimentos del lecho de arroyos colectados en 20 áreas de estudio de Estados Unidos (E.U.) como parte del Programa Nacional de Reconocimiento de la Calidad del Agua (NAWQA) de dicho país, los cuales son: 1.0, 6.3 y 200 mg/kg en peso seco para la concentración mínima, la mediana y la concentración máxima, respectivamente.

Las concentraciones mayores de arsénico obtenidas en esta investigación son comparables a las cuantificadas en suelos afectados por fundidoras y zonas industriales en donde se encuentran hasta más de 1000 mg/kg de este elemento (Lumsdon *et al.*, 2001). El río colombiano denominado Marmato ha recibido drenaje de una zona minera y presentó concentraciones de arsénico durante el verano de 1600 mg/kg y en el invierno de 460 mg/kg (Prieto, 1998), niveles que son comparables a los obtenidos en esta investigación en los sedimentos impactados por jales oxidados y también muestra la diferencia natural ocasionada por las lluvias estacionales.

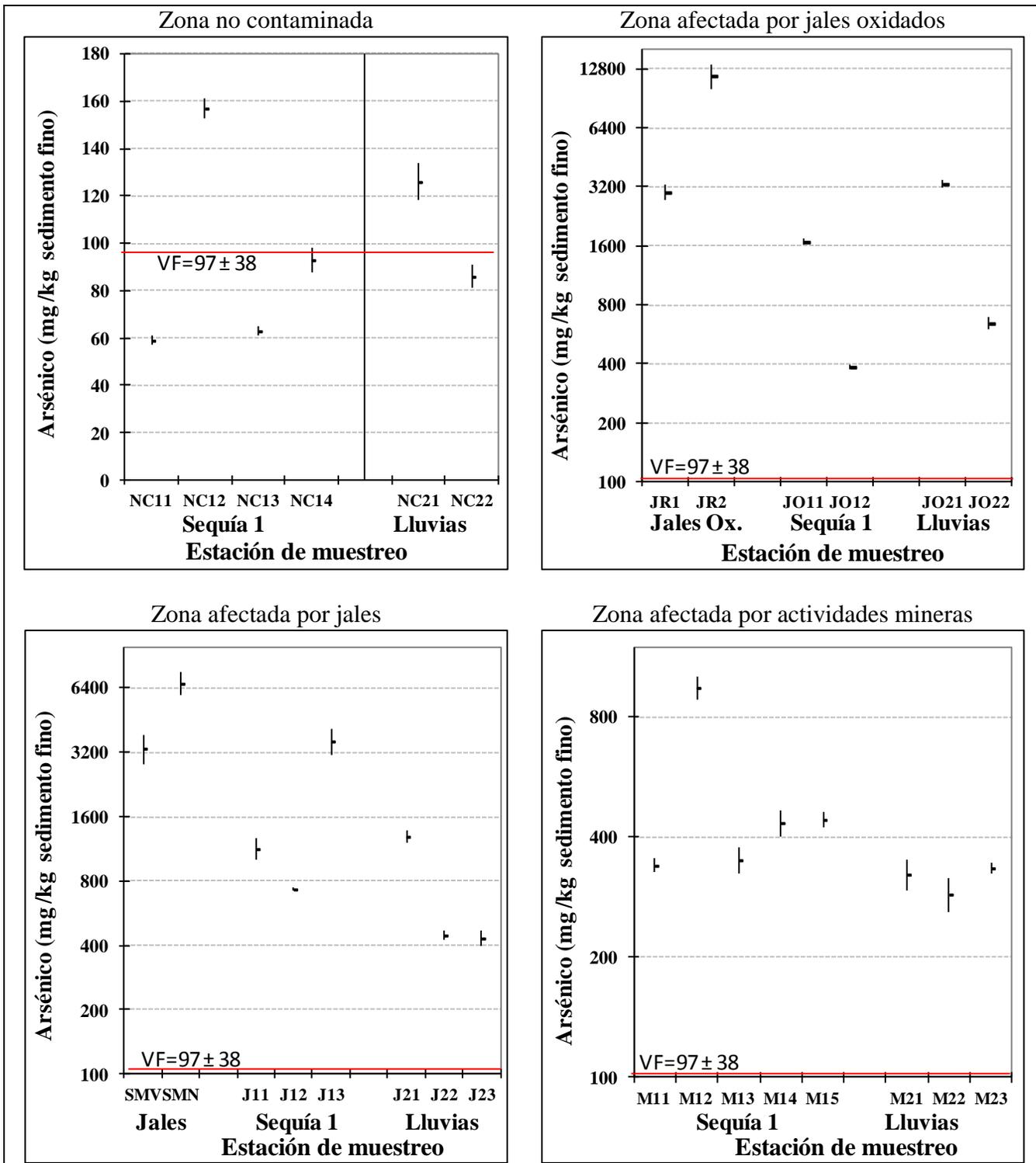


Figura 39. Concentraciones de  $As_{Total}$  en sedimentos del río Tolimán y jales por zona  
 VF = Valor de fondo obtenido de la zona no contaminada  
 La línea vertical de cada punto simboliza  $\pm$  la desviación estándar

Tabla 33. Comparación entre los resultados de arsénico total cuantificado en sedimentos del río Tolimán, el valor de fondo y parámetros internacionales									
Fuente	Concentración total (mg/kg) en sedimentos del río Tolimán, Zimapán, México (esta investigación)				Valor de fondo Zimapán (SGM) <sup>a</sup>	Guías canadienses de calidad de sedimentos <sup>(b)</sup> (mg/kg)		Directrices sobre los niveles de concentraciones, Ontario, Canadá (mg/kg) <sup>(c)</sup>	
	Zona no contaminada	Zona afectada por Jales oxidados	Zona afectada por Jales	Zona afectada por actividades mineras		ISQG	PEL	Bajo	Severo
Elemento	Intervalo (promedio)		Intervalo (promedio)	Intervalo (promedio)	(mg/kg)				
Arsénico	S1	43-114 (93)	385-1675 (1030)	734-3614 (1827)	21	5.9	17.0	6	33
	LI	<b>86-126 (106)</b>	<b>643-3310 (1977)</b>	<b>433-1294 (725)</b>					

N.D. = No disponible. S1 = Muestreo correspondiente a la temporada de Sequía 1. LI= Muestreo correspondiente a la temporada de Lluvias.

<sup>(a)</sup> Valor de la mediana calculada a partir de los datos presentados por Sánchez *et al.* (2002a). Véase la Tabla D del Anexo 1. SGM = Servicio Geológico Mexicano

<sup>(b)</sup> CCME (2002). ISQG = Guías Interinas de calidad de Sedimentos (en inglés: Interim Sediment Quality Guidelines) recomendadas para concentraciones totales de químicos en sedimentos continentales (freshwater sediments) y marinos. PEL = Nivel de Efecto probable (en inglés= Probable Effect Level) que define el nivel sobre el cual se espera que los efectos adversos sobre la vida acuática ocurran frecuentemente.

<sup>(c)</sup> Directrices de proyecciones de nivel (del inglés: Screening Level guidelines). Ministro del Ambiente de Ontario.

Tabla 34. Resultados de la <b>prueba de F</b> para [As] <sub>T</sub> en sedimentos en Sequía 1 y Lluvias		
Zona	Prueba de F (Snedecor-Fisher)	Conclusión
No contaminada	F (2.6) < F <sub>valor crítico</sub> (215)	No hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)
Afectada por jales	F (1.09) < F <sub>valor crítico</sub> (6.4)	No hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)
Afectada por actividades mineras	F (107) > F <sub>valor crítico</sub> (19.2)	Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)

Planteamiento de hipótesis:

Ho= No hay diferencias significativas entre ambos muestreos ( $F < F_{\text{valor crítico}}$ ,  $\alpha = 0.05$ )

Hi= Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos ( $F > F_{\text{valor crítico}}$ ,  $\alpha = 0.05$ )

[As]<sub>T</sub> = concentraciones de arsénico total

A continuación se muestra cómo se calcula del “Índice de Geoacumulación” (Igeo) que es considerado como una medida de la contaminación por metales y metaloides en sedimentos y que ha sido aplicado en investigaciones realizadas en otras partes del mundo (por ejemplo: Salomons y Förstner, 1984; Howary y Banat, 2001; Santos *et al.*, 2003). Este índice se obtiene por medio de la siguiente operación: **Igeo = log<sub>2</sub> [ Cn / (1.5)(Bn) ]**. Donde: Cn es la concentración total del elemento obtenida en cada muestra, Bn es la concentración total promedio de la zona no contaminada o el valor de fondo establecido y 1.5 es un factor de corrección para los valores de fondo. A partir de los resultados del Índice de Geoacumulación se pueden establecer 6 clases distintas (Santos *et al.*, 2003) que corresponden a niveles de contaminación (Tabla 35).

Clase	Igeo	Intensidad de la contaminación*	Interpretación
0	0	0	No contaminado
1	0-1	3	No contaminado a moderadamente contaminado
2	1-2	6	Moderadamente contaminado
3	2-3	12	Moderadamente contaminado a fuertemente contaminado
4	3-4	24	Fuertemente contaminado
5	4-5	48	Fuertemente a muy fuertemente contaminado
6	>5	96	Muy fuertemente contaminado

Fuente: modificación a la presentada por Santos *et al.* (2003). \* Número de veces mayor que los valores de fondo.

A partir de las concentraciones totales de arsénico obtenidas se ha calculado el índice de geoacumulación, los resultados se presentan gráficamente en la Figura 40 y los datos se presentan en la Tabla I del anexo 1). La situación de los sedimentos en la zona de influencia de los jales oxidados y no oxidados es de “moderada a fuertemente contaminada”. Las condiciones de contaminación disminuyen río abajo, aunque aumentaron de Sequía 1 a Lluvias debido al efecto del arrastre de jales enriquecidos con As hacia el lecho del río. En la zona de El Carrizal la situación del arsénico en sedimentos es de “no contaminada a moderadamente contaminada” y se mantiene relativamente constante en cuestión de tiempo y espacio.

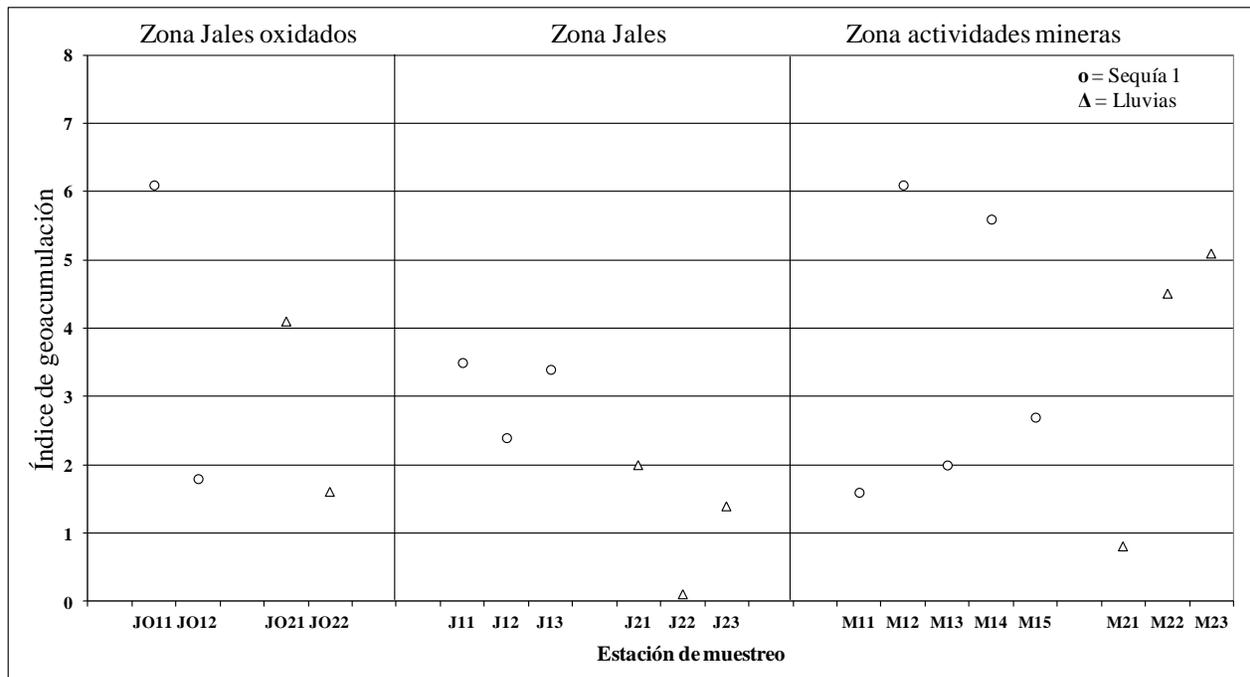


Figura 40. Índice de geoacumulación de arsénico en sedimentos

Enseguida se presentan conclusiones correspondientes al presente apartado:

a) Las concentraciones de arsénico en la zona no contaminada resultaron mayores que las descritas para materiales naturales (como el promedio descrito para la corteza terrestre, suelos y sedimentos) y de los niveles establecidos en Guías de Calidad de Sedimentos publicadas en distintos países (véanse ejemplos en la Tabla 33). A pesar de lo anterior, los valores obtenidos pueden ser considerados naturales para la zona puesto que se trata de una zona mineralizada y es común encontrar tales niveles en ella. Por lo anterior, el promedio obtenido de esta zona se tomó como base para calcular el Índice de Geoacumulación del arsénico en los sedimentos.

b) Los jales oxidados presentaron las concentraciones de arsénico total más altas de todos los materiales analizados y son comparables a las obtenidas en investigaciones previas. Estos niveles altos de arsénico en los jales provocan que los sedimentos colectados frente a dichos residuos las concentraciones de este elemento sean mayores con respecto a la mayoría de los demás sedimentos analizados en esta investigación.

c) Los jales grises (SMV y SMN) también presentaron altas concentraciones de arsénico que son reflejadas en los sedimentos colectados en los alrededores de tales residuos.

d) En la zona de El Carrizal también se cuantificaron altas concentraciones de arsénico en sedimentos, las cuales se deben a la mineralización natural del área así como a las actividades mineras que ahí se realizan actualmente (incluido el efecto del arrastre de residuos mineros depositados recientemente en el lecho del río. Asimismo, sólo en esta zona se determinó que los resultados obtenidos en los muestreos de Sequía1 y Lluvias son estadísticamente diferentes.

e) Tras calcular el Índice de geoacumulación del arsénico para la zona de influencia de los jales y jales oxidados se define que los sedimentos analizados están de “moderado a fuertemente contaminados”. Las condiciones de contaminación disminuyen río abajo, aunque aumentaron de Sequía 1 a Lluvias debido al efecto del arrastre de jales hacia el lecho del río. Mientras que los sedimentos de la zona de El Carrizal se encuentran de “no contaminados a moderadamente contaminados”, condición que se mantiene relativamente constante en tiempo y espacio.

## 7.8 Cuantificación de metales totales

En este apartado se presenta la discusión de los resultados obtenidos en la cuantificación de cadmio, plomo y zinc totales<sup>65</sup> mediante Espectrometría de Absorción Atómica de Flama.

### 7.8.1 Cadmio

La cuantificación de cadmio total ( $Cd_{Total}$ ) generó los resultados presentados en la Tabla J (Anexo 1) y gráficamente en la Figura 41 de este apartado; la discusión se presenta en los siguientes párrafos.

a) **Zona no contaminada.** El cadmio fue cuantificado en sedimentos de la zona no contaminada dentro del intervalo 4-8 mg/kg (promedio de 6 mg/kg) considerando ambos muestreos; esto permite establecer que este elemento está presente de manera natural en los sedimentos del área en un intervalo de concentración corto en distintas temporadas del año. A pesar de la aparente

---

<sup>65</sup> Todos los valores de concentración están en unidades de mg/kg (ppm) en base seca.

homogeneidad en las concentraciones de cadmio total en sedimentos de esta zona del río Tolimán, el resultado de la aplicación de la prueba F de Snedecor-Fisher para estos datos (Tabla 37) indicó que sí existen diferencias significativas entre ambos muestreos, provocadas principalmente por los aportes de materiales terrígenos de tamaño de partícula <0.063 mm hacia el lecho del río.

Fergusson (1990) describe que la abundancia de cadmio en la corteza terrestre es de aproximadamente 0.2 mg/kg, asimismo afirma que los valores bajos se presentan generalmente en rocas ígneas, areniscas y calizas (<0.001-1.6 mg/kg), mientras que los valores altos ocurren en rocas sedimentarias asociadas con material orgánico, nódulos de hierro-manganeso, en depósitos de fosforitas; finalmente en suelos derivados de esquistos se han obtenido 8.0 mg/kg. Sánchez *et al.* (2002b) presenta concentraciones de cadmio en sedimentos de arroyo activo, de los cuales se obtuvo en promedio 0.89 mg/kg (mediana), sólo 11% del obtenido en esta investigación en la zona no contaminada. A pesar de lo anterior, las concentraciones obtenidas en esta zona serán consideradas “naturales” y servirán para calcular el Índice de geoacumulación.

- b) Zona afectada por jales oxidados.** Las concentraciones de cadmio obtenidas en los jales oxidados JR1 (27 mg/kg) y JR2 (6 mg/kg) son menores a la encontrada en la muestra JO11 (193 mg/kg), colectada frente a tales depósitos de residuos mineros. Este comportamiento se explica porque el aporte de contaminantes desde los residuos mineros se da a través del escurrimiento de drenaje ácido (el pH de los jales fue de 2.32 y 2.66) hacia el río en donde las condiciones de pH de los sedimentos indican neutralidad (pH de 7.1), por lo que deben existir procesos de precipitación de cationes (como el Cd, Pb y Zn) en forma de productos más estables de la hidrólisis ácida de metales, como óxidos, hidróxidos, sulfatos y la formación de complejos con iones carbonato y bicarbonato (Essington, 2004).
- c) Zona afectada por jales.** Los valores altos de cadmio encontrados en los jales mineros SMV (86 mg/kg) y SMN (76 mg/kg) demuestran que estos residuos pueden impactar negativamente los alrededores, pues no sólo las concentraciones de cadmio son elevadas en los sedimentos (como se verá a continuación), sino también en los suelos de los alrededores, como lo demostró Reséndiz (2007) quien cuantificó 1742, 63 y 22 mg/kg para las muestras de suelos superficiales localizados frente al depósito de jales denominados SMV SMV7S, SMV8S y SMV9S, respectivamente.

En las estaciones J11 a J13 se cuantificaron similares cantidades de cadmio (16-36 mg/kg, en promedio 28.6 mg/kg), lo cual indica que las condiciones geoquímicas de esta zona del río no favorecen la acumulación de este metal en los sedimentos. Los sedimentos colectados en el muestreo Lluvias presentaron concentraciones dentro del intervalo de 9-12 mg/kg (promedio de 10 mg/kg) que son menores en comparación con las obtenidas en el muestreo previo. Esto se debió a la entrada de materiales terrígenos hacia el río.

Para la zona que abarca los segmentos de río afectados por jales oxidados y no oxidados se aplicó la prueba F de Snedecor-Fisher para las concentraciones de cadmio total (Tabla 37) y el resultado indica que sí existen diferencias significativas entre los muestreos.

- d) Zona afectada por actividades mineras.** La muestra M11, representativa de una zona no afectada por actividades mineras, presenta una concentración de Cd de 19 mg/kg, que es similar a las encontradas en las estaciones M12 (22 mg/kg) y M14 (29 mg/kg), las cuales no son afectadas directamente por el arrastre de residuos mineros. En cambio, estos residuos sí causan mayores concentraciones en M13 (99 mg/kg) y M15 (66 mg/kg); la diferencia entre estas muestras indica que

el cadmio se concentra en los sedimentos cercanos a la mina La Purísima y disminuye en dirección río abajo; este comportamiento no se presentó en el segundo muestreo. El comportamiento de cadmio descrito se confirma con el resultado de la aplicación de la Prueba F de Snedecor-Fisher (Tabla 37) la cual demuestra que sí existen diferencias significativas entre ambos muestreos.

En general, la prueba de F demostró que sí existen diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de cadmio obtenidas en Sequía 1 con respecto a Lluvias para las cuatro zonas investigadas, por lo que se demuestra la susceptibilidad de este elemento al efecto de la lluvia y el correspondiente aumento del caudal en el río Tolimán.

Como se observa en la Tabla 36, las concentraciones de cadmio obtenidas en los sedimentos del río Tolimán en la zona no contaminada y en algunos de los colectados en otras zonas de estudio son menores a los valores mayores que han sido establecidos en las Directrices Canadienses de Calidad de Sedimentos de aguas continentales y por el Ministerio del Medio Ambiente de Ontario; lo que demuestra el riesgo de este metal para provocar efectos adversos a la vida acuática del río. En el resto de las muestras la cantidad de este metal es superior al nivel de fondo obtenido de sedimentos de arroyo activo en el distrito minero de Zimapán (Sánchez *et al.*, 2002a y b) y a los límites máximos de las directrices internacionales para la protección de la vida acuática.

Las concentraciones máximas de cadmio cuantificado en los sedimentos del río Tolimán (87-193 mg/kg) son similares a los 120 mg/kg cuantificados en sedimentos de tamaño de partícula <0.063mm que están impactados con jales intemperizados de una mina abandonada ubicada en Montevicchio, Cerdeña, Italia (Fanfani *et al.*, 1997). También son similares a los descritos por Haag *et al.* (2001) quienes encontraron un máximo de Cd de 105 mg/kg (media de 23.5 mg/kg) en sedimentos finos de partículas menores a 0.020 mm, recolectados en el río Neckar, un tributario del río Rhin, en Alemania; y también a los descritos por Salomons y Förstner (1984) quienes midieron las concentraciones de cadmio en la fracción “pelítica” ( $T < 2\mu\text{m}$ ) de sedimentos del río Rhin dentro del intervalo 5-80 mg/kg; tales concentraciones “altas” son atribuidas a las industrias ubicadas en las cercanías de este río.

Prieto (1998) menciona que en el río Marmato (Colombia), que recibe efluentes de una zona minera, encontró concentraciones de cadmio de 119.5 y 95.5 mg/kg en sedimentos colectados en verano y en invierno, respectivamente; tales concentraciones son similares a las mayores encontradas en esta investigación. Por su parte, González *et al.* (2000) describen los resultados obtenidos de haber analizado varios elementos en 747 muestras de sedimentos de arroyos colectadas al sur del estado de Zacatecas y en parte de los estados de Jalisco, Aguascalientes y San Luis Potosí, México; a partir de sus resultados establecieron que el cadmio se encontró hasta 3.37 mg/kg y el valor máximo encontrado fue de 206.87 mg/kg, que lo relacionaron con la influencia de áreas mineralizadas. Estos resultados confirman que en zonas mineralizadas las concentraciones de ciertos elementos pueden elevarse sobre las concentraciones descritas para la corteza terrestre y otros materiales geológicos no contaminados.

Con el cálculo del Índice de Geoacumulación de cadmio en los sedimentos (Figura 42) se observa que la muestra de sedimentos JO11 presentó una condición de “fuertemente a muy fuertemente contaminado” con este metal. Este comportamiento no se observa en las siguientes muestras de la zona ni en aquellas colectadas en el muestreo posterior. Los sedimentos colectados en la zona afectada por jales (SMV y SMN) se encontraron “moderadamente contaminados” en el muestreo Sequía 1 y de “no contaminados a moderadamente contaminados” para el muestreo Lluvias. Para los sedimentos de la zona afectada por actividades mineras indicó que las muestras colectadas en la parte alta de esta área (M11 y M22) estuvieron “no contaminados a moderadamente contaminados” en Sequía 1 y “no

contaminados” en Lluvias. Para los sedimentos colectados en el muestreo Sequía 1 se determina que aquellos colectados junto a la vaguada estuvieron “fuertemente contaminados” con cadmio y el resto “moderadamente contaminados” pues no eran impactados por el arrastre de residuos mineros.

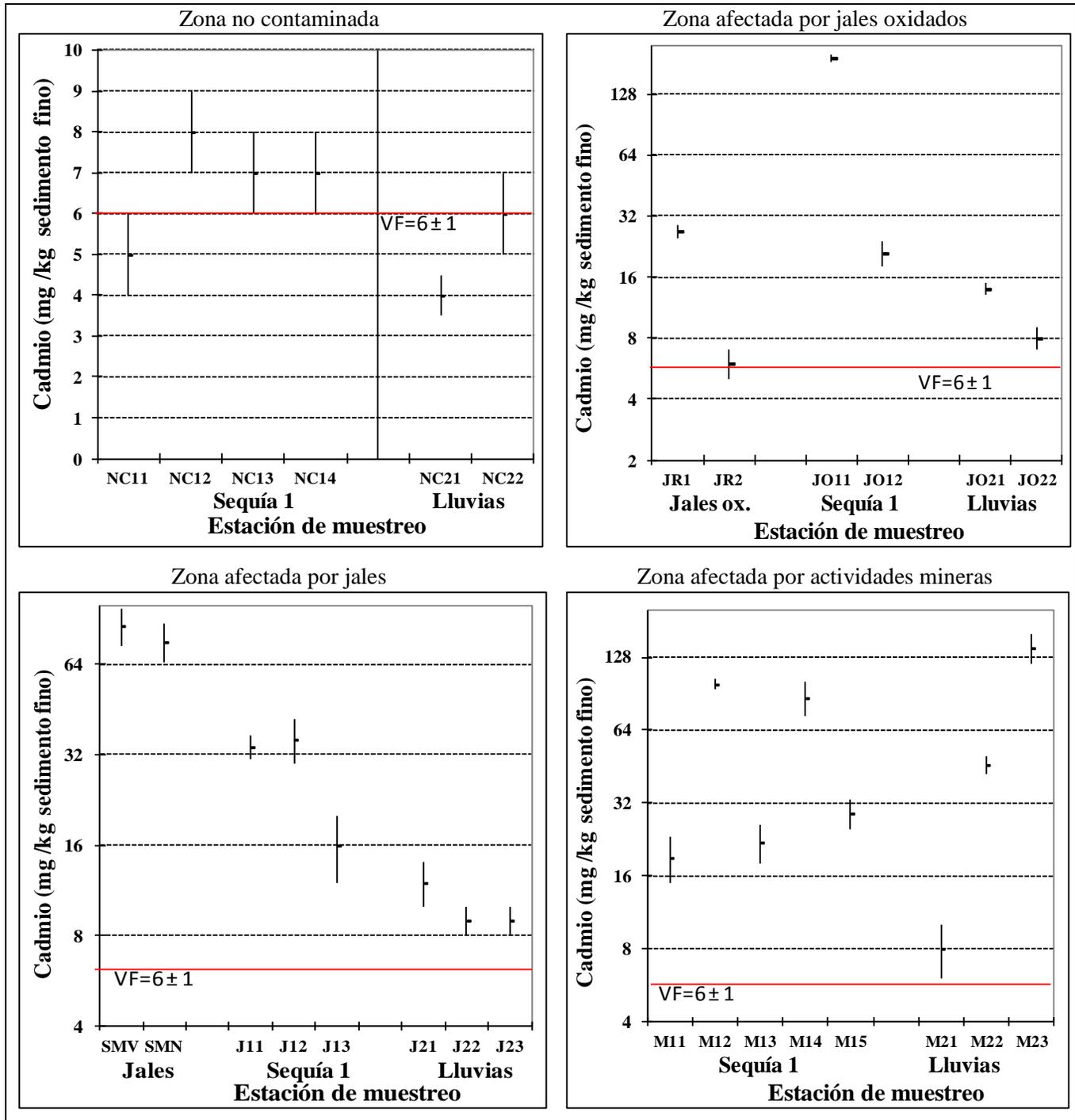


Figura 41. Concentraciones de  $Cd_{Total}$  en sedimentos del río Tolimán y jales por zona

VF = Valor de fondo obtenido de la zona no contaminada

La línea vertical de cada punto simboliza  $\pm$  la desviación estándar

Fuente	Concentración total (mg/kg) en sedimentos del río Tolimán, Zimapán, México (esta investigación)				Valor de fondo Zimapán (SGM) <sup>a</sup>	Guías canadienses de calidad de sedimentos ( <sup>b</sup> ) (mg/kg)		Directrices sobre los niveles de concentraciones, Ontario, Canadá (mg/kg) ( <sup>c</sup> )	
	Zona no contaminada	Zona afectada por Jales oxidados	Zona afectada por Jales	Zona afectada por actividades mineras		ISQG	PEL	Bajo	Severo
Elemento	Intervalo (promedio)		Intervalo (promedio)	Intervalo (promedio)	(mg/kg)				
Cadmio	S1	5-8 (7)	21-193 (107)	16-36 (29)	0.89	0.6	3.5	0.6	10
	L1	<b>4-6</b> (5)	<b>8-14</b> (11)	<b>9-12</b> (10)					

N.D. = No disponible. S1 = Muestreo correspondiente a la temporada de Sequía 1. L1= Muestreo correspondiente a la temporada de Lluvias.

(<sup>a</sup>) Valor de la mediana calculada a partir de los datos presentados por Sánchez *et al.* (2002b). Véase la Tabla Dy B del Anexo 1. SGM = Servicio Geológico Mexicano

(<sup>b</sup>) CCME (2002). ISQG = Guías Interinas de calidad de Sedimentos (en inglés: Interim Sediment Quality Guidelines) recomendadas para concentraciones totales de químicos en sedimentos continentales (freshwater sediments) y marinos. PEL = Nivel de Efecto probable (en inglés= Probable Effect Level) que define el nivel sobre el cual se espera que los efectos adversos sobre la vida acuática ocurran frecuentemente.

(<sup>c</sup>) Directrices de proyecciones de nivel (del inglés: Screening Level guidelines). Ministro del Ambiente de Ontario.

Zona	Prueba de F (Snedecor-Fisher)	Conclusión
No contaminada	F (0.79) >F <sub>valor crítico</sub> (0.099)	Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)
Afectada por jales	F (889) >F <sub>valor crítico</sub> (6.4)	Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)
Afectada por actividades mineras	F (0.32) >F <sub>valor crítico</sub> (0.14)	Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)

Planteamiento de hipótesis:

H<sub>0</sub>= No hay diferencias significativas entre ambos muestreos (F < F<sub>valor crítico</sub>, alfa=0.05)

H<sub>1</sub>= Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos (F > F<sub>valor crítico</sub>, alfa=0.05)

[Cd]<sub>T</sub> = concentraciones de cadmio total

Finalmente, para el muestreo Lluvias la condición se agrava en dirección río abajo de una condición “no contaminado” en M21 a “fuertemente contaminado” en M23. Los resultados se muestran en la Tabla K del Anexo 1.

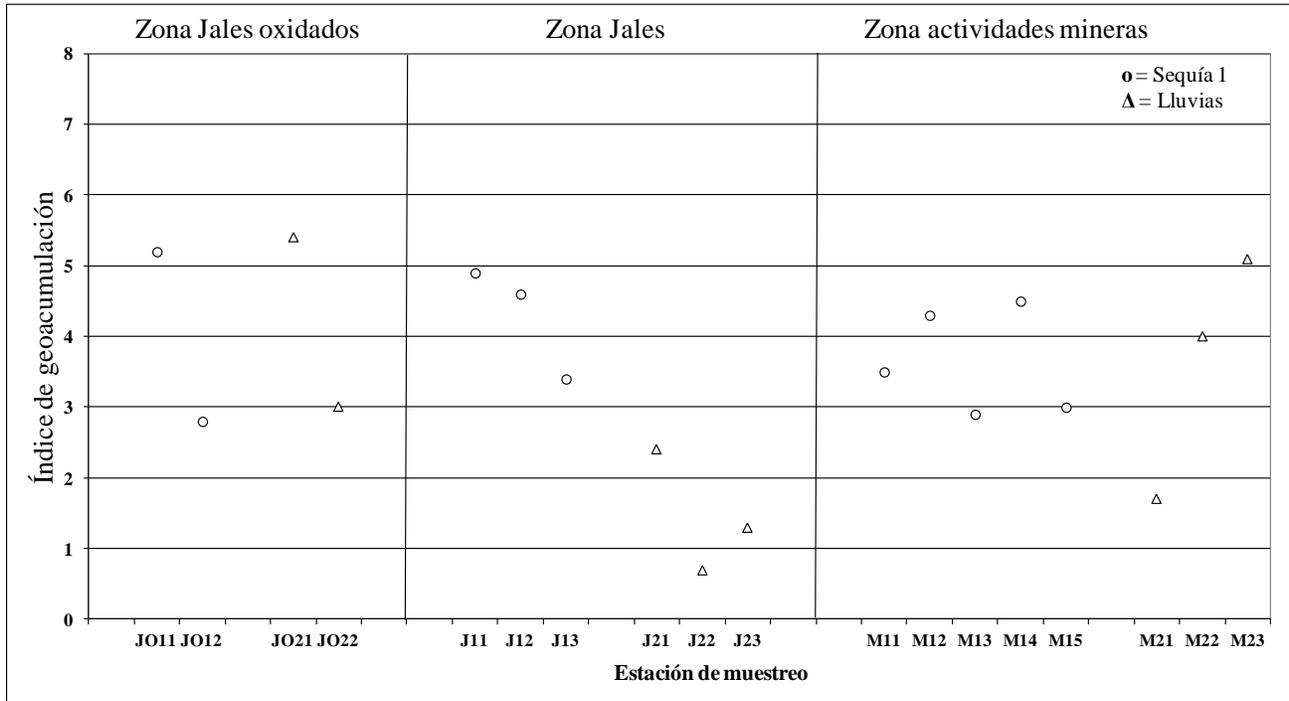


Figura 42. Índice de geoacumulación de cadmio en sedimentos

### 7.8.2 Plomo

Las concentraciones de plomo total obtenidas en sedimentos del río Tolimán se presentan en la Tabla L del Anexo 1 y gráficamente en la Figura 43. Enseguida se hace la discusión de los resultados.

**a) Zona no contaminada.** Las concentraciones de plomo encontradas en la zona no contaminada del muestreo Sequía 1 (70-99 mg/kg) y Lluvias (52-64 mg/kg) son similares entre sí y con respecto a la concentración de este elemento para calizas y dolomitas (71 mg/kg) descrita por Davies (1995); también son semejantes a los niveles de 50.63-95.31 mg/kg de plomo encontrados por González *et al.* (2000) en una región ubicada al sur del estado minero de Zacatecas, México; por lo tanto, es posible establecer que los intervalos obtenidos en la presente investigación son “naturales” para esta región.

El resultado obtenido de aplicar la prueba F de Snedecor-Fisher para los datos de plomo total en sedimentos de la zona no contaminada (Tabla 39) demuestra que sí existieron diferencias significativas entre Sequía 1 y Lluvias para las concentraciones de este elemento.

**b) Zona afectada por jales oxidados.** Para los jales oxidados se obtuvieron concentraciones distintas de plomo: 2027 y 1410 mg/kg para JR1 y JR2, respectivamente. De la misma forma que sucedió para el cadmio, en la muestra de sedimentos colectados enfrente de estos jales rojos se encontró una concentración mayor (4164 mg/kg) que la obtenida en los residuos mineros debido a que las condiciones del medio (principalmente el pH neutro) favorecen la precipitación de estos metales. En cambio, la subsiguiente muestra localizada río abajo sólo presentó una quinta parte (786 mg/kg) de

la cantidad de cadmio mencionada. El mismo patrón se encontró en el muestreo durante Lluvias, aunque las concentraciones de las muestras aumentaron de 12 a 14% en comparación con el muestreo anterior. El aumento de las concentraciones del sequía 1 al de lluvias sólo ocurrió para el arsénico y el plomo debido a que los compuestos que forman poseen una menor solubilidad que las especies de cadmio y de zinc que se forman en el sistema fluvial.

- c) **Zona afectada por jales.** Los jales de SMV y SMN presentaron 2492 mg/kg y 2812 mg/kg, respectivamente. Así se explica por qué se encontró una concentración muy alta de plomo en las muestras de sedimentos J13 y J14 (3369 y 2844 mg/kg, respectivamente) colectadas en las inmediaciones de tales residuos mineros; además, muestran una tendencia a disminuir en dirección río abajo, lo cual es un indicador del transporte gradual de este contaminante por el río en Sequía 1. Para el muestreo correspondiente a Lluvias las concentraciones disminuyeron más de 75% que los niveles obtenidos en Sequía 1, y su distribución fue heterogénea a lo largo del segmento del río muestreado.

Las aportaciones de plomo desde los jales SMV también se evidencian en los suelos localizados entre dichos jales y el río Tolimán, como lo describe Reséndiz (2007) para las muestras colectadas en orden poniente-oriente a nivel superficial SMV7S, SMV8S y SMV9S (con 3031, 907 y 275 mg/kg, respectivamente).

- d) **Zona afectada por actividades mineras.** En la zona afectada por actividades mineras se observa un aumento de las concentraciones de plomo en dirección río abajo para Sequía 1 y Lluvias. A diferencia de los demás elementos analizados, la concentración de plomo en la muestra colectada previo a la influencia de las minas (M11) fue mayor que las encontradas en las estaciones de muestreo río abajo y que no son afectadas por terreros (J13 y J15).

Para ambos muestreos se encontró una tendencia a aumentar las concentraciones de plomo en dirección río abajo principalmente en aquellos sedimentos asociados con la *vaguada*, fenómeno explicado a partir del transporte de materiales finos y mayor peso específico (considerando la masa del Pb de 207.2 UMA) en comparación con los demás elementos investigados.

Los sedimentos colectados en las estaciones JO11 del Sequía 1, así como JO21 y C23 del Lluvias representan el mayor riesgo hacia el medio ambiente y la población humana del área de estudio, debido a las concentraciones de plomo total. Esto se ve reflejado en la Tabla 38 donde se observa que sólo los sedimentos colectados en la zona no contaminada son menores a los valores propuestos como límites máximos en las Directrices de Calidad de Sedimentos continentales elaboradas por el Consejo de Ministerios de medio ambiente de Canadá y el Ministerio de Medio Ambiente de Ontario. Por lo tanto, las zonas del río Tolimán donde se colectaron sedimentos sí representan un riesgo ya que pueden provocar efectos adversos a la vida acuática asociada al sistema fluvial, por su contenido de plomo.

Los resultados de aplicar la prueba F de Snedecor-Fisher a los datos de las zonas afectadas por jales (oxidados y no oxidados) así como de la zona afectada por actividades mineras (Tabla 39) demuestran que, para las zonas mencionadas, no se encontraron diferencias significativas entre las concentraciones de plomo total para ambos muestreos.

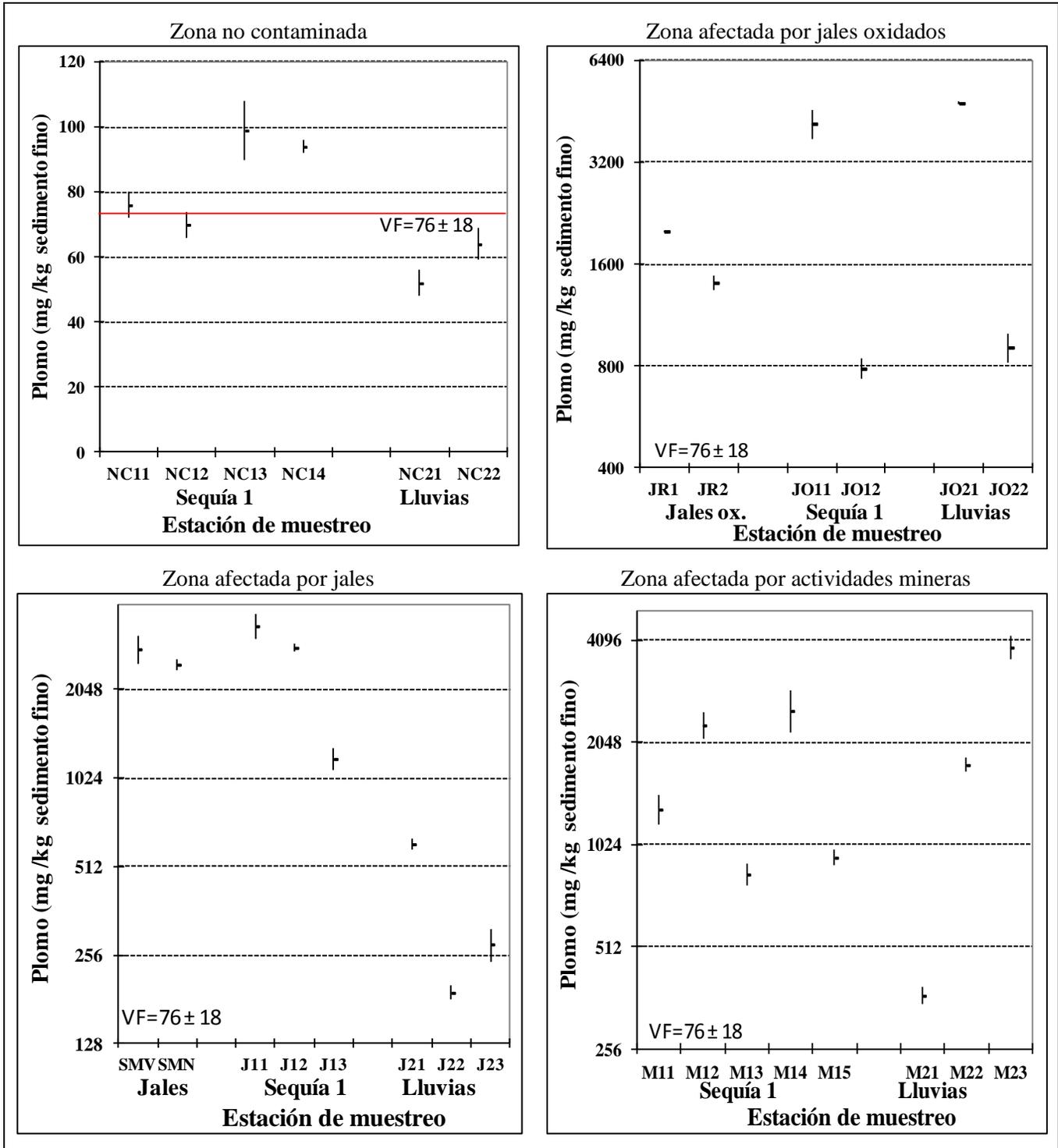


Figura 43. Concentraciones de  $Pb_{Total}$  en sedimentos del río Tolimán y jales por zona de muestreo  
 VF = Valor de fondo obtenido de la zona no contaminada.  
 La línea vertical de cada punto simboliza  $\pm$  la desviación estándar

Fuente	Concentración total (mg/kg) en sedimentos del río Tolimán, Zimapán, México (esta investigación)				Valor de fondo Zimapán (SGM) <sup>a</sup>	Guías canadienses de calidad de sedimentos ( <sup>b</sup> ) (mg/kg)		Directrices sobre los niveles de concentraciones, Ontario, Canadá (mg/kg) ( <sup>c</sup> )	
	Zona no contaminada	Zona afectada por Jales oxidados	Zona afectada por Jales	Zona afectada por actividades mineras		ISQG	PEL	Bajo	Severo
Elemento	Intervalo (promedio)		Intervalo (promedio)	Intervalo (promedio)	(mg/kg)				
Plomo	S1	70-99 (85)	786-4164 (966)	1191-3369 (2468)	109	35.0	91.3	31	250
	LI	<b>52-64 (58)</b>	<b>908-4785 (2847)</b>	<b>191-611 (360)</b>					

N.D. = No disponible. S1 = Muestreo correspondiente a la temporada de Sequía 1. LI= Muestreo correspondiente a la temporada de Lluvias.

(<sup>a</sup>) Valor de la mediana calculada a partir de los datos presentados por Sánchez *et al.* (2002c) y Barrios *et al.* (1996a). Véase la Tabla E del Anexo 1. SGM = Servicio Geológico Mexicano.

(<sup>b</sup>) CCME (2002). ISQG = Guías Interinas de calidad de Sedimentos (en inglés: Interim Sediment Quality Guidelines) recomendadas para concentraciones totales de químicos en sedimentos continentales (freshwater sediments) y marinos. PEL = Nivel de Efecto probable (en inglés= Probable Effect Level) que define el nivel sobre el cual se espera que los efectos adversos sobre la vida acuática ocurran frecuentemente.

(<sup>c</sup>) Directrices de proyecciones de nivel (del inglés: Screening Level guidelines). Ministro del Ambiente de Ontario.

Zona	Prueba de F (Snedecor-Fisher)	Conclusión
No contaminada	F (2.7) < F <sub>valor crítico</sub> (215.7)	No hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)
Afectada por jales	F (0.55) > F <sub>valor crítico</sub> (0.15)	Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)
Afectada por actividades mineras	F (0.19) > F <sub>valor crítico</sub> (0.14)	Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)

Planteamiento de hipótesis:

H<sub>0</sub>= No hay diferencias significativas entre ambos muestreos (F < F<sub>valor crítico</sub>, alfa=0.05)

H<sub>i</sub>= Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos (F > F<sub>valor crítico</sub>, alfa=0.05)

[Pb]<sub>T</sub> = concentraciones de arsénico total

Al comparar los resultados obtenidos con los de otras investigaciones; se observa que las concentraciones máximas de plomo total de los sedimentos del río Tolimán correspondiente a Sequía 1 (4164 mg/kg en la muestra JO11) y Lluvias (4785 mg/kg en JO21) son menores en 50% al valor máximo “anormalmente alto” descrito por González *et al.* (2000) de 8438.8 mg/kg en sedimentos de arroyo colectados en la región centro-sur del estado minero de Zacatecas, México. También Matschullat *et al.* (1997) describe que en perfiles de sedimentos colectados en las montañas Harz, Alemania, los cuales han sido afectados por actividades mineras desde la Edad de Bronce, mostraron un valor máximo de 7600 mg/kg, del mismo orden de magnitud que los niveles máximos de plomo cuantificados en sedimentos del río Tolimán en esta investigación.

En tanto que Prieto (1998) menciona que en los sedimentos colectados en el río Marmato en Colombia, afectado por drenaje proveniente de una importante zona minera, cuantificó plomo de la siguiente manera: 1280 mg/kg fueron obtenidos en materiales colectados en el verano mientras que únicamente 400 mg/kg se obtuvieron en la muestra correspondiente al invierno. Tales resultados son comparables a los obtenidos en esta investigación para las zonas afectadas por jales oxidados y no oxidados y también demuestran la variación estacional causada por efecto de las lluvias sobre el sistema fluvial.

Los resultados del cálculo del índice de geoacumulación de plomo en sedimentos del río Tolimán se presentan en la Figura 44. En la cual se observa que sólo dos muestras del Sequía 1 y una del de Lluvias presentaron condiciones de “no contaminadas a moderadamente contaminadas”.

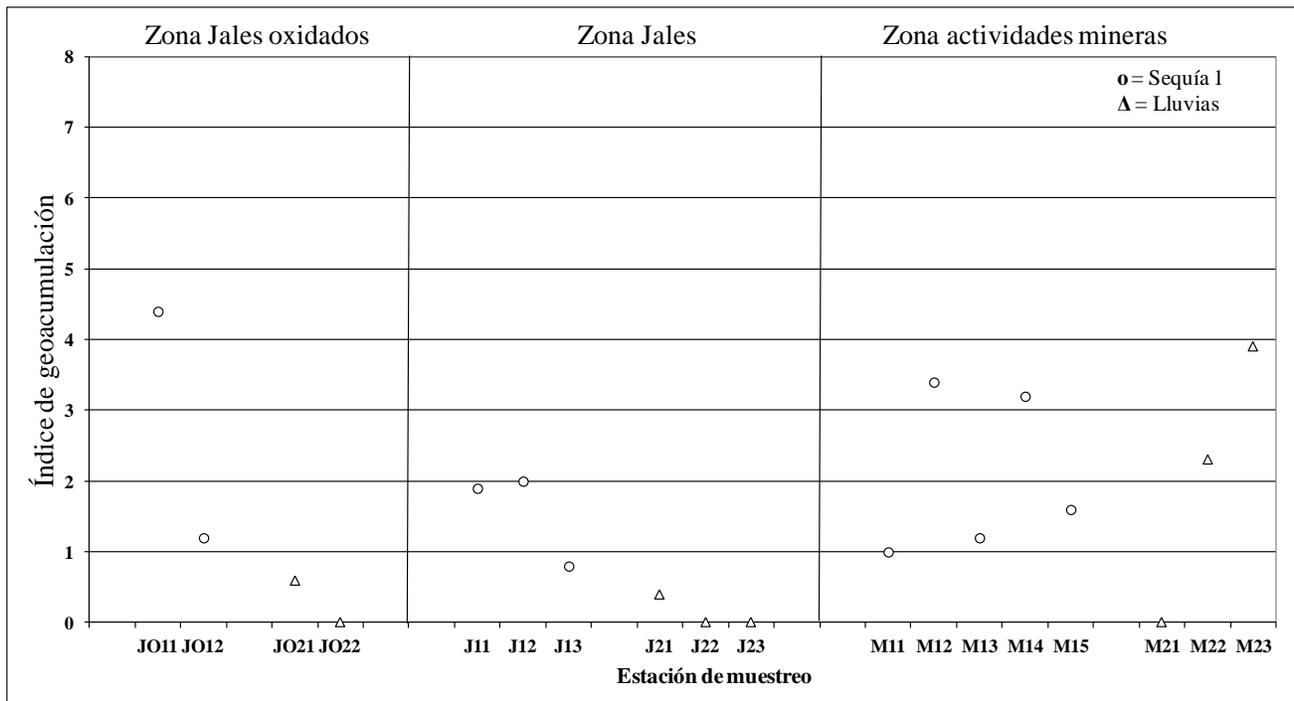


Figura 44. Índice de geoacumulación de plomo en sedimentos

### 7.8.3 Zinc

En este apartado se hace la discusión de los resultados de la cuantificación de zinc total en sedimentos del río Tolimán que son presentados gráficamente en la Figura 45 y los datos en la Tabla N del Anexo 1.

- a) **Zona no contaminada.** Los resultados obtenidos en la zona no contaminada en los muestreos de Sequía 1 (186-236 mg/kg) y Lluvias (102-117 mg/kg) son similares al promedio propuesto para la litosfera (80 mg/kg, según Kiekens, 1995) y a los cuantificados en suelos de distintas partes del mundo. Por ejemplo Callender (2004) menciona que el contenido promedio de este elemento en suelos no contaminados es de 50 mg/kg (con un intervalo de 10-300 mg/kg). Además la prueba F de Snedecor-Fisher aplicada para los datos obtenidos en esta investigación para la zona no contaminada (Tabla 41) indica que no existieron diferencias significativas entre los niveles de Zn cuantificados en Sequía 1 y Lluvias.
- b) **Zona afectada por jales oxidados.** Los jales oxidados JR1 y JR2 presentaron una concentración de zinc relativamente alta (de 2196 y 927 mg/kg), y de la misma manera que sucedió con el cadmio y el plomo, en los sedimentos de la muestra JO11 se obtuvo una concentración de 18828 mg/kg, nueve veces mayor a la obtenida en los jales oxidados. Tal nivel se debe a la retención de dichos elementos por efecto del pH neutro en esta zona del río. En la zona del río ubicada después de la influencia de los jales oxidados se obtuvieron concentraciones similares en el Sequía 1 (898 mg/kg) y el de Lluvias (794 mg/kg), lo que indica que en este segmento no existen condiciones que favorezcan la acumulación de sedimentos enriquecidos con zinc y en general con los demás elementos investigados.
- c) **Zona afectada por jales.** Las concentraciones de zinc en las muestras de jales SMV (16651 mg/kg) y SMN (6196 mg/kg) representan un riesgo importante al medio ambiente y a la población ubicada cerca de estos depósitos de jales. Los sedimentos colectados durante el Sequía 1 en las inmediaciones de los jales SMV presentaron altas concentraciones de zinc, reflejo de la influencia de tales residuos mineros y de los aportes de la parte alta del río donde se ubican los jales oxidados; además, en esta zona se observó una tendencia a disminuir la concentración en dirección río abajo (de 2933 mg/kg en J13 a 1446 mg/kg en J15), la cual no se encontró para las muestras del Lluvias.

La influencia de los jales SMV en los suelos ubicados entre los residuos mineros y el cauce del río Tolimán también fue descrita por Reséndiz (2007), quien cuantificó 58648, 918 y 549 mg/kg de zinc (para las muestras SMV7S, SMV8S y SMV9S, respectivamente, que se ubicaron de poniente a oriente, con respecto al depósito de jales); tal influencia ocurre principalmente a través de deslaves de material particulado, puesto que los jales no cuentan con protección.

Como se observa en la Tabla 41, el resultado de aplicar la prueba de Snedecor-Fisher a las concentraciones de Zn total indica que sí se presentaron diferencias significativas entre ambos muestreos.

- c) **Zona afectada por actividades mineras.** En el caso de los sedimentos colectados en el Sequía 1 en la zona de El Carrizal, se encontró que las muestras colectadas río abajo de la localización de la mina La Purísima y en contacto con la vaguada contuvieron las concentraciones más altas de zinc de todas las muestras analizadas (18828 y 13095 mg/kg para C12 y C14, respectivamente).

Para el muestreo de Lluvias las concentraciones se reducen a comparación con el Sequía 1 y los valores obtenidos ocurrieron en el orden creciente C21, C22 y C23 (476, 5914 y 9232 mg/kg, respectivamente). De la misma manera que resultó para la zona no contaminada, la prueba F de Snedecor-Fisher para las concentraciones de plomo total en esta zona minera (Tabla 41) demuestra que no hubo diferencias significativas entre ambos muestreos.

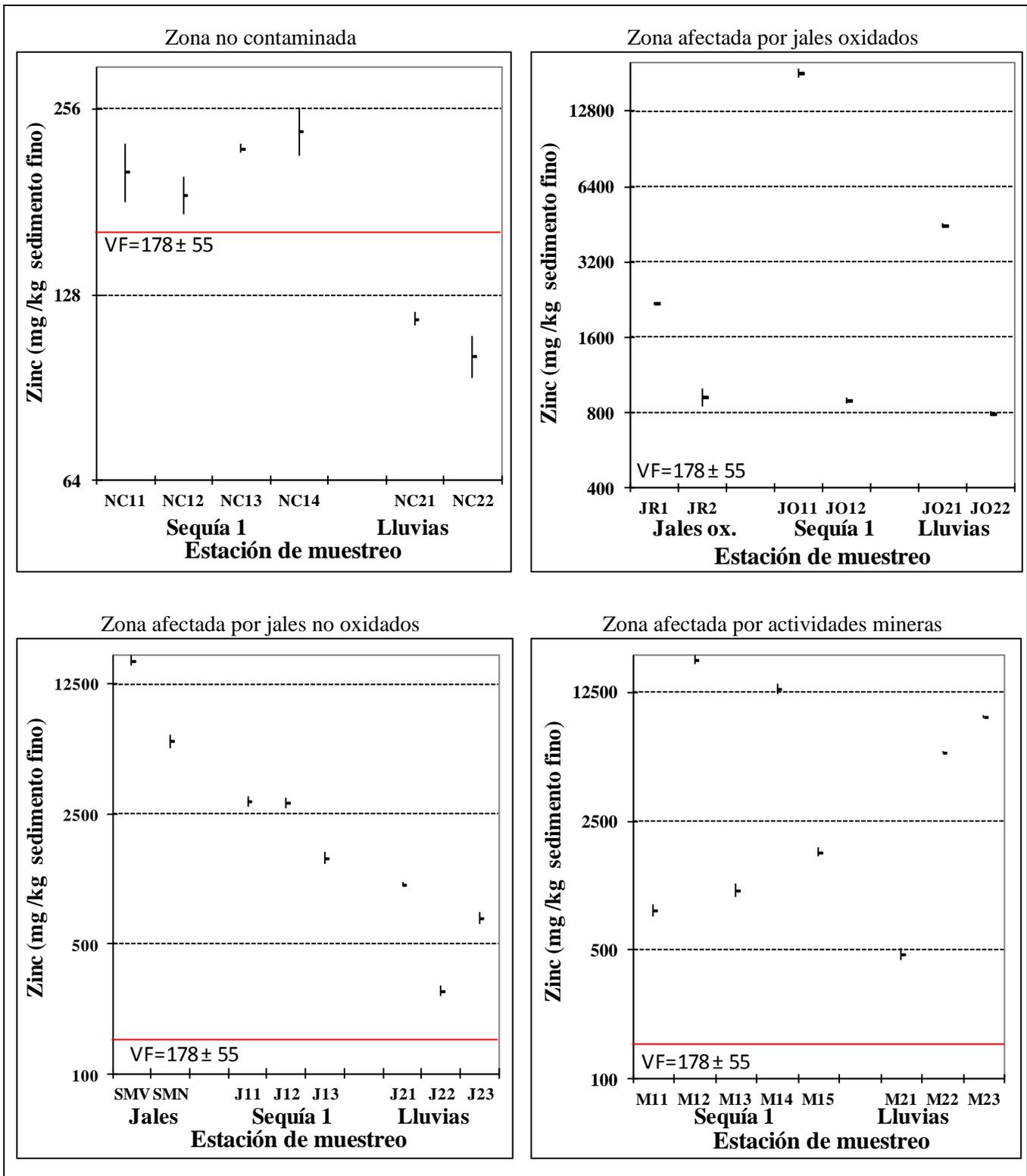


Figura 45. Concentraciones de  $Zn_{Total}$  en sedimentos del río Tolimán y jales por zona

VF = Valor de fondo obtenido de la zona no contaminada

La línea vertical de cada punto simboliza  $\pm$  la desviación estándar

Fuente	Concentración total (mg/kg) en sedimentos del río Tolimán, Zimapán, México (esta investigación)				Valor de fondo Zimapán (SGM <sup>a</sup> )	Guías canadienses de calidad de sedimentos <sup>(b)</sup> (mg/kg)		Guías de calidad de sedimentos de aguas continentales, Australia y Nueva Zelanda <sup>(c)</sup> (mg/kg)		Directrices sobre los niveles de concentraciones, Ontario, Canadá (mg/kg) <sup>(c)</sup>	
	Zona no contaminada	Zona afectada por Jales oxidados	Zona afectada por Jales	Zona afectada por actividades mineras		ISQG	PEL	ISQG bajo	ISQG alto	Bajo	Severo
Elemento	Intervalo (promedio)	Intervalo (promedio)	Intervalo (promedio)	Intervalo (promedio)	(mg/kg)	ISQG	PEL	ISQG bajo	ISQG alto	Bajo	Severo
Zinc	S1 186-236 (212)	898-18228 (5562)	1446-2933 (2420)	824-18828 (7100)	147	123	315	200	410	120	820
	LI <b>102-117</b> <b>(110)</b>	<b>794-4483</b> <b>(2639)</b>	<b>279-1042</b> <b>(670)</b>	<b>476-9232</b> <b>(5207)</b>							

N.D. = No disponible. S1 = Muestreo correspondiente a la temporada de Sequía 1. LI= Muestreo correspondiente a la temporada de Lluvias.

<sup>(a)</sup> Valor de la mediana calculada a partir de los datos presentados por Sánchez *et al.* (2002d) y Barrios *et al.* (1996b). Véase la Tabla E del Anexo 1. SGM = Servicio Geológico Mexicano

<sup>(b)</sup> CCME (2002). ISQG = Guías Interinas de calidad de Sedimentos (en inglés: Interim Sediment Quality Guidelines) recomendadas para concentraciones totales de químicos en sedimentos continentales (freshwater sediments) y marinos. PEL = Nivel de Efecto probable (en inglés= Probable Effect Level) que define el nivel sobre el cual se espera que los efectos adversos sobre la vida acuática ocurran frecuentemente.

<sup>(c)</sup> Directrices de proyecciones de nivel (del inglés: Screening Level guidelines). Ministro del Ambiente de Ontario.

Zona	Prueba de F	Conclusión
No contaminada	F (4.2) < F <sub>valor crítico</sub> (216)	No hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)
Afectada por jales	F (18.1) > F <sub>valor crítico</sub> (6.4)	Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)
Afectada por actividades mineras	F (3.6) < F <sub>valor crítico</sub> (19.2)	No hay diferencias significativas entre ambos muestreos (a un nivel de confianza de 95%)

Planteamiento de hipótesis:

H<sub>0</sub>= No hay diferencias significativas entre ambos muestreos (F < F<sub>valor crítico</sub>, alfa=0.05)

H<sub>i</sub>= Sí hay diferencias significativas entre ambos muestreos (F > F<sub>valor crítico</sub>, alfa=0.05)

[Zn]<sub>T</sub> = concentraciones de arsénico total

Las concentraciones de zinc en los sedimentos de la zona no contaminada, así como los de la J24 y C21, cumplen con las directrices internacionales presentadas en la Tabla 40. El resto sobrepasa las directrices mencionadas, por lo que pueden representar un riesgo hacia la vida acuática del río Tolimán.

En los resultados del cálculo del Índice de Geoacumulación de zinc en sedimentos (Figura 48, Tabla O del Anexo 1) se observa que las muestras localizadas frente a los jales oxidados tuvieron una condición de “fuertemente a muy fuertemente contaminadas” con respecto a este elemento. En cambio, las muestras colectadas en la zona posterior a los jales rojos sólo se encontraron “moderadamente contaminadas”. Respecto a la zona de influencia de los jales no oxidados se encontró que los sedimentos pasaron de una condición de “moderadamente a fuertemente contaminados” a la de “no contaminados” a “moderadamente contaminados”.

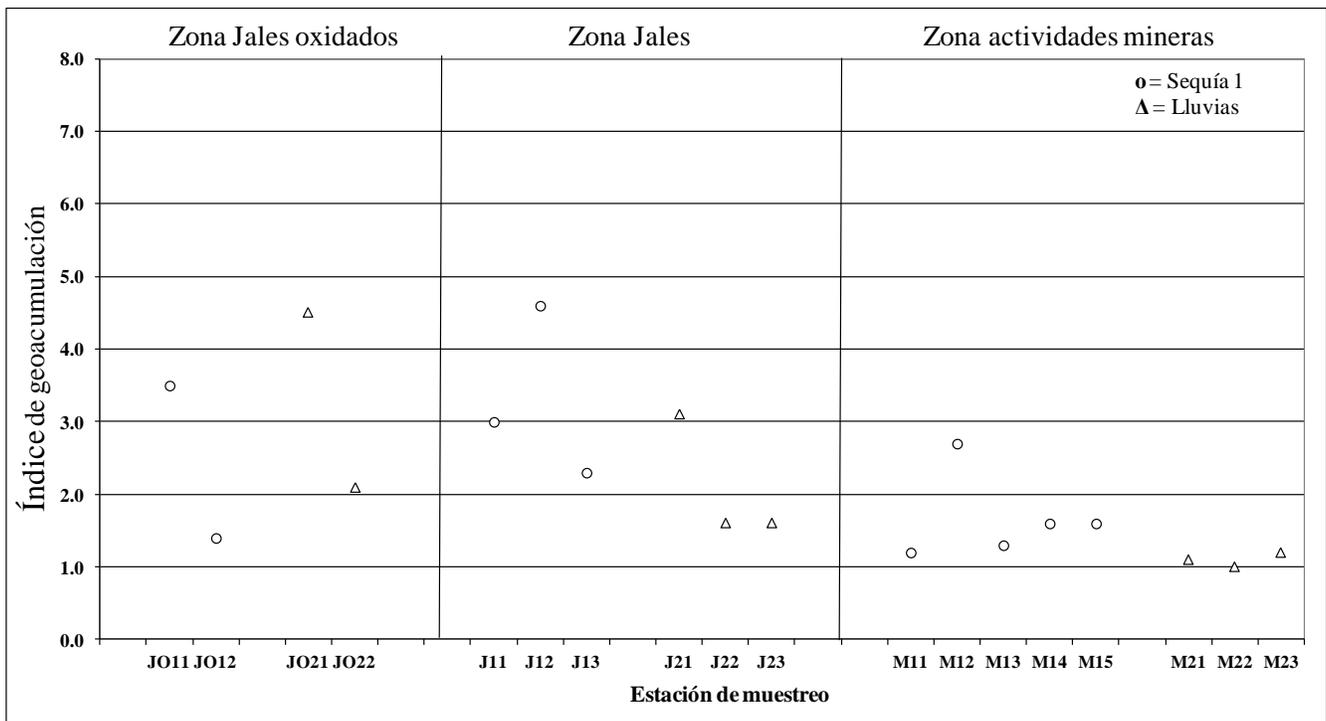


Figura 46. Índice de geoacumulación de zinc en sedimentos

En la zona de El Carrizal se demuestra el efecto del arrastre de terreros mediante la corriente del río Tolimán en el área pues las muestras directamente afectadas por tales residuos presentaron la condición de “fuertemente a muy fuertemente contaminados”, en cambio el resto de los sedimentos tuvieron una mejor condición.

Según Prieto (1998), los sedimentos del río Marmato (Colombia) presentaron concentraciones de zinc de 5720 y 4300 mg/kg para los materiales colectados en verano e invierno, respectivamente; estos niveles de Zn son comparables a los obtenidos en esta investigación para los sedimentos colectados en la zona afectada por jales oxidados, además muestran la disminución ocasionada por el efecto de las lluvias estacionales. Por último, Fanfani *et al.* (1997) presentan que la concentración de zinc en sedimentos finos impactados con jales de una mina abandonada en Cerdeña, Italia, fue de 16300 mg/kg, comparable con las concentraciones más altas cuantificadas en sedimentos del río Tolimán (18228 y 18828 mg/kg para materiales colectados en las zonas afectadas por jales oxidados y en la zona minera, respectivamente, durante el muestreo Sequía 1).

## 7.9 Distribución de arsénico y plomo en fracciones finas de los sedimentos

De manera general los sedimentos se clasifican por su tamaño de partícula en tres tipos denominados como fracción gruesa (gravas, mayores de 2 mm), de tamaño medio (arena, dentro del intervalo de 2 mm > Tamaño > 0.063 mm) y fina (limos y arcillas cuyo Tamaño es menor a 0.063 mm). Los tamaños de partícula medio y fino son señalados en distintas investigaciones como objetivo de análisis porque pueden transportarse fácilmente hacia las zonas bajas de los sistemas fluviales, además poseen mayor área superficial y mayor número de sitios activos para efectuar la adsorción y absorción y, por ello, retienen mayor cantidad de contaminantes disueltos que las fracciones gruesas (Salomons y Förstner, 1984). Sin embargo, para confirmar la presencia de contaminantes de manera mayoritaria en la fracción fina ( $T < 0.063$  mm) en esta investigación se llevó a cabo la selección de varias muestras cuya composición granulométrica estuviera concentrada principalmente en tres fracciones finas (véase la Tabla 42).

Muestra (Muestreo)	Fracciones de muestras de sedimentos clasificadas por el tamaño de partícula (T)					
	T1 < 0.063 mm	0.292 mm > T2 > 0.063 mm	0.5 mm > T3 > 0.292 mm	1 mm > T4 > 0.5 mm	1.7 mm > T5 > 1 mm	T6 > 1.7 mm
J15 (S1)	4	6	90	0	0	0
JO22 (Ll)	9	17	74	0	0	0
J23 (Ll)	4	7	85	2	1	0
E31 (S2)	3	6	86	1	1	3
JO31 (S2)	3	4	87	3	2	1
J33 (S2)	21	28	36	2	13	0
C33 (S2)	14	33	46	3	3	1

S1 = Sequía 1. Ll = Lluvias. S2 = Sequía 2

Se tomó 1.0 g aproximadamente de cada fracción de tamaño de partícula (T1, T2 y T3) de las muestras y se efectuó la digestión ácida con ácido fluorhídrico y perclórico como se describe en el artículo de Tessier *et al.* (1979) para obtener la concentración total. Los análisis se hicieron por duplicado. Las fracciones más gruesas fueron molidas en mortero de ágata para favorecer la digestión ácida. Se cuantificó arsénico mediante Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito y plomo mediante Espectrometría de Absorción Atómica de Flama. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla U del Anexo 1 y en las Figuras 47 y 48 para arsénico y plomo, respectivamente.

Para los resultados de arsénico se observa que únicamente en la muestra J33 se cuantificó mayor cantidad de arsénico en la fracción de limos y arcillas, mientras que en el resto de las muestras de sedimentos se obtuvieron concentraciones similares entre las tres fracciones. Para comprobar esto, se realizó un análisis de varianza de un factor entre el promedio de las concentraciones obtenidas en cada una de las fracciones (véase la Tabla 43) y como conclusión se establece que, en efecto no existen diferencias significativas entre las fracciones de sedimentos por tamaño de partícula (con un  $\alpha=0.05$ ).

El plomo demostró un comportamiento similar al arsénico al encontrarse distribuido homogéneamente en las tres fases de los sedimentos analizados. De igual manera se realizó un análisis de varianza de un factor entre las concentraciones de plomo cuantificadas entre el promedio de cada una de las fracciones analizadas (véase la Tabla 44) y se concluyó que no existen diferencias significativas entre las fases analizadas. Esto nos indica que los materiales finos ( $0.5 \text{ mm} > T < 0.063 \text{ mm}$ ) de los sedimentos analizados contienen cantidades de arsénico y plomo dentro de un corto intervalo de concentración, por lo que resulta notable su capacidad de retener estos elementos.

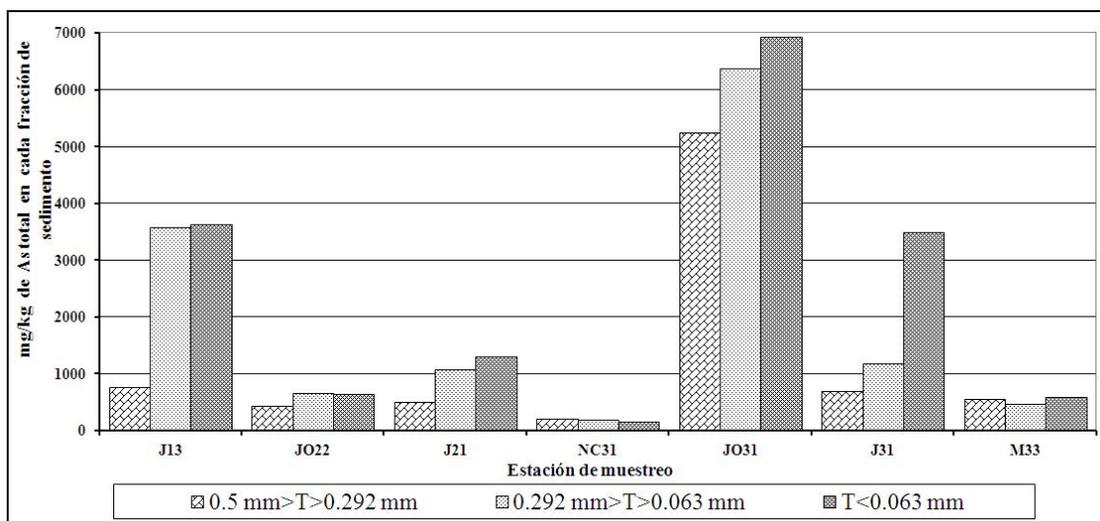


Figura 47. Concentración de arsénico en fracciones de sedimentos caracterizadas por su tamaño de partícula (T)

Tabla 43. Análisis de varianza de un factor de las  $[As]_T$  obtenidas en tres fracciones de sedimentos

Resumen				
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
0.5 mm > T > 0.292 mm	7	8342	1191	321884
0.292 mm > T > 0.063 mm	7	13488	1927	5095812
T < 0.063 mm	7	16682	2383	5960642

Análisis de varianza						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	5058979	2	2529489	0.531	0.596	3.554
Dentro de grupos	85651789	18	4758433			
Total	90710768	20				

Prueba de hipótesis:

$H_0$  = No existen diferencias significativas entre las varianzas de los grupos ( $F < F_{\text{valor crítico}}$ )

$H_1$  = Sí existen diferencias significativas entre las varianzas de los grupos ( $F > F_{\text{valor crítico}}$ )

Decisión:  $F (0.531) < F_{\text{valor crítico}} (3.554)$

Conclusión: Se acepta  $H_0$ , por lo tanto no existen diferencias significativas entre las varianzas de los grupos con  $\alpha = 0.05$ . Sólo se observó en la muestra J33 la mayor acumulación de arsénico en la fracción de limos y arcillas de los sedimentos en comparación con las demás fracciones.

$[As]_T$  = concentraciones de arsénico total

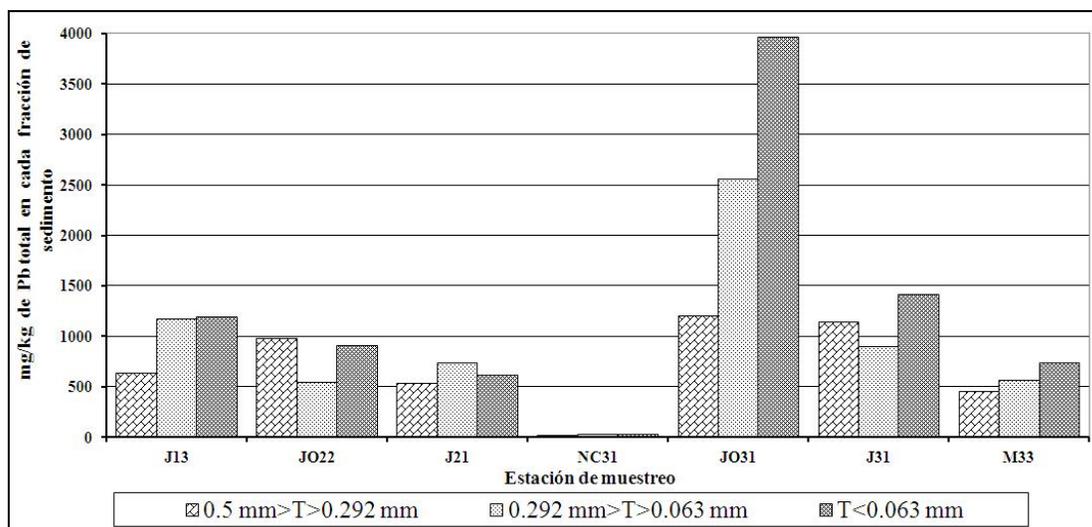


Figura 48. Concentración de plomo en fracciones de sedimentos caracterizadas por su tamaño de partícula (T)

Tabla 44. Análisis de varianza de un factor de las $[Pb]_T$ obtenidas en tres fracciones de sedimentos				
Resumen				
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
0.5 mm>T>0.292 mm	7	4975	711	179893
0.292 mm>T>0.063 mm	7	6501	929	643082
T<0.063 mm	7	8862	1266	1616729

Análisis de varianza

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	1095798	2	547899	0.674	0.522	3.555
Dentro de grupos	14638223	18	813235			
Total	15734021	20				

Ho= No existen diferencias significativas entre las varianzas de los grupos ( $F < F_{\text{valor crítico}}$ )

Hi = Sí existen diferencias significativas entre las varianzas de los grupos ( $F > F_{\text{valor crítico}}$ )

Decisión:  $F (0.674) < F_{\text{valor crítico}} (3.555)$

Conclusión: Se acepta Ho, por lo que no existen diferencias significativas entre las varianzas de los grupos ( $\alpha = 0.05$ ).

$[Pb]_T$  = concentraciones de plomo total

## 7.10 Correlaciones entre concentraciones de elementos totales

Con el fin de identificar si existió alguna relación entre las concentraciones de elementos totales obtenidas para los sedimentos colectados en el río Tolimán, se procedió a efectuar un análisis de correlación entre dichos valores. Generalmente las relaciones o diferencias que pueden existir se deben a la naturaleza química de cada elemento y, por tanto, a la afinidad que presentan de asociarse con determinadas fases minerales. Se utilizó el programa de Excel 2007 para efectuar el análisis de correlación de Pearson<sup>66</sup> para las cuatro zonas de estudio, se consideró el criterio de los cuatro elementos analizados en esta investigación con el fin de indagar si existe alguna relación entre las concentraciones de elementos totales obtenidas para los sedimentos de esta zona.

En la Tabla 45 se presentan los resultados obtenidos para las muestras obtenidas en la zona no contaminada para ambos muestreos. Se observa que en los sedimentos analizados de Sequía 1 hubo una correlación estadísticamente significativa entre As-Cd y Pb-Zn. Para el muestreo Lluvias se encontraron correlaciones positivas entre los elementos As-Zn y Cd-Pb. Las correlaciones observadas entre las concentraciones elementales de Sequía 1 con respecto a Lluvias son debidas a la variación mínima entre las concentraciones de los elementos analizados en ambos períodos.

Tabla 45. Análisis de correlación de Pearson para las concentraciones elementales totales de los sedimentos muestreados de la zona no contaminada								
	As <sub>T</sub> /S1	Cd <sub>T</sub> /S1	Pb <sub>T</sub> /S1	Zn <sub>T</sub> /S1	As <sub>T</sub> /Ll	Cd <sub>T</sub> /Ll	Pb <sub>T</sub> /Ll	Zn <sub>T</sub> /Ll
As <sub>T</sub> /S1	1.000	----	----	----	----	----	----	----
Cd <sub>T</sub> /S1	<b>0.772</b>	1.000	----	----	----	----	----	----
Pb <sub>T</sub> /S1	-0.567	0.052	1.000	----	----	----	----	----
Zn <sub>T</sub> /S1	-0.552	-0.104	<b>0.895</b>	1.000	----	----	----	----
As <sub>T</sub> /Ll	-1.000	-1.000	1.000	<b>1.000</b>	1.000	----	----	----
Cd <sub>T</sub> /Ll	1.000	1.000	-1.000	-1.000	-1.000	1.000	----	----
Pb <sub>T</sub> /Ll	1.000	1.000	-1.000	-1.000	-1.000	<b>1.000</b>	1.000	----
Zn <sub>T</sub> /Ll	-1.000	-1.000	1.000	1.000	<b>1.000</b>	-1.000	-1.000	1.000

E<sub>T</sub> = Concentración total para el elemento E. S1= temporada de Sequía 1. Ll=temporada de Lluvias

Correlación estadísticamente significativa debe ser >0.750

<sup>66</sup> Se define normalmente como un índice adimensional acotado entre -1.0 y 1.0 que refleja el grado de dependencia lineal entre dos conjuntos de datos.

Mediante el cálculo del coeficiente de correlación de Pearson, se compararon las concentraciones totales de los cuatro elementos analizados en la zona afectada por jales y jales oxidados como se muestra en la Tabla 46. En la cual se observa que, para el Sequía 1 únicamente se encontró una correlación estadísticamente significativa entre Cd-Zn, mientras que entre las muestras del segundo muestreo (Lluvias), todos los elementos presentaron una correlación estadísticamente significativa entre sí, esto se explica por el efecto que tuvieron las lluvias sobre las concentraciones de metales y arsénico en los sedimentos del río Tolimán, lo cual provocó que los sedimentos se redistribuyeran a lo largo de los segmentos del río que fueron analizados.

También se observa que el arsénico cuantificado en el Sequía 1 no presentó correlación con los elementos cuantificados durante el de Lluvias; esto se explica por la naturaleza química que tiene el arsénico a comparación de los demás elementos (metales). El mismo comportamiento se observó entre el plomo de Sequía 1 con el Pb y Zn del de Lluvias.

Tabla 46. Análisis de correlación de Pearson para las concentraciones elementales totales de los sedimentos muestreados de la zona afectada por jales y jales oxidados

	As <sub>T</sub> /S1	Cd <sub>T</sub> /S1	Pb <sub>T</sub> /S1	Zn <sub>T</sub> /S1	As <sub>T</sub> /Ll	Cd <sub>T</sub> /Ll	Pb <sub>T</sub> /Ll	Zn <sub>T</sub> /Ll
As <sub>T</sub> /S1	1.000	----	----	----	----	----	----	----
Cd <sub>T</sub> /S1	0.004	1.000	----	----	----	----	----	----
Pb <sub>T</sub> /S1	-0.157	0.731	1.000	----	----	----	----	----
Zn <sub>T</sub> /S1	0.047	<b>0.999</b>	0.743	1.000	----	----	----	----
As <sub>T</sub> /Ll	-0.015	<b>0.966</b>	<b>0.756</b>	<b>0.966</b>	1.000	----	----	----
Cd <sub>T</sub> /Ll	0.065	<b>0.833</b>	<b>0.889</b>	<b>0.848</b>	<b>0.918</b>	1.000	----	----
Pb <sub>T</sub> /Ll	-0.001	<b>0.979</b>	0.612	<b>0.973</b>	<b>0.966</b>	<b>0.790</b>	1.000	----
Zn <sub>T</sub> /Ll	0.080	<b>0.977</b>	0.650	<b>0.977</b>	<b>0.982</b>	<b>0.845</b>	<b>0.992</b>	1.000

E<sub>T</sub> = Concentración total para el elemento E. S1= temporada de Sequía 1. Ll=temporada de Lluvias  
Correlación estadísticamente significativa debe ser >0.750

Para las concentraciones totales de arsénico, cadmio, plomo y zinc obtenidas en los sedimentos colectados en la zona de El Carrizal se encontraron las siguientes correlaciones (como se muestran en la Tabla 47): en el Sequía 1 se presentó correlación positiva entre As-Cd, As-Zn, Cd-Pb, Cd-Zn, y Zn-Pb, esto nos indica que existen varias especies minerales en las que se asocian de manera natural los elementos mencionados y para el de Lluvias únicamente se presentó correlación positiva entre Cd-Pb, Cd-Zn y Pb-Zn.

Tabla 47. Análisis de correlación de Pearson para las concentraciones elementales totales de los sedimentos muestreados de la zona afectada por actividades mineras

	As <sub>T</sub> /S1	Cd <sub>T</sub> /S1	Pb <sub>T</sub> /S1	Zn <sub>T</sub> /S1	As <sub>T</sub> /Ll	Cd <sub>T</sub> /Ll	Pb <sub>T</sub> /Ll	Zn <sub>T</sub> /Ll
As <sub>T</sub> /S1	1.000	----	----	----	----	----	----	----
Cd <sub>T</sub> /S1	<b>0.765</b>	1.000	----	----	----	----	----	----
Pb <sub>T</sub> /S1	0.569	<b>0.936</b>	1.000	----	----	----	----	----
Zn <sub>T</sub> /S1	<b>0.838</b>	<b>0.989</b>	<b>0.910</b>	1.000	----	----	----	----
As <sub>T</sub> /Ll	<b>-0.965</b>	<b>-0.961</b>	<b>-0.998</b>	<b>-0.967</b>	1.000	----	----	----
Cd <sub>T</sub> /Ll	-0.223	-0.206	-0.527	-0.227	0.469	1.000	----	----
Pb <sub>T</sub> /Ll	-0.106	-0.089	-0.423	-0.111	0.362	<b>0.993</b>	1.000	----
Zn <sub>T</sub> /Ll	0.154	0.171	-0.175	0.150	0.109	<b>0.929</b>	<b>0.966</b>	1.000

E<sub>T</sub> = Concentración total para el elemento E.  
S1 = temporada de Sequía 1. Ll = temporada de Lluvias  
Correlación estadísticamente significativa debe ser >0.750

## 7.11 Determinación de la especiación química de As, Cd, Pb y Zn en sedimentos

Al determinar la concentración elemental total en sedimentos, es posible hacer una estimación del riesgo que, principalmente por su toxicidad, representan hacia el ambiente; sin embargo, es necesario investigar qué fracción del total es fácilmente soluble y, por lo tanto, puede quedar biodisponible, así como estimar qué sucedería si cambian las condiciones de pH o de óxido-reducción. Para lograr este propósito se siguió la metodología descrita por Tessier *et al.* (1979) con modificaciones propuestas por Dold y Fontboté (2002) como se describe en los apartados 5.2 y 6.10 y que en resumen consta de lo siguiente:

**Fracción 1 (F<sub>T1</sub>): elementos solubles en agua** (desionizada); es la fracción más fácilmente disponible, pues se considera que los elementos obtenidos están débilmente asociados a los sedimentos.

**Fracción 2 (F<sub>T2</sub>): elementos solubles en una solución de acetato de amonio;** en estas condiciones se solubilizan principalmente minerales carbonatados (calcita).

**Fracción 3 (F<sub>T3</sub>): elementos solubles en una solución de oxalato de amonio.** Esta solución solubiliza los oxi-hidróxidos de hierro, manganeso y aluminio. Como el óxido de hierro es el más abundante, en el texto se manejará con fines prácticos el término únicamente como oxi-hidróxidos de hierro.

**Fracción 4 (F<sub>T4</sub>): elementos solubles en peróxido de hidrógeno** (acidificado a pH de 2.0). En este paso se ataca la fracción orgánica y algunos de los sulfuros presentes (como pirita, arsenopirita y esfalerita) en los sedimentos.

**Fracción 5 (F<sub>T5</sub>): elementos solubles con una mezcla de ácido fluorhídrico-perclórico.** Con este tratamiento se disuelven los minerales como silicatos, aluminosilicatos (arcillas) y especies recalcitrantes como la galena. También se le denomina en varios textos como fracción residual.

A continuación se presentan los resultados de esta especiación química por cada elemento analizado.

### 7.11.1 Arsénico

Los resultados de la especiación de arsénico se muestran en la Tabla 48, Tabla H (Anexo 1) y en las Figuras 49 y 50 en forma de gráfica de barras en las que cada segmento corresponde a la proporción (en %) que se obtuvo de arsénico en cada una de las fracciones geoquímicas analizadas mediante extracción secuencial. La discusión de los resultados se muestra en seguida.

- a) **Zona no contaminada.** Para la zona no contaminada se observa que el arsénico se acumula principalmente en la fracción residual (F<sub>T5</sub>): 68.2-86.4% y de 85.2-88% para las muestras colectadas en la temporada de Sequía 1 y Lluvias, respectivamente. Lo cual demuestra que la mayor parte de este elemento se encontró asociado a fases geoquímicas como silicatos y aluminosilicatos, que fueron solubilizados con una digestión utilizando ácido fluorhídrico y perclórico. Por lo tanto, el riesgo que representa el arsénico por su toxicidad hacia el ecosistema es menor, pues no es soluble en condiciones que ocurren de manera natural. En menores proporciones se encontró asociado a oxi-hidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>) así como a materia orgánica y sulfuros (F<sub>T4</sub>). No fue detectado en la fracción fácilmente disponible (F<sub>T1</sub>).
- b) **Zona afectada por jales oxidados.** La distribución de arsénico en las muestras de jales oxidados (JR1 y JR2) fue principalmente en la fracción soluble en una solución de oxalato de amonio, es decir, se encontró principalmente asociado a oxi-hidróxidos de hierro (en JR1 81.4% y en JR2 78.3%), lo cual muestra que este tipo de materiales oxidados retienen eficientemente el arsénico generado en el proceso de oxidación de sulfuros. En menor proporción se encontró este elemento acumulado en carbonatos (F<sub>T2</sub>, 1.5-15.7%) y en la fracción residual (F<sub>T5</sub>, 1.4-19.6%); mientras que

en la materia orgánica y sulfuros ( $F_{T4}$ ) únicamente se concentró en 0.6-1.4%. Esto nos indica que los sulfuros solubles en una solución de peróxido de hidrógeno acidificado representan una fracción minoritaria en estos residuos mineros. Es importante señalar que estas muestras se colectaron a nivel superficial en donde el efecto del intemperismo ha provocado la oxidación masiva de sulfuros normalmente presentes en este tipo de materiales, por lo que es necesario continuar la investigación de este depósito de jales a distintas profundidades y definir su comportamiento como ya se ha hecho en otras investigaciones en México (Ruiz, 1999).

Los resultados obtenidos de los análisis por EDS y WDS indicaron que en partículas que presentan una composición predominante de hierro (similar a la goethita, lepidocrocita y siderita) se encontraron concentraciones menores de arsénico (4.6-5.0% atómico); lo anterior confirma la asociación de arsénico con minerales de tipo oxi-hidróxidos de hierro en los jales oxidados.

En Sequía 1 las muestras JO11 y JO12 colectadas frente a los jales oxidados y en una zona río abajo de tales residuos, respectivamente, presentaron una distribución (%) similar del arsénico, con el siguiente orden ascendente de abundancia:  $F_{T3} > F_{T4} > F_{T5} > F_{T2}$ ; el cual cambia para los sedimentos JO21 y JO22 homólogos del de Lluvias y se obtuvo:  $F_{T3} > F_{T5} > F_{T4} > F_{T2}$ . Para estos dos grupos de muestras la acumulación de arsénico en la fracción residual ( $F_{T5}$ ) permaneció constante de un muestreo a otro; por otro lado, su presencia disminuyó en materia orgánica y sulfuros ( $F_{T4}$ ) de un intervalo de 24.2-24.4% para Sequía 1 hasta 5.2-9.0% en Lluvias; y en carbonatos ( $F_{T2}$ ) pasó de 2.1-14.6% hasta 0.6-2.5%; finalmente su concentración en los oxi-hidróxidos de hierro ( $F_{T3}$ ) aumentó de 41.8-43.4% hasta 69.2-72.2%, este enriquecimiento de As en  $F_{T3}$  para el de Lluvias demuestra que hubo aportes significativos desde los jales oxidados hasta el lecho del río Tolimán.

Al igual que la muestra de jales rojos JR1, en la muestra de sedimentos JO11 se identificaron en Microsonda electrónica partículas de sulfuros de hierro (pirita, por ejemplo) que provienen de los jales oxidados a través de deslaves por gravedad y de escurrimientos de drenaje ácido de mina. Asimismo se identificó una partícula compuesta principalmente de hierro (59% atómico) cuya composición es similar a la fayalita y a la shwertmannita y que presentó 2% de arsénico. Para el muestreo Lluvias se identificaron varios tipos de sulfuros en la muestra JO21 (Tabla 28).

Por lo anterior, es clara la asociación mayoritaria del arsénico con los oxi-hidróxidos de hierro en los sedimentos afectados por jales oxidados, esto por las distintas reacciones que suceden en los sedimentos al recibir drenaje ácido de los jales o bien cuando ocurre la oxidación de los sulfuros que son arrastrados hasta el lecho del río (ver las reacciones 27-29, apartado 7.6); la acidez relacionada con ambos factores se neutraliza principalmente con la calcita presente de manera natural en los sedimentos, como se muestra en las reacciones 34 y 35 (apartado 7.6).

- c) **Zona afectada por jales.** Para la muestra de los jales SMV ubicados a una orilla del río Tolimán el análisis de especiación demuestra que el arsénico se encontró en las fracciones geoquímicas analizadas de acuerdo con el siguiente orden:  $F_{T4} > F_{T5} > F_{T3}$ . Donde 56.7% del arsénico total cuantificado en la muestra se encontró asociado a la  $F_{T4}$ , es decir, a material orgánico y distintas especies de sulfuros, y 30.7% a la residual ( $F_{T5}$ ) considerada la más estable ante el intemperismo.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el análisis mediante Microsonda electrónica, con la cual se identificaron partículas de sulfuros cuya composición química es similar a la arsenopirita ( $FeAsS$ ), componentes de la fracción  $F_{T4}$ ; también se analizaron otras partículas cuya composición resultó similar a la shwertmannita y ferrihidrita ( $F_{T3}$ ); en ambas se identificó la presencia de arsénico (16-18%) y cantidades menores de zinc.

Por su parte, la muestra de jales de SMN presentó al arsénico distribuido principalmente de la siguiente manera:  $F_{T5} > F_{T4}$ ; 56.4% del As se encontró en la fracción residual y difícilmente podrá ser liberado hacia el ambiente en condiciones normales. La segunda fracción de importancia es la correspondiente a las especies de sulfuros, que contuvo 35.2% de este elemento. Ambas fracciones suman 91.6% del arsénico total cuantificado en esta muestra de jales no oxidados.

Para la muestra de sedimentos denominada J11 se encontró que el arsénico se acumula principalmente en el siguiente orden:  $F_{T3} > F_{T5} > F_{T4}$ . La mayor concentración de este elemento (78%) se obtuvo en la  $F_{T3}$  que corresponde a los oxi-hidróxidos de hierro, principalmente. Caso similar a las muestras colectadas río arriba (JO11 y JO12) que están afectadas directamente por los jales oxidados. En cambio, para los sedimentos colectados río abajo durante el Sequía 1 se encontró que el As en la  $F_{T3}$  representa menos de una cuarta parte (22.0-24.8%) del arsénico total y, en general, las tendencias principales observadas de la acumulación de As fueron para J12 y J13 las siguientes:  $F_{T5} > F_{T3}$  y  $F_{T4} > F_{T3}$ , respectivamente; es decir, en dichas muestras se encontró acumulado principalmente en la fracción residual ( $F_{T5}$ ) y con la materia orgánica y sulfuros ( $F_{T4}$ ).

Los resultados previos concuerdan con los obtenidos en la Microsonda electrónica (ver la Tabla 29, apartado 7.6.3): se cuantificó arsénico asociado a partículas compuestas predominantemente por hierro (óxido de hierro, componentes de la  $F_{T3}$ ) y silicio (cuarzo y silicatos de la  $F_{T5}$ ); así como una partícula de sulfuro con composición similar a la calcopirita.

Como ya se ha mencionado en el apartado 7.7, para la muestra J13 se obtuvo una concentración anormalmente alta de arsénico (3614 mg/kg) en comparación con las precedentes, debido a la influencia de una zona mineralizada denominada El Barrón (García, 1997), lo cual también explica por qué 67.5% del arsénico total de estos sedimentos se encontró asociado a la  $F_{T4}$ , es decir, a especies de sulfuros minerales y material orgánico.

Con respecto a las muestras colectadas en Lluvias, el arsénico se cuantificó, en J23, principalmente en  $F_{T5} > F_{T3}$ , mientras que el resto de los sedimentos en  $F_{T3} > F_{T4} > F_{T5}$ . El efecto de la temporada de lluvias ocasionó que los sedimentos de la zona afectada por jales oxidados fueran arrastrados hasta la zona afectada con jales, lo que favoreció el aumento de arsénico en  $F_{T3}$ , es decir asociado a oxi-hidróxidos de hierro.

La influencia de los jales, principalmente SMV, sobre los sedimentos de esta zona del río provoca un aumento del arsénico asociado a las fracciones residual ( $F_{T5}$ ) y sulfuros ( $F_{T4}$ ); ésta última también aumenta en los sedimentos por efecto de la cercanía de una zona mineralizada. Para los sedimentos colectados en Lluvias el arsénico se encontró asociado principalmente a los oxi-hidróxidos de hierro ( $F_{T3}$ ) debido al arrastre de los sedimentos de la zona afectada por jales oxidados.

**d) Zona afectada por actividades mineras.** En el caso de los sedimentos colectados en la zona minera de El Carrizal, para el muestreo Sequía 1 se encontró que en  $F_{T4}$  se acumuló una mayor proporción del arsénico total presente en los sedimentos, debido a que esta es una zona mineralizada, al arrastre de residuos mineros y la dispersión de materiales durante el transporte de minerales desde las minas hasta las instalaciones de procesamiento; incluso, durante los muestreos se observó la presencia de minerales de pirita entre los sedimentos del río.

Las muestras colectadas en el muestreo Sequía 1 en donde la distribución del arsénico en las distintas fracciones geoquímicas se obtuvo principalmente en el siguiente orden: materia orgánica y

sulfuros (F<sub>T4</sub>)>residual (F<sub>T5</sub>)>oxi-hidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>). En la fracción más lábil (F<sub>T1</sub>) el As se encontró por debajo del límite de detección del método, LDM; esto coincide con los resultados de la Difracción de rayos X: en M23 se identificaron varios sulfuros como piritita, esfalerita y calcocita; así como jarosita que presentaron cantidades menores de arsénico (>5% en peso). El predominio de arsénico en oxi-hidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>) en algunos sedimentos se debió al arrastre de residuos mineros oxidados que se encontraban acumulados en las orillas del río.

Zona	Muestreo	Muestra	Fracción analizada (mg/kg)					Suma (mg/kg)	[As] <sub>T</sub> (mg/kg)	Diferencia	
			F <sub>T1</sub>	F <sub>T2</sub>	F <sub>T3</sub>	F <sub>T4</sub>	F <sub>T5</sub>			(mg/kg)	%
No contaminada	Sequía 1	NC11	<LDM	4	9	7	43	63	59	4	7
		NC12	<LDM	4	7	7	114	132	157	25	16
		NC13	<LDM	5	4	6	51	66	63	3	5
		NC14	<LDM	6	6	13	80	105	93	12	13
	Lluvias	NC21	<LDM	1.25	11	0.15	91	103	126	23	18
		NC22	<LDM	1.53	10	0.43	69	81	86	5	6
Jales oxidados	N.A.	JR1	2.82	453	2349	41	39	2885	3001	116	4
		JR2	<LDM	140	7378	61	1843	9422	11810	2388	20
	Sequía 1	JO11	3	255	732	428	334	1752	1675	77	5
		JO12	2	9	188	105	129	433	385	48	12
	Lluvias	JO21	1.94	15	1944	243	489	2693	3310	617	19
		JO22	1.67	14	388	29	128	561	643	82	13
Jales	N.A.	SMV	15	82	374	2134	1156	3761	3345	416	12
		SMN	5	204	281	2056	3293	5839	6730	891	13
	Sequía 1	J11	2	33	737	80	98	950	1133	183	16
		J12	3	35	173	64	423	698	734	36	5
		J13	2	32	730	2235	312	3311	3614	303	8
	Lluvias	J21	2.58	28	354	34	672	1090	1294	204	16
		J22	1.35	10	248	71	72	403	447	44	10
		J23	1.42	13	259	119	91	483	433	50	12
Zona minera (El Carrizal)	Sequía 1	M11	1	13	98	165	68	345	340	5	1
		M12	2	18	340	353	94	807	949	142	15
		M13	<LDM	3	51	259	108	421	351	70	20
		M14	<LDM	4	70	226	112	412	435	23	5
		M15	<LDM	9	55	234	129	427	443	16	4
	Lluvias	M21	1.05	11	73	135	92	312	323	11	3
		M22	0.79	12	161	17	47	237	288	51	18
		M23	1.22	27	129	44	121	322	335	13	4

NA = No aplica.

<LDM = Concentración menor al límite de detección del método

[As]<sub>T</sub>= Concentración de arsénico total

F<sub>T1</sub>: elementos solubles en agua desionizada; es la fracción más lábil extraíble y, por lo tanto, disponible al medio ambiente

F<sub>T2</sub>: elementos solubles en una solución de acetato de amonio ajustada a pH de 4.5, asociados principalmente a minerales carbonatados.

F<sub>T3</sub>: elementos solubles en una solución de oxalato de amonio ajustada a pH 3.0; asociados a oxi-hidróxidos de hierro (principalmente).

F<sub>T4</sub>: elementos solubles en peróxido de hidrógeno acidificado a pH de 2.0, se solubilizan elementos asociados a la fracción orgánica y a sulfuros.

F<sub>T5</sub>: elementos solubles con una mezcla de ácido fluorhídrico-perclórico, también denominada "residual" (silicatos y minerales recalitrantes).

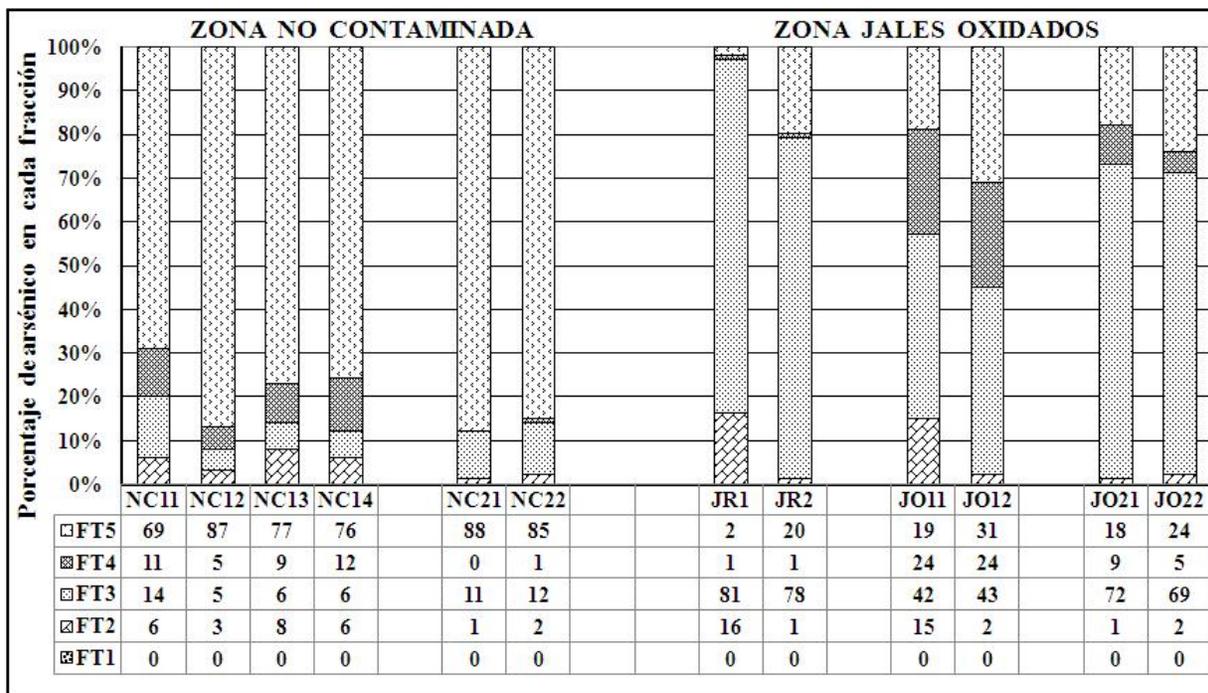


Figura 49. Especiación química (%/fracción) del arsénico en sedimentos (Zonas no contaminada y afectada por jales oxidados)

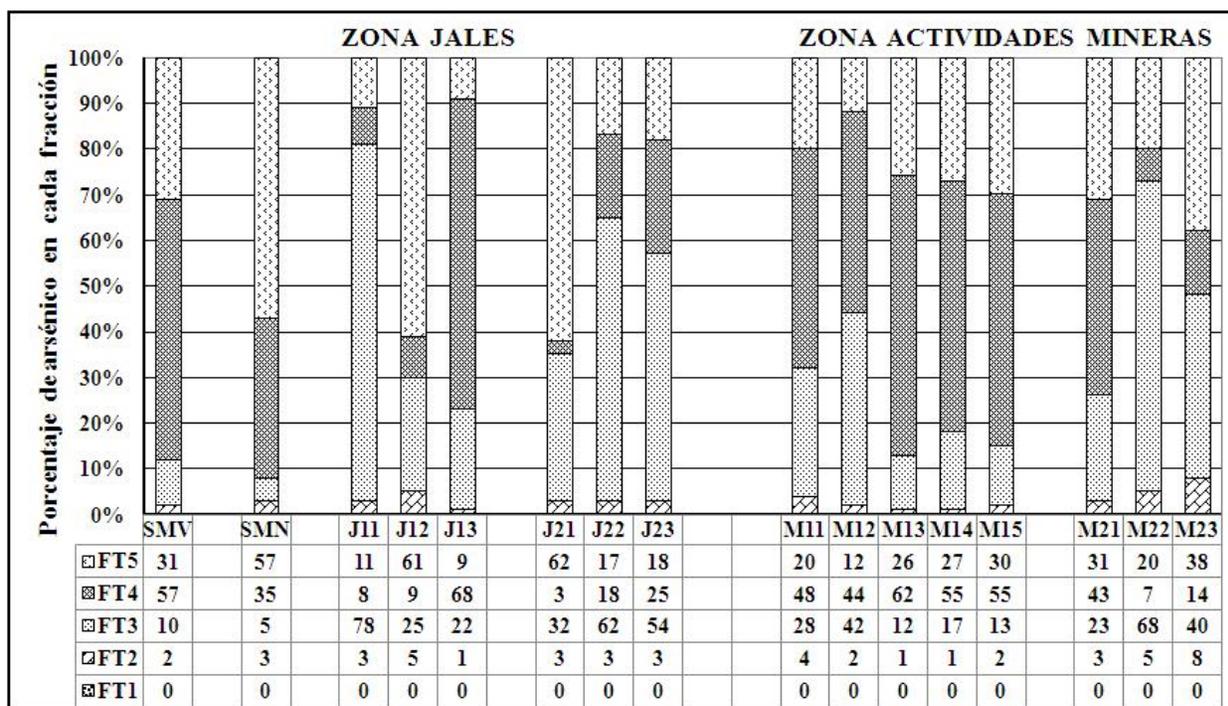


Figura 50. Especiación química (%/fracción) del arsénico en sedimentos (Zonas afectada por jales y por actividades mineras)

Los resultados del análisis mediante Microsonda electrónica de los sedimentos colectados en la zona afectada por actividades mineras (muestras M12 y M14 como se observa en la Tabla 31, apartado 7.6.4) demuestran que el arsénico se encontró asociado a sulfuros como pirita (una partícula se presentó alterada y, por ello, cubierta con una capa de óxido en el que también se cuantificaron

trazas de arsénico) y calcopirita. Con esto se comprueba la asociación de arsénico con oxi-hidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>) y con sulfuros (F<sub>T4</sub>).

Como conclusión a este apartado se menciona lo siguiente:

- a) Con los resultados obtenidos en el análisis de especiación mediante extracción secuencial se demostró que el arsénico no se encuentra fácilmente disponible (soluble en agua desionizada, F<sub>T1</sub>) en los sedimentos del río Tolimán, puesto que se cuantificó por debajo del LDM hasta un máximo de 0.5% del elemento total.
- b) Además, se establece que este elemento no se acumula eficientemente en los carbonatos que representan a la F<sub>T2</sub>.
- c) También se demuestra que los oxi-hidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>) son una fase importante en relación con la acumulación de As en los sedimentos, además la mayor proporción en F<sub>T3</sub> en las muestras analizadas estuvo asociada con la cercanía de los jales oxidados, los cuales aportan material particulado (debido a deslaves, escurrimientos y dispersión por el viento) hacia el lecho del río. Este comportamiento se confirma con el diagrama de estabilidad Eh-pH para hierro y arsénico (véase la Figura 7, apartado 4.3) donde la parte sombreada indica el intervalo aproximado de pH encontrado en los sedimentos y asumiendo que prevalecían condiciones oxidantes en los mismos. El hierro en la zona sombreada se encuentra en forma de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el arsénico asociado se encontró como los siguientes iones en orden creciente de importancia: H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>0</sup>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> y HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Fergusson (1990) menciona que las especies de arsénico se encuentran en los sedimentos asociadas a oxi-hidróxidos de hierro y manganeso a través de procesos de Sorción.
- d) Asimismo, la presencia de As asociado a la materia orgánica y sulfuros (F<sub>T4</sub>) dependió de la influencia de jales no oxidados (SMV y SMN) y de las zonas mineralizadas que se localizan en las inmediaciones de los sitios de muestreo (como la zona mineralizada de El barrón y la zona minera de El Carrizal).
- e) La fracción residual (F<sub>T5</sub>) resultó ser una fase importante para retener As en los sedimentos (principalmente en la zona no contaminada); como esta fase tiene un origen litogénico, no se encuentra directamente asociada con procesos de contaminación; así se establece que el arsénico acumulado en esta fase no será liberado hacia el ambiente en condiciones normales.
- f) Finalmente, los resultados obtenidos mediante la Difracción de rayos X y la Microsonda electrónica permitieron comprobar los resultados obtenidos en la especiación química del arsénico.

### 7.11.2 Cadmio

Los resultados de la especiación de cadmio en sedimentos y jales mineros se muestran en Tabla 49 (y en la Tabla J del Anexo 1) y en las Figuras 51 y 52 en forma de gráfica de barras en las que cada segmento corresponde a la proporción (en %) que se obtuvo de cadmio en cada una de las fracciones geoquímicas analizadas mediante extracción secuencial. Enseguida se presenta la discusión de los resultados.

- a) **Zona no contaminada.** De manera general, el cadmio se cuantificó en los sedimentos del río Tolimán en concentraciones menores de 10 mg/kg principalmente en la zona no contaminada, en las muestras colectadas en el de Lluvias y, salvo la muestra de jales oxidados denominada JR1, en el resto de las muestras analizadas se encontró por debajo del límite de detección del método en las fracciones fácilmente disponible (F<sub>T1</sub>) y de oxi-hidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>). La explicación para la ausencia de cadmio asociado a los oxi-hidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>) de los sedimentos es que existe cierta competencia con el zinc por los sitios de adsorción de dichos minerales, por ejemplo, Kabata-

Pendias y Pendias (1992) describen que la afinidad de metales traza a estas fases minerales es:  $\text{Co}^{2+} > \text{Co}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+$ . Además, el Zn se encuentra en concentraciones superiores a las del cadmio en los sedimentos.

El análisis de especiación demostró que el cadmio presente en los sedimentos de la zona no contaminada se encontró asociado completamente a la fracción residual ( $F_{T5}$ , silicatos, aluminosilicatos), es decir, en la fase geoquímica más estable de los sedimentos; por lo que es menor el impacto negativo que este metal puede representar por su toxicidad hacia el ambiente.

**b) Zona afectada por jales oxidados.** Los resultados de la especiación de cadmio en jales oxidados indican que se presentaron dos comportamientos en dichos materiales: mientras que en JR1 este metal se concentró en las fracciones  $F_{T1} > F_{T2} > F_{T5}$ , en JR2 únicamente se cuantificó en la  $F_{T5}$ . Esto nos demuestra que una fracción del depósito de jales San Antonio (JR1) representa un riesgo importante, pues 42% de cadmio se encontró fácilmente disponible ( $F_{T1}$ ), 34% asociado a carbonatos ( $F_{T2}$ ) y únicamente 24% en la fracción residual ( $F_{T5}$ ). Razón por la cual se deben implementar medidas para contener el cadmio que puede ser disuelto mediante la acción del agua de lluvia.

La mayor concentración de cadmio en sedimentos (193 mg/kg) se obtuvo en la muestra JO11, colectada frente a la presa de jales rojos San Antonio. El análisis de especiación indicó que 77% se encontró asociado a la  $F_{T2}$  demostrando que los carbonatos presentes de manera natural en el área no sólo neutralizan el DAM sino también funcionan como un sustrato útil para el depósito de las especies que precipitan tras la neutralización del efluente ácido procedente de los jales.

La distribución de cadmio, obtenida mediante extracción secuencial, en los sedimentos colectados en la zona de influencia de los jales oxidados fue la siguiente: carbonatos ( $F_{T2}$ ) > materia orgánica y sulfuros ( $F_{T4}$ ) > residual ( $F_{T5}$ ) > carbonatos ( $F_{T2}$ ) en JO11 y JO12 (correspondientes a Sequía 1); mientras que predominó en la fracción residual ( $F_{T5}$ ) > carbonatos ( $F_{T2}$ ) en las muestras JO21 y JO22 (relativas al muestreo en Lluvias). Esto demuestra la afinidad del cadmio para asociarse con especies carbonatadas (principalmente calcita) en los sedimentos, por ejemplo Kersten y Förstner (1987) mencionan que en aguas continentales el carbonato de cadmio es una especie importante en ambientes acuáticos continentales de acuerdo con cálculos matemáticos que incluyeron reacciones de hidrólisis, complejamiento, protonación de ligantes, cadenas de oxidación-reducción, adsorción y precipitación.

**c) Zona afectada por jales.** Por otro lado, los jales grises de SMV y SMN presentan al cadmio distribuido en sólo tres fracciones:  $F_{T4} > F_{T2} > F_{T5}$ , la mayor parte (59 y 70% en cada uno) se mantiene asociada a sulfuros minerales como piritita, esfalerita o galena presentes en los residuos mencionados (Méndez y Armienta, 2003; Pérez, 2005; Reséndiz, 2007) y el resto a fases carbonatadas y a la residual. Los sedimentos colectados en las estaciones J11, J12 y J13 presentaron 52-53% del cadmio total asociado con carbonatos ( $F_{T2}$ ); la distribución en J11 y J12 resultó ser similar ( $F_{T2} > F_{T4} > F_{T5}$ ), mientras que en J13 únicamente se concentró en las fracciones de carbonatos y residual ( $F_{T2} > F_{T5}$ ) en proporciones similares. En relación con los sedimentos colectados en el de Lluvias, únicamente la J21 presentó 58% de cadmio asociado a carbonatos ( $F_{T2}$ ) y el resto a la residual ( $F_{T5}$ ); mientras que el resto, J22 y J23, presentaron todo el cadmio asociado a la residual ( $F_{T5}$ ). Esta diferencia muestra que el cadmio está retenido con menor intensidad que otros elementos por lo que las especies minerales en donde se acumula fueron disueltas por las lluvias que impactaron Zimapán previamente al muestreo en esta zona.

**d) Zona afectada por actividades mineras.** Igual comportamiento del cadmio se observó en los sedimentos colectados en la zona de El Carrizal previo a la mina La Purísima, puesto que en el Sequía 1 la distribución de cadmio en M11 fue en las fracciones de carbonatos (F<sub>T</sub>2, 63%) y en la residual (F<sub>T</sub>5, 37%), y para el de Lluvias únicamente se cuantificó en la fracción residual (F<sub>T</sub>5) para la muestra M21. Lo cual nos indica una alta movilidad del cadmio asociado a la fase de carbonatos minerales de los sedimentos, por un efecto del aumento en el caudal del río Tolimán. Para los sedimentos colectados río abajo de la mina la Purísima se encontró el cadmio asociado principalmente a las fracciones F<sub>T</sub>4>F<sub>T</sub>2>F<sub>T</sub>5 en las muestras del Sequía 1 (JO12 a J13) y para el de Lluvias en M22 se halló en F<sub>T</sub>2>F<sub>T</sub>5 y en M23 en F<sub>T</sub>2>F<sub>T</sub>4>F<sub>T</sub>5. Esto nos indica que las especies de cadmio asociadas con materia orgánica y sulfuros (F<sub>T</sub>4) fueron arrastradas por la corriente y sólo hasta la zona muestreada más baja del río se encontró presente en la fracción mencionada.

Tabla 49. Resultados de la especiación química del cadmio en sedimentos

Zona	Muestreo	Muestra	Fracción analizada (mg/kg)					Suma (mg/kg)	[Cd] <sub>T</sub> (mg/kg)	Diferencia	
			F <sub>T</sub> 1	F <sub>T</sub> 2	F <sub>T</sub> 3	F <sub>T</sub> 4	F <sub>T</sub> 5			(mg/kg)	%
No contaminada	Sequía 1	NC11	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	4	4	5	1	20
		NC12	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	7	7	8	1	13
		NC13	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	6	6	7	1	14
		NC14	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	6	6	7	1	14
	Lluvias	NC21	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5	5	4	1	25
		NC22	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5	5	6	1	17
Jales oxidados	N.A.	JR1	12	10	<LDM	<LDM	7	29	27	2	7
		JR2	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	6	6	6	0	0
	Sequía 1	JO11	<LDM	128	14	22	11	175	193	18	9
		JO12	<LDM	4	<LDM	7	5	16	21	5	24
	Lluvias	JO21	<LDM	5	<LDM	<LDM	6	11	14	3	21
		JO22	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	8	8	8	0	0
Jales	N.A.	SMV	<LDM	24	<LDM	44	6	74	86	12	14
		SMN	<LDM	12	<LDM	42	6	60	76	16	21
	Sequía 1	J11	<LDM	22	<LDM	15	5	42	34	8	24
		J12	<LDM	19	<LDM	12	6	37	36	1	3
		J13	<LDM	8	<LDM	<LDM	7	15	16	1	6
	Lluvias	J21	<LDM	7	<LDM	<LDM	5	12	12	0	0
		J22	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	7	7	9	2	22
		J23	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	7	7	9	2	22
Zona minera (El Carrizal)	Sequía 1	M11	<LDM	10	<LDM	<LDM	6	16	19	3	16
		M12	<LDM	43	<LDM	53	11	107	99	8	8
		M13	<LDM	7	<LDM	11	4	22	22	0	0
		M14	<LDM	53	<LDM	49	12	114	87	27	31
		M15	<LDM	6	<LDM	5	9	20	29	9	31
	Lluvias	M21	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	7	7	8	1	13
		M22	<LDM	30	<LDM	<LDM	14	44	46	2	4
		M23	<LDM	100	<LDM	19	18	137	140	3	2

NA = No aplica. <LDM = Concentración menor al límite de detección del método. [Cd]<sub>T</sub>= Concentración de cadmio total

F<sub>T</sub>1: elementos solubles en agua desionizada; es la fracción más lábil extraíble y, por lo tanto, disponible al medio ambiente

F<sub>T</sub>2: elementos solubles en una solución de acetato de amonio ajustada a pH de 4.5, asociados principalmente a minerales carbonatados

F<sub>T</sub>3: elementos solubles en una solución de oxalato de amonio ajustada a pH 3.0; asociados a oxi-hidróxidos de hierro (principalmente)

F<sub>T</sub>4: elementos solubles en peróxido de hidrógeno acidificado a pH de 2.0, se solubilizan elementos asociados a la fracción orgánica y a sulfuros

F<sub>T</sub>5: elementos solubles con una mezcla de ácido fluorhídrico-perclórico, también denominada "residual" (silicatos y minerales recalcitrantes)

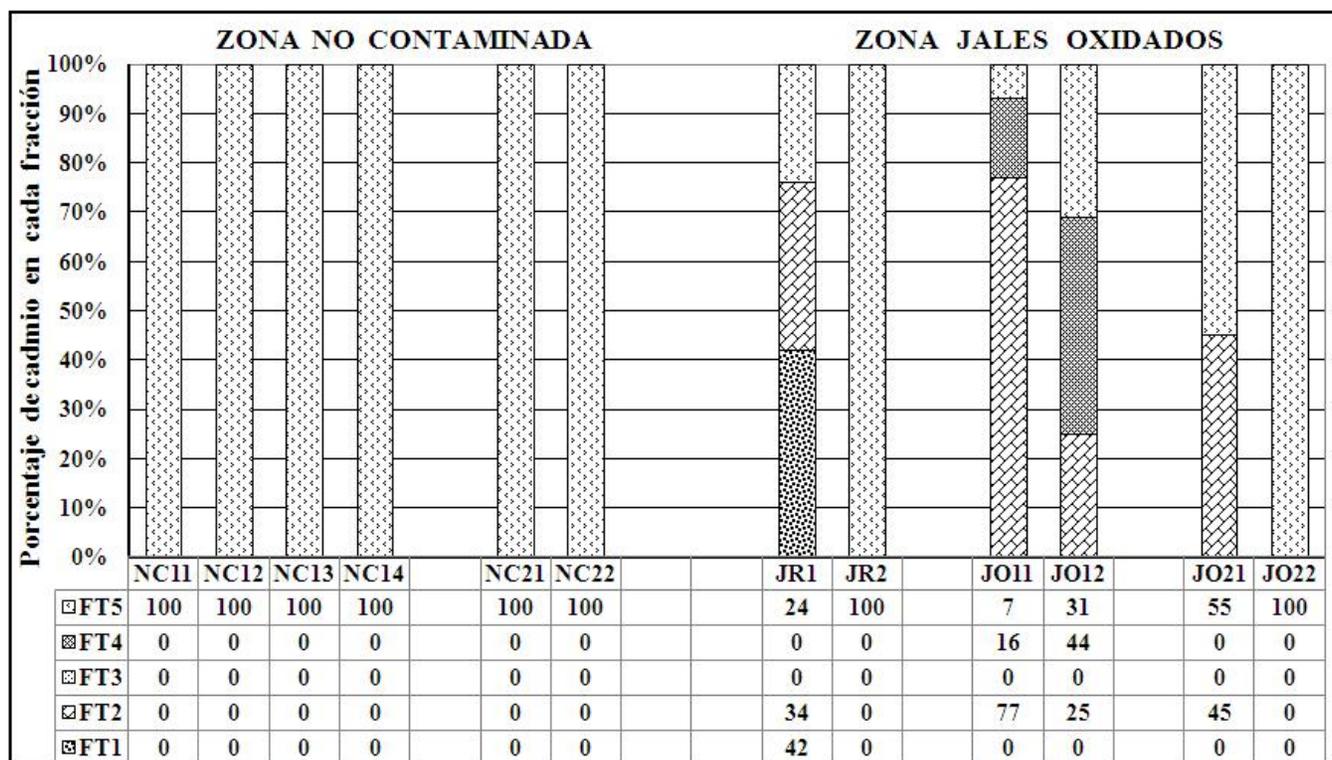


Figura 51. Especiación química (%/fracción) del cadmio en sedimentos (Zonas no contaminada y afectada por jales oxidados)

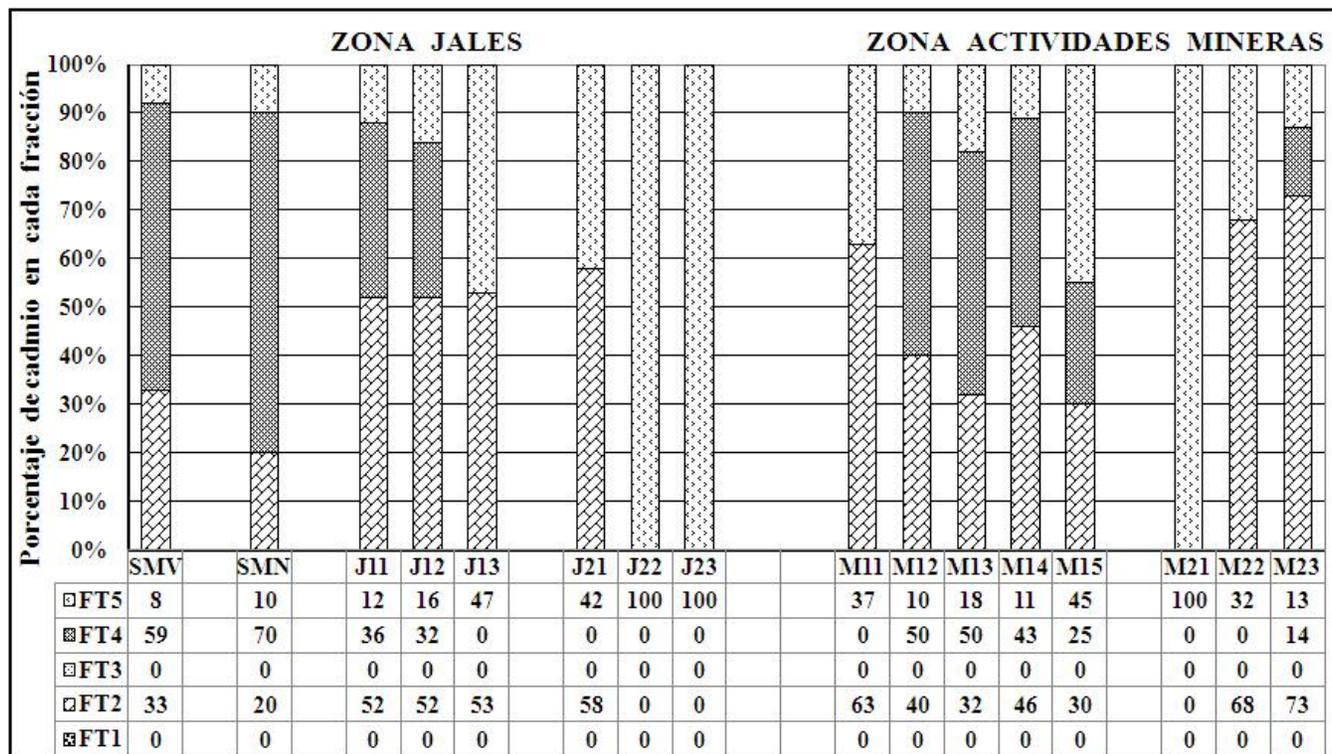


Figura 52. Especiación química (%/fracción) del cadmio en sedimentos (Zonas afectada por jales y por actividades mineras)

En los análisis de los sedimentos mediante Difracción de rayos X y Microsonda electrónica no se identificaron minerales de cadmio debido a que las concentraciones de este elemento son demasiado bajas para ser identificadas en DRX (límite de detección de 4-5% en peso); aunque en la muestra M12 se identificó una partícula cuya composición química resultó similar a la esfalerita y presentó 0.3% atómico de cadmio (ver Tabla 31, apartado 7.6.4). Este resultado confirma la asociación de cadmio con los sulfuros que forman parte de la F<sub>T4</sub>).

Con base en el diagrama de estabilidad Eh-pH para cadmio (ver las condiciones completas en la Figura 8, apartado 4.3) en el cual se observa una zona sombreada que abarca el intervalo de pH que presentaron los sedimentos analizados en esta investigación y asumiendo que las condiciones del medio eran oxidantes; las especies que resultan ser estables bajo estas condiciones son el ión Cd<sup>2+</sup>, CdCO<sub>3</sub><sup>0</sup> y el CdCO<sub>3(s)</sub>. Esto explica la asociación predominante del cadmio con los carbonatos (F<sub>T2</sub>) de los sedimentos y por qué tras la temporada de lluvias las concentraciones de este elemento disminuyeron, incluso por abajo del límite de detección del método, pues teóricamente se encuentra en forma de Cd<sup>2+</sup> o como el complejo neutro CdCO<sub>3</sub><sup>0</sup> que se mantienen en la fase acuosa.

Los resultados obtenidos permiten plantear las siguientes conclusiones:

- a) Se demuestra que el cadmio en los sedimentos de la zona no contaminada no representa un riesgo al ambiente debido a su toxicidad porque se encontró asociado a la fracción residual (F<sub>T5</sub>), la más estable de los sedimentos.
- b) En ciertas zonas del río el contenido de cadmio en los sedimentos puede provocar efectos adversos en el medio ambiente pues se encontró mayoritariamente asociado a carbonatos (F<sub>T2</sub>) como la calcita presente de manera natural en los sedimentos que, por ejemplo, son solubles bajo condiciones de lluvia ácida. Esto se confirma con el diagrama de estabilidad Eh-pH para cadmio (véase la Figura 8, apartado 4.3) donde se indica que a pH alrededor de 8 el cadmio es estable en forma de carbonato (CdCO<sub>3</sub>) precipitado o coprecipitado junto con la calcita y como ión Cd<sup>2+</sup>; esta es considerada la especie de cadmio con mayor toxicidad (ATSDR 1999a).
- c) El cadmio se encontró en concentraciones menores al límite de detección del método en la fracción correspondiente a los oxi-hidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>), aspecto que concuerda con los datos presentados por Plan y Raiswell (1994) quienes muestran al ion Cd<sup>2+</sup> con una baja afinidad de ser adsorbidos en óxidos de hierro amorfo, goethita y óxidos de aluminio amorfos, en comparación con cationes divalentes como Pb<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> (como se observa en la Tabla 7, apartado 4.2 de esta tesis).
- d) El cadmio se encontró asociado a los sulfuros (F<sub>T4</sub>), por ejemplo a la esfalerita (ZnS) de acuerdo con el análisis en la Microsonda electrónica.
- e) La presencia abundante de cadmio en la fracción residual (F<sub>T5</sub>) coincide con la información proporcionada por la ATSDR (1999a): este metal puede participar en reacciones de intercambio iónico sobre las cargas negativas superficiales de las arcillas o bien ser adsorbido principalmente a valores de pH altos (la adsorción puede resultar irreversible).
- f) Como resultado del efecto de las lluvias en la zona de Zimapán se observó que la concentración del cadmio disminuyó en comparación con los resultados obtenidos en la temporada de sequía, por lo que es importante continuar la investigación para identificar las zonas más bajas del río en donde el cadmio arrastrado por el caudal es depositado nuevamente. Este comportamiento coincide con la ATSDR (1999a, p279) al establecer que “el cadmio es más móvil en sistemas acuáticos que otros metales pesados (por ejemplo, plomo)”.
- g) Los niveles de cadmio en los sedimentos impidieron su identificación en fases minerales mediante Difracción de rayos X y Microsonda electrónica.

### 7.11.3 Plomo

Los resultados obtenidos de la especiación de plomo en sedimentos y jales mineros se muestran en la Tabla 32 (asimismo en la Tabla L, anexo 1) y en las Figuras 53 y 54 en forma de gráfica de barras en la que cada segmento corresponde a la proporción (en %) que se obtuvo de plomo en cada una de las fracciones geoquímicas analizadas mediante extracción secuencial. A continuación se presenta la discusión de los resultados.

Una tendencia general observada para el plomo en todas las muestras de sedimentos y de jales analizadas es que no se presentó de manera “soluble en agua desionizada” (F<sub>T1</sub>), pues su mayor tendencia es formar compuestos de baja solubilidad como carbonatos, óxidos y sulfatos (véase la Tabla 6, apartado 4.2), principalmente.

- a) **Zona no contaminada.** El plomo se encontró distribuido de manera homogénea en los sedimentos colectados en la zona no contaminada: durante Sequía 1 se concentró únicamente en F<sub>T3</sub> (46-52%) y en F<sub>T5</sub> (48-54%); en tanto que para el de Lluvias la tendencia fue F<sub>T5</sub> (59%) y F<sub>T2</sub> (41%). Este cambio se debió a la entrada de materiales litogénicos finos hacia el lecho del río cuya composición resultó ser distinta a los materiales colectados durante el muestreo Sequía 1.
- b) **Zona afectada por jales oxidados.** Las muestras de jales oxidados presentaron al plomo distribuido de manera distinta: en JR1 la tendencia de su acumulación fue F<sub>T3</sub>>F<sub>T5</sub>>F<sub>T4</sub> mientras que en JR2 se obtuvo en F<sub>T5</sub>>F<sub>T3</sub>>F<sub>T4</sub>, aunque predominantemente en ambas se concentró asociado con los oxihidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>) y con la fracción residual (F<sub>T5</sub>). No se identificaron minerales de plomo mediante DRX, sin embargo, mediante la Microsonda electrónica se cuantificaron trazas de plomo (0.008-0.102 % atómico) asociado a minerales de hierro con composición similar a la goethita, lepidocrocita o siderita; asimismo se analizó una partícula metálica cuya composición es similar a la plumbojarosita (Tabla 23) y en otras partículas similares a la jarosita se cuantificaron desde trazas hasta 4.7% de plomo. La plumbojarosita es un mineral secundario que se genera a partir de la neutralización de drenajes ácidos cuyo contenido de hierro, azufre y plomo son suficientes para que se forme este mineral (ver la reacción 40). Estos resultados, además de la afinidad que tiene el plomo con óxidos de hierro amorfos, goethita y óxidos de aluminio amorfos (véase la tabla 6, apartado 4.2) confirman la asociación de plomo con minerales de hierro (F<sub>T3</sub>).



Los sedimentos colectados frente a los jales oxidados presentaron al plomo distribuido en F<sub>T3</sub>>F<sub>T4</sub>>F<sub>T2</sub>>F<sub>T5</sub> para JO11 (correspondiente al Sequía 1), para la muestra correspondiente a Lluvias, denominada JO21, la especiación del Pb cambió a F<sub>T5</sub>>F<sub>T3</sub>, principalmente. Este comportamiento de no hallarse asociado con la F<sub>T4</sub> en el de Lluvias también se observó para el arsénico y el cadmio; en cambio el zinc se mantiene en proporciones (%) similares como se explica en el siguiente apartado (7.11.4) para dicho elemento.

Para las muestras de sedimentos colectados río abajo de los depósitos de jales oxidados se encontró que la cantidad de plomo asociado a la fracción reducible (F<sub>T3</sub>) aumentó de Sequía 1 (25%) a Lluvias (42%), lo cual también sucedió para la fracción (F<sub>T2</sub>) que aumentó de 6 a 21% de Pb asociado. El caso contrario sucedió para la F<sub>T4</sub>, pues la proporción disminuyó de 27 a 2% del Sequía

1 al de Lluvias. Esto indica un enriquecimiento de plomo asociado a materiales autigénicos<sup>67</sup> como carbonatos y oxi-hidróxidos de hierro y su disminución en la fase susceptible a oxidarse; en este caso, al aumentar el caudal del río en su parte alta se genera turbulencia y con ello la oxigenación del agua, esto último promueve la oxidación-disolución de las especies de sulfuros como piritita y arsenopiritita, minerales identificados en los jales oxidados (Méndez y Armienta, 2003) y no oxidados (Pérez, 2005; Reséndiz, 2007), así como en los sedimentos de esta investigación (véase el apartado 7.6). En los análisis realizados mediante Microsonda electrónica a la muestra de sedimentos JO11, no se cuantificó plomo.

c) **Zona afectada por jales.** Los jales no oxidados de SMV presentaron el plomo asociado a distintas fracciones geoquímicas de la siguiente manera: material residual (F<sub>T5</sub>)>materia orgánica y sulfuros (F<sub>T4</sub>)>carbonatos (F<sub>T2</sub>)>oxi-hidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>) en proporciones similares (21-33% en cada una). En una muestra de estos jales fue analizada mediante Microsonda electrónica sólo se cuantificó plomo (91% atómico) en una inclusión localizada al interior de una partícula metálica cuya composición química es similar a la arsenopiritita (Tabla 27, apartado 7.6.3).

En cambio, los jales de SMN (más recientes) presentaron la siguiente tendencia de acumulación de Pb: carbonatos (F<sub>T2</sub>)>material residual (F<sub>T5</sub>)>oxi-hidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>)>materia orgánica y sulfuros (F<sub>T4</sub>). La diferencia observada entre ambos depósitos de jales se debe a que ambos se formaron por materiales provenientes de minas distintas, además los jales de SMN son más recientes y, por lo tanto, seguramente fueron tratados con un proceso de flotación selectiva más eficiente.

Aunque el depósito de jales SMV se encuentra cercana al cauce del río, no se observa su influencia sobre la asociación del plomo en los sedimentos colectados frente a estos jales. El ejemplo más claro es que la proporción de plomo asociado a la materia orgánica y sulfuros (F<sub>T4</sub>) disminuye en J11, y en todas las muestras colectadas en Lluvias prácticamente no se cuantificó en el extracto con agua oxigenada acidificada (F<sub>T4</sub>). Esta situación también se observó en los sedimentos colectados en la zona afectada por actividades mineras (la proporción de plomo asociado a la F<sub>T4</sub> en los sedimentos del muestreo durante Lluvias se encontró desde 0-2%). En J13 se observa un aumento de plomo acumulado en las fracciones autigénicas (F<sub>T2</sub> y F<sub>T3</sub>), lo que indica la influencia de aportes provenientes de la zona mineralizada de El Barrón, como se observó en el caso del arsénico (véase el apartado 7.11.1). Para el muestreo correspondiente a Lluvias el plomo se asoció de manera homogénea a los sedimentos de acuerdo con la siguiente tendencia: F<sub>T2</sub>>F<sub>T5</sub>>F<sub>T3</sub>, es decir se encontró principalmente asociado a carbonatos. En el análisis de la muestra JO11, mediante Microsonda electrónica, no se cuantificó plomo en las partículas analizadas.

d) **Zona afectada por actividades mineras.** Para la zona de El Carrizal, los sedimentos colectados (M11-M15) presentaron al plomo asociado principalmente a las fracciones, en orden decreciente de importancia: F<sub>T2</sub>, F<sub>T5</sub>, F<sub>T3</sub> y F<sub>T4</sub>, lo cual refleja el efecto del material litogénico (calizas de la formación Tamaulipas) que da origen a los sedimentos en esta zona.

Las muestras colectadas en El Carrizal durante la temporada de Lluvias (M21-M23) presentaron una distribución de plomo muy similar (F<sub>T2</sub>>F<sub>T5</sub>>F<sub>T3</sub>, principalmente), situación originada por la redistribución de los sedimentos en esta zona originada por el aumento del caudal ocasionado por lluvias intensas; condiciones que también fomentan la oxigenación del agua y la consiguiente

---

<sup>67</sup> Autigénico: son aquellos minerales que se forman en los sedimentos a través de distintos procesos químicos y precipitación (Fergusson, 1990).

disolución de sulfuros que tienen asociado al plomo, resultando esto en la ausencia de plomo asociado a la F<sub>T</sub>4. La distribución de plomo resultó similar a las muestras J21-J24

Mediante el análisis con Microsonda electrónica de muestras de sedimentos colectadas en esta zona, se obtuvieron los siguientes resultados: se cuantificaron trazas de plomo asociadas a pirita en M12 y en M14 se identificó una partícula metálica cuya composición química es similar a la cerussita (PbCO<sub>3</sub>), mineral que es casi insoluble en agua (ver Tabla 6, apartado 4.2). El primer resultado indica que el plomo contenido en sulfuros como la pirita será liberado cuando esta partícula se oxide; mientras que el segundo resultado indica que el plomo se encuentra en forma de carbonato, especie termodinámicamente estable como se muestra en la zona sombreada en el diagrama de estabilidad Eh-pH para este elemento (véase la figura 9, apartado 7.3).

Zona	Muestreo	Muestra	Fracción analizada (mg/kg)					Suma (mg/kg)	[Pb] <sub>T</sub>	Diferencia	
			F <sub>T</sub> 1	F <sub>T</sub> 2	F <sub>T</sub> 3	F <sub>T</sub> 4	F <sub>T</sub> 5			(mg/kg)	%
No contaminada	Sequía 1	NC11	<LDM	<LDM	35	<LDM	32	67	76	9	12
		NC12	<LDM	<LDM	31	<LDM	28	59	70	11	16
		NC13	<LDM	<LDM	45	<LDM	41	86	99	13	13
		NC14	<LDM	<LDM	40	<LDM	46	86	94	8	9
	Lluvias	NC21	<LDM	23	<LDM	<LDM	33	56	52	4	8
		NC22	<LDM	26	<LDM	<LDM	37	63	64	1	2
Jales oxidados	N.A.	JR1	<LDM	30	1041	199	504	1774	2027	253	12
		JR2	<LDM	<LDM	313	54	906	1273	1410	137	10
	Sequía 1	JO11	<LDM	566	1648	743	477	3434	4164	730	18
		JO12	<LDM	45	178	186	289	698	786	88	11
	Lluvias	JO21	<LDM	60	1822	26	3457	5365	4785	580	12
		JO22	<LDM	186	374	21	300	881	908	27	3
Jales	N.A.	SMV	<LDM	728	693	819	1102	3342	2812	530	19
		SMN	<LDM	1066	351	84	970	2471	2492	21	1
	Sequía 1	J11	<LDM	725	1230	240	724	2919	3369	450	13
		J12	<LDM	330	707	651	816	2504	2844	340	12
		J13	<LDM	307	317	216	216	1056	1191	135	11
	Lluvias	J21	<LDM	226	168	<LDM	229	623	611	12	2
		J22	<LDM	104	29	<LDM	67	200	191	9	5
		J23	<LDM	123	56	<LDM	107	286	279	7	3
Zona minera (El Carrizal)	Sequía 1	M11	<LDM	356	385	159	192	1092	1300	208	16
		M12	<LDM	905	221	378	468	1972	2301	329	14
		M13	<LDM	303	193	73	200	769	837	68	8
		M14	<LDM	937	340	348	476	2101	2537	436	17
		M15	<LDM	194	81	442	144	861	938	77	8
	Lluvias	M21	<LDM	159	58	<LDM	148	365	368	3	1
		M22	<LDM	797	380	30	671	1878	1758	120	7
		M23	<LDM	1053	750	15	1363	3181	3898	717	18

NA = No aplica. <LDM = Concentración menor al límite de detección del método. [Pb]<sub>T</sub>= Concentración de cadmio total.

F<sub>T</sub>1: elementos solubles en agua desionizada; es la fracción más lábil extraíble y, por lo tanto, disponible al medio ambiente.

F<sub>T</sub>2: elementos solubles en una solución de acetato de amonio ajustada a pH de 4.5, asociados principalmente a minerales carbonatados.

F<sub>T</sub>3: elementos solubles en una solución de oxalato de amonio ajustada a pH 3.0; asociados a oxi-hidróxidos de hierro (principalmente).

F<sub>T</sub>4: elementos solubles en peróxido de hidrógeno acidificado a pH de 2.0, se solubilizan elementos asociados a la fracción orgánica y a sulfuros

F<sub>T</sub>5: elementos solubles con una mezcla de ácido fluorhídrico-perclórico, también denominada "residual" (silicatos y minerales recalcitantes).

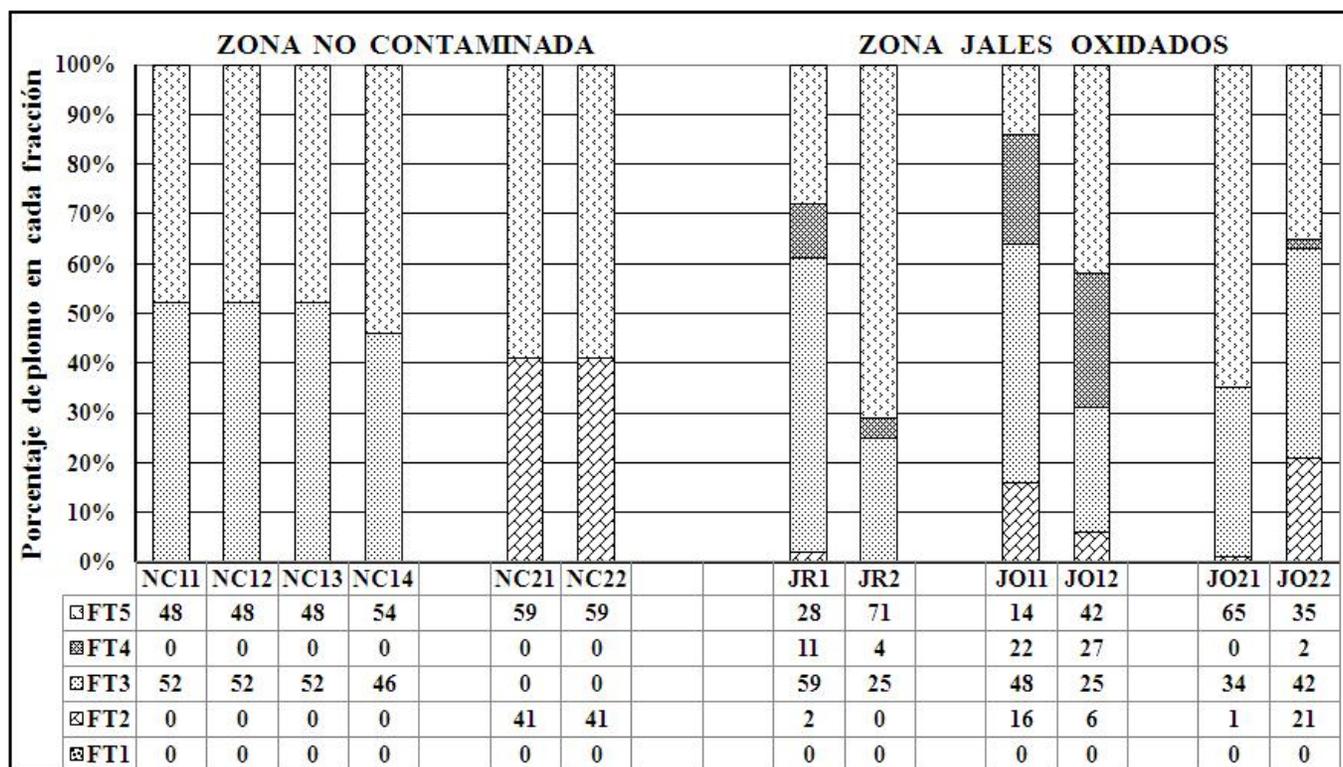


Figura 53. Especiación química (%/fracción) del plomo en sedimentos (Zonas no contaminada y afectada por jales oxidados)

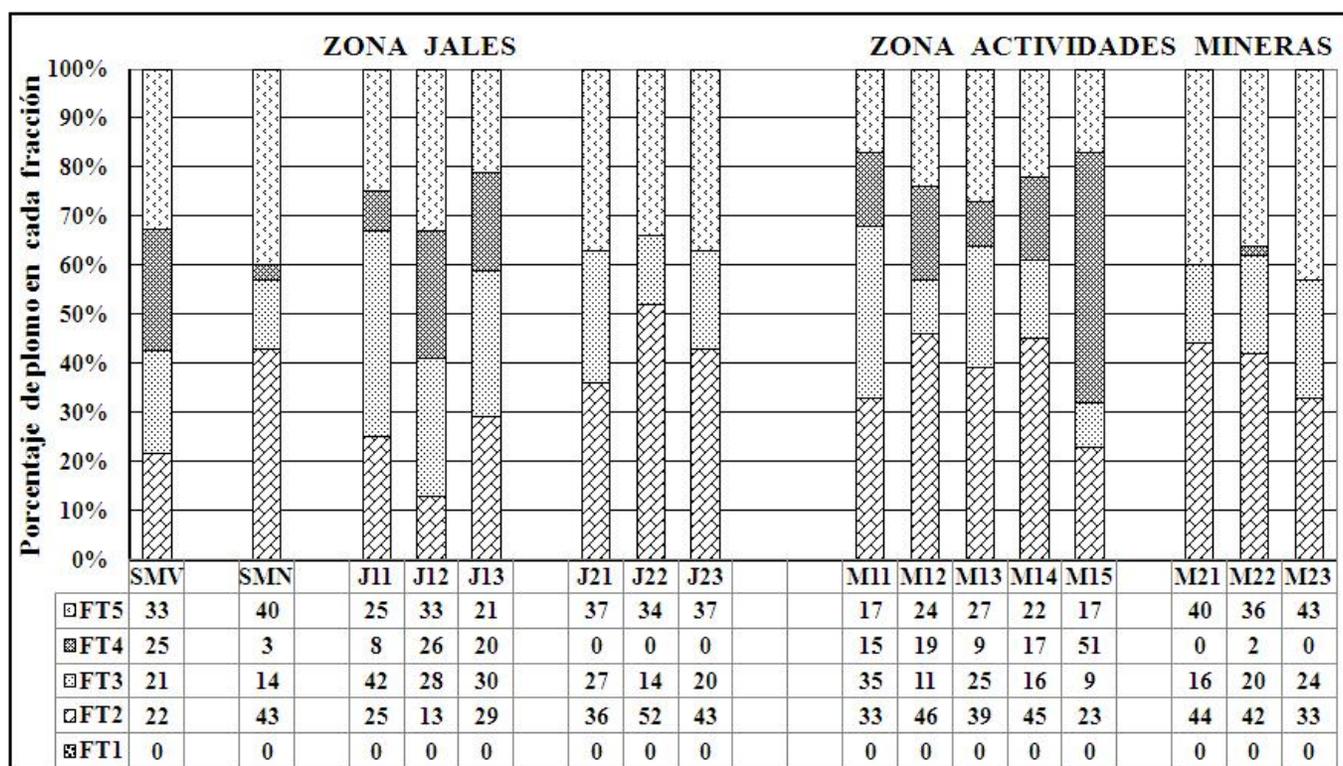


Figura 54. Especiación química (%/fracción) del plomo en sedimentos (Zonas afectada por jales y por actividades mineras)

De los resultados obtenidos se tienen las siguientes conclusiones:

- a) De manera general se observa que el plomo no se encuentra fácilmente disponible para ser incorporado en el medio ambiente ( $F_{T1}=0\%$ ).
- b) En la zona no contaminada el plomo se encontró asociado principalmente a la fracción residual ( $F_{T5}$ ), a oxi-hidróxidos de hierro ( $F_{T3}$ ) y a carbonatos ( $F_{T2}$ ) en proporciones similares. Por lo que es poco probable que pueda ser liberado hacia el medio ambiente.
- c) En los jales oxidados el plomo se encontró asociado a la fracción residual ( $F_{T5}$ ) y a oxi-hidróxidos de hierro ( $F_{T3}$ ), principalmente.
- d) Los análisis realizados mediante Microsonda electrónica se encontraron trazas de plomo en partículas de sulfuros, en una formando pequeñas inclusiones en el interior de la partícula. Asimismo se logró identificar mediante esta técnica una partícula cuya composición química resultó similar a la plumbojarosita; es decir: un proceso que puede estar gobernando la química del plomo en los sedimentos impactados por jales oxidados es la coprecipitación como este tipo de especie hidroxilato de hierro y plomo (reacción 40). Finalmente se identificó una partícula que presentó su composición química similar a la del carbonato de plomo, cerussita ( $PbCO_3$ ); esto coincide con la especie predominante en el diagrama de estabilidad Eh-pH para el plomo donde esta especie química resulta estable en condiciones oxidantes y en el intervalo de pH encontrado en los sedimentos analizados en esta investigación.
- e) La concentración de plomo asociado a materia orgánica y sulfuros ( $F_{T4}$ ) aumentó en las cercanías de la zona mineralizada de El Barrón de la misma manera que el arsénico, por lo que ambos elementos son introducidos hacia el cauce principal del río Tolimán a través de arrastres de materiales provenientes del lugar mencionado.

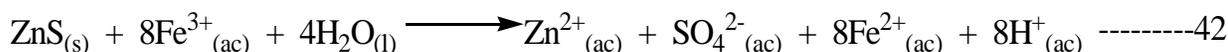
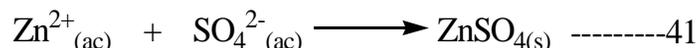
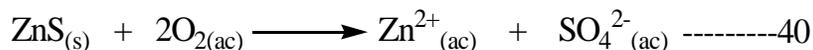
#### 7.11.4 Zinc

Los resultados de la especiación de zinc en sedimentos y jales mineros se muestran en Tabla 51 (y en Tabla N del Anexo 1) y en las Figuras 55 y 56 en forma de gráfica de barras en la que cada segmento corresponde a la proporción (en %) que se obtuvo de zinc en cada una de las fracciones geoquímicas analizadas mediante extracción secuencial. En los siguientes párrafos se presenta la discusión de los resultados.

A primera vista resalta la tendencia de este elemento a no ser extraído en la  $F_{T1}$ , soluble en agua desionizada, de los sedimentos y los jales no oxidados, o bien a estar presente en bajas concentraciones (<2% del Zn total), a pesar de ser considerado el metal pesado con mayor movilidad en el medio ambiente (Fergusson, 1990); en cambio, se encuentra distribuido en las restantes fracciones geoquímicas analizadas. Si no se encontró fácilmente disponible, se disminuye su riesgo al medio ambiente por la toxicidad que representa y las concentraciones totales a las cuales se cuantificó en los sedimentos, hacia el medio ambiente.

- a) **Zona no contaminada.** En los sedimentos de esta zona el zinc se encontró asociado principalmente a la fracción residual ( $F_{T5}$ : 65-84% y 67-76% en Sequía 1 y Lluvias, respectivamente) y a los oxi-hidróxidos de hierro (en  $F_{T3}$ : 10-21% y 19-27% en sequía 1 y Lluvias, respectivamente) de manera homogénea. Por lo tanto, se encuentra en dos fracciones químicamente estables (una de ellas, la  $F_{T5}$ , prácticamente inerte bajo condiciones ambientales).
- b) **Zona afectada por jales oxidados.** Las muestras de jales oxidados presentaron los siguientes comportamientos: JR1 presentó el zinc 68% en  $F_{T1}$  y 25% en  $F_{T3}$  mientras que JR2 58% en  $F_{T3}$ ,

20% en F<sub>T1</sub> y 16% en F<sub>T3</sub>. Resalta la presencia abundante de zinc en la fracción más móvil analizada en los jales, lo cual indica que, tras su solubilización (oxidación del sulfuro de zinc: la esfalerita) se presenta principalmente como ion Zn<sup>2+</sup> en el medio y se adsorbe débilmente en los minerales que componen los jales. El proceso de oxidación de sulfuro de zinc (esfalerita) ha sido descrito mediante las reacciones 40 y 42 (Salomons, 1995 y Carrol *et al.*, 1998, respectivamente). Y su posterior asociación, mediante procesos como precipitación, coprecipitación y adsorción, con fases autigénicas de alta solubilidad (F<sub>T1</sub>) como algunos sulfatos (ver la Tabla 6, apartado 4.2) y con aquellas susceptibles a disolverse en condiciones reductoras (oxi-hidróxidos de hierro, F<sub>T3</sub>).



Precisamente el ion Zn<sup>2+</sup> es una especie muy estable desde valores de pH ácido hasta neutro como se observa en el diagrama de estabilidad Eh-pH para el zinc (ver la Figura 10, apartado 4.3). De la misma manera que el plomo, el zinc se cuantificó, mediante Microsonda electrónica, en varias partículas metálicas en niveles de trazas asociadas a minerales de hierro (goethita, lepidocrocita, siderita y jarosita) en la muestra de jales oxidados JR1.

Por lo anterior, es importante que los responsables de estos depósitos de jales realicen acciones destinadas a proteger estos residuos contra las lluvias debido a las concentraciones de arsénico, cadmio y, principalmente, de zinc que pueden ser liberadas fácilmente (como especies disueltas o iones en solución acuosa) a los alrededores tras este tipo de fenómenos naturales.

Los sedimentos colectados en Sequía 1 presentaron al zinc en las siguientes distribuciones: en JO11 se asoció principalmente con carbonatos (65% en F<sub>T2</sub>) y oxi-hidróxidos de hierro (29% en F<sub>T3</sub>) mientras que en la muestra colectada río abajo de estos residuos se presentó principalmente con oxi-hidróxidos de hierro (37% F<sub>T3</sub>) y en la fracción residual (31% en F<sub>T5</sub>), esto nos indica que las condiciones del río en esta zona no movilizaban efectivamente este metal y se acumuló frente a los jales oxidados. Para las muestras colectadas en Lluvias la distribución de zinc se halló de la siguiente manera: oxi-hidróxidos de hierro (45-56% en F<sub>T3</sub>), fracción residual (21-22% en F<sub>T5</sub>) y carbonatos (14-15% en F<sub>T2</sub>).

No se cuantificó zinc en la muestra de sedimentos analizada mediante Microsonda electrónica.

- c) **Zona afectada por jales.** En su caso, los jales no oxidados de SMV y SMN presentaron <10 mg/kg (<1%) de zinc asociado con la F<sub>T1</sub>. Las muestras colectadas en cada depósito de residuos presentó al zinc distribuido de la siguiente manera: en SMV se asoció principalmente a oxi-hidróxidos de hierro (42% en F<sub>T3</sub>), materia orgánica y sulfuros (38% en F<sub>T4</sub>) y con carbonatos (16% en F<sub>T2</sub>); en SMN se encontró asociado principalmente a materia orgánica y sulfuros (54% en F<sub>T4</sub>), oxi-hidróxidos de hierro (25% en F<sub>T3</sub>) y carbonatos (13% en F<sub>T2</sub>). La especiación química del zinc en los jales de SMV indica que se encontró asociado principalmente con oxi-hidróxidos de hierro (F<sub>T3</sub>), esto coincide con dos resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica, en los cuales se cuantificó 4-8% atómico de zinc en partículas de hierro (de composición química similar a la ferrihidrita y la schwertmannita, como se observa en la Tabla 27, apartado 7.6).

La distribución de zinc observada en los jales no oxidados se encontró reflejada en los sedimentos colectados en la zona de influencia de dichos residuos mineros durante el muestreo Sequía 1: 42-59% se acumuló con oxi-hidróxidos de hierro ( $F_{T3}$ ) y 19-33% con materia orgánica y sulfuros ( $F_{T4}$ ). La acumulación principal de zinc con oxi-hidróxidos de hierro y sulfuros quedó demostrada mediante análisis en Microsonda electrónica: se cuantificaron trazas de zinc en un óxido de hierro y en un sulfuro de hierro (pirita) y 4% en un sulfuro de cobre (calcopirita).

Los sedimentos colectados en el muestreo Lluvias presentaron el zinc distribuido de la siguiente manera: 39-44% asociado con carbonatos ( $F_{T2}$ ), 30-39% con oxi-hidróxidos de hierro ( $F_{T3}$ ) y 12-37% con materiales residuales como silicatos y aluminosilicatos ( $F_{T5}$ ). La asociación del zinc con carbonatos se describe en el diagrama de estabilidad Eh-pH (véase la Figura 10, apartado 4.3): dentro del intervalo de pH medido en los sedimentos del río Tolimán y asumiendo condiciones oxidantes (área sombreada) se ubica un campo de estabilidad que corresponde a la especie  $ZnCO_3$  que puede precipitar individualmente o coprecipitar con la calcita.

**d) Zona afectada por actividades mineras.** Para los sedimentos colectados en Sequía 1, el zinc se concentró principalmente en dos fracciones: 21-59% en oxi-hidróxidos de hierro ( $F_{T3}$ ) y 15-48% en materia orgánica y sulfuros ( $F_{T4}$ ); de manera muy similar a los sedimentos colectados en la zona afectada por jales en sequía 1 (inciso previo). Estas asociaciones también fueron encontradas en los análisis mediante Microsonda electrónica: en la muestra M12 se cuantificaron trazas de zinc en un sulfuro de hierro en tanto que en la M14 también se encontraron trazas de zinc (0.2-3%) en un sulfuro de hierro, en la capa de óxido de hierro que cubría otra partícula de sulfuro de hierro y en óxidos de titanio y titanio-hierro.

Finalmente los sedimentos colectados en Lluvias presentaron al zinc distribuido de la siguiente manera: 31-46% asociado a carbonatos ( $F_{T2}$ ), 17-30% asociado a materia orgánica y sulfuros ( $F_{T4}$ ) y 16-29 asociado a oxi-hidróxidos de hierro ( $F_{T3}$ ). La asociación con sulfuros quedó demostrada con los análisis por Difracción de rayos X pues se identificó esfalerita ( $ZnS$ ) en la muestra de sedimentos M23.

Con los resultados de este apartado se tienen las siguientes conclusiones:

**a)** El zinc en los sedimentos de la zona no contaminada se acumula en fracciones muy estables.

**b)** Los jales oxidados pueden ocasionar efectos adversos al medio ambiente debido a que presentan un porcentaje alto del zinc soluble con agua desionizada ( $F_{T1}$ ) por lo que se requieren medidas para proteger estos residuos y evitar la dispersión de elementos contaminantes. Los resultados obtenidos en los sedimentos de esta zona demuestran la afinidad del zinc por las fracciones autigénicas relacionadas directamente con los aportes de materiales particulados (sulfuros,  $F_{T4}$ ) y con las especies minerales secundarias (oxi-hidróxidos de hierro,  $F_{T3}$ ) arrastradas en efluentes ácidos provenientes de los jales oxidados. Además, el zinc asociado a la fracción residual implica que su presencia en los sedimentos es natural y no se encuentra fácilmente disponible. Un comportamiento similar fue observado en los jales de SMV y SMN y los sedimentos afectados por estos residuos.

**c)** En la zona minera de El Carrizal el zinc se encontró asociado a carbonatos, sulfuros y oxi-hidróxidos de hierro, debido a la composición natural de los sedimentos y la influencia de la zona mineralizada.

d) La asociación del zinc con los carbonatos queda demostrada también con el diagrama de estabilidad Eh-pH, en el cual se observa que, dentro del intervalo de pH medido en los sedimentos y en condiciones oxidantes (en condiciones ambientales) el ZnCO<sub>3</sub> es estable.

e) Los análisis de Difracción de rayos X y de Microsonda electrónica permitieron la identificación de minerales de zinc (esfalerita) y de trazas contenidas en óxidos de hierro, sulfuros de hierro y cobre, así como en óxidos de titanio y de hierro-titanio.

Tabla 51. Resultados de la especiación química del zinc en sedimentos

Zona	Muestreo	Muestra	Fracción analizada (mg/kg)					Suma (mg/kg)	[Zn] <sub>T</sub> (mg/kg)	Diferencia	
			F <sub>T</sub> 1	F <sub>T</sub> 2	F <sub>T</sub> 3	F <sub>T</sub> 4	F <sub>T</sub> 5			(mg/kg)	%
No contaminada	Sequía 1	NC11	<LDM	15	41	11	125	192	203	11	5
		NC12	<LDM	9	29	29	131	198	186	12	6
		NC13	<LDM	8	23	8	197	236	221	15	7
		NC14	<LDM	10	29	22	125	186	236	50	21
	Lluvias	NC21	<LDM	7	25	<LDM	98	130	117	13	10
		NC22	<LDM	8	34	<LDM	86	128	102	26	20
Jales oxidados	N.A.	JR1	1560	44	580	79	34	2297	2196	101	4
		JR2	193	34	151	21	543	942	927	15	2
	Sequía 1	JO11	46	13476	5947	757	392	20618	18228	2390	13
		JO12	<LDM	133	358	173	301	965	898	67	7
	Lluvias	JO21	6	613	2344	322	922	4207	4483	276	7
		JO22	<LDM	106	347	148	166	767	794	27	4
Jales	N.A.	SMV	6	2191	5748	5155	473	13573	16651	3078	18
		SMN	9	938	1813	3940	612	7312	6196	1116	18
	Sequía 1	J11	7	7	1634	925	205	2778	2933	155	5
		J12	5	885	1421	637	403	3351	2881	470	16
		J13	<LDM	2	739	191	361	1293	1446	153	11
	Lluvias	J21	5	527	472	62	133	1199	1042	157	13
		J22	<LDM	73	94	27	115	309	279	30	10
		J23	<LDM	249	215	50	126	640	689	49	8
Zona minera (El Carrizal)	Sequía 1	M11	16	167	518	148	127	976	824	152	18
		M12	<LDM	4098	3319	7359	626	15402	18828	3426	18
		M13	11	225	468	244	181	1129	1057	72	7
		M14	<LDM	3792	2777	5817	682	13068	13095	27	0
		M15	<LDM	150	1124	438	206	1918	1697	221	13
	Lluvias	M21	<LDM	153	146	84	115	498	476	22	4
		M22	<LDM	2659	1197	1445	540	5841	5914	73	1
		M23	82	3637	1618	3048	1840	10225	9232	993	10

NA = No aplica.

<LDM = Concentración menor al límite de detección del método.

[Zn]<sub>T</sub>= Concentración de zinc total.

F<sub>T</sub>1: elementos solubles en agua desionizada; es la fracción más lábil extraíble y, por lo tanto, disponible al medio ambiente.

F<sub>T</sub>2: elementos solubles en una solución de acetato de amonio ajustada a pH de 4.5, asociados principalmente a minerales carbonatados.

F<sub>T</sub>3: elementos solubles en una solución de oxalato de amonio ajustada a pH 3.0; asociados a oxi-hidróxidos de hierro (principalmente).

F<sub>T</sub>4: elementos solubles en peróxido de hidrógeno acidificado a pH de 2.0, se solubilizan elementos asociados a la fracción orgánica y a sulfuros

F<sub>T</sub>5: elementos solubles con una mezcla de ácido fluorhídrico-perclórico, también denominada "residual" (silicatos y minerales recalcitantes).

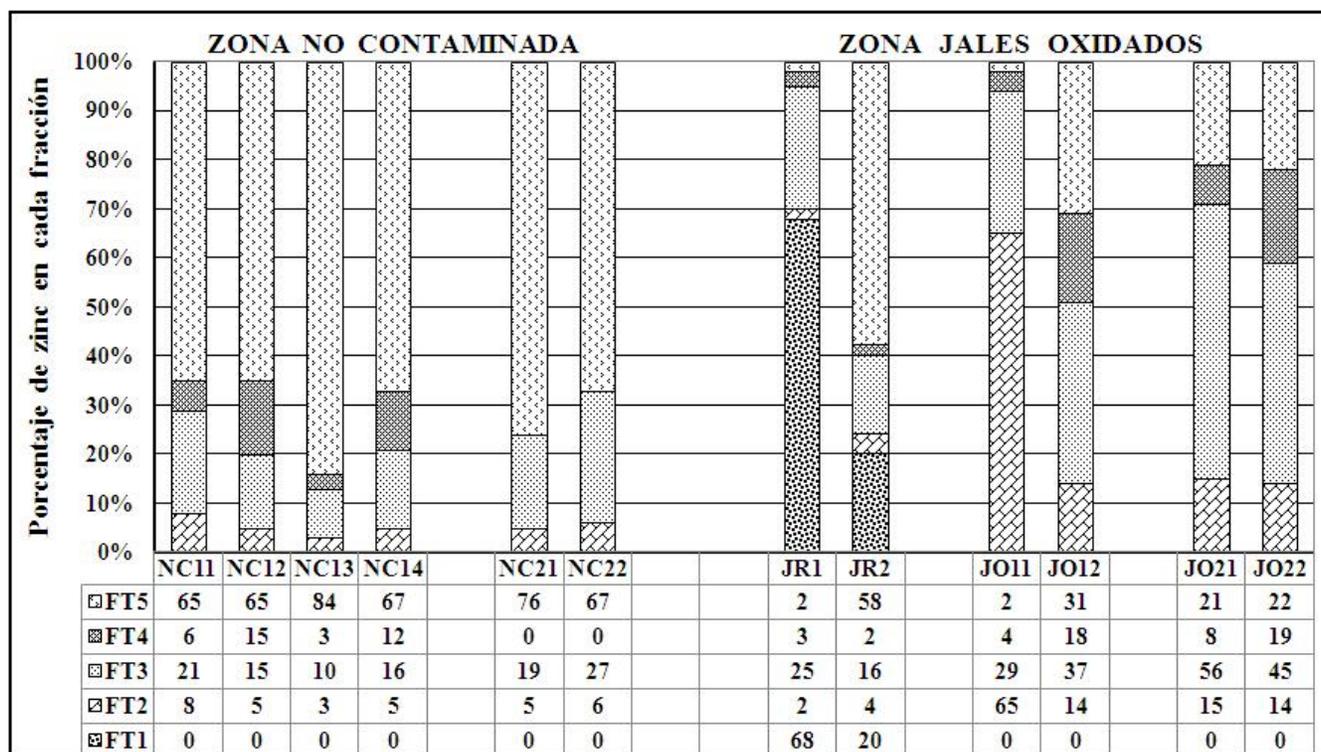


Figura 55. Especiación química (%/fracción) del zinc en sedimentos (Zonas no contaminada y afectada por jales oxidados)

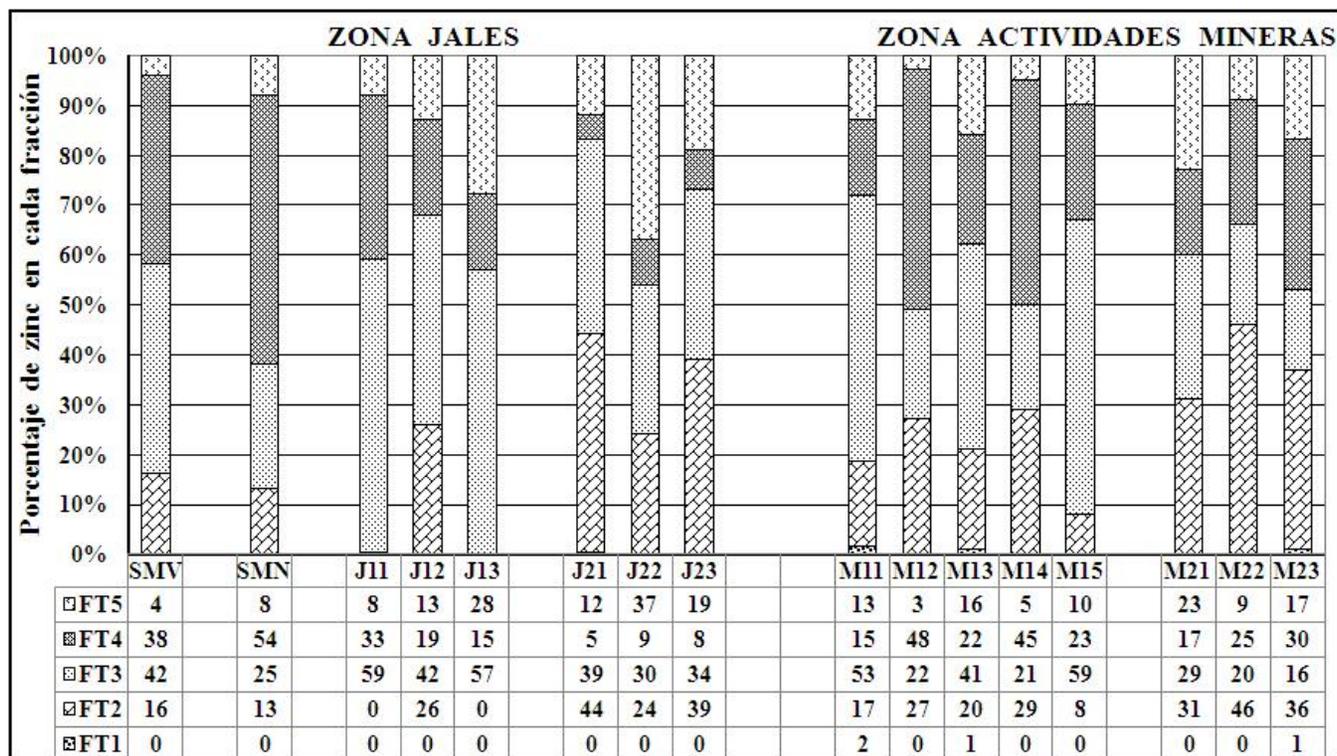


Figura 56. Especiación química (%/fracción) del zinc en sedimentos (Zonas afectada por jales y por actividades mineras)

En los siguientes párrafos se presenta un resumen general para los resultados presentados hasta este apartado para cada zona en que fue dividida el área de estudio.

**a) Zona no contaminada:** Las concentraciones de arsénico, cadmio, plomo y zinc fueron 104, 6, 76 y 177 mg/kg en promedio, respectivamente; mediante la especiación química se determinó que la mayor parte del arsénico, cadmio y zinc estuvo asociada a la fracción residual (87, 100 y 71% correspondiente para cada elemento), mientras que el plomo se distribuyó, para la temporada de sequía, en la fracción residual (50%) y oxi-hidróxidos de hierro (50%), y en la de lluvias se encontró en la fracción residual (59%) y de carbonatos (41%).

Es importante mencionar que las fracciones consideradas las más estables del esquema de extracción secuencial propuesto por Tessier *et al.* (1979) son: oxi-hidróxidos de hierro ( $F_{T3}$ ), materia orgánica y sulfuros ( $F_{T4}$ ) y la residual ( $F_{T5}$ ); por lo que retienen eficientemente a los elementos contaminantes y se evita que estén disponibles para que las plantas los asimilen (Li *et al.*, 1995).

**b) Zona afectada por jales oxidados.** Se colectaron dos muestras de los jales San Antonio (JR1 y JR2) como referencias de la fuente de contaminación en la zona.

En JR1 se encontraron los siguientes resultados: contenido de arsénico de 3001 mg/kg, asociado principalmente con oxi-hidróxidos de hierro (81%) y carbonatos (16%). De cadmio se cuantificaron 27 mg/kg, que se encontró distribuido en las fracciones fácilmente disponible o soluble en agua (42%), carbonatos (34%) y residual (24%). El contenido de plomo fue de 2027 mg/kg distribuido en tres fracciones: oxi-hidróxidos de hierro (59%) y residual (28%). Se cuantificaron 927 mg/kg de zinc que estuvo acumulado en las fracciones residual (58%) y fácilmente disponible (20%).

La muestra JR2 presentó 11810, 6, 1410 y 927 mg/kg de arsénico, cadmio, plomo y zinc, respectivamente. El arsénico se acumuló principalmente en oxi-hidróxidos de hierro (78%); por su parte el cadmio, plomo y zinc se presentaron primordialmente en la fracción residual (100, 71 y 58%, respectivamente).

Los sedimentos de esta zona del río, colectados en la temporada de sequía, presentaron 1030, 107, 2475 y 9563 mg/kg en promedio de arsénico, cadmio, plomo y zinc, respectivamente. Principalmente en la fracción de oxi-hidróxidos de hierro se acumuló el arsénico (43%) y el plomo (37%), en la residual el zinc (40%) y en la de carbonatos el cadmio (51%). Para la temporada de lluvias aumentó el contenido de arsénico (1977 mg/kg) y plomo (2847 mg/kg), mientras que el de cadmio (11 mg/kg) y zinc (2639 mg/kg) disminuyeron, con respecto al muestreo en sequía. Mediante la especiación química se determinó que los oxi-hidróxidos de hierro acumulan eficientemente al arsénico (71%), plomo (38) y zinc (51%) y la fracción residual con el cadmio (100%) y plomo (50%).

Mediante el cálculo del Índice de geoacumulación se determinó que los sedimentos colectados en la temporada de sequía estuvieron de moderadamente a fuertemente contaminados con arsénico y de moderadamente a muy fuertemente contaminados con cadmio, plomo y zinc; por su parte los colectados en lluvias se encontraron de no contaminados y moderadamente contaminados con cadmio y de moderadamente a muy fuertemente contaminados con arsénico, plomo y zinc. Sin embargo, el peligro que representan por su toxicidad al medio ambiente es menor al considerar que la mayor proporción de arsénico, plomo y zinc se asocian principalmente a fases geoquímicas estables (oxi-hidróxidos de hierro) a inertes (residual que comprende silicatos y aluminosilicatos)

bajo condiciones ambientales; aunque el cadmio se encontró en sequía asociado a carbonatos, las lluvias lo disolvieron, por lo que, para la temporada de lluvias, únicamente se cuantificó en la fracción residual.

- c) **Zona afectada por jales.** Esta zona es afectada por dos depósitos de jales denominados San Miguel Viejo (SMV) y San Miguel nuevo (SMN), aunque el impacto de la primera es mayor porque se encuentra a orillas del río Tolimán.

La muestra SMV presentó 3345, 86, 2812 y 16651 mg/kg de arsénico, cadmio, plomo y zinc, respectivamente. Principalmente, el arsénico y el cadmio se acumularon con la materia orgánica y sulfuros (57% y 59%, respectivamente), el plomo en la fracción residual (33%) y el zinc con los oxi-hidróxidos de hierro (42%).

El contenido de arsénico, cadmio, plomo y zinc en la muestra de jales de SMN fue: 6730, 76, 2492 y 6196 mg/kg para cada elemento, respectivamente. En la fracción residual se acumuló la mayor parte de arsénico (57%) y plomo (40%), la fracción correspondiente a la materia orgánica y sulfuros almacenó principalmente al cadmio (70%) y zinc (54%) y la fracción de carbonatos presentó una fracción importante de plomo (43%).

Las concentraciones de arsénico, cadmio, plomo y zinc en los sedimentos colectados en la temporada de sequía fueron en promedio: 1827, 29 2468 y 2420 mg/kg, respectivamente; las fases geoquímicas que acumularon la mayor proporción de arsénico (42%), plomo (33%) y zinc (53%) fueron los oxi-hidróxidos de hierro; para el cadmio (52%) correspondió a los carbonatos. El cálculo del índice de geoacumulación de estas muestras muestra que se encontraron moderadamente contaminadas con cadmio, de moderada a fuertemente contaminadas con zinc y de fuertemente a muy fuertemente contaminadas con arsénico y plomo.

Para las muestras representativas de la época de lluvias, las concentraciones disminuyeron hasta los siguientes promedios: 725, 10, 360 y 670 mg/kg para arsénico, cadmio, plomo y zinc, respectivamente. La especiación química para estos sedimentos generó los siguientes resultados: el arsénico (49%) se acumuló preferentemente con los oxi-hidróxidos de hierro, el cadmio con la fracción residual (81%) y el plomo (44%) y zinc (36%) con carbonatos.

El Índice de Geoacumulación permite definir que estos sedimentos no se encontraron contaminados con cadmio, sin embargo estuvieron de no contaminados a moderadamente contaminados con zinc y de moderadamente a fuertemente contaminados con arsénico y plomo.

El mayor riesgo de los sedimentos colectados en esta zona corresponde al plomo y zinc por las concentraciones obtenidas y que una proporción alta de ellos se encontraron asociados con carbonatos, fase susceptible a disolverse en medio ácido.

- d) **Zona afectada por actividades mineras.** Para esta zona únicamente se colectaron sedimentos en sequía y lluvias.

En los sedimentos colectados en sequía se cuantificaron en promedio 504, 51, 1583 y 7100 mg/kg de arsénico, cadmio, plomo y zinc, respectivamente. Con excepción del arsénico (315 mg/kg en promedio), las concentraciones del resto de los elementos analizados en los sedimentos

correspondientes a lluvias aumentaron hasta las siguientes concentraciones promedio: 65, 2008 y 5207 mg/kg (para cadmio, plomo y zinc, respectivamente).

La especiación química general permitió definir que, en las muestras colectadas en sequía, el plomo (37%) y el cadmio (42%) se encontraron principalmente asociados a carbonatos, el arsénico (53%) a materia orgánica y sulfuros, y el zinc (39%) a oxi-hidróxidos de hierro. Para los sedimentos muestreados en lluvias, la mayor cantidad de los elementos se distribuyó de la siguiente manera: el zinc (38%) en carbonatos, el arsénico (44%) en oxi-hidróxidos de hierro mientras que el cadmio (48%) y el plomo (40%) en la fracción residual.

Los resultados obtenidos del Índice de Geoacumulación indicaron que los sedimentos en ambas temporadas se mantuvieron moderadamente contaminados con arsénico, de moderadamente a muy fuertemente contaminados con plomo y zinc; por el contrario, la situación cambió de moderadamente a fuertemente contaminado a no contaminado con respecto al cadmio.

En esta zona el mayor peligro, por su toxicidad al medio ambiente corresponde al plomo y, principalmente al cadmio, ambos se encuentran asociados a carbonatos y pueden ser liberados al medio ambiente con la disminución del pH.

Finalmente, se menciona que el esquema de extracción secuencial propuesto por Tessier *et al.* (1979) ha permitido obtener resultados coherentes con el comportamiento ambiental del arsénico, cadmio, plomo y zinc (como se describe en el apartado 2), la litología del sitio de muestreo, la mineralogía de las muestras de sedimentos y la predominancia de fases sólidas de acuerdo con las condiciones de Eh-pH.

## 7.12 Especiación química específica para arsénico en sedimentos

Para efectuar la especiación química de arsénico en los sedimentos del río Tolimán y de jales mineros, se seleccionó el esquema de extracción secuencial propuesto por Keon *et al.* (2001). A continuación se muestra la definición operacional de cada fracción extraída de los sedimentos, así como una breve descripción del carácter del arsénico que es transferido a la fase acuosa.

**Fracción 1 (F<sub>K1</sub>):** soluble en MgCl<sub>2</sub> 1 M (pH 8.0), asociado iónicamente al sustrato.

**Fracción 2 (F<sub>K2</sub>):** soluble en NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1 M (pH 5.0), arsénico adsorbido fuertemente.

**Fracción 3 (F<sub>K3</sub>):** soluble en HCl 1 N, arsénico coprecipitado con sulfuros ácidos volátiles, carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos.

**Fracción 4 (F<sub>K4</sub>):** soluble en oxalato de amonio/ácido oxálico 0.2 M (pH 3.0), arsénico coprecipitado con oxi-hidróxidos de hierro amorfos.

**Fracción 5 (F<sub>K5</sub>):** soluble en TiCEB, arsénico coprecipitado con oxi-hidróxidos de hierro cristalinos.

**Fracción 6 (F<sub>K6</sub>):** soluble con HF 10 M, arsénico coprecipitado con silicatos y óxidos de arsénico.

**Fracción 7 (F<sub>K7</sub>):** soluble en HNO<sub>3</sub> 16 N, arsénico coprecipitado con piritita y As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorfo.

**Fracción 8 (F<sub>K8</sub>):** soluble en HNO<sub>3</sub> 16 N y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, oropimento y minerales de arsénico recalcitrantes.

Los resultados obtenidos se presentan como porcentajes en la Tabla T (Anexo 1), Tabla 52 y en forma gráfica en las Figuras 57 y 58 para Lluvias y Sequía 2, respectivamente. Enseguida se hace la discusión de los resultados obtenidos.

En primer lugar, el arsénico liberado con una solución 1 M de cloruro de magnesio a pH de 8.0 (F<sub>K1</sub>) se presentó en una proporción menor al 2% en la mayoría de las muestras de sedimentos con excepción de la muestra M22.

- a) **Zona no contaminada.** Para la zona no contaminada la mayor proporción de arsénico se cuantificó en F<sub>K6</sub> y F<sub>K3</sub> para ambos muestreos, es decir que 42-60% de As fue soluble en HF (10 M) y estuvo presente como óxidos de arsénico y asociado con silicatos, y 27-41% se solubilizó en ácido clorhídrico (HCl) 1N, lo que indica que estuvo coprecipitado con sulfuros ácidos volátiles (AVS), carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos. En menores concentraciones el As se acumuló en las fracciones F<sub>K7</sub>, F<sub>K8</sub>, F<sub>K2</sub> y F<sub>K5</sub>.
- b) **Zona afectada por jales oxidados.** En las muestras de jales oxidados (JR1 y JR2) se cuantificó 40-53% de arsénico como soluble en HCl 1 N (F<sub>K3</sub>), es decir se encontró asociado con especies minerales secundarias, en este caso, productos de la oxidación de sulfuros minerales como la pirita. Se demostró que las dos muestras de jales oxidados tuvieron distinta distribución geoquímica, lo que comprueba nuevamente la heterogeneidad de este depósito de residuos mineros. Otras fases menos importantes donde este elemento se acumuló fueron F<sub>K4</sub>, F<sub>K6</sub> y F<sub>K8</sub>.

Los sedimentos colectados frente a los jales oxidados presentaron la mayor cantidad de arsénico de acuerdo con las siguientes tendencias: para JO21 se concentró en F<sub>K3</sub> (50%) y F<sub>K4</sub> (30%), mientras que la muestra JO31, colectada en el M3, se cuantificó mayoritariamente en F<sub>K6</sub> (46%), F<sub>K3</sub> (26%) y F<sub>K2</sub> (19%). Por lo tanto, este elemento analizado en sedimentos se encontró asociado con AVS, carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro en Lluvias, en tanto que en Sequía 2 se encontró mayoritariamente como óxido y coprecipitado con silicatos.

En los sedimentos colectados en la zona del río posterior a los depósitos de jales oxidados el arsénico se acumuló de acuerdo con la siguiente descripción: para Lluvias la muestra JO22 contuvo a este elemento principalmente en F<sub>K3</sub>(39%)>F<sub>K6</sub>(14%)>F<sub>K7</sub>(13%)>F<sub>K4</sub>(11%) y para el tercer muestreo se obtuvo en JO32 en F<sub>K6</sub>(48%)>F<sub>K8</sub>(40%)>F<sub>K3</sub>(6%). Estos resultados muestran que el arsénico se encontró asociado principalmente a AVS, carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro en Lluvia mientras que en Sequía 2 se encontró como óxidos y coprecipitado con silicatos.

- c) **Zona afectada por jales.** La muestra colectada en la base de la presa de jales de San Miguel Viejo (SMV) contuvo la mayor concentración de arsénico en la fracción F<sub>K6</sub> (soluble en HF 10 M) con 73% del total, el resto se distribuyó en F<sub>K2</sub>, F<sub>K8</sub> (8% cada una), F<sub>K7</sub> (7%), F<sub>K4</sub> (2), F<sub>K5</sub> (1%) y F<sub>K1</sub> (1%). Por lo tanto, la mayor proporción de As en la muestra SMN estuvo presente como óxidos y coprecipitado con silicatos, especies minerales de alta resistencia al intemperismo.

En el caso de la muestra de jales no oxidados San Miguel Nuevo (SMN) se obtuvo el arsénico mayoritariamente en las fracciones F<sub>K7</sub>>F<sub>K3</sub>>F<sub>K8</sub>, es decir que 66% de este elemento fue soluble en HNO<sub>3</sub> 16N, por lo tanto se encontró coprecipitado con pirita, arsenopirita y As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorfo; 14% fue disuelto con HCl 1 N, es decir se presentaba coprecipitado con AVS, carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos; mientras que 9% fue soluble en HNO<sub>3</sub> 16 N/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por lo que se encontró como oropimento, en formas minerales de As recalitrantes o asociado a algún tipo de materia orgánica. Por lo tanto, dos terceras partes del arsénico total en esta muestra se encontraron asociados a sulfuros minerales y en menores proporciones en minerales secundarios que son producto de la generación y neutralización del drenaje ácido de mina.

Las muestras de sedimentos colectadas en la zona de influencia de los jales no oxidados presentaron una distribución de arsénico heterogénea. Para J21, J22 y J23 (colectadas en Lluvias) se encontró este elemento asociado principalmente a las fracciones  $F_{K3}$  (21-45 %),  $F_{K7}$  (16-37 %) y  $F_{K6}$  (15-22 %). En dirección río abajo estas tres muestras presentaron una disminución paulatina en la proporción de As asociado con la  $F_{K3}$  y la  $F_{K6}$ , mientras que en  $F_{K7}$  sucedió al contrario pues la proporción aumentó de J21 a J23. Los resultados indican que en esta zona hubo influencia de los jales oxidados localizados previamente, muestra de esto es que el arsénico se encontró coprecipitado con AVS, carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos (como en el las muestras JR1 y JR2). Para las muestras colectadas en el tercer muestreo el arsénico se asoció en su mayor parte a las fracciones  $F_{K6}$  (29-75 %),  $F_{K8}$  (15-24 %) y  $F_{K3}$  (6-35 %) y la tendencia de acumulación en estas fracciones aumenta en dirección río abajo. Para este grupo de muestras se observa la influencia de los jales SMV (que tuvo al As predominantemente asociado a la  $F_{K6}$ ). Por lo anterior se define que el arsénico se encontró principalmente en forma de óxidos y coprecipitado con silicatos en J33, J34, J35 y J36.

**d) Zona afectada por actividades mineras.** Para los sedimentos colectados en la zona minera de El Carrizal se observó lo siguiente: para el muestreo en Lluvias (muestras M21-M23) el arsénico se encontró asociado a las fracciones  $F_{K3}$  (22-40%),  $F_{K7}$  (19-32%),  $F_{K6}$  (10-23%) y  $F_{K8}$  (0-10%), principalmente. Por lo que este elemento analizado se cuantificó mayoritariamente coprecipitado con AVS, carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos. La tendencia en dirección río abajo es de aumento de la concentración de As soluble en  $F_{K3}$  y  $F_{K8}$ , mientras que en  $F_{K7}$  y  $F_{K6}$  se observa una disminución. Para Sequía 2 las muestras M31, M32 y M33 presentaron al arsénico asociado a las fases sedimentarias de la siguiente manera:  $F_{K6}$  (22-44%),  $F_{K3}$  (20-28%),  $F_{K7}$  (16-20%) y  $F_{K8}$  (9-29%). Por lo tanto, este no metal se encontró predominantemente como óxidos y coprecipitado con silicatos así como coprecipitado con AVS, carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos. La tendencia de acumulación de As en dirección río abajo es similar a la observada en las muestras colectadas en Lluvias.

Como conclusión a este apartado se establece que los resultados de especiación química obtenidos por la metodología establecida por Keon *et al.* (2001) permiten distinguir las fases en las cuales este elemento se acumula en los sedimentos y jales mineros analizados en esta investigación; las más importantes fueron la  $F_{K6}$  (soluble en HF 10 M) que comprende óxidos de arsénico y coprecipitado con silicatos,  $F_{K3}$  (soluble en HCl 1 N) que corresponde al arsénico coprecipitado con AVS, carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos y  $F_{K7}$  (soluble con HNO<sub>3</sub> 16 N) que representa al arsénico que se encontraba coprecipitado con pirita y As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorfo. Se observa que, espacialmente, el arsénico aumenta su concentración en ciertas fracciones mientras que en otras disminuye, lo cual indica la influencia de factores ambientales, la entrada de materiales contaminados provenientes de los jales, aportes de materiales terrígenos y los procesos fisicoquímicos que ocurren en la vaguada.

**Tabla 52. Resultados de la especiación química específica de arsénico en sedimentos del río Tolimán**

Zona	Muestreo	Muestra	Concentraciones de arsénico (mg/kg) por fracción analizada								As Total	Distribución
			F <sub>K1</sub>	F <sub>K2</sub>	F <sub>K3</sub>	F <sub>K4</sub>	F <sub>K5</sub>	F <sub>K6</sub>	F <sub>K7</sub>	F <sub>K8</sub>		
No contaminada	Lluvias	NC21	<LDM	9	39	<LDM	<LDM	76	2	<LDM	126	F6>>F3
	Sequía 2	NC31	<LDM	3	58	<LDM	<LDM	69	5	6	141	F6>F3>F3
		NCA31	<LDM	6	81	1	13	126	19	57	301	F6>F3>F8
Afectada por jales oxidados	N.A.	JR1	47	293	1208	372	255	552	36	238	3001	F3>F6>F4>F2
		JR2	15	1129	6300	1729	716	356	22	1543	11810	F3>F4>F8>F2
	Lluvias	JO21	34	162	1640	993	194	95	46	156	3310	F3>F4
		JO22	19	61	249	70	40	91	86	30	643	F3>F6, F7>F4
	Sequía 2	JO31	23	706	1785	443	208	3177	265	313	6920	F6>F3
		JO32	<LDM	170	237	5	24	1958	71	1643	4108	F6>F8
Afectada por jales	N.A.	SMN	26	278	946	34	32	346	4460	608	6730	F7>F3>F8
		SMV	38	254	40	62	22	2426	219	284	3345	F6
	Lluvias	J21	6	42	579	28	14	282	213	126	1294	F3>F6>F7
		J22	5	20	150	21	7	65	165	15	447	F7>F3>F6
		J23	6	28	93	11	11	64	156	66	433	F7>F3>F6, F8
	Sequía 2	J31	20	73	212	<LDM	13	2594	55	514	3481	F6>>F8
		J32	<LDM	59	164	6	12	265	51	178	735	F6>F8>F3
		J33	15	76	161	<LDM	14	450	63	165	944	F6>F3, F8
		J34	16	23	256	<LDM	15	213	41	176	740	F3>F6>F8
	Afectada por actividades Mineras (El Carrizal)	Lluvias	M21	4	22	71	14	11	70	102	29	323
M22			21	8	102	18	18	67	55	<LDM	288	F3>F6>F7
M23			6	6	135	11	14	32	98	33	335	F3>F7>F6, F8
Sequía 2		M31	<LDM	14	113	4	20	250	114	52	567	F6>F7, F3>F8
		M32	<LDM	32	178	7	17	154	110	199	697	F8>F3>F6>F7
		M33	<LDM	16	165	4	18	165	100	121	589	F3, F6>F8>F7

NA = No aplica.

**Fracción 1 (F<sub>K1</sub>):** soluble en MgCl<sub>2</sub> 1 M (pH 8.0), arsénico asociado iónicamente al sustrato.

**Fracción 2 (F<sub>K2</sub>):** soluble en NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1 M (pH 5.0), arsénico adsorbido fuertemente.

**Fracción 3 (F<sub>K3</sub>):** soluble en HCl 1 N, arsénico coprecipitado con sulfuros ácidos volátiles, carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos.

**Fracción 4 (F<sub>K4</sub>):** soluble en oxalato de amonio/ácido oxálico 0.2 M (pH 3.0), arsénico coprecipitado con oxi-hidróxidos de hierro amorfos.

**Fracción 5 (F<sub>K5</sub>):** soluble en TiCEB, arsénico coprecipitado con oxi-hidróxidos de hierro cristalinos).

**Fracción 6 (F<sub>K6</sub>):** soluble con HF 10 M, arsénico coprecipitado con silicatos y óxidos de arsénico).

**Fracción 7 (F<sub>K7</sub>):** soluble en HNO<sub>3</sub> 16N, arsénico coprecipitado con piritita y As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorfo.

**Fracción 8 (F<sub>K8</sub>):** soluble en HNO<sub>3</sub> 16 N y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, oropimento y minerales de arsénico recalitrantes.

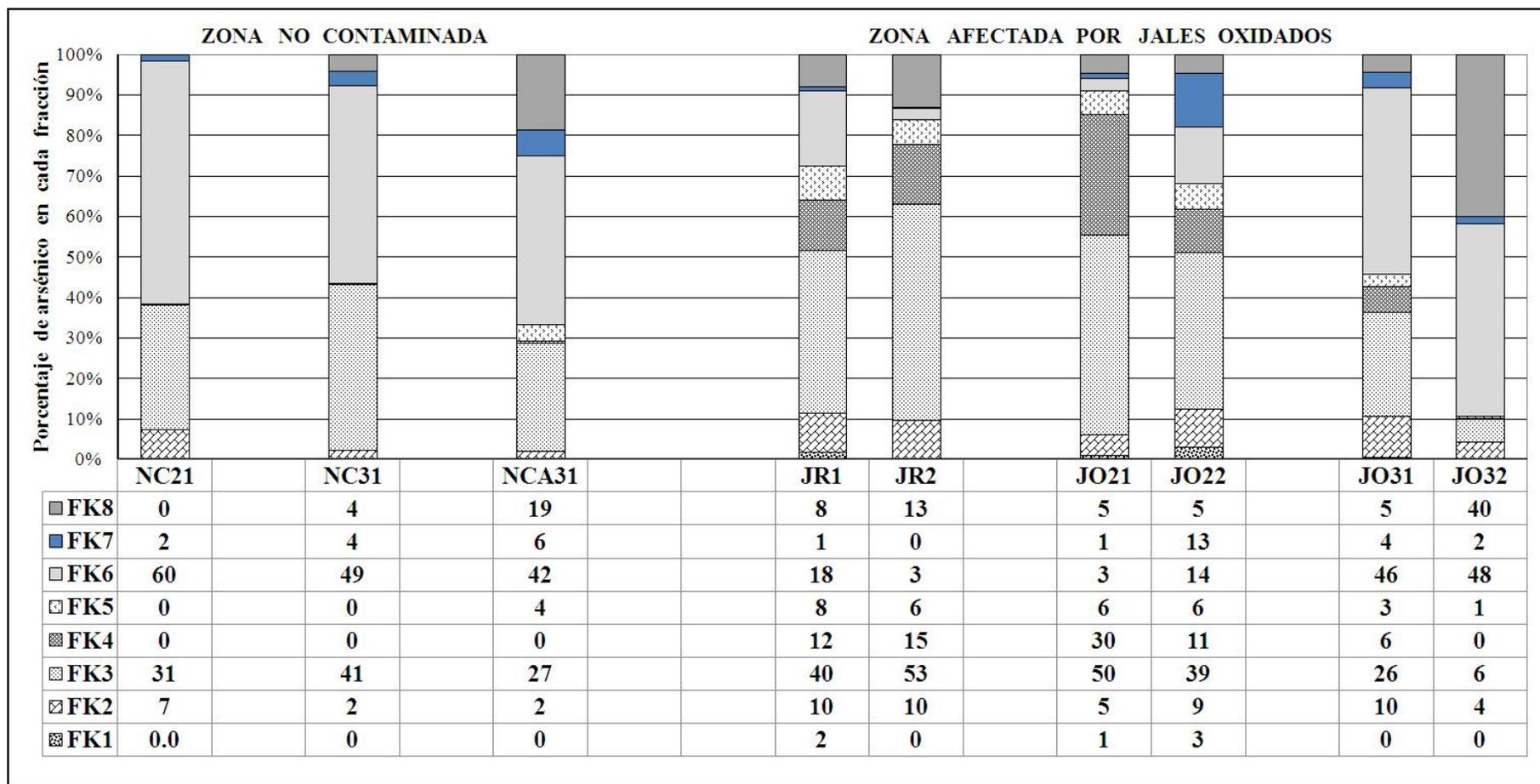


Figura 57. Distribución de arsénico en fracciones obtenidas por especiación química específica (zona no contaminada y zona afectada por jales oxidados)

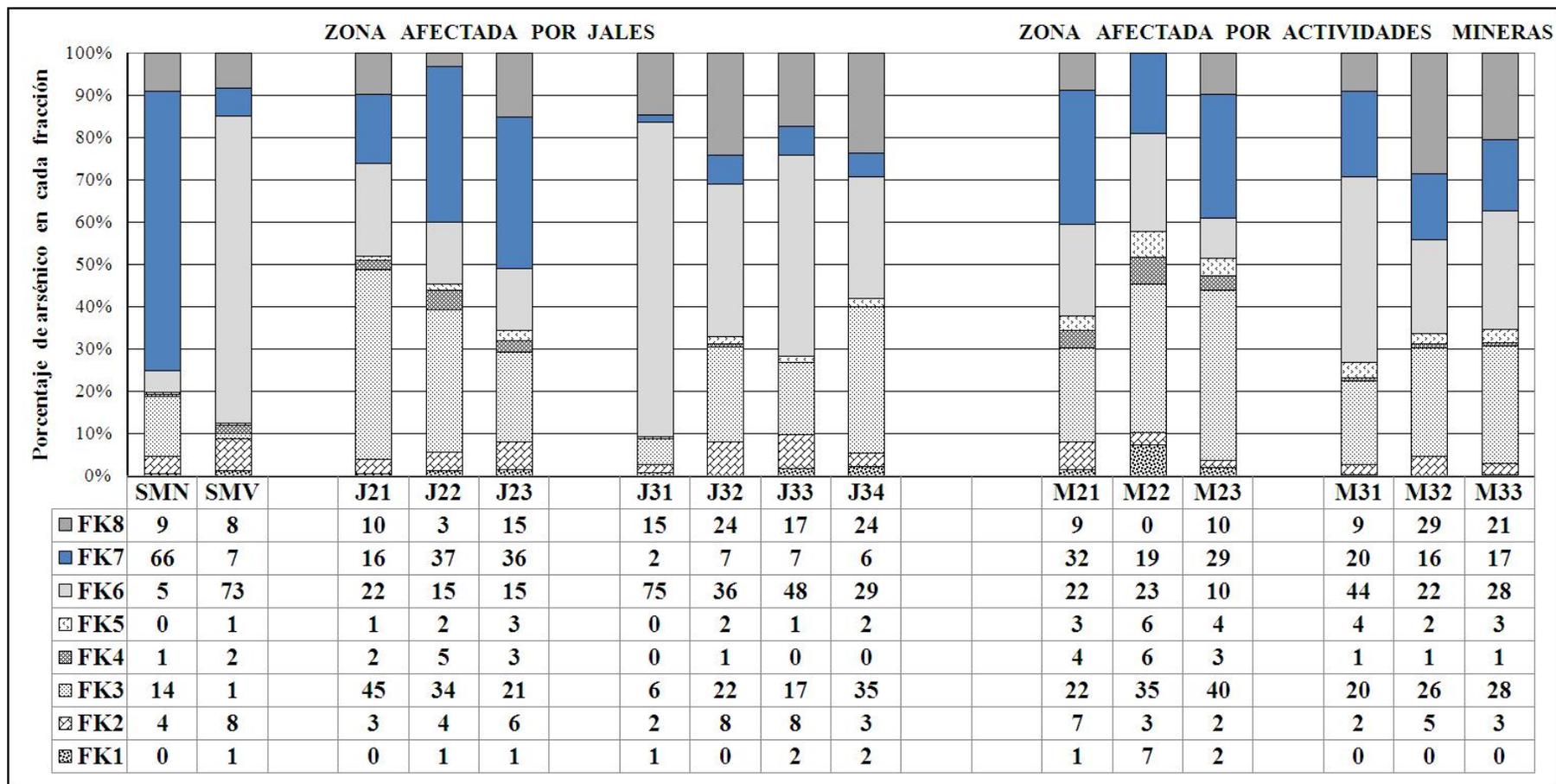


Figura 58. Distribución de arsénico en fracciones obtenidas por especiación química específica (zona afectada por jales y zona afectada por actividades mineras)

### 7.13 Modelación mediante diagramas de estabilidad Eh-pH de partículas de sedimentos

Con los datos del análisis elemental hecho en Microsonda electrónica de ciertas partículas de interés se hizo una modelación en el programa *HSC CHEM 6.1*© para saber qué especies químicas son más estables bajo el intervalo del pH medido en los sedimentos (7.1-8.64) y en condiciones oxidantes asumiendo que los sedimentos se encontraban en contacto con la atmósfera<sup>68</sup>, a través de la obtención de los diagramas de tipo Eh-pH para los elementos cuantificados. Los ejemplos más representativos para partículas de sedimentos se muestran a continuación.

- a) Muestra de sedimentos J12 de la zona afectada por jales. Los resultados obtenidos de la modelación de las concentraciones de Fe-As-Zn-Ti (Tabla 53) para la partícula de óxido número 3 (véase la Tabla 29, Figura 36, apartado 7.6.3), los resultados generados (véase las Figuras 59-62) permiten confirmar que la fase sólida está compuesta principalmente por un oxi-hidróxido de hierro (FeO-OH) como la goethita o la lepidocrocita; mientras que, otras fases estables y presentes en menores proporciones son  $ZnFe_2O_4$ ,  $Zn_3(AsO_4)_2$ ,  $TiO_2$  y  $Ti_3As_2O_4$ . Tanto el zinc como el arsénico no se encuentran presentes en formas iónicas por lo que su presencia es por coprecipitación con los oxi-hidróxidos de hierro bajo las condiciones del pH = 7.6 observado en los sedimentos (véase la Tabla F, anexo 1) y asumiendo un valor de Eh positivo (oxidante) por la interacción de los sedimentos superficiales con la atmósfera.

	As	Pb	Zn	Fe	S	Ca	Si	Al	Ti	Cu
% atómico	0.8	N.D	0.5	92	ND	ND	ND	ND	3	ND
Mol	0.107	0.000	0.076	16.474	0.000	0.000	0.000	0.000	0.627	0.000
FM	0.006	---	0.005	---	---	---	---	---	---	---

ND = No detectable. RM = Fracción molar Elemento/Hierro

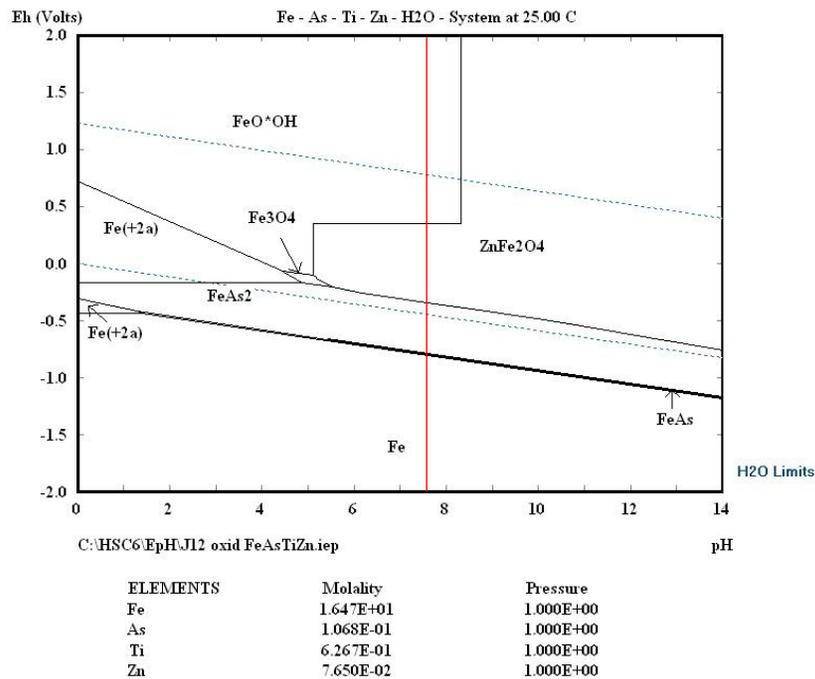


Figura 59. Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ti-Si-H2O muestra de sedimentos J12(a)

<sup>68</sup> Asimismo es conveniente comentar que las zonas altas de los ríos las corrientes presentan una mayor turbulencia lo que favorece la oxigenación del agua intersticial asociada a los sedimentos.

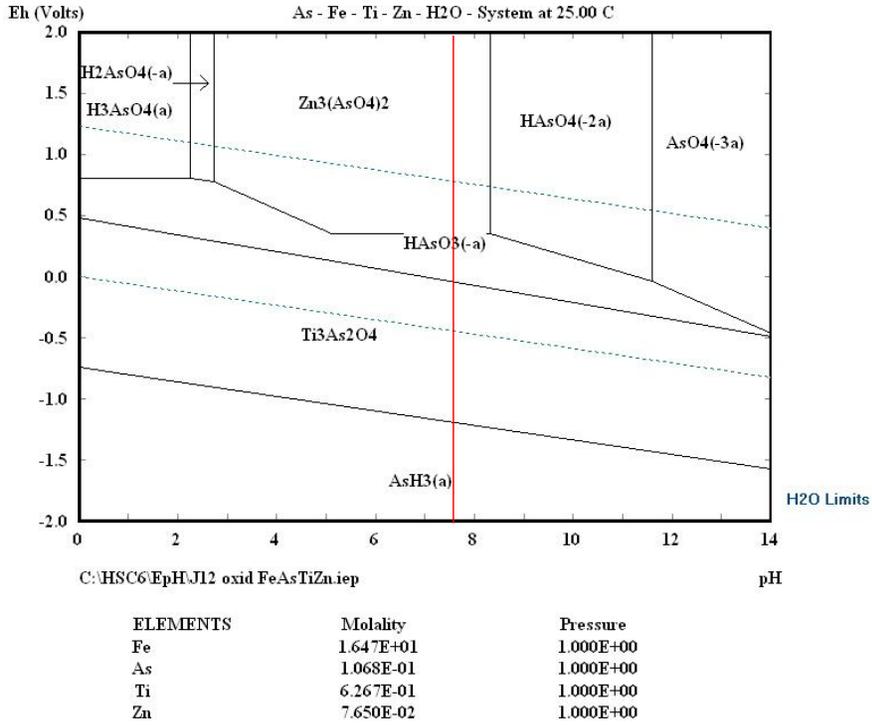


Figura 60. Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ti-Si-H<sub>2</sub>O muestra de sedimentos J12(b)

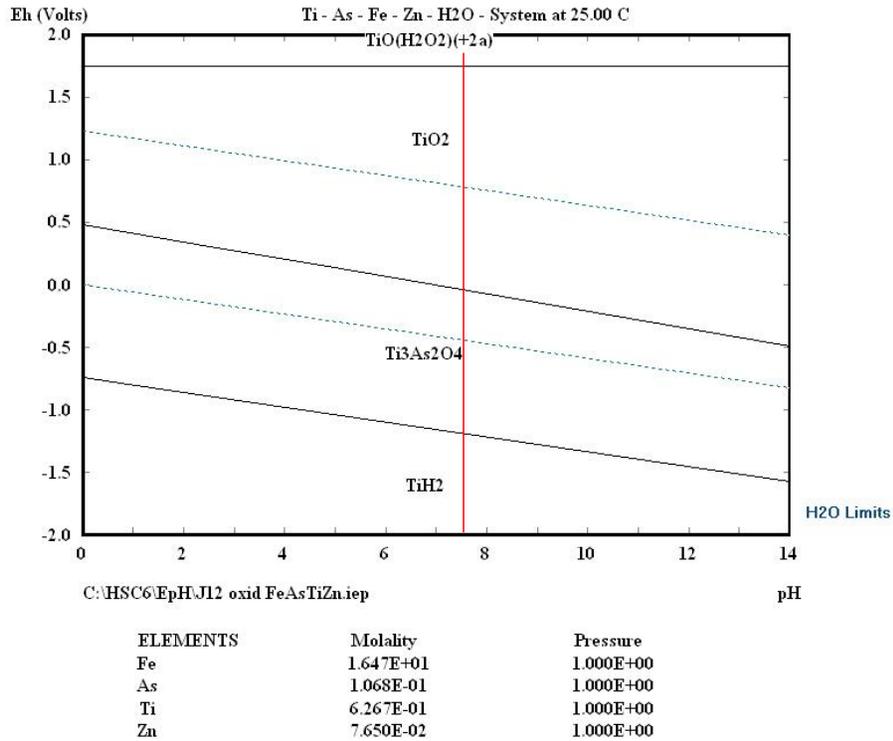


Figura 61. Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ti-Si-H<sub>2</sub>O muestra de sedimentos J12(c)

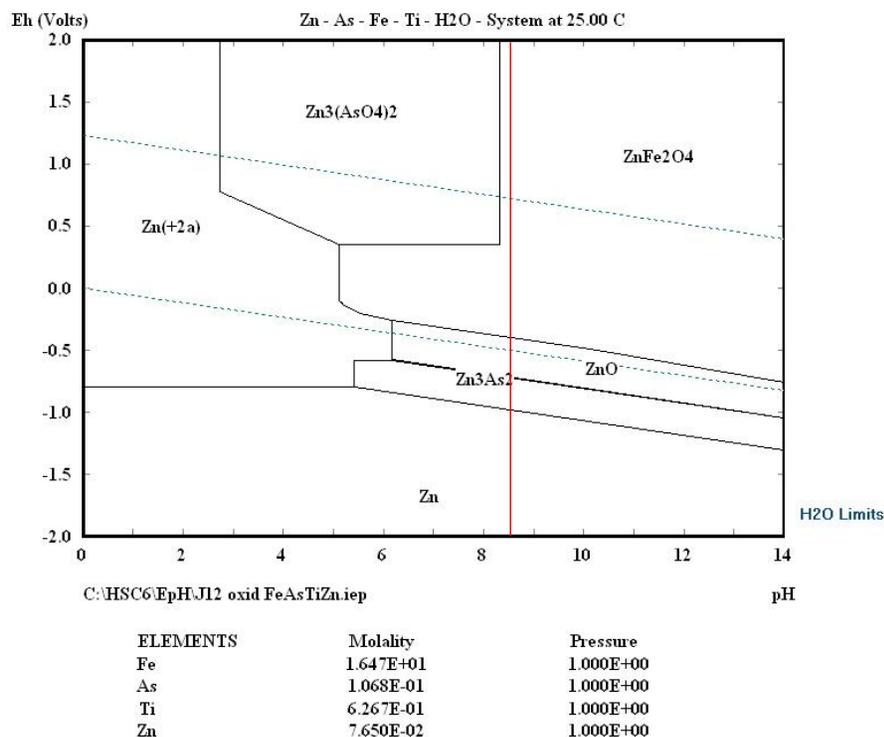


Figura 62. Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ti-Si-H<sub>2</sub>O muestra de sedimentos J12(d)

b) Muestra de sedimentos M14 de la zona afectada por actividades mineras. Para este apartado se seleccionó la capa de óxido que rodea a una partícula de sulfuro de hierro (punto 2, véase la Tabla 32, Figura 38, apartado 7.6.4). Los resultados de los diagramas de estabilidad Eh-pH (véase la Tabla 54 y las Figuras 63-67) indicaron que, bajo el pH de 8.02 medido en los sedimentos (véase la Tabla F, anexo 1) y asumiendo un valor de Eh positivo por la interacción de los sedimentos superficiales con la atmósfera; las especies sólidas y estables más abundantes son  $ZnFe_2O_4$ ,  $Pb_3(AsO_4)_2$ ,  $Ca_3(AsO_4)_2$ ,  $Ca(AsO_2)_2$  y  $PbO_2$ ; mientras que las especies iónicas presentes son  $Ca^{2+}$ ,  $HAsO_3^-$  y  $Pb_6(OH_8)^{4+}$ .

	As	Pb	Zn	Fe	S	Ca	Si
% atómico	<b>0.1</b>	<b>1.2</b>	<b>3</b>	81	0	3	7
Mol	0.0133	0.0579	0.4588	14.5044	0.0000	0.7485	2.4924
FM	0.0009	0.0040	0.0316	---	---	---	---

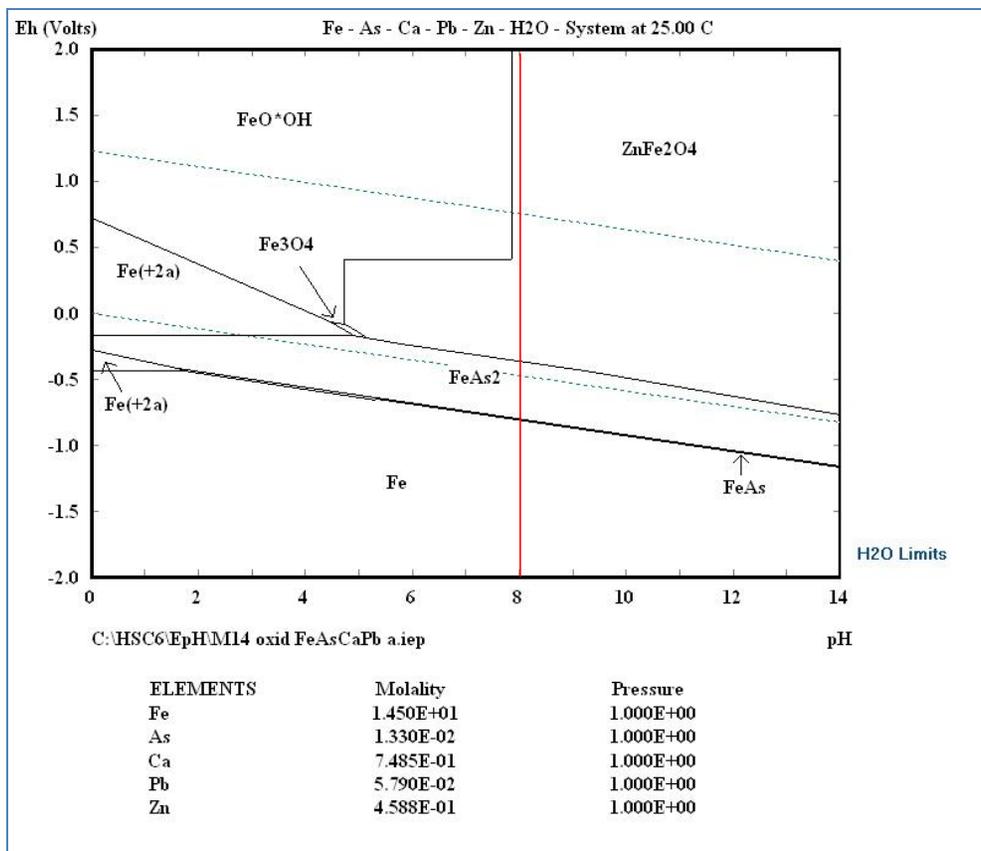


Figura 63. Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ca-Pb-Zn-H<sub>2</sub>O muestra de sedimentos M14(a)

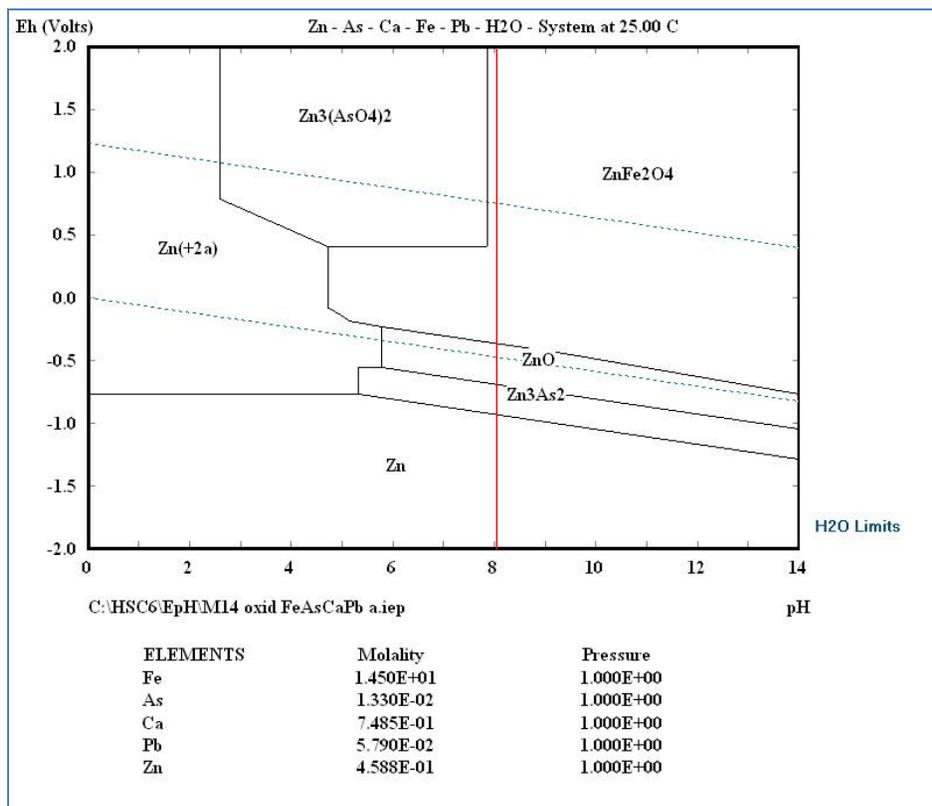


Figura 64. Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ca-Pb-Zn-H<sub>2</sub>O muestra de sedimentos M14(b)

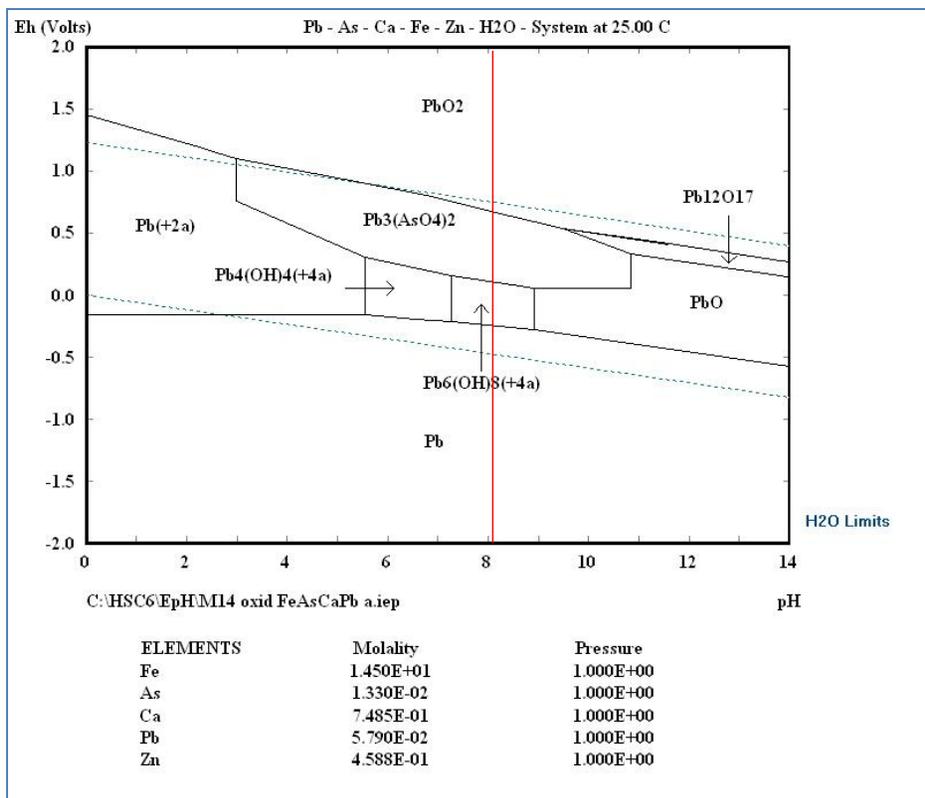


Figura 65. Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ca-Pb-Zn-H<sub>2</sub>O muestra de sedimentos M14(c)

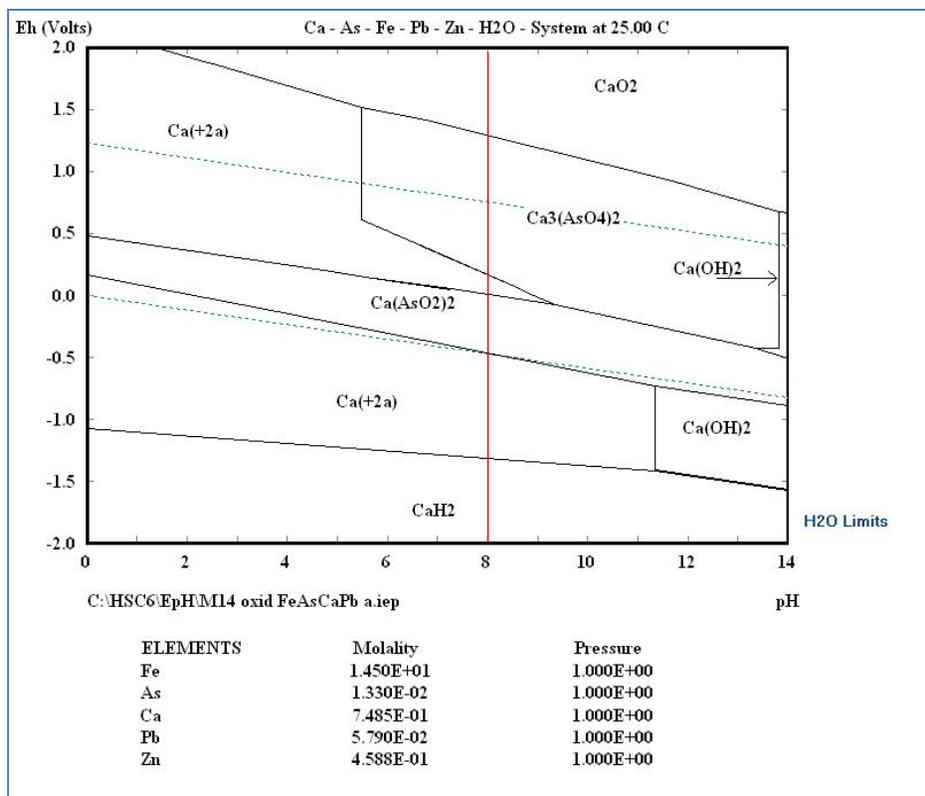


Figura 66. Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ca-Pb-Zn-H<sub>2</sub>O muestra de sedimentos M14(d)

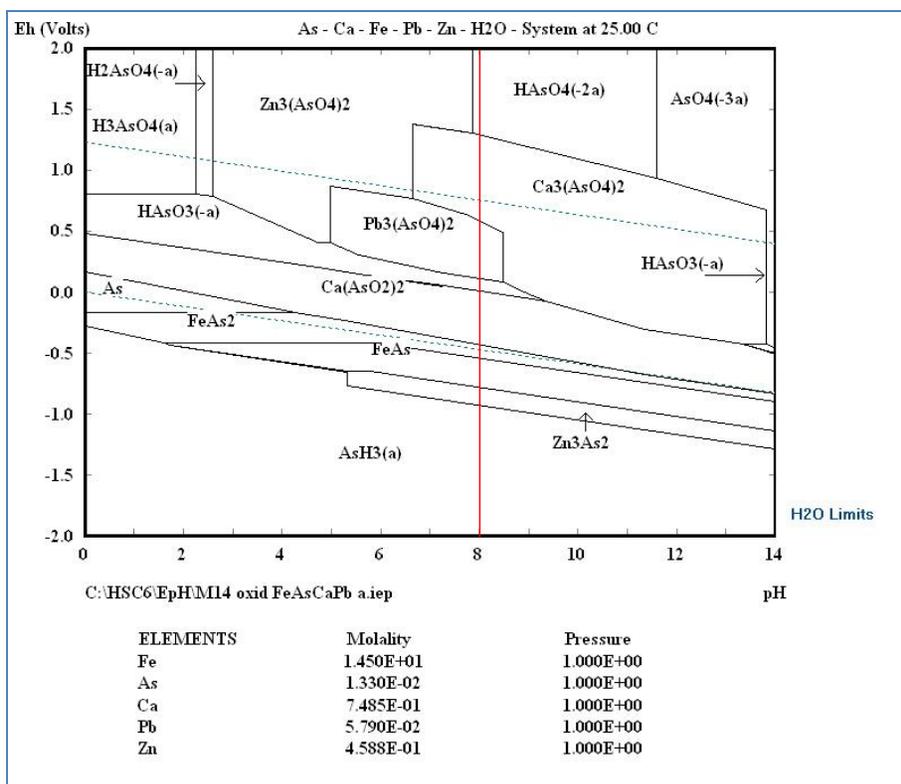


Figura 67. Diagrama Eh-pH para el sistema As-Fe-Ca-Pb-Zn-H<sub>2</sub>O muestra de sedimentos M14 (e)

Estos resultados confirman los obtenidos en la especiación química (ver los apartados 7.11 y 7.12): los óxidos de hierro y otras especies oxidadas, por lo tanto, solubles con la solución reductora de oxalato de amonio a pH de 3.0 (véase el apartado 6.10) y con solución de TiCEB (véase la Tabla 10, apartado 5.3), intervienen preferencialmente en la retención de elementos contaminantes como el arsénico, plomo y zinc (el cadmio no fue detectado en la mayoría de las partículas analizadas en la Microsonda electrónica) que se encontrarán predominantemente en forma de fases sólidas estables y como algunas especies iónicas que se encontrarán adsorbidas entre los abundantes óxidos e hidróxidos de hierro.

#### 7.14 Metodología propuesta para la evaluación de peligrosidad de sedimentos impactados por actividades mineras

Los resultados presentados hasta el momento han demostrado ser útiles en la determinación de la movilidad ambiental y el efecto hacia el medio ambiente del arsénico, cadmio, plomo y zinc en los sedimentos colectados en el río Tolimán. Por lo tanto, la metodología seguida en esta investigación puede ser empleada para estudiar el comportamiento geoquímico de contaminantes en sistemas fluviales impactados por actividades mineras. A continuación se describen los puntos más importantes de la metodología propuesta.

- a) Colectar muestras superficiales (hasta 5 cm de profundidad) en bancos de sedimentos finos cercanos a la corriente de agua; en segmentos lineares del río; cercanos a la fuente de contaminación y asegurar que no existan aportes de materiales terrígenos evidentes. Los sitios de colecta serán localizados en segmentos lineares (lugares de depósito), cercanos a las fuentes de contaminación (antes, frente y después). También se recomienda localizar una zona de muestreo alejada de las fuentes de contaminación con el fin de obtener muestras de materiales no contaminados y que puedan ser considerados como valores de fondo (si no se cuenta con ellos) o servir de comparación.

- b)** Separar la fracción de sedimentos de tamaño de partícula menor de 0.5 mm (arenas medias) por medio de tamices de acero inoxidable o de nylon; también se recomienda separar otras fracciones de tamaño de partícula mayor y verificar que el material más fino contenga la mayor concentración de contaminantes. La fracción fina obtenida se mantiene en refrigeración y será utilizada para realizar los análisis mencionados en los siguientes incisos.
- c)** Efectuar las mediciones fisicoquímicas básicas de los sedimentos como pH, carbono orgánico, azufre total, carbono inorgánico; también se sugiere complementar el estudio determinando Eh, carbono inorgánico y la capacidad de intercambio catiónico (CEC, por sus siglas en inglés).
- d)** Investigar la mineralogía de los sedimentos mediante análisis en microscopio minerográfico-petrográfico, difracción de rayos X y técnicas de microscopía electrónica disponibles (seleccionar las muestras con mayor contenido de contaminantes). No se recomienda utilizar fracciones de partícula más finas que 0.5 mm porque no es posible realizar mediciones múltiples (mapeo) en partículas de interés.
- e)** Determinar el contenido de elementos contaminantes totales mediante las técnicas de disponibles como Absorción atómica, fluorescencia de rayos X, plasma de acoplamiento inductivo (ICP), análisis por activación neutrónica; procurando seguir metodologías validadas previamente (límite de detección, límite de cuantificación, precisión y exactitud). Con los resultados obtenidos se calcula el Índice de geoacumulación o el factor de enriquecimiento para cada elemento y estimar con los resultados el grado de contaminación de los sedimentos.
- f)** Efectuar una extracción secuencial parcial en la que únicamente se obtengan las fracciones: soluble en agua desionizada (fácilmente disponible), soluble en acetato de amonio a pH de 4.5 (carbonatos) y la soluble en solución de oxalato de amonio a pH de 3.0 con ácido oxálico (oxi-hidróxidos de hierro). Para más detalles remitirse al apartado 6.10.

De esta manera se obtendrán resultados que permitan establecer el grado de contaminación para cada elemento y comprobar si el efecto de cada contaminante es atenuado por las condiciones naturales del sistema fluvial. Asimismo puede generar información que sirva de base para seleccionar las acciones requeridas para atenuar o remediar la contaminación.

## CONCLUSIONES

La metodología aplicada en esta investigación permitió definir que los procesos geoquímicos ambientales que gobiernan la disponibilidad y toxicidad del arsénico, cadmio, plomo y zinc en los sedimentos del río Tolimán principalmente son la oxidación de sulfuros, la adsorción y la coprecipitación en oxi-hidróxidos de hierro y carbonatos. La oxidación de sulfuros promueve la movilización de elementos potencialmente tóxicos contenidos en estos minerales; mientras que la adsorción en oxi-hidróxidos de hierro, la precipitación y coprecipitación de fases sólidas como hidroxisulfatos de hierro (jarosita) y carbonatos los retiene en los sedimentos. El arsénico es retenido mediante la adsorción y coprecipitación con fases secundarias de hierro como oxi-hidróxidos de hierro y jarosita; en tanto que para la retención del cadmio, el plomo y el zinc son eficientes la precipitación y coprecipitación con carbonato de calcio y es menos eficaz la adsorción débil (en forma de iones  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) en oxi-hidróxidos de hierro, materia orgánica y arcillas.

A partir de la caracterización química, mineralógica y granulométrica de los sedimentos, se establece el siguiente comportamiento geoquímico ambiental de los elementos estudiados a lo largo de la cuenca:

**a)** Zona no contaminada. El arsénico y cadmio se encontraron asociados principalmente a silicatos y aluminosilicatos (fracción residual). El plomo y el zinc se distribuyeron principalmente en silicatos y aluminosilicatos, además de oxi-hidróxidos de hierro. Debido a que las fracciones mencionadas son muy estables, los cuatro elementos tienen una baja disponibilidad y movilidad ambiental.

**b)** Zona afectada por jales oxidados. El arsénico se encontró asociado con oxi-hidróxidos de hierro (especies provenientes de los jales oxidados o autogénicas); el cadmio con carbonatos, silicatos y aluminosilicatos; mientras que el plomo y el zinc se acumularon principalmente con carbonatos, oxi-hidróxidos de hierro, así como silicatos y aluminosilicatos.

**c)** Zona afectada por jales. El arsénico se encontró asociado con oxi-hidróxidos de hierro, silicatos y aluminosilicatos, así como materia orgánica y sulfuros. Por su parte, el cadmio se acumuló en la fracción carbonatada y en la residual; mientras que el plomo y el zinc se hallaron asociados con oxi-hidróxidos de hierro, carbonatos y con silicatos y aluminosilicatos.

**d)** Zona afectada por actividades mineras. El arsénico se encontró asociado con silicatos y aluminosilicatos, oxi-hidróxidos de hierro así como con materia orgánica y sulfuros; el cadmio con materia orgánica y sulfuros, carbonatos y con oxi-hidróxidos de hierro; por su parte el plomo con carbonatos y silicatos y aluminosilicatos y finalmente el zinc con carbonatos y con oxi-hidróxidos de hierro y materia orgánica-sulfuros.

Con base en los resultados de la especiación química (extracción secuencial), se establece que la movilidad ambiental de los elementos estudiados es baja en el caso del arsénico y del plomo, y es media a alta para el cadmio y el zinc, debido a que los primeros elementos se asocian principalmente a fracciones geoquímicas muy estables (oxi-hidróxidos de hierro, materia orgánica y sulfuros, así como la fracción residual) y los dos últimos a una de las más lábiles (carbonatos). Por lo tanto, el elemento que presenta mayor peligro por su movilidad y toxicidad hacia el ambiente es el cadmio; en menores dimensiones está el resto de los elementos. Los grados mayores de contaminación se encontraron las zonas cercanas a los residuos mineros y en la zona mineralizada de El Carrizal.

La efectividad lograda en esta investigación y la aptitud de los resultados obtenidos permiten proponer la siguiente metodología para evaluar la disponibilidad de elementos tóxicos al ambiente y diagnosticar el riesgo ambiental de los sedimentos contaminados por actividades mineras:

- a) Colectar muestras superficiales (hasta 5 cm de profundidad) en bancos de sedimentos finos cercanos a la corriente de agua; en segmentos lineales del río; en lugares aledaños a la fuente de contaminación y asegurarse de que no existan aportes de materiales terrígenos evidentes.
- b) Separar la fracción de sedimentos de tamaño de partícula menor de 0.5 mm (arenas medias) para efectuar los análisis mencionados a continuación.
- c) Efectuar las mediciones fisicoquímicas básicas de los sedimentos como pH, carbono orgánico, azufre total, carbono inorgánico; también se sugiere complementar el estudio determinando Eh, carbono inorgánico y la capacidad de intercambio catiónico (CEC, por sus siglas en inglés).
- d) Investigar la mineralogía de los sedimentos mediante análisis en microscopio minerográfico-petrográfico, difracción de rayos X y técnicas de microscopía electrónica disponibles (seleccionar las muestras con mayor contenido de contaminantes).
- e) Determinar el contenido de elementos contaminantes totales mediante las técnicas de análisis químico disponibles (absorción atómica, fluorescencia de rayos X, plasma de acoplamiento inductivo, análisis por activación neutrónica) y validadas (límite de detección, límite de cuantificación, precisión y exactitud). Con los resultados obtenidos se calcula el Índice de Geoacumulación o el Factor de enriquecimiento para cada contaminante.
- f) Efectuar una extracción secuencial parcial en la que únicamente se obtengan las fracciones: soluble en agua desionizada (fácilmente disponible), soluble en acetato de amonio a pH de 4.5 (carbonatos) y la soluble en solución de oxalato de amonio a pH de 3.0 con ácido oxálico (oxi-hidróxidos de hierro).

De esta manera se obtendrán resultados que permitan establecer el grado de contaminación para cada elemento y comprobar si el efecto de cada contaminante es atenuado gracias a las condiciones naturales del sistema fluvial. Asimismo, puede generar evidencia sobre el tipo de acción para atenuar o remediar la contaminación.

El desarrollo de este trabajo de investigación permitió comprobar la hipótesis *Mediante los análisis elementales totales se definirá que el As, Cd, Pb y Zn se acumulan principalmente en la fracción de menor tamaño de partícula (<0.064 mm, comúnmente compuesta por limos y arcillas), fenómeno favorecido por la mayor área superficial y la consiguiente presencia de mayor cantidad de sitios químicamente activos en comparación con las fracciones de mayor tamaño de partícula*; los resultados mostraron que sí se acumulan los contaminantes en la fracción más fina (tamaño de partícula menor de 0.063 mm) y, además, la metodología permitió comprobar que también se concentran en las fracciones denominadas arenas finas-arenas muy finas y arenas medias. Las tres clases de sedimentos tienden a ser transportadas fácilmente en el sistema fluvial mediante suspensión y saltación, lo cual incrementa continuamente el área impactada por estos contaminantes.

Al considerar la pertinencia y utilidad de los resultados obtenidos en esta investigación se establece que sí se comprobó la hipótesis *A partir de la relación entre el contenido de elementos totales y la descripción geomorfológica de cada sitio de muestreo será posible estimar qué características promueven la acumulación de contaminantes en sedimentos de arroyo*, principalmente de aquellos elementos que son susceptibles a cambios en las condiciones óxido-reducción y de aquellos que son

fácilmente solubilizados; asimismo, se logran identificar zonas de acumulación de sedimentos finos en áreas donde aumenta el tamaño del cauce.

Los análisis de muestras de sedimentos y jales mediante Microsonda electrónica permitieron comprobar como cierta la hipótesis ***A través de procesos de intemperismo, los elementos As, Cd, Pb y Zn presentes en minerales como sulfuros y carbonatos son liberados hacia los alrededores de las partículas de los sedimentos donde, debido a la abundancia de oxi-hidróxidos de hierro, son retenidos y acumulados en fases minerales secundarias***, al identificar partículas de sulfuros de hierro, cobre, arsénico-hierro, que se encontraron rodeadas por una capa de óxido que contuvieron elementos contaminantes en concentraciones que permiten inferir que se asociaron mediante procesos de adsorción más que de precipitación.

Los resultados obtenidos permitieron definir como cierta la hipótesis ***La determinación del fraccionamiento químico (extracción secuencial) del As, Cd, Pb y Zn presentes en muestras de sedimentos del río Tolimán contribuirá a evaluar su disponibilidad y movilidad ambiental***, porque se definió que la mayor parte de cadmio y zinc son fácilmente movilizados en condiciones de pH ácido (por ejemplo, en un evento de lluvia ácida), pues se encontraron asociados a carbonatos; por lo tanto, poseen una movilidad mayor que, por ejemplo, el arsénico y el plomo que se encontraron asociados en mayores proporciones a fases geoquímicas más estables, como son oxi-hidróxidos de hierro y los silicatos-aluminosilicatos.

La especiación química realizada a los jales demostró que los residuos denominados San Antonio presentan una proporción importante de elementos contaminantes asociados a las fracciones geoquímicas más lábiles, por lo que se requieren medidas para evitar la dispersión de estos residuos.

Las concentraciones de los elementos totales no permitieron comprobar la hipótesis ***A lo largo de la cuenca alta del río Tolimán se presenta distinta composición litológica, por lo que en las áreas donde predominan las calizas, la movilidad de los elementos analizados será menor que la mostrada en las zonas donde se encuentran rocas volcánicas***, pues los aportes de las fuentes de contaminación son importantes y se minimiza el efecto de la litología.

La investigación permitió generar información importante que servirá para establecer los procesos de mitigación de la contaminación en la zona, entre ellos se propone proteger los jales contra los efectos de la lluvia, el viento y derrumbes por gravedad hacia el lecho del río. En cuanto a los sedimentos, se sugiere la construcción de diques que eviten la obstaculización de la corriente y la generación de condiciones anóxicas; también se sugiere la construcción de pequeñas represas que impidan la dispersión de los contaminantes asociados a sedimentos hacia las partes bajas de la cuenca.

Los resultados obtenidos de la especiación química específica para el arsénico presente en los sedimentos y jales mineros, basada en el esquema propuesto por Keon *et al.* (2001), indican que este elemento se acumula principalmente en tres fracciones: la F6 (soluble en HF 10 M) que comprende arsénico en forma de óxidos y coprecipitado con silicatos, F3 (soluble en HCl 1 N) que corresponde al arsénico coprecipitado con sulfuros ácidos volátiles (AVS), carbonatos, óxidos de manganeso y oxi-hidróxidos de hierro muy amorfos y F7 (soluble con HNO<sub>3</sub> 16 N) que representa al arsénico que se encontraba coprecipitado con piritita y As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorfo. Estos resultados confirman los obtenidos con la especiación química general: la asociación principal de arsénico con silicatos y aluminosilicatos, oxi-hidróxidos de hierro y con materia orgánica y sulfuros.

## BIBLIOGRAFÍA

- ALLOWAY, B. J. 1995. *The origins of heavy metals in soils*. In. *Heavy metals in soils*. B. J. Alloway (ed.). 2<sup>nd</sup> edition. Blackie Academic y Professional. pp. 38-57.
- ANAWAR, H. M.; Akai, J.; Komaki, K.; Terao, H.; Yoshioka, T.; Ishizuka, T.; Safiullah, S.; Kato, K. 2003. "Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes". *Journal of Geochemical Exploration*. V. 77. pp. 109-131
- ARMIENTA H., M. A.; Micete, S.; Flores-Valverde, E. 2009. "Feasibility of arsenic removal from contaminated water using indigenous limestone". En *Natural arsenic in groundwaters of Latinamerica*. Bundschuh, J.; Armienta, M. A.; Birkle, P.; Battacharya, P.; Matschullat, J.; Mukherjee, A. B. (eds). Boca Ratón. pp. 505-510.
- ARMIENTA H., M. A.; Rodríguez, R. 1996. "Arsénico en el valle de Zimapán (México). Problemática ambiental". *Mapfre seguridad*. Núm. 63. p. 33-43.
- ARMIENTA, M. A.; Rodríguez, R.; Aguayo, A.; Cenicerros, N.; Villaseñor, G; Cruz, O. 1997a. "Arsenic contamination of groundwater at Zimapán, Mexico". *Hydrogeology Journal*. Vol. 5. Núm. 2. pp. 39-46.
- ARMIENTA, M. A.; Rodríguez, R.; Cruz, O. 1997b. "Arsenic content in hair of people exposed to natural arsenic polluted groundwater at Zimapán, México". *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. Vol. 59. pp. 583-589.
- ARMIENTA, M. A.; Rodríguez, R.; Morton, O.; Cruz, O.; Cenicerros, N.; Aguayo A.; Brust, H. (2000). "Health risk and sources of arsenic in the potable water of a mining area". *Symposium Proceedings*. IAHS (International Association of Hydrological Sciences). No. 260 2000/ 9-16. pp. 9-16.
- ARMIENTA H., M. A.; Rodríguez, R.; Villaseñor, G. 1993. "Estudio de reconocimiento de la contaminación por arsénico en la zona de Zimapán, Hidalgo". *Reporte técnico del Instituto de Geofísica*, UNAM.
- ARMIENTA H., M. A.; Segovia, N. 2008. "Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico". *Environmental Geochemistry and health*. pp. 345-353.
- ARMIENTA H., M. A.; Villaseñor C, G.; Romero, F. M. 2005. "Propuesta de estrategia para la evaluación de la peligrosidad de jales mineros en México". En *Acta de sesiones, AIMMGM XXVI Convención Internacional de Minería*. Corona-Esquivel, R y Gómez-Caballero, J. A. (eds). AIMMGM. Veracruz, México. pp. 371-374.
- ATSDR. 1999a. "Toxicological Profile for Cadmium". U.S. Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Division of Toxicology. 439 p. [<http://www.atsdr.cdc.gov> (26/03/04)].
- ATSDR. 1999b. "Toxicological Profile for Lead". U.S. Department of Health and Human Services. ATSDR. Division of Toxicology. 640 p. [<http://www.atsdr.cdc.gov> (26/03/04)].
- ATSDR. 2000. "Toxicological Profile for Arsenic". U.S. Department of Health and Human Services. ATSDR. Division of Toxicology. 468 p. [<http://www.atsdr.cdc.gov> (26/03/04)].
- ATSDR. 2003. "Toxicological Profile for Zinc". U.S. Department of Health and Human Services. ATSDR. Division of Toxicology. 344 p. [<http://www.atsdr.cdc.gov> (26/03/04)].
- AYRES, G. H. 1970. *Análisis químico cuantitativo*. 2<sup>a</sup> ed. Ed. Harla. México. pp. 697-701.
- BARRIOS, F.; Sánchez, G.; Miranda, A.; de los Santos, J. J. 1996a. "Carta geoquímica por plomo. San Joaquín F14-C58. Hidalgo y Querétaro. Levantamiento geoquímico por sedimentos de arroyo. Escala 1:50000". Secretaría de Economía. Servicio Geológico Mexicano. 1<sup>a</sup> ed. Pachuca, México.
- BARRIOS, F.; Sánchez, G.; Miranda, A.; de los Santos, J. J. 1996b. "Carta geoquímica por zinc. San Joaquín F14-C58. Hidalgo y Querétaro. Levantamiento geoquímico por sedimentos de arroyo. Escala 1:50000". Secretaría de Economía. Servicio Geológico Mexicano. 1<sup>a</sup> ed. Pachuca, México.
- BELZILE, N.; Lecomte, P.; Tessier, A. 1989. "Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments". *Environmental Science and Technology*. Vol. 23. No. 8. pp. 1015-1020.
- BERNER, R. A. 1981. "A new geochemical classification of sedimentary environments". *Journal of Sedimentary Petrology*. Vol. 51. No. 2. pp. 359-365.
- BEWERS, J. M.; Barry, P. J.; McGregor, D. J. 1987. "Distribution and cycling of cadmium in the environment". En *Cadmium in the environment*, Wiley Series in: Advances in Environmental Science and Technology. J. O. Nriagu y J. B. Sprague (eds). John Wiley and Sons. N. Y. pp. 1-18.
- BLOWES, D. W.; Ptacek, C. J.; Jambor, J. L.; Weisener, C. G. 2004. "The geochemistry of acid mine drainage". En *Treatise on Geochemistry*. Vol. 9. Elsevier. pp. 149-204.
- BODEK, I. 1988. *Environmental Inorganic Chemistry. Properties, process and estimation methods*. Pergamon Press, U.S.A. pp. 7.5.1-7.5.11, 7.8.1-7.8.9.

- BROOKINS, D. G. 1988. *Eh-pH diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag. New York, U.S.A. pp. 1-13, 16-17, 28-29, 42-43, 54-57, 73-81, 164-465.
- CALLENDER, E. 2004. "Heavy metals in the environment – Historical trends". En *Treatise on Geochemistry*. Vol. 9. Elsevier LTD. pp. 67-105.
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME). 2002. "Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. Updated". *Canadian environmental quality guidelines, 1999*. CCME. Winnipeg. 7 p. (Consultado el 25/08/2010 en: [http://www.ccme.ca/assets/pdf/sedqg\\_summary\\_table.pdf](http://www.ccme.ca/assets/pdf/sedqg_summary_table.pdf)).
- CÁRDENAS V., J. 2002. "Análisis geológico minero de la Carta San Luis Potosí F14-4, Escala 1:250 000". *Boletín Técnico COREMI*. Año VIII, No. 46. Consejo de Recursos Minerales (COREMI)-Secretaría de Comercio y Fomento Industrial (SECOFI). México. pp. 11-27.
- CARLSSON, E.; Thunberg, J.; Öhlander, B.; Holmström, H. 2002. "Sequential extraction of sulfide-rich tailings remediated by the application of till cover, Kristineberg mine, northern Sweden". *Science of the Total Environment*. Vol. 299. Iss. 1-3. pp. 207-226.
- CARRILLO-Chávez, A.; González P., E.; Morton-Bermea, O.; Hernández, E.; Levresse, G.; Soto, P.; Tritla, J.; Camprubí, A. 2006. "Heavy metal distribution in rocks, sediments, mine tailings, leaching experiments and groundwater from the Mineral de Pozos historical mining site, north-central México". *International Geology reviews*. Vol. 48. pp. 466-478.
- CARRILLO-M., M. 1997. "Resumen de la Geología de la Hoja Zimapán, estados de Hidalgo y Querétaro. Texto explicativo que acompaña la Hoja Zimapán 14Q-e(7) Serie de 1:100,000". Instituto de Geología, UNAM. 33 p.
- CARROL, S. A.; O'Day, P. A.; Piechowski, M. 1998. "Rock-water interactions controlling zinc, cadmium and lead concentrations in surface waters and sediments, U. S. Tri-State Mining District. 2. Geochemical interpretation". *Environmental Science and Technology*. Vol. 32. pp. 956-965.
- CEBRIÁN, M. E.; Albores, A.; García Vargas, G.; del Razo, L. M.; Ostrosky-Wegman, P. 1994. "Chronic arsenic poisoning in humans: the case of Mexico". En *Arsenic in the environment, Part II, Human health and Ecosystem effects*. Nriagu, J. O. (ed.). John Wiley y Sons, Inc., N.Y. pp. 93-108.
- COMBEST, K. B. 1991. "Trace metals in sediments: spatial trends and sorption processes". *Water Resources Bulletin*. Vol. 27. No. 1. pp. 19-28.
- COTTON, F. A.; Wilkinson, G. 2001. *Química Inorgánica Avanzada*. Limusa Noriega Eds. México. pp. 69-139.
- COWAN, C. E., Zachara, J. M.; Resch, C. T. 1991. "Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements". *Environmental Science and Technology*. Vol. 25. pp. 437-446.
- DAVIES, B. E. 1987. "Consequences of environmental contamination by lead mining in Wales". *Hydrobiologia*. Vol. 149. pp. 213-220.
- DAVIES, B. E. 1995. "Lead". En: *Heavy metals in soil*, B. J. Alloway (Ed). Blackie Academic and Professional. London. pp. 207-223.
- De GROOT, A. J.; Zschuppe, K. H.; Salomons, W. 1982. "Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments". *Hydrobiologia*. Vol. 92. pp. 989-695.
- DOLD, B. 2003. "Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste". *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 80. pp. 55-68.
- DOLD, B.; Fontboté, L. 2002. "A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile". *Chemical Geology*. Vol. 189. pp. 135-163.
- DREVER, J. I. 1997. *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. 3<sup>rd</sup> ed. Prentice Hall. New Jersey. pp. 87-105, 129-157, 175-196.
- DUFFUS, J. H.; Templeton, D.M.; Nordberg, M. 2009. *Concepts in Toxicology*. Royal Society of Chemistry. IUPAC. 188 p.
- ESPINOSA S., E.; Armienta H., M. A. 2007. "Mobility and fractionation of iron, lead and zinc in river sediments from a silver and base-metals mining area: Taxco, Mexico". *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. Vol. 42. pp. 1-11.
- ESSINGTON, M. 2004. *Soil and water Chemistry*. CRC Press. Boca Raton, Florida. 534 p.
- EVANS, D.; Davies, B. E. 1994. "The influence of channel morphology on the chemical partitioning of Pb and Zn in contaminated river sediments". *Applied Geochemistry*. Vol. 9. pp. 45-52.

- FAIRCHILD, I.; Hendry, H., Quest, M.; Tucker M. 1995. "Chemical analysis of sedimentary rocks". En *Techniques in Sedimentology*. Maurice Tucker (Editor). Blackwell Science Ltd. London. pp. 274-354.
- FANFANI, L.; Zuddas, P. Chessa, A. 1997. "Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering". *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 58. pp. 241-248.
- FEREYRA Da Silva, E.; Patinha, C.; Reis, P.; Cardoso F., E.; Matos, J. X.; Barrosinho, J.; Santos O., J. M. 2006. "Interaction of acid mine drainage with waters and sediments at the Corona stream, Lousal mine (Iberian pyrite belt, Southern Portugal)". *Environmental Geology*. Vol. 50. pp. 1001-1013.
- FERGUSON, J. E. 1990. *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press, England. pp. 149, 155-157, 298-312.
- FIALING, M.; Rémy, H.; Richard, C.; Warner, C. 1999. "Trace element analysis with the electron microprobe: new data and perspectives". *American Mineralogist*. Vol. 84. pp 70-77
- FLEET, M. E.; Mumin, A. H. 1997. "Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carling Trend gold deposits and laboratory synthesis". *American Mineralogist*. Vol. 82. pp. 182-193.
- FÖRSTNER U. 1979. "Metal pollution assessment from sediment analysis". En *Metal Pollution in the aquatic environment*. Förstner y Wittmann (Eds). Springer-Verlag. Berlin. pp. 110-196, 197-270.
- FÖRSTNER, U. 1982. "Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments". *Hydrobiologia*. Vol. 91. pp. 269-284.
- GALVEZ-Cloutier, R. y Dubé, J. S. 1998. "An evaluation of freshwater sediments contamination: the Lachine canal sediments case, Montréal, Canada. Part I: quality assessment". *Water Air and Soil Pollution*. Vol. 102. pp. 259-279.
- GARCÍA Escobar, A. 1997. *Distribución y especiación de arsénico en sedimentos del río Tolimán en Zimapán, Hidalgo*. Tesis de Maestría en Ciencias, U.A.C.P. y P. del C.C.H., UNAM. 81 p.
- GARCÍA, G.; Querol S., F. 1991. "Description of some deposits in the Zimapán District, Hidalgo". En Salas, G. P. (ed). *Economic Geology*, México. The Geological Society of America. Boulder, Co. U.S.A. pp. 295-313.
- GARCÍA-Sánchez, A.; Alvarez-Ayuso, E. 2003. "Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain)". *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 80. pp. 69-79.
- GARDINER, J. 1974. "The chemistry of cadmium in natural water: II. The adsorption of cadmium in river muds and naturally occurring solids". *Water Research*. Vol. 8. pp. 157-164.
- GAUDETTE, H. E.; Flight, W. R.; Toner, L.; Folger, D. W. 1974. "An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments". *Journal Sedimentary Research*. Vol. 44. pp. 249-253.
- GÓMEZ-Ariza, J. L.; Giradles, I.; Sánchez-R., D.; Morales, E. 2000. "Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments". *Analytica Chimica Acta*. Vol. 414. pp. 151-154.
- GONZÁLEZ Arroyo, A.; Martínez T., M.; Montañez C., A.; Chávez R., F. J.; García R., M. 2000. "Análisis Geológico Económico de la Carta Zacatecas, Clave F13-6 Escala 1:250000". *Boletín Técnico COREMI*. Año VII, No. 37. Consejo de Recursos Minerales (COREMI)-Secretaría de Comercio y Fomento Industrial (SECOFI). México. pp. 11-27.
- GUNDERSEN, P.; Steinnes, E. 2003. "Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd and Al speciation in rivers". *Water Research*. V. 37. pp. 307-318.
- HAAG, I.; Kern, U.; Westrich, B. 2001. "Erosion investigation and sediment quality measurements for a comprehensive risk assessment of contaminated aquatic sediments". *Science of the Total Environment*. Vol. 266. pp. 249-257.
- HARDY, R.; Tucker, M. 1995. "X-ray powder diffraction of sediments". En *Techniques in Sedimentology*. Tucker, M. (ed.). Blackwell Science. pp. 191-228.
- HERNÁNDEZ Ruiz Gaytán, M.; Padilla Carrillo, C. M. 2010. *Movilidad ambiental de metales en residuos mineros de la región de Zimapán, Hidalgo*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. 129 p.
- HOLMSTRÖM, H.; Öhlander, B. 2001. "Layers rich in Fe- and Mn-oxihydroxides formed at the tailings-pond water interface, a possible trap for trace metals in flooded mine tailings". *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 74. pp 189-203.
- HOUBA, C.; Remacle, J.; Dubois, D. 1983. "Factors affecting the concentration of cadmium, zinc, copper and lead in the sediments of Vesdre River". *Water Research*. Vol. 17. pp. 1281-1286.
- HUDSON-Eduards, K. A.; Macklin, M. G.; Jamieson, H. E.; Brewer, P. A.; Coulthard, T. J.; Howard, A. J.; Turner, J. N. 2003. "The impact of tailings dam spills and clean-up operations on sediment and water quality in river systems: the Ríos Agrio-Guadiamar, Aznalcóllar, Spain". *Applied Geochemistry*. Vol. 18. pp. 221-239.

- HUDSON-E., K. A.; Schell, C.; Macklin, M. G. 1999. "Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain". *Applied Geochemistry*. Vol. 14. pp. 1015-1030.
- HUERTA-Diaz, M. A.; Morse, J. W. 1990. "A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite". *Marine Chemistry*. Vol. 29. pp. 119-144.
- INEGI. 1999. "Carta topográfica San Joaquín F14C58. Querétaro e Hidalgo. 1:50000". 2ª ed. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). Dir. Gral. de Geografía. Aguascalientes, México.
- INEGI. 2000. "Carta topográfica San Nicolás F14C59. Hidalgo. 1:50000". 2ª ed. INEGI. Dirección General de Geografía. Aguascalientes, México.
- INEGI. 2001a. "Carta topográfica Tasquillo F14C69. Hidalgo. 1:50000". 2ª ed. INEGI. Dirección General de Geografía. Aguascalientes, México.
- INEGI. 2001b. "Carta topográfica Tecozautla F14C68. Hidalgo y Querétaro. 1:50000". 1ª ed. INEGI. Dirección General de Geografía. Aguascalientes, México.
- JACKSON, M. L. 1976. *Análisis químico de suelos*. Ed. Omega. Barcelona, España. 662 p.
- JAIN, C. K.; Sharma, M. K. 2002. "Adsorption of cadmium on bed sediments of river Hindo: adsorption models and kinetics". *Water, air and soil pollution*. Vol. 137. pp. 1-19.
- KABATA-Pendias, A.; Pendias, H. 1992. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press. London. pp. 23-88, 120-125, 187-198, 271-274, 315.
- KEON, N. E.; Swartz, C.; Brabander, D.; Harvey, C.; Hemond, H. 2001. "Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments". *Environmental Science and Technology*. V. 35. pp. 2778-2784.
- KERSTEN, M.; Förstner, U. 1987. "Cadmium associations in freshwater and marine sediments". En *Cadmium in the aquatic environment*. J. O. Nriagu y J. B. Sprague (eds.). Wiley series in Environmental Science and Technology. John Wiley and Sons. New York. pp. 51-88.
- KIEKENS, L. 1995. "Zinc". *Heavy metals in soils*. Edited by B. J. Alloway. 2nd edition. Blackie Academic and Professional. pp. 285-305.
- LA FORCE, M. J.; Fendorf, S. E.; Li, G. C.; Schneider, G. M.; Rozenzweig, R. F. 1998. "A laboratory evaluation of trace elements mobility from flooding and nutrient loading of Coeur d'Alene river sediments". *Journal of Environmental Quality*. V. 27. pp. 318-328.
- LANGMUIR, D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall. pp. 193-230.
- LEWIS, Sr, R. J. 1993. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. Twelfth edition. Van Nostrand Reinhold Co. N. Y. pp. 96-97, 194-195, 686-687.
- LI, X.; Coles, B. J.; Ramsey, M. H.; Thornton, I. 1995. "Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES". *Chemical Geology*. Vol. 124. pp. 109-123.
- LIETZ, W.; Galling, G. 1989. "Metals from sediments". *Water Research*. Vol. 23, No. 2. pp. 274-252.
- ŁOBIŃSKI, R.; Adams, F. C. 1994. "Lead and organolead compounds". En: *Analysis of contaminants in edible aquatic resources. General considerations, metals, organometallics, tainting and organics*. Kiceniuk, J. W and Ray, S. (eds). VHC Publishers Inc., N. Y. pp. 159-173.
- LUMSDON, D. G.; Meussen, J. C. L.; Patterson, E.; Garden, L. M.; Anderson, P. 2001. "Use of solid phase characterization and chemical modeling to assessing the behavior of arsenic in contaminated soils". *Applied Geochemistry*. Vol. 16. pp. 571-581.
- LUO, Y. M.; Christie, P. 1998. "Bioavailability of copper and zinc in soils treated with alkaline stabilized sewage sludges". *Journal of Environmental Quality*. Vol. 27. 335-342.
- LUOMA, S. N. 1983. "Bioavailability of trace metals to aquatic organisms: a review". *Science of the Total Environment*. Vol. 28. pp. 1-23.
- MATSCHULLAT, J. 2000. "Arsenic in the Geosphere – a review". *Science of the Total Environment*. Vol. 249. pp. 297-312.
- MATSCHULLAT, J.; Ellminger, F.; Agdemir, N.; Cramer, S.; LieBmann, W.; Niehoff, N. 1997. "Overbank sediment profiles evidence of early mining and smelting activities in the Harz mountains, Germany". *Applied Geochemistry*. Vol. 12, pp. 105-114.
- McLAREN, R. G.; Naidu, R.; Smith, J.; Tiller, K. G. 1998. "Fractionation and distribution of arsenic in soils contaminated by cattle dip". *Journal of Environmental Quality*. Vol. 27. pp. 348-354
- McMANUS, J. 1995. "Grain Size determination and interpretation". En *Techniques in Sedimentology*. M. Tucker, ed. Blackwell Science. Durham, UK. pp. 63-85.

- MÉNDEZ R., M. 2001. *Fraccionamiento de arsénico en jales de Zimapán, Hidalgo*. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM. México, D. F. 64 p.
- MÉNDEZ, M.; Armienta H., M. A. 2003. "Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, Mexico". *Geofísica Internacional*. Vol. 42. No. 1. pp. 131-140.
- MOK, W.; Wai, C. M. 1989. "Distribution and mobilization of arsenic species in the creeks around the Blackbird mining district, Idaho". *Water Research*. Vol. 23; pp. 7-13.
- MORTON, W. E.; Dunnette, D. A.. 1994. "Health effects of environmental arsenic". In *Arsenic in the environment, Part II, Human health and Ecosystem effects*. Nriagu, J. O. (ed.). John Wiley and Sons, Inc., N.Y. pp. 17-34.
- MOSES, C. O.; Nordstrom, D. K.; Herman, J. S.; Mills, A. L. 1987. "Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron". *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 51. pp. 1561-1571.
- MUKHERJEE, Arun B.; Bhattacharya, P. 2001. "Arsenic in groundwater in the Bengal Delta Plain: slow poisoning in Bangladesh". *Environmental Review*. Vol. 9. pp. 189-220. (Published on the NRC Research Press Web site).
- NELSON, D. W.; Sommers, L. E. 1996. "Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter". En *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods*. Sparks, D. L. (ed.). Soil Science Society of America and American Society of Agronomy. Ma. Wi. U.S.A. pp. 961-1010.
- NIOSH. 2012. *Documentation for Immediately Dangerous To Life or Health Concentrations (IDLHs)*. National Institute for Occupational Safety and Health. (revisado en: <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/intridl4.html>, consultada el 24 de marzo de 2012).
- O'NEIL, P. 1995. "Arsenic". *Heavy metals in soils*. B. J. Alloway (ed.). 2nd edition. Blackie Academic and Professional. pp. 105-121.
- ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS). 2006. "Guías para la calidad del agua potable (Recurso electrónico)". Primer apéndice a la tercera edición. Vol. 1. *Recomendaciones*. Organización Mundial de la Salud. Génova, Suiza. págs. 250-251, 258-259, 312-313, 362-363, 393-398.
- ONGLEY, L. K.; Sherman, L.; Armienta, A.; Concilio, A.; Ferguson S., C. 2007. "Arsenic in the soils of Zimapán, México". *Environmental Pollution*. Vol. 145. pp. 793-799.
- PAEZ-Osuna, F.; Fong-Lee, Ma. de L.; Fernández-Pérez, H. 1983. "Comparación de tres técnicas para analizar Materia Orgánica en sedimentos. Nota Científica". *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM*. UNAM. (consultado en [www.icmyl.unam.mx](http://www.icmyl.unam.mx) el 5 de mayo de 2005).
- PENNINGROTH, S. 2010. *Essentials of toxic chemical risk: Science and society*. Taylor and Francis. Florida, p. 72.
- PÉREZ, I., 2005. *Procesos de Oxidación en una Presa de Jales en el Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo*. Tesis de Maestría (Geoquímica), Posgrado de Ciencias de la Tierra, UNAM. 92 p.
- PERKIN ELMER. 1996. *Analytical methods: Atomic Absorption Spectroscopy*. Perkin Elmer. U.S.A. pp. 96, 125.
- PLANT, J. A.; Kinniburgh, D. G.; Smedley, P. L.; Fordyce, F. M.; Klinck, B. A. 2004. "Arsenic and Selenium". En *Treatise on Geochemistry*. Vol. 9. pp. 17- 66.
- PLANT, J. A.; Raiswell, L. 1994. "Modifications to the geochemical signatures of ore deposits and their associated rock in different surface environments". En *Drainage Geochemistry*. Plant y Hale (Eds.). Handbook of Exploration Geochemistry. Vol. 6. Elsevier Science. pp. 733-110.
- POWER, E. A.; Chapman, P. M. 1992. "Assessing sediment quality". En *Sediment Toxicity Assessment*. Burton, G. A. (ed). Lewis Publishers, Boca Raton, Florida. p. 1-6.
- PRIETO, G. 1998. "Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia)". *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 64. P. 215-222.
- QUEVAUVILLER, Ph.; Ure, A.; Muntau, H.; Griepink, B. 1993. "Improvement of analytical measurements within the BCR-Programme: single and sequential extraction procedures applied to soil and sediments analysis". *International Journal Analytical Chemistry*. Vol. 51. pp. 129-134.
- RAMOS A., Y. R.; Siebe, C. 2007. "Weathering of sulphide minerals and trace element speciation in tailings of various ages in the Guanajuato mining district, Mexico". *Catena*. Vol. 71. pp. 497-506.
- RANDELL B., J. 2008. *Ordenamiento ecológico territorial regional en los municipios donde se ubica el Parque Nacional Los Mármoles*. Consejo Estatal de Ecología. Informe final SNIB-CONABIO proyecto No. DQ006. México D. F. 67 p.

- RAY, S. 1994. "Cadmium". In: *Analysis of contaminants in edible aquatic resources. General considerations, metals, organometallics, tainting and organics*. Kiceniuk, J. W., Ray, S. (eds). VHC Publishers Inc., N. Y. pp. 91-113.
- RAZO, I.; Carrizales, L.; Castro, J.; Díaz-Barriga, F. Monroy, M. 2004. "Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in México". *Water, Air and Soil Pollution*. Vol. 152. pp. 129-152.
- RENDELL, P. S.; Batley, G. E.; Cameron, A. J. 1980. "Adsorption as a control on metal concentrations in sediments extracts". *Environmental Science and Technology*. V. 14. pp. 314-318.
- RESÉNDIZ M., R. I. 2007. *Evaluación del grado de movilización de arsénico hacia el suelo en el entorno de jales mineros en Zimapán, Hidalgo*. Tesis de Maestría. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Programa de Posgrado en ciencias e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana.
- RICE, K. C. 1999. "Trace-elements concentrations in streambed sediments across the conterminous United States". *Environmental Science and Technology*. Vol. 33. pp. 2499-2504.
- RODRIGUEZ, R. R.; Basta, N. T.; Casteel, S. W.; Armstrong, F. P.; Ward, D. C. 2003. "Chemical extraction methods to assess bioavailable arsenic in soil and solid media". *Journal of Environmental Quality*. Vol. 32. pp. 876-884.
- ROMERO, F. M.; Armienta, M. A.; Carrillo Ch., A. 2004. "Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, México". *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 47. Num. 1. pp. 1-13.
- ROMERO, F. M.; Armienta, M. A.; Villaseñor, G.; González, J. L. 2006. Mineralogical constraints on the mobility of arsenic in tailings from Zimapán, Hidalgo, México. *International Journal of Environment and Pollution*. Vol. 26. Nos. 1/2/3. pp. 23-40.
- ROMERO, F. M.; Villalobos, M.; Aguirre, R.; Gutiérrez, M. E. 2008. "Solid-phase control on lead bioaccessibility in smelter-impacted soils". *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 55. pp. 566-575.
- RUBIO, R.; Ure, A. M. 1993. "Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments". *International Journal Analytical Chemistry*. Vol. 51. pp. 205-218.
- RUIZ Méndez, J. C. 1999. "Una propuesta de metodología para la caracterización ambiental de presas de jales". *Boletín técnico COREMI*. Año VI, No. 32. pp. 2-16.
- RYAN, J. N.; Gschwend, P. M. 1991. "Selective iron oxide extraction from soils and sediments: reductive dissolution by titanium (III)". *Clays and Clay Minerals*. Vol. 39. pp. 509-518.
- SADIQ, M.; Zaidi, T. H.; Mian, A. A. 1983. "Environmental behavior of arsenic in soils: theoretical". *Water, Air and Soil Pollution*. Vol. 20. pp. 369-377.
- SALOMONS, W. 1995. "Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention". *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 52. pp. 5-23.
- SALOMONS, W.; de Rooij, N. M.; Kerdijk, H.; Bril, J. 1987. "Sediments as a source of contaminants?". *Hydrobiologia*. Vol. 149. pp. 13-30.
- SALOMONS, W.; Förstner, U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag. pp. 11, 63-76, 166-167.
- SÁNCHEZ, A.; Ávila, F.; de la Calleja, A. 2002a. *Carta geoquímica por arsénico. Tecozautla F14-C68. Hidalgo y Querétaro. Levantamiento geoquímico por sedimentos de arroyo. Escala 1:50000*. Secretaría de Economía (SE). Servicio Geológico Mexicano (SGM). 1ª ed.
- SÁNCHEZ, A.; Ávila, F.; de la Calleja, A. 2002b. *Carta geoquímica por cadmio. Tecozautla F14-C68. Hidalgo y Querétaro. Levantamiento geoquímico por sedimentos de arroyo. Escala 1:50000*. SE. SGM. 1ª ed.
- SÁNCHEZ, A.; Ávila, F.; de la Calleja, A. 2002c. *Carta geoquímica por plomo. Tecozautla F14-C68. Hidalgo y Querétaro. Levantamiento geoquímico por sedimentos de arroyo. Escala 1:50000*. SE. SGM. 1ª ed.
- SÁNCHEZ, A.; Ávila, F.; de la Calleja, A. 2002d. *Carta geoquímica por zinc. Tecozautla F14-C68. Hidalgo y Querétaro. Levantamiento geoquímico por sedimentos de arroyo. Escala 1:50000*. SE. SGM. 1ª ed.
- SANTOS S., E.; Yarto R., M.; Gavilán G., I.; Castro D., J.; Gavilán G., A.; Rosiles, R.; Suarez, S.; López V., T. 2006. "Analysis of arsenic, lead and mercury in farming areas with mining contaminated soils at Zacatecas, México". *Journal of the Mexican Chemical Society*. Año/Vol. 50, Núm. 002. pp. 57-63.
- SCHWEITZER, G. K.; Pesterfield, L. L. 2010. *The aqueous chemistry of the elements*. Oxford University Press. New York, U.S.A. pp. 195-199, 209-213, 383-391.
- SECRETARÍA DE ECONOMÍA. 2011. *Anuario estadístico de la minería mexicana 2010*. Coordinación General de Minería, Secretaría de Economía. México D. F. 567 p. (Consultado en <http://www.sgm.gob.mx/>, el 14 de agosto de 2011).

- SEMARNAT. 1993a. *Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente*. Consultada en <http://www.semarnat.gob.mx> el 7 de octubre de 2010.
- SEMARNAT. 1993b. *NOM-053-ECOL-1993, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente*. Consultada en <http://www.semarnat.gob.mx> el 7 de octubre de 2010.
- SEMARNAT. 1996a. *NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*. Consultada en <http://www.semarnat.gob.mx> el 7 de octubre de 2010.
- SEMARNAT. 1996b. *NOM-002-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en sistemas de alcantarillado urbano y municipal*. Consultada en <http://www.semarnat.gob.mx> el 7 de octubre de 2010.
- SEMARNAT. 2003. *NOM-141-SEMARNAT-2003 que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales*. Consultada en <http://www.semarnat.gob.mx/normas/> el 24 de octubre de 2011).
- SEMARNAT. 2004. *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio*. Consultada en <http://www.semarnat.gob.mx/normas/> el 24 de octubre de 2011).
- SEMARNAT. 2009. *NOM-157-SEMARNAT-2009 Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros*. Consultada en <http://www.semarnat.gob.mx/normas/> el 24 de octubre de 2011).
- SGM. 2007. *Anuario estadístico de la minería mexicana*. Servicio Geológico Mexicano (SGM), Secretaría de Energía, Coordinación General de Minería. México. D.F. 537 p.
- SHIBATA, Y.; Morita, M. 1994. "Arsenic and organoarsenicals". En: *Analysis of contaminants in edible aquatic resources. General considerations, metals, organometalics, tainting and organics*. Kiceniuk, J. W and Ray, S. (eds). VHC Publishers Inc., N. Y. pp. 159-173.
- SHUMAN, L. M. 1982. Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Science Society American Journal*. Vol. 46. pp. 1099-1102.
- SHUMILIN, E.; Paez-Osuna, F.; Green-Ruiz, C.; Zapozhnikov, D.; Rodríguez-Mesa, G. D.; Godínez-Orta, L. 2001. "Arsenic, antimony, selenium and other trace elements in sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico". *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 42. No. 3. pp. 174-178.
- SINGH, A. K.; Hasnain, S. I.; Banerjee, D. K. 1999. "Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River a tributary of the lower Ganga, India". *Environmental Geology*. Vol. 39, No. 1. pp. 90-98.
- SMEDLEY, P.L.; Kinniburgh, D. G. 2002. "A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters". *Applied Geochemistry*. V. 17. pp. 517-568.
- SPARKS, D. L. 2003. *Environmental soil Chemistry*. Academic Press. San Diego, California, U.S.A. 352p.
- SSA. 2000. *NOM-127-SSA1-1994, salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*.
- TABATABAI, M. A. 1996. "Sulfur". En *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods*. Sparks, D. L. ed. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy. Ma. Wi. pp. 921-960.
- TACK, F. M. G.; Verloo, M. G. 1993. "Leaching behavior and soil phase fractionation of selected metals as affected by thermal treatment of polluted sediment". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Vol. 51. pp. 167-175.
- TALAVERA M., O.; Yta, M.; Moreno T., R.; Dótor A., A.; Flores M., N.; Duarte G., C. 2005. "Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact". *Geofísica Internacional*. Vol. 44. Núm. 1. pp. 49-64.
- TEMPLETON, D. M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L. G.; Muntau, H.; Van Leeuwen, H. P.; Łobiński, L. 2000. "Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000)". *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 72. No. 8. pp. 1453-1470.

- TESSIER, A.; Campbell, P. G.; Bisson, M. 1979. "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". *Analytical Chemistry*. Vol. 51. No. 7. pp. 844-851.
- TESSIER, A.; Rapin, F.; Carignan, R. 1985. "Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxihydroxides". *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 49. pp. 183-194.
- THOMAS, G. W. 1996. "Soil pH and soil acidity". En *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods*. Sparks, D. L. (ed.). Soil Science Society of America and American Society of Agronomy. Ma. Wi. pp. 475-490.
- TOEVS, G. R.; Morra, M. J.; Polizzotto, M. L.; Strawn, D. G.; Bostick, B. C.; Fendorf, S. 2006. "Metal(oid) diagenesis in mine-impacted sediments of Lake Cour d'Alene, Idaho". *Environmental Science and Technology*. Vol. 40. pp. 2537-2543.
- TREWIN, Nigel. 1995. "Use of the Scanning Electron Microscope in sedimentology". En *Techniques in Sedimentology*. Maurice Tucker (ed.). Blackwell Science. Cambridge, MD. pp. 229-273.
- URE, A. M.; Quevauviller, Ph.; Muntau, H.; Griepink, B. 1993. "Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Vol. 51. pp. 135-151.
- USEPA. 1994. *Extraction and beneficiation of ores and minerals. Gold*. Technical Resource Document. Vol. 2. United States Environmental protection Agency (USEPA). Washington, U.S.A. 392 p.
- USEPA. 1996. *Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soils*. Consultado en: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf> el 19 de febrero de 2011.
- USEPA. 1998. *Method 7060A: Arsenic (Atomic Absorption, Furnace Technique)*. U. S. Environmental Protection Agency.
- VILLASEÑOR-Cabral, M. G.; Gómez-Caballero, J. A.; Avendaño, S.; Reyes-Salas, M.; Islas-Cortez, V. M. 1995. "Minerales argentíferos de Zimapán, Hidalgo". *Actas INAGEQ*. Vol. 1, No. 1. pp. 123-127.
- VILLASEÑOR-Cabral, M. G.; Gómez-C., J. A.; Condliffe, E.; Medina de la Paz, J. L. 2000. "Origen de la zonación en granates de la chimenea Las Ánimas, Zimapán, Hidalgo, México". *Geos*. Vol. 20, No. 2. pp. 89-97.
- VILLASEÑOR-Cabral, M. G.; Petersen, E. U.; Avendaño C., S.; Gómez-Caballero, J. A.; Sousa, J.; Reyes-Salas, M. 1996. "Minerales del grupo de la tetrahedrita en las minas Lomo de Toro y Las Ánimas, Zimapán, Hidalgo". *Actas INAGEQ*. Vol. 2, No. 1. pp. 23-27.
- VINK, B. W. 1996. "Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams". *Chemical Geology*. Vol. 130. pp. 21-30.
- VISHER, G. S. 1969. "Grain size distributions and depositional process". *Journal of Sedimentary Petrology*. Vol. 39. No. 3, pp. 1074-1106.
- WANG, S.; Mulligan, C. N. 2006. "Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution". *Science of the Total Environment*. Vol. 366. Pp. 701-721.
- WARREN, L. A.; Haack, E. A. 2001. "Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments". *Earth-Science Reviews*. Vol. 54. pp. 261-320.
- WENZEL, W. W.; Kirchbaumer, N.; Prohaska, T.; Stingeder, G.; Lombi, E.; Adriano, D. C. 2001. "Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure". *Analytica Chimica Acta*. Vol. 436. pp. 309-323.
- WITTMANN, G. T. W. 1979. "Toxic Metals". En *Metal Pollution in the aquatic environment*. Förstner y Wittmann (eds). Springer-Verlag. Berlin. pp. 3-70

## ANEXO 1. TABLAS EN GENERAL

<b>Tabla A. Descripción breve de los sitios de muestreo correspondientes al muestreo de Sequía 1</b>			
<b>Zona</b>	<b>Clave/Tipo</b>	<b>Localización</b>	<b>Descripción del sitio de muestreo</b>
<b>Zona no contaminada</b>	<b>NC11</b> Sedimentos	20°44'23.02"N 99°21'59.14"O 1757 msnm	Esta estación de muestreo se observa en la Figura A1, se ubicó cerca del margen norte del cauce para evitar la presencia de material terrígeno proveniente del predio adyacente. El sedimento estaba seco y las arenas finas predominaban sobre los limos y arcillas (al estar secos y sin protección estos últimos son fácilmente arrastrados por el viento).
	<b>NC12</b> Sedimentos	20°44'24.63"N 99°21'54.46"O 1760 msnm	Esta estación de muestreo se localizó a unos 300 m al este de la estación NC11, las características del sitio son similares, aunque en este punto se encontró menor cantidad de materiales finos, además el banco de sedimentos estuvo ubicado en la parte central del cauce, lo cual evita la contaminación por material terrígeno y estuvo conformado por cantos rodados grandes (diámetro mayor de 20 cm aproximadamente) y arenas gruesas principalmente. Asimismo, el sedimento se encontraba seco y el cauce desprovisto de árboles en las riveras del río, características que favorecen el arrastre eólico.
	<b>NC13</b> Sedimentos	20°44'32.50"N 99°21'43.01"O 1768 msnm	La estación de muestreo NC13 (Figura A2) se ubicó hacia el centro del cauce, a unos 900 m hacia el noreste del punto de muestreo NC11; en este lugar el arroyo presentó un ensanchamiento de 1m aproximadamente, lo que favoreció la presencia de mayor cantidad de sedimentos finos. Además, en este punto se encontró la mayor profundidad del cauce con 1.50 m respecto al nivel de los terrenos vecinos, los cuales están protegidos por paredes de piedras. El lugar del muestreo se encontraba compuesto por rocas de gran tamaño (40 cm de diámetro mayor, aproximadamente), cantos rodados, arenas finas y poca cantidad de materiales finos (limos y arcillas). Presentó mayor cantidad de plantas en los alrededores (árboles, pastos, hierbas) y, en su mayoría, con hojas secas. Por lo tanto, el material fino estaba protegido contra la erosión eólica. Debido a lo anterior, el lugar presentó gran cantidad de material orgánico (hojas, raíces y ramas secas) y también un incremento en la actividad de hormigas.
	<b>NC14</b> Sedimentos	20°44'39.81"N 99°21'41.82"O 1794 msnm	La última estación de muestreo se ubicó a 1.3 km hacia el norte de la estación NC11. De igual manera que la estación anterior, la NC14 se encontraba rodeada de maleza y árboles propios de la región como mezquite y pirul. El ancho del cauce era similar al anterior, esto explica la presencia de sedimentos finos en el área; a pesar de esto, abundaban los cantos rodados, gravas, arenas gruesas y arenas finas; los limos y arcillas estaban presentes en una cantidad mínima. Los sedimentos se colectaron en una zona a mitad del cauce, justo después de unos cantos rodados dispersos sobre el lecho. Finalmente, cerca de este punto de muestreo se encontró un pequeño puente de piedra que, presumiblemente, era usado para transportar agua de los manantiales cercanos hacia los terrenos de cultivo. Hacia el sureste de esta estación de muestreo se observaba una excavación sobre el flanco occidental del cerro para la extracción de rocas. Dicha actividad levantaba grandes cantidades de polvo que, al parecer, no afectaban el área de muestreo.
<b>Zona afectada con jales oxidados</b>	<b>JR1</b> Jales oxidados	20°43'37.32"N 99°22'59.22"O 1710 msnm	Muestra colectada en los jales rojos denominados San Antonio (JSA) que presentaba dos montículos fácilmente diferenciables y con un cauce intermedio entre ambos que desemboca cerca del sitio de muestreo mencionado; para tener una referencia de la composición química de estos jales, se tomaron dos muestras superficiales compuestas de material no consolidado y de tamaño de partícula heterogéneo localizadas a lados equidistantes del cauce y a una altura similar (3 m) con respecto a la base de los jales.
	<b>JR2</b> Jales oxidados	20°43'37.55"N 99°22'58.17"O 1709 msnm	

<b>Tabla A. Descripción breve de los sitios de muestreo correspondientes al muestreo de Sequía 1 (continuación)</b>			
<b>Zona</b>	<b>Clave/Tipo</b>	<b>Localización</b>	<b>Descripción del sitio de muestreo</b>
<b>Zona afectada con jales oxidados</b>	<b>JO11</b> Sedimentos	20°43'35.10"N 99°22'56.80"O 1693 msnm	El cauce del río en esta estación de muestreo era angosto, 3 m de ancho, la corriente era escasa y no abarcaba más de 0.5 m (Figura A3). En el suelo de la rivera oriental de esa parte del río se encontraban escurrimientos de material proveniente de los jales y otros materiales precipitados de una solución saturada proveniente de estos mismos (drenaje ácido de mina o DAM). La muestra de sedimento se colectó en la orilla del río donde se ubicaron visualmente sedimentos finos; la profundidad de colecta fue de dos centímetros aproximadamente, abajo se encontró grava aglomerada. En los alrededores se encontró vegetación riparia. Asimismo, los sedimentos colectados estaban húmedos y presentaban una coloración café-rojiza, esto indica que había oxi-hidróxidos de hierro precipitados y se confirma el estado óxico del medio al momento del muestreo.
	<b>JO12</b> Sedimentos	20°43'32.68"N 99°23'17.75"O 1701 msnm	Esta estación de muestreo (Figura A4) se ubicó a 300 m después de los jales rojos JCMZ. El lugar se encontraba seco y el cauce abarcaba unos 4 m de ancho. Aunque había vegetación en los alrededores, no afectaban visiblemente el lugar de la toma de muestra. El banco de sedimentos muestreado presentaba una coloración gris-rosa, la cual indica la influencia de los depósitos de jales cercanos. Asimismo, se encontró el sedimento compuesto, principalmente, por arenas finas, muy poca proporción de limos y arcillas y, a unos tres centímetros de profundidad y en los alrededores, se encontraron cantos rodados y gravas.
<b>Zona afectada con jales</b>	<b>SMV</b> Jales	20°43'36.42"N 99°23'48.56"O 1719 msnm	Se colectó una muestra de la base del depósito de jales de San Miguel Viejo, frente a la rivera norte del río Tolimán, aproximadamente 500 g de material color gris claro, seco y con tamaño de partícula de arenas gruesas a limos y arcillas. Estos jales se encontraron desprotegidos, por lo que fácilmente se dispersaban materiales hacia el río y los alrededores.
	<b>SMN</b> Jales	20°44'20.06"N 99°24'14.68"O 1752 msnm	En la porción suroeste del depósito de jales de San Miguel Nuevo se colectaron unos 600 g de jales de color gris claro, secos y de tamaño de partícula de arenas gruesas a arenas finas; a nivel superficial y a unos 0.5 m de la base del jal. Esta presa de jales carecía de protección por lo que en los alrededores se observaba polvo fino que había sido desplazado.
	<b>J11</b> Sedimentos	20°43'31.19"N 99°23'26.24"O 1689 msnm	Esta estación de muestreo se ubicó a 300 m después de los jales rojos JCMZ, en el lugar el ancho del río era de 5.5 m. Los sedimentos se encontraron secos. Había vegetación en los alrededores; sin embargo, no afectaba visiblemente el sitio de la toma de muestra. El banco de sedimentos muestreado presentaba una coloración gris-rosa, lo cual indica la influencia de los depósitos de jales cercanos. Asimismo, se encontró el sedimento compuesto, principalmente, por arenas finas, muy poca proporción de limos y arcillas y, a unos tres centímetros de profundidad y en los alrededores, se encontraron cantos rodados y gravas. El ancho del cauce era de unos 7 m y la diferencia con el nivel del camino y de la otra rivera del río era de 80 cm aproximadamente (Figura A5).
	<b>J12</b> Sedimentos	20°43'35.90"N 99°23'50.07"O 1684 msnm	En esta estación de muestreo el material sedimentario estaba seco y compuesto por cantos rodados, gravas y arenas finas, principalmente. La vegetación de los alrededores era escasa y a simple vista aportaba hojas y ramas secas al sedimento. El sitio del muestreo se ubicó entre la corriente de aguas residuales urbanas y un depósito de jales grises (San Miguel Viejo, SMV). Después de este punto el río disminuía su anchura (2 m) y el material del lecho estaba compuesto por grandes cantos rodados y poco material fino.
	<b>J13</b> Sedimentos	20°44'08.57"N 99°24'51.53"O 1685 msnm	La última estación de muestreo en esta zona (Figura A6), se ubicó a 1 km de distancia de los jales grises de SMV y cerca de las inmediaciones de los jales SMN como se observa en el mapa de la Figura 16. El ancho del cauce aumentó a 7 m, debido a esto la cantidad de material fino aumentó (principalmente las arenas finas) con respecto a la grava y los cantos rodados. La vegetación en el cauce del río era escasa y únicamente se encontraba en las orillas. La corriente de aguas residuales corría en el extremo poniente del cauce, a unos 5 m de distancia del sitio de muestreo. Cerca de este punto se encontraron algunas terrazas de inundación que mostraban señales de actividad agrícola, aunque al momento del muestreo los predios estaban abandonados.

<b>Tabla A. Descripción breve de los sitios de muestreo correspondientes al muestreo de Sequía 1 (continuación)</b>			
<b>Zona</b>	<b>Clave/Tipo</b>	<b>Localización</b>	<b>Descripción del sitio de muestreo</b>
<b>Zona afectada por actividades mineras</b>	<b>M11</b> Sedimentos	20°47'22.97"N 99°26'40.18"O 1469 msnm	La primera estación de muestreo en El Carrizal se ubicó aproximadamente a 1 km río arriba de la mina La Purísima, que representa una zona no afectada directamente por las actividades mineras. Esta estación se ubicó 10 m posterior a un remanso del río, donde predominaban las arenas finas, gravas y cantos rodados, y el ancho del cauce abarcaba unos 9 m (Figura A7). Al momento del muestreo no corría agua superficialmente por el lugar; la presencia de vegetación era escasa, con algunas pequeñas hierbas sobre el lecho y otros arbustos y plantas incrustadas en las paredes de la barranca. El color del sedimento era gris claro. No se observó actividad minera aparente en 500 m río arriba de este punto.
	<b>M12</b> Sedimentos	20°47'52.86"N 99°26'48.27"O 1322 msnm	Esta se ubicó a unos 700 m al norte de la mina La Purísima (Figura A8). No se observó presencia abundante de vegetación a pesar de que estaba corriendo agua al momento del muestreo; sólo se observaba en las paredes de la barranca. El ancho del cauce era de unos 11 m y el de la corriente era de 1 m; debido a esto eran comunes los bancos de sedimentos finos de color gris oscuro, aunque predominaban los cantos rodados de gran tamaño, gravas y arenas finas. Estos sedimentos sí estaban en contacto con el agua (vaguada) que corría por el río.
	<b>M13</b> Sedimentos	20°47'52.86"N 99°26'48.27"O 1322 msnm	La estación de muestreo se ubicó a 3 metros al oeste de la estación M12 (Figura A8). Los sedimentos finos eran más abundantes y de un color gris claro. En el lugar había escasa vegetación, la mayor cantidad nuevamente se ubicaba en las paredes de la barranca. Los sedimentos que se colectaron estaban secos. Hacia el noroeste de esta estación de muestreo se ubicaba sobre la pared de la barranca un depósito de residuos mineros de color rojo (oxidados) contenidos por ladrillos; a pesar de esto se observaban señales de escurrimiento de los mismos hacia el lecho del río. En algunos lugares de las inmediaciones se observaban pequeños cristales amarillos de pirita mezclados con el material sedimentario lo cual es un indicativo de la presencia de hierro en la zona.
	<b>M14</b> Sedimentos	20°48'14.30"N 99°26'47.71"O 1312 msnm	En esta estación ubicada a la orilla de la corriente de agua se encontraron predominantemente gravas y arenas finas y en menor proporción cantos rodados y fracciones de menor tamaño de partícula (limos y arcillas). La vegetación era escasa. En este punto el ancho del cauce era de unos 10 m, la corriente de agua abarcaba de 0.8 a 1 m y las paredes de la barranca no eran verticales, lo cual permitía una mayor erosión de material litogénico no consolidado que se encontraba acumulado en algunas partes de la misma y se distribuía hacia el lecho del río (Figura A9).
	<b>M15</b> Sedimentos	20°48'14.30"N 99°26'47.71"O 1312 msnm	La última estación de muestreo se ubicó a 5 m hacia el oeste de la estación M14 en una zona donde el sedimento no mostraba señales de impacto debido a los jales negros o del agua que corría por el río en ese momento (Figura A9). El banco de sedimentos finos se ubicó entre un banco de rocas de regular tamaño mezcladas con grava. La muestra colectada estaba seca y no había señales de vegetación en las cercanías de este punto.

<b>Tabla B. Descripción breve de los sitios de muestreo correspondientes al muestreo de Lluvias</b>			
<b>Zona</b>	<b>Clave /Tipo</b>	<b>Localización</b>	<b>Descripción del sitio de muestreo</b>
<b>Zona no contaminada</b>	<b>NC21</b> Sedimentos	20°44'20.65"N 99°21'59.68"O 1758 msnm	Muestra colectada en las proximidades del sitio NC11. Se trató de un banco de sedimentos finos de color gris claro, compuesto principalmente por arenas finas. Se encontró adyacente a una roca de tamaño 60x44x27; el resto del lecho estaba compuesto por cantos rodados, gravas y arenas gruesas. El sitio estaba rodeado por vegetación abundante, sin embargo en el lecho del río no se observaba la presencia de hojarasca.
	<b>NC22</b> Sedimentos	20°43'37.32"N 99°22'59.22"O 1710 msnm	Esta muestra se colectó en las inmediaciones del sitio NC12. Se trató de un banco de sedimentos finos, secos, de color café oscuro, localizado hacia la mitad del cauce. El lecho del río en los alrededores estaba compuesto por cantos rodados, grava, arenas medias y algunas rocas de tamaño regular. En el lecho se presentaba poca vegetación; mientras que en las orillas del río se observaba mayor abundancia. El cauce era de 3 m de ancho aproximadamente.
<b>Zona afectada con jales oxidados</b>	<b>JO21</b> Sedimentos	20°43'35.10"N 99°22'55.82"O 1690 msnm	Se colectaron sedimentos frente al depósito de jales San Antonio a unos dos metros río abajo de la posición de la muestra JO11. Se trató de sedimentos finos (arenas medias a limos y arcillas) que formaban un banco a lo largo del cauce, junto a la corriente de agua (para este muestreo aumentó la cantidad de agua corriente en el río pues abarcaba hasta 1.5 m de ancho por 10 cm de fondo en la parte más profunda). A tres metros río arriba se observaba una zanja que servía para conducir escurrimientos de jales y drenaje ácido hacia el río.
	<b>JO22</b> Sedimentos	20°43'31.26"N 99°23'24.91"O 1694 msnm	Esta muestra se colectó en una zona previa a la ubicación de los jales de SMV, debido a que fue hasta este lugar donde se encontraron bancos de sedimentos finos <sup>69</sup> . Los sedimentos colectados cerca de la corriente de agua fueron de color café oscuro, con predominio de arenas medias y finas, por debajo de estos predominaba un lecho de gravas (no fueron colectadas). El cauce abarcaba 7-8 m de ancho, y estaba delimitado por terrazas que presentaban abundante maleza, la corriente en esta zona era de 1.5-2.0 m de ancho, lo que favorecía la sedimentación de materiales finos en las orillas.
<b>Zona afectada con jales</b>	<b>J21</b> Sedimentos	20°43'36.29"N 99°23'50.18"O 1689 msnm	Esta muestra se localizó a 10 m río arriba de la posición de la muestra J11 del muestreo previo, puesto que frente a los jales de SMV se acumuló el agua por la obstrucción del cauce por basura y rocas de gran tamaño, inundando una zona de 40 m <sup>2</sup> aproximadamente (al momento del muestreo no se captó olor a sulfhídrico). Los sedimentos se colectaron a la orilla de la corriente de agua, eran de color gris oscuro, con predominio de arenas medias y finas; en los alrededores se observaron cantos rodados y bancos de grava.
	<b>J22</b> Sedimentos	20°44'08.27"N 99°24'34.32"O 1682 msnm	Esta muestra se colectó en las inmediaciones del camino a la comunidad de San Antonio. El lugar se encontraba cubierto de vegetación, en la orilla poniente se localizaba una terraza que era ocupada para cultivo pero al momento se encontraba abandonada). El cauce era de unos 10 m de ancho, mientras que la corriente era de unos 2-2.7 m de ancho. Los sedimentos colectados junto a la corriente eran de color café oscuro, con predominancia de arenas medias y finas. En las proximidades se localizaban varios árboles de pirul frondosos.
	<b>J23</b> Sedimentos	20°44'05.66"N 99°24'54.02"O 1652msnm	Muestra de sedimentos localizada a 400 m aproximadamente río abajo del sitio J13, luego de un meandro importante. En este sitio el lecho y las terrazas de los alrededores estaban casi en su totalidad cubiertas de vegetación autóctona (hierbas y pastos). El ancho de la corriente era de 1.2-2.0 m. La muestra se colectó de un banco de sedimentos de color café oscuro ubicado a la orilla de la corriente; se encontró compuesto principalmente por arenas finas y medias.

<sup>69</sup>En este segmento del río se observó que hubo una crecida proveniente del río Santiago que desemboca río abajo de los jales oxidados (ver Figura 17) que alteró la composición de los sedimentos y arrastró los materiales más finos.

<b>Tabla B. Descripción breve de los sitios de muestreo correspondientes al muestreo de Lluvias (continuación)</b>			
<b>Zona</b>	<b>Clave /Tipo</b>	<b>Localización</b>	<b>Descripción del sitio de muestreo</b>
<b>Zona afectada por actividades mineras</b>	<b>M21</b> Sedimentos	20°47'21.93"N 99°26'40.32"O 1440 msnm	Muestra de sedimentos colectados a 20 m río arriba de la posición de la muestra M11. El lecho del río presentaba escasos bancos de sedimentos finos pues predominaban los cantos rodados. La corriente medía de 2.0-2.5 m de ancho y unos 10 cm de fondo (en su mayor profundidad). Se observó que recientemente ocurrió una crecida en el río y el lecho se encontraba alterado (se presentaban rocas de gran tamaño que no se observaron en el muestreo previo). Los sedimentos colectados eran de color café oscuro, compuestos en su mayor parte por arenas gruesas y medias; se colectaron junto a la corriente (el agua se observaba transparente alrededor del sitio) y a unos 0.5 m de la pared de la barranca. En los alrededores se observaba escasa vegetación.
	<b>M22</b> Sedimentos	20°48'02.21"N 99°26'40.64"O 1250 msnm	Para la zona posterior a la mina La Purísima el lecho del río estaba completamente alterado (incluso desapareció el camino que lleva hacia Las Adjuntas (en la unión del río Tolimán con el Moctezuma) y estaba compuesto por cantos rodados y rocas de gran tamaño. El ancho de la corriente variaba de 1.0-2.5 m. Los bancos de sedimentos finos presentaban una coloración gris oscuro por la influencia de los terreros localizados río arriba. Los sedimentos fueron colectados en un banco formado posteriormente a la acumulación de cantos rodados y rocas de gran tamaño. El agua se observaba turbia y con un color gris oscuro. La vegetación riparia era escasa en el lecho.
	<b>M23</b> Sedimentos	20°48'30.29"N 99°26'48.29"O 1286msnm	El último sitio de muestreo en esta zona se localizó a 500 m aproximadamente río abajo del lugar del sitio M13. El ancho de la corriente había aumentado en la zona (de 2.3-2.7 m debido también a la presencia de una barra de grava a mitad de la corriente) por lo que se favoreció la sedimentación de materiales finos en las orillas. Los sedimentos se colectaron luego de un cúmulo de cantos rodados, junto a la corriente de agua, eran de color gris oscuro y estaban compuestos principalmente de grava, arenas gruesas y arenas medias

<b>Tabla C. Descripción breve de los sitios de muestreo correspondientes al muestreo de Sequía 2</b>			
<b>Zona</b>	<b>Clave/Tipo</b>	<b>Localización</b>	<b>Descripción del sitio de muestreo</b>
<b>Zona no contaminada</b>	<b>NC31</b> Sedimentos	20°45'11.92"N 99°21'23.20"O 1832 msnm	Atrás del cerro del Muhi se colectó una muestra de sedimentos en un banco de arenas finas. El cauce estaba seco y era compuesto principalmente por materiales gruesos (grava en la parte profunda), incluso se observaban grandes rocas en las proximidades (ver la Figura A10). Enfrente del sitio, sobre la ladera del cerro se observa un afloramiento de material rocoso sólido que presenta estratificaciones de materiales diversos, se observa la presencia de material cálcico (blanco) que se encuentra como relleno de fracturas y oquedades.
	<b>NCA31</b> Sedimentos	20°43'22.46"N 99°23'34.05"O 1732 msnm	Esta muestra fue colectada en un afluente importante de la parte alta del río Tolimán (denominado como río Cuaxihi, que a su vez tiene como afluentes los arroyos Zapatito y El Fresno), el cual drena una zona importante al sur de Zimapán (ver la Figura A11). Se trató de un banco de sedimentos color café claro, predominantemente compuestos por arenas finas. En este segmento de la parte alta del río el lecho presenta evidencia de la movilización en masa de sedimentos. Río arriba el cauce es de lecho rocoso y se observa un manantial cuyo flujo penetra en el lecho de material aluvial. En el sitio el material está muy consolidado y los materiales eran de diferente granulometría, se observaron aportes de la ladera del río cercanos al sitio. Este afluente drena a través de sustrato perteneciente a la formación Las Espinas (Mse) es decir rocas piroclásticas, andesitas, basaltos y riolitas; así como una parte de la formación Soyatal (Kss) compuesta por calizas, margas, lutitas y limonitas (Carrillo-Martínez, 1997). Tras la inspección visual de las laderas adyacentes al sitio de muestreo, se determinó que estaban compuestas por material consolidado en la base (calizas) que estaba cubierta por una capa de material seco no consolidado de composición heterogénea semejante a un deslave de lodo (debris flow).

<b>Tabla C. Descripción breve de los sitios de muestreo correspondientes al muestreo de Sequía 2 (continuación)</b>			
<b>Zona</b>	<b>Clave/Tipo</b>	<b>Localización</b>	<b>Descripción del sitio de muestreo</b>
<b>Zona afectada con jales oxidados</b>	<b>JO31</b> Sedimentos	20°43'35.10"N 99°22'56.81"O 1689 msnm	Fue colectada en el mismo sitio que JO11 y JO21, frente a los jales oxidados San Antonio. Se confirma que es una zona de depósito puesto que en esta zona del río el ancho del cauce aumenta y la velocidad del flujo de agua disminuye (aunado a que la pendiente en este segmento es de 1.0°). Los sedimentos fueron de colores café claro, compuestos de arenas finas y medias principalmente.
	<b>JO32</b> Sedimentos	20°43'31.32"N 99°23'24.67"O 1752 msnm	Muestra de sedimentos finos colectada antes de los jales grises de SMV, en la cual se midieron 5 m de cauce. Segmento lineal del río que se encuentra posteriormente a la unión del arroyo Cuaxihi. Se observa la presencia de vegetación riparia, pequeños espacios cubiertos de pasto. Los sedimentos colectados eran de color café, predominantemente compuestos por arenas medias y finas.
<b>Zona afectada con jales</b>	<b>J31</b> Sedimentos	20°43'35.39"N 99°23'49.58"O 1682 msnm	Se ubicó una zona de depósito frente a los jales de SMV. La muestra se colectó frente a una barra de arena, junto a la corriente. El banco de sedimentos finos muestreado estaba compuesto principalmente de arenas medias y finas; de color gris claro. En los alrededores abundaba la vegetación riparia autóctona.
	<b>J32</b> Sedimentos	20°43'58.39"N 99°24'22.04"O 1675 msnm	Este sitio de muestreo se localizó río abajo, después de los jales de SMV, cauce de 2 - 3 m, en un valle con terrazas, modificado con represas y con presencia de vegetación riparia. Frente a una posible barra natural de arena que divide el río de un cauce seco que corre en forma paralela. Los sedimentos colectados junto a la corriente fueron de color gris, compuestos principalmente de arenas medias, finas y poca grava así como limos y arcillas.
	<b>J33</b> Sedimentos	20°44'08.00"N 99°24'34.13"O 1665 msnm	Se trata de una muestra colectada de un banco de sedimentos finos cerca del cruce del río con un camino que baja de los jales SMN y que se dirige hacia el poniente ( <i>Vaguada</i> =3 m, <i>Cauce</i> =25 m), se encuentra vegetación riparia, aguas arriba se observan bloques y barras en el lecho. Agua turbia con ligero olor a sulfhídrico. Muestra de color café oscuro, compuesta de arenas medias y finas, principalmente.
	<b>J34</b> Sedimentos	20°44'07.80"N 99°24'51.67"O 1651 msnm	Esta muestra de sedimentos finos se obtuvo unos 300 m aguas abajo del punto de muestro anterior. Este sitio se encontró rodeado de vegetación riparia abundante. Los sedimentos colectados fueron de color café oscuro y la composición mayoritaria fue de arenas medias.
<b>Zona afectada por actividades mineras</b>	<b>M31</b> Sedimentos	20°47'17.61"N 99°26'44.12"O 1452 msnm	Esta muestra de sedimentos se colectó en un sitio previo a la afectada directamente por actividades mineras. Ancho del cauce 4-5 m, ancho del flujo 2 m. Se obtuvo una muestra de agua en el sitio en una poza formada posteriormente a un desnivel del río de unos 10 cm. Los sedimentos fueron colectados en un banco de arena a la orilla de la corriente, eran de color café, formados principalmente por arenas finas. Pendiente del cauce de 2°.
	<b>M32</b> Sedimentos	20°47'47.64"N 99°26'47.60"O 1364 msnm	Sedimentos colectados en un primer punto río abajo de la mina La Purísima. Se obtuvieron de un banco arenoso (arenas medias) de color café claro; el lecho en su orilla poniente se encuentra disturbado por un camino que contaba con la adición reciente de tierra (suelo) acarreada hasta el sitio. Cauce =40-50 m. Material heterogéneo, principalmente bloques pétreos de 80 - 90 cm. Zona de acumulación de sedimentos finos. Pendiente del río de 2°.
	<b>M33</b> Sedimentos	20°48'11.62"N 99°26'41.06"O 1292 msnm	Muestra de sedimentos colectada unos 600 m aguas abajo de la entrada a la mina La Purísima. Pendiente del río de 2.5°. Los sedimentos colectados a la orilla de la corriente fueron de color café, compuesto de arenas finas en su mayor parte.

<b>Tabla D. Concentraciones de fondo de arsénico y cadmio en sedimentos de arroyo en Zimapán</b>				
<b>Hoja</b>	<b>Núm. de muestra</b>	<b>Localización aproximada del sitio de la muestra</b>	<b>Concentraciones totales (ppm, mg/kg)</b>	
			<b>Arsénico</b>	<b>Cadmio</b>
<b>Tecoautla</b>	1	Arroyo el Estrecho	19.27	0.89
	2	Arroyo el Estrecho	23.52	1.04
	3	Río Moctezuma	27.78	1.4
	4	Río Moctezuma	42.52	1.59
	5	Zona Zajha	7.79	0.49
	6	Río Moctezuma	22.9	0.9
	7	Río Moctezuma	7.72	0.49
	8	Río Moctezuma	17.8	0.68
	9	Zona Zajha	33.18	1.24
	10	Cerro el Águila	---	51.05
	12	Minera San Miguel	260.3	8.16
	11	Cerro el Águila	16.04	0.51
	13	Zona San Antonio	25.63	0.8
	14	Zona San Antonio	5.95	0.59
	15	Zona San Antonio	10.19	0.49
Promedio global			37	4.7
Mediana			21	0.89
Dev. Std.			56	13

Fuente: F14-C68. Hoja Tecozautla (Sánchez *et al.*, 2002a y b).

<b>Tabla E. Concentraciones de fondo de plomo y zinc en sedimentos de arroyo en Zimapán</b>				
<b>Hoja</b>	<b>Núm. de muestra</b>	<b>Localización aproximada del sitio de la muestra</b>	<b>Concentraciones totales (ppm, mg/kg)</b>	
			<b>Plomo</b>	<b>Zinc</b>
<b>Tecoautla</b>	1	Arroyo el Estrecho	16.35	76.83
	2	Arroyo el Estrecho	14.21	96.39
	3	Río Moctezuma	12.37	92.54
	4	Río Moctezuma	24.85	69.39
	5	Zona Zajha	13.67	40.98
	6	Río Moctezuma	12.72	75.05
	7	Río Moctezuma	18.57	62.69
	8	Río Moctezuma	44.48	62.67
	9	Zona Zajha	13.65	69.72
	10	Cerro el Águila	718.68	1660.9
	12	Minera San Miguel	65.54	101.29
	11	Cerro el Águila	22.33	54.6
	13	Zona San Antonio	31.94	54.04
	14	Zona San Antonio	25.96	51.91
	15	Zona San Antonio	22.22	65.05
<b>San Joaquín</b>	105	Detzaní (norte)	150	139
	106	Detzaní (norte)	154	185
	107	Al sur de El Carrizal	24220	1720
	108	Arroyo la Chiripa (Dedho)	1301	2170
	109	Dedho (norte)	174	383
	114	Mina San Francisco	301	715
	115	Mina San Francisco	1949	4380
	116	Mina San Francisco	336	391
	117	Arroyo Verdosas	3740	3000
	118	Arroyo al norte de Zimapán	115	112
	119	Arroyo al norte de Zimapán	166	111
120	Pasando el arroyo Lirios	344	350	
121	Río San Felipe	983	350	

Fuente: F14-C58, Hoja San Joaquín (Barrios *et al.*, 1996a y b). F14-C68. Hoja Tecozautla (Sánchez *et al.*, 2002c y d).

Hoja	Núm. de muestra	Localización aproximada del sitio de la muestra	Concentraciones totales (ppm, mg/kg)	
			Plomo	Zinc
San Joaquín	122	Noreste del cerro La Majada	275	288
	123	Mina San Pascual, Cerro El Mezquite	3980	885
	129	Las Verdosas	70	156
	130	Cerca arroyo la Rosita	115	206
	131	Al sur de la mina Vaquero	53	120
	138	Al norte de las minas de El Carrizal	1045	3360
	140	Al norte de las minas de El Carrizal	1442	850
	141	El Barrón, Arroyo el Cardón	609	203
		Promedio	1182.8	630.8
		Mediana	132.5	147.5
		D. STD.	4061	1049

Fuente: F14-C58, Hoja San Joaquín (Barrios *et al.*, 1996a y b). F14-C68. Hoja Tecozautla (Sánchez *et al.*, 2002c y d).

Zona	Muestreo	Muestra	pH	% C.O.	S <sub>total</sub>	%F.F (<0.063 mm)
No contaminada	Sequía 1	NC11	N.D.	7.4	0.26	1
		NC12	8.22	6.10	N.D.	2
		NC13	N.D.	4.90	N.D.	2
		NC14	8.31	6.6	0.01	3
	Lluvias	NC21	8.64	5.1	N.D.	2
		NC22	8.6	4.1	0.36	2
Jales oxidados	N.A.	JR1	2.32	2.7	N.D.	N.D.
		JR2	2.66	0.6	6.47	N.D.
	Sequía 1	JO11	7.1	9.2	2.73	5
		JO12	7.36	5.1	3.03	5
	Lluvias	JO21	7.73	6.1	3.27	4
		JO22	7.69	6.7	2.46	9
Jales	N.A.	SMV	7.62	4.3	7.92	N.D.
		SMN	7.45	9.6	7.27	N.D.
	Sequía 1	J11	7.14	8.6	4.41	3
		J12	7.58	5.0	1.10	4
		J13	7.18	6.4	6.02	3
	Lluvias	J21	7.91	8.6	1.31	4
		J22	8.34	5.0	0.46	38
		J23	8.23	4.4	0.62	1
Zona minera (El Carrizal)	Sequía 1	M11	8.41	4.8	0.05	4
		M12	7.84	6.3	0.18	47
		M13	7.65	5.0	0.06	5
		M14	8.02	9.9	0.14	27
		M15	8	7.6	0.16	3
	Lluvias	M21	8.53	3.1	0.53	2
		M22	8.33	1.7	0.78	4
		M23	8.25	3.1	0.33	3

NA = No aplica..

N.D. = No Determinado

Tabla G. Determinación de la granulometría de sedimentos colectados en el río Tolimán																
Zona	Muestreo	Muestra	Peso de sedimentos secos (g)							Proporción de sedimentos (%)						Suma
			T1	T2	T3	T4	T5	T6	Total	T1	T2	T3	T4	T5	T6	
No contaminada	Sequía 1	NC11	9	8	174	136	277	231	824	1	1	21	17	33	28	100
		NC12	5	2	102	110	224	220	671	2	1	16	16	33	33	100
		NC13	15	16	420	143	193	120	916	2	3	46	16	21	13	100
		NC14	16	13	363	129	82	27	638	3	3	57	20	13	4	100
	Lluvias	NC21	20	169	226	107	230	534	1286	2	13	18	8	18	41	100
		NC22	29	6.7	93	143	497	433	1202	2	1	8	12	41	36	100
	Sequía 2	NC31	32	70	978	10	10	33	32	3	6	86	1	1	3	100
		NCA31	32	37	593	209	200	105	32	3	3	50	18	17	9	100
Jales oxidados	Sequía 1	JO11	6	5	87	35	0	0	136	5	4	66	26	0	0	100
		JO12	27	57	480	1	0	0	573	5	10	85	0	0	0	100
	Lluvias	JO21	64	514	221	240	271	142	1452	4	35	15	17	19	10	100
		JO22	105	203	885	0	3	2	1198	9	17	74	0	0	0	100
	Sequía 2	JO31	38	52	1040	37	26	6	1199	3	4	87	3	2	1	100
		JO32	41	42	569	216	209	208	1284	4	3	44	17	16	16	100
Jales	Sequía 1	J11	28	62	629	8	5	24	762	3	8	84	1	1	3	100
		J12	27	56	834	2	1	0	929	4	1	70	10	9	6	100
		J13	18	11	626	88	84	56	890	3	6	90	0	0	0	100
	Lluvias	J21	38	76	888	20	15	4.86	1042	4	7	86	2	1	0	100
		J22	43	13	8	9	11	29	113	38	12	7	8	10	26	101
		J23	18	5	572	202	354	293	1444	1	0	40	14	25	20	100
	Sequía 2	J31	102	136	178	9	65	0	489	21	28	36	2	13	0	100
		J32	63	110	397	15	29	62	676	10	16	59	2	4	9	100
		J33	49	51	397	90	90	593	1270	4	4	31	7	7	47	100
		J34	68	26	94	22	69	109	388	17	7	24	6	18	28	100
Zona minera (El Carrizal)	Sequía 1	M11	235	214	53	1	0	0	502	4	7	67	6	8	8	100
		M12	33	72	562	7	4	1	695	47	43	11	0	0	0	100
		M13	88	137	99	2	0	0	325	5	10	83	1	1	0	100
		M14	27	38	640	51	42	18	823	27	42	30	1	0	0	100
		M15	42	68	642	58	77	76	971	3	5	79	6	5	2	100
	Lluvias	M21	42	34	598	313	566	375	1928	2	2	32	16	29	19	100
		M22	74	377	1319	42	51	17	1880	4	20	70	2	3	1	100
		M23	51	86	590	307	381	96	1511	3	6	40	20	25	6	100
	Sequía 2	M31	102	198	839	20	0	0	1159	9	17	72	2	0	0	100
		M32	93	188	842	50	0	0	1173	8	16	72	4	0	0	100
M33		133	342	477	29	34	13	1027	14	33	46	3	3	1	100	

Donde T= Tamaño de partícula

T1 (T<0.063 mm). Limos y arcillas.

T2 (0.292 mm>T>0.063 mm). Arenas finas y muy finas.

T3 (0.5 mm>T>0.292 mm). Arenas medias.

T4 (1 mm>T>0.5 mm). Arenas gruesas.

T5 (1.7 mm>T>1 mm). Arenas muy gruesas.

T6 (T> 1.7 mm). Gravass.

Tabla H. Resultados en % de la especiación de arsénico en sedimentos del río Tolimán									
Zona	Muestreo	Muestra	Fracciones analizadas (%)					Suma	Distribución principal
			F <sub>T1</sub>	F <sub>T2</sub>	F <sub>T3</sub>	F <sub>T4</sub>	F <sub>T5</sub>		
No contaminada	Sequía 1	NC11	0	6	14	11	69	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub>
		NC12	0	3	5	5	87	100	F <sub>T5</sub>
		NC13	0	8	6	9	77	100	F <sub>T5</sub>
		NC14	0	6	6	12	76	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
	Lluvias	NC21	0	1	11	0	88	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
		NC22	0	2	12	1	85	100	F <sub>T5</sub> >>F <sub>T3</sub>
Jales oxidados	NA	JR1	0	16	81	1	2	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T2</sub>
		JR2	0	1	78	1	20	100	F <sub>T3</sub> >>F <sub>T5</sub>
	Sequía 1	JO11	0	15	42	24	19	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T2</sub>
		JO12	0	2	43	24	31	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
	Lluvias	JO21	0	1	72	9	18	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
		JO22	0	2	69	5	24	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
Jales	NA	SMV	0	2	10	57	31	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
		SMN	0	3	5	35	57	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
	Sequía 1	J11	0	3	78	8	11	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
		J12	0	5	25	9	61	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub>
		J13	0	1	22	68	9	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub>
	Lluvias	J21	0	3	32	3	62	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
		J22	0	3	62	18	17	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub>
		J23	0	3	54	25	18	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub>
	Actividades Mineras (El Carrizal)	Sequía 1	M11	0	4	28	48	20	100
M12			0	2	42	44	12	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub>
M13			0	1	12	62	26	101	F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
M14			0	1	17	55	27	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
M15			0	2	13	55	30	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
Lluvias		M21	0	3	23	43	31	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
		M22	0	5	68	7	20	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
		M23	0	8	40	14	38	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>

NA = No aplica. Descripción breve de las fracciones operacionalmente definidas que fueron analizadas:

F<sub>T1</sub>: elementos solubles en agua desionizada; es la fracción más lábil extraíble.

F<sub>T2</sub>: elementos solubles en una solución de acetato de amonio (pH de 4.5), asociados principalmente a carbonatos (calcita).

F<sub>T3</sub>: elementos solubles en una solución de oxalato de amonio ajustada a pH 3.0; asociados a oxo-hidróxidos de hierro.

F<sub>T4</sub>: elementos solubles en peróxido de hidrógeno acidificado a pH de 2.0, asociados a la materia orgánica y a sulfuros.

F<sub>T5</sub>: elementos solubles con una mezcla de ácido fluorhídrico-perclórico, también denominada fracción "residual".

Tabla I. Cálculo del Índice de geoacumulación (Igeo) de arsénico en sedimentos						
Zona	Muestreo	Muestra	[As] <sub>T</sub>	VF	Igeo	Condición de los sedimentos
Jales oxidados	Sequía 1	JO11	1675	97.3	3.5	Fuertemente contaminado
		JO12	385	97.3	1.4	Moderadamente contaminado
	Lluvias	JO21	3310	97.3	4.5	Fuerte a muy fuertemente contaminado
		JO22	643	97.3	2.1	Moderadamente a fuertemente contaminado
Jales	Sequía 1	J11	1133	97.3	3.0	Moderadamente a fuertemente contaminado
		J12	3614	97.3	4.6	Fuerte a muy fuertemente contaminado
		J13	734	97.3	2.3	Moderadamente a fuertemente contaminado
Jales	Lluvias	J21	1294	97.3	3.1	Fuertemente contaminado
		J22	447	97.3	1.6	Moderadamente contaminado
		J23	433	97.3	1.6	Moderadamente contaminado
Actividades Mineras (El Carrizal)	Sequía 1	M11	340	97.3	1.2	Moderadamente contaminado
		M12	949	97.3	2.7	Moderadamente a fuertemente contaminado
		M13	351	97.3	1.3	Moderadamente contaminado
		M14	435	97.3	1.6	Moderadamente contaminado
		M15	443	97.3	1.6	Moderadamente contaminado
	Lluvias	M21	323	97.3	1.1	Moderadamente contaminado
		M22	288	97.3	1.0	No contaminado a moderadamente contaminado
		M23	335	97.3	1.2	Moderadamente contaminado

NA = No aplica. VF = valor de fondo (zona no contaminada) en mg/kg. [As]<sub>T</sub> = Concentración total de plomo en mg/kg.

Tabla J. Resultados en % de la especiación de cadmio en sedimentos del río Tolimán									
Zona	Muestreo	Muestra	Fracciones analizadas (%)					Suma	Distribución
			F <sub>T1</sub>	F <sub>T2</sub>	F <sub>T3</sub>	F <sub>T4</sub>	F <sub>T5</sub>		
No contaminada	Sequía 1	NC11	0	0	0	0	100	100	F <sub>T5</sub>
		NC12	0	0	0	0	100	100	F <sub>T5</sub>
		NC13	0	0	0	0	100	100	F <sub>T5</sub>
		NC14	0	0	0	0	100	100	F <sub>T5</sub>
	Lluvias	NC21	0	0	0	0	100	100	F <sub>T5</sub>
		NC22	0	0	0	0	100	100	F <sub>T5</sub>
Jales oxidados	NA	JR1	42	34	0	0	24	100	F <sub>T1</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub>
		JR2	0	0	0	0	100	100	F <sub>T5</sub>
	Sequía 1	JO11	0	77	0	16	7	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub>
		JO12	0	25	0	44	31	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T2</sub>
	Lluvias	JO21	0	45	0	0	55	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
		JO22	0	0	0	0	100	100	F <sub>T5</sub>
Jales no oxidados	NA	SMV	0	33	0	59	8	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub>
		SMN	0	20	0	70	10	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub>
	Sequía 1	J11	0	52	0	36	12	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub>
		J12	0	52	0	32	16	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub>
		J13	0	53	0	0	47	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub>
	Lluvias	J21	0	58	0	0	42	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub>
		J22	0	0	0	0	100	100	F <sub>T5</sub>
		J23	0	0	0	0	100	100	F <sub>T5</sub>
Actividades Mineras (El Carrizal)	Sequía 1	M11	0	63	0	0	37	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub>
		M12	0	40	0	50	10	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub>
		M13	0	32	0	50	18	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub>
		M14	0	46	0	43	11	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub>
		M15	0	30	0	25	45	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T4</sub>
	Lluvias	M21	0	0	0	0	100	100	F <sub>T5</sub>
		M22	0	68	0	0	32	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub>
		M23	0	73	0	14	13	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub>

NA = No aplica. Descripción breve de las fracciones operacionalmente definidas que fueron analizadas:

**F<sub>T1</sub>**: elementos solubles en agua desionizada; es la fracción más lábil extraíble

**F<sub>T2</sub>**: elementos solubles en una solución de acetato de amonio ( pH de 4.5), asociados principalmente a carbonatos.

**F<sub>T3</sub>**: elementos solubles en una solución de oxalato de amonio ajustada a pH 3.0; asociados a oxi-hidróxidos de hierro.

**F<sub>T4</sub>**: elementos solubles en peróxido de hidrógeno acidificado a pH de 2.0, asociados a la materia orgánica y a sulfuros.

**F<sub>T5</sub>**: elementos solubles con una mezcla de ácido fluorhídrico-perclórico, también denominada fracción “residual”

Tabla K. Cálculo del Índice de geoacumulación de cadmio en sedimentos						
Zona	Muestreo	Muestra	[Cd] <sub>T</sub>	VF	Igeo	Condición de los sedimentos
Jales oxidados	Sequía 1	JO11	193	6.2	4.4	Fuerte a muy Fuertemente contaminado
		JO12	21	6.2	1.2	Moderadamente contaminado
	Lluvias	JO21	14	6.2	0.6	No contaminado a moderadamente contaminado
		JO22	8	6.2	0	No contaminado
Jales	Sequía 1	J11	34	6.2	1.9	Moderadamente contaminado
		J12	36	6.2	2	Moderadamente contaminado
		J13	16	6.2	0.8	No contaminado a moderadamente contaminado
	Lluvias	J21	12	6.2	0.4	No contaminado a moderadamente contaminado
		J22	9	6.2	0	No contaminado
		J23	9	6.2	0	No contaminado

NA = No aplica. VF = valor de fondo (zona no contaminada) en mg/kg. [Cd]<sub>T</sub> = Concentración total de cadmio en mg/kg.

Zona	Muestreo	Muestra	[Cd] <sub>T</sub>	VF	Igeo	Condición de los sedimentos
Actividades Mineras (El Carrizal)	Sequía 1	M11	19	6.2	1	No contaminado a moderadamente contaminado
		M12	99	6.2	3.4	Fuertemente contaminado
		M13	22	6.2	1.2	Moderadamente contaminado
		M14	87	6.2	3.2	Fuertemente contaminado
		M15	29	6.2	1.6	Moderadamente contaminado
	Lluvias	M21	8	6.2	0	No contaminado
		M22	46	6.2	2.3	No contaminado a moderadamente contaminado
		M23	140	6.2	3.9	Fuertemente contaminado

NA = No aplica. VF = valor de fondo (zona no contaminada) en mg/kg. [Cd]<sub>T</sub> = Concentración total de cadmio en mg/kg.

Zona	Muestreo	Muestra	Fracciones analizadas					Suma	Distribución principal
			F <sub>T1</sub>	F <sub>T2</sub>	F <sub>T3</sub>	F <sub>T4</sub>	F <sub>T5</sub>		
No contaminada	Sequía 1	NC11	0	0	52	0	48	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub>
		NC12	0	0	52	0	48	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub>
		NC13	0	0	52	0	48	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub>
		NC14	0	0	46	0	54	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
	Lluvias	NC21	0	41	0	0	59	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T2</sub>
		NC22	0	41	0	0	59	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T2</sub>
Jales oxidados	NA	JR1	0	2	59	11	28	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
		JR2	0	0	25	4	71	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
	Sequía 1	JO11	0	16	48	22	14	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub>
		JO12	0	6	25	27	42	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T3</sub>
	Lluvias	JO21	0	1	34	0	65	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
		JO22	0	21	42	2	35	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T2</sub>
Jales no oxidados	NA	SMV	0	22	21	24	33	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T3</sub>
		SMN	0	43	14	3	40	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
	Sequía 1	J11	0	25	42	8	25	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T2</sub>
		J12	0	13	28	26	33	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub>
		J13	0	29	30	20	21	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
	Lluvias	J21	0	36	27	0	37	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T3</sub>
		J22	0	52	14	0	34	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
		J23	0	43	20	0	37	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
Actividades Mineras (El Carrizal)	Sequía 1	M11	0	33	35	15	17	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
		M12	0	46	11	19	24	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T3</sub>
		M13	0	39	25	9	27	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub>
		M14	0	45	16	17	22	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T3</sub>
		M15	0	23	9	51	17	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
	Lluvias	M21	0	44	16	0	40	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
		M22	0	42	20	2	36	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
		M23	0	33	24	0	43	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T3</sub>

NA = No aplica. Descripción breve de las fracciones operacionalmente definidas que fueron analizadas:

F<sub>T1</sub>: elementos solubles en agua desionizada; es la fracción más lábil extraíble.

F<sub>T2</sub>: elementos solubles en una solución de acetato de amonio (pH de 4.5), asociados principalmente a carbonatos (calcita).

F<sub>T3</sub>: elementos solubles en una solución de oxalato de amonio ajustada a pH 3.0; asociados a oxi-hidróxidos de hierro.

F<sub>T4</sub>: elementos solubles en peróxido de hidrógeno acidificado a pH de 2.0, asociados a la materia orgánica y a sulfuros.

F<sub>T5</sub>: elementos solubles con una mezcla de ácido fluorhídrico-perclórico, también denominada fracción "residual".

Zona	Muestreo	Muestra	[Pb] <sub>T</sub>	VF	Igeo	Condición de los sedimentos
Jales oxidados	Sequía 1	JO11	4164	75.8	5.2	Muy Fuertemente contaminado
		JO12	786	75.8	2.8	Moderadamente a fuertemente contaminado
	Lluvias	JO21	4785	75.8	5.4	Muy Fuertemente contaminado
		JO22	908	75.8	3	Moderadamente a fuertemente contaminado

NA = No aplica. VF = valor de fondo (zona no contaminada) en mg/kg. [Pb]<sub>T</sub> = Concentración total de plomo en mg/kg.

Zona	Muestreo	Muestra	[Pb] <sub>T</sub>	VF	Igeo	Condición de los sedimentos
Jales	Sequía 1	J11	3369	75.8	4.9	Fuerte a muy Fuertemente contaminado
		J12	2844	75.8	4.6	Fuerte a muy Fuertemente contaminado
		J13	1191	75.8	3.4	Fuertemente contaminado
	Lluvias	J21	611	75.8	2.4	Moderadamente a fuertemente contaminado
		J22	191	75.8	0.7	No contaminado a moderadamente contaminado
Actividades Mineras (El Carrizal)	Sequía 1	J23	279	75.8	1.3	Moderadamente contaminado
		M11	1300	75.8	3.5	Fuertemente contaminado
		M12	2301	75.8	4.3	Fuerte a muy Fuertemente contaminado
		M13	837	75.8	2.9	Moderadamente a fuertemente contaminado
		M14	2537	75.8	4.5	Fuerte a muy Fuertemente contaminado
	Lluvias	M15	938	75.8	3	Moderadamente a fuertemente contaminado
		M21	368	75.8	1.7	Moderadamente contaminado
		M22	1758	75.8	4	Fuertemente contaminado
M23	3898	75.8	5.1	Muy Fuertemente contaminado		

NA = No aplica. VF = valor de fondo (zona no contaminada) en mg/kg. [Pb]<sub>T</sub> = Concentración total de plomo en mg/kg.

Zona	Muestreo	Muestra	Fracciones analizadas					Suma	Distribución principal
			F <sub>T1</sub>	F <sub>T2</sub>	F <sub>T3</sub>	F <sub>T4</sub>	F <sub>T5</sub>		
No contaminada	Sequía 1	NC11	0	8	21	6	65	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
		NC12	0	5	15	15	65	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub>
		NC13	0	3	10	3	84	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
		NC14	0	5	16	12	67	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub>
	Lluvias	NC21	0	5	19	0	76	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
		NC22	0	6	27	0	67	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>
Jales oxidados	NA	JR1	68	2	25	3	2	100	F <sub>T1</sub> >F <sub>T3</sub>
		JR2	20	4	16	2	58	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T1</sub> >F <sub>T3</sub>
	Sequía 1	JO11	0	65	29	4	2	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T3</sub>
		JO12	0	14	37	18	31	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub>
	Lluvias	JO21	0	15	56	8	21	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T2</sub>
		JO22	0	14	45	19	22	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub>
Jales no oxidados	NA	SMV	0	16	42	38	4	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub>
		SMN	0	13	25	54	8	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T2</sub>
	Sequía 1	J11	0	0	59	33	8	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub>
		J12	0	26	42	19	13	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub>
		J13	0	0	57	15	28	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
	Lluvias	J21	0	44	39	5	12	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub>
		J22	0	24	30	9	37	100	F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T2</sub>
		J23	0	39	34	8	19	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub>
	Actividades mineras	Sequía 1	M11	2	17	53	15	13	100
M12			0	27	22	48	3	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T3</sub>
M13			1	20	41	22	16	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T5</sub>
M14			0	29	21	45	5	100	F <sub>T4</sub> >F <sub>T2</sub> >F <sub>T3</sub>
M15			0	8	59	23	10	100	F <sub>T3</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub>
Lluvias		M21	0	31	29	17	23	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T4</sub>
		M22	0	46	20	25	9	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T3</sub> >F <sub>T5</sub>
		M23	1	36	16	30	17	100	F <sub>T2</sub> >F <sub>T4</sub> >F <sub>T5</sub> >F <sub>T3</sub>

NA = No aplica. Descripción breve de las fracciones operacionalmente definidas que fueron analizadas:

**F<sub>T1</sub>:** elementos solubles en agua desionizada; es la fracción más lábil extraíble.

**F<sub>T2</sub>:** elementos solubles en una solución de acetato de amonio (pH de 4.5), asociados principalmente a carbonatos.

**F<sub>T3</sub>:** elementos solubles en una solución de oxalato de amonio ajustada a pH 3.0; asociados a oxi-hidróxidos de hierro.

**F<sub>T4</sub>:** elementos solubles en peróxido de hidrógeno acidificado a pH de 2.0, asociados a la materia orgánica y a sulfuros.

**F<sub>T5</sub>:** elementos solubles con una mezcla de ácido fluorhídrico-perclórico, también denominada fracción "residual".

<b>Tabla O. Cálculo del Índice de geoacumulación (Igeo) de zinc en sedimentos</b>						
Zona	Muestreo	Muestra	[Zn] <sub>T</sub>	VF	Igeo	Condición de los sedimentos
<b>Jales oxidados</b>	Sequía 1	JO11	18228	177.5	6.1	Muy Fuertemente contaminado
		JO12	898	177.5	1.8	Moderadamente contaminado
	Lluvias	JO21	4483	177.5	4.1	Fuerte a muy Fuertemente contaminado
		JO22	794	177.5	1.6	Moderadamente contaminado
<b>Jales</b>	Sequía 1	J11	2933	177.5	3.5	Fuertemente contaminado
		J12	1446	177.5	2.4	Moderadamente a fuertemente contaminado
		J13	2881	177.5	3.4	Fuertemente contaminado
	Lluvias	J21	1042	177.5	2	Moderadamente contaminado
		J22	279	177.5	0.1	No contaminado a moderadamente contaminado
		J23	689	177.5	1.4	Moderadamente contaminado
<b>Actividades Mineras (El Carrizal)</b>	Sequía 1	M11	824	177.5	1.6	Moderadamente contaminado
		M12	18828	177.5	6.1	Muy Fuertemente contaminado
		M13	1057	177.5	2	Moderadamente contaminado
		M14	13095	177.5	5.6	Muy Fuertemente contaminado
		M15	1697	177.5	2.7	Moderadamente a fuertemente contaminado
	Lluvias	M21	476	177.5	0.8	No contaminado a moderadamente contaminado
		M22	5914	177.5	4.5	Fuerte a muy Fuertemente contaminado
		M23	9232	177.5	5.1	Muy Fuertemente contaminado

NA = No aplica. VF = valor de fondo (zona no contaminada) en mg/kg. [Pb]<sub>T</sub> = Concentración total de plomo en mg/kg.

<b>Tabla P. Límites máximos permisibles para arsénico y metales pesados (concentración total, mg/l) de acuerdo con la NOM-002-ECOL-1996</b>		
Parámetro	Promedio mensual	Promedio diario
<b>Arsénico</b>	0.5	0.75
<b>Cadmio</b>	0.5	0.75
<b>Plomo</b>	1.0	1.5
<b>Zinc</b>	6.0	9.0

Fuente: SEMARNAT, 1996b

<b>Ambiente</b>	<b>Concentración elemental</b>		
	Cd	Pb	Zn
<b>Corteza terrestre (g/kg)***</b>	0.10	14.8	65
<b>Suelos del mundo (g/kg)**</b>	0.06	30	66
<b>Agua de arroyos (mg/l)*</b>	1X10 <sup>-5</sup>	---	0.03
<b>Agua de los océanos (mg/l)*</b>	5X10 <sup>-5</sup>	3X10 <sup>-5</sup>	2X10 <sup>-3</sup>
<b>Sedimentos de arroyo (g/kg)*</b>	1.6 ± 1.3	51 ± 28	132 ± 67
<b>Sedimentos de lago (g/kg)*</b>	0.6	22	97
<b>Particulados de río (g/kg)*</b>	1.2	68	250
<b>Sedimentos de mar someros (g/kg)*</b>	0.2	23	111
<b>Arcillas del fondo del mar (g/kg)*</b>	0.4	80	170

Fuente: Callender (2004)\*, Kabata-Pendias y Pendias (1992)\*\* y Wedepohl (1995)\*\*\*

Tabla R. Comparación entre los resultados de arsénico y metales totales cuantificados en sedimentos del río Tolimán, valores de fondo y parámetros internacionales									
Fuente	Concentración total (mg/kg) en sedimentos del río Tolimán, Zimapán, México (esta investigación)				Valor de fondo en Zimapán (SGM) <sup>a</sup>	Guías de calidad de sedimentos <sup>b</sup> (mg/kg)		Directrices de concentraciones, Ontario <sup>c</sup> (mg/kg)	
	Zona no contaminada	Zona afectada por Jales oxidados	Zona afectada por Jales	Zona afectada por actividades mineras		ISQG	PEL	Bajo	Severo
Elemento	Intervalo (promedio)		Intervalo (promedio)		Mediana (mg/kg)	ISQG	PEL	Bajo	Severo
Arsénico	S1	43-114 (93)	385-1675 (1030)	734-3614 (1827)	21	5.9	17.0	6	33
	L1	86-126(106)	643-3310 (1977)	433-1294 (725)					
Cadmio	S1	5-8 (7)	21-193 (107)	16-36 (29)	0.89	0.6	3.5	0.6	10
	L1	4-6 (5)	8-14 (11)	9-12 (10)					
Plomo	S1	70-99 (85)	786-4164 (966)	1191-3369 (2468)	132.5	35.0	91.3	31	250
	L1	52-64 (58)	908-4785 (2847)	191-611 (360)					
Zinc	S1	186-236 (212)	898-18228 (5562)	1446-2933 (2420)	147.5	123	315	120	820
	L1	102-117 (110)	794-4483 (2639)	279-1042 (670)					

N.D. = No disponible. S1 = Muestreo correspondiente a la temporada de Sequía I. L1= Muestreo correspondiente a la temporada de Lluvias.

<sup>(a)</sup> SGM = Servicio Geológico Mexicano (Sánchez *et al.*, 2002a, b, c y d; Barrios *et al.*, 1996a y b). Véase las Tablas D y E de este anexo.

<sup>(b)</sup> CCME (2002). ISQG = Guías Interinas de calidad de Sedimentos (en inglés: Interim Sediment Quality Guidelines) recomendadas para concentraciones totales de químicos en sedimentos continentales (freshwater sediments) y marinos. PEL = Nivel de Efecto probable (en inglés= Probable Effect Level) que define el nivel sobre el cual se espera que los efectos adversos sobre la vida acuática ocurran frecuentemente.

<sup>(c)</sup> Directrices de proyecciones de nivel (del inglés: Screening Level Guidelines). Ministro del Ambiente de Ontario.

Tabla S. Límites máximos permisibles para arsénico y metales pesados de acuerdo con la NOM-001-ECOL-1996																				
Parámetro (Concentración Total, mg/l)	Ríos						Embalses naturales y artificiales				Aguas costeras				Suelo					
	Uso en riego agrícola		Uso público urbano		Protección de la vida acuática		Uso en riego agrícola		Uso público urbano		Explotación pesquera, navegación y otros usos		Recreación		Estuarios		Uso en riego agrícola		Humedales naturales	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Plomo	0.5	1.0	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4	5.0	10.0	0.2	0.4
Zinc	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0

P.D. = Promedio diario

P.M. = Promedio mensual

Fuente: SEMARNAT, 1996a.

Tabla T. Resultados en % de la especiación química específica para arsénico en sedimentos del río Tolimán												
Zona	Muestreo	Muestra	Fracción analizada								Suma	Distribución principal
			F <sub>K1</sub>	F <sub>K2</sub>	F <sub>K3</sub>	F <sub>K4</sub>	F <sub>K5</sub>	F <sub>K6</sub>	F <sub>K7</sub>	F <sub>K8</sub>		
No contaminada	Lluvias	NC21	0.0	7	31	0	0	60	2	0	100	F <sub>K6</sub> >F <sub>K3</sub>
	Sequía 2	E31	0	2	41	0	0	49	4	4	100	F <sub>K6</sub> >F <sub>K3</sub>
		EA31	0	2	27	0	4	42	6	19	101	F <sub>K6</sub> >F <sub>K3</sub> >F <sub>K8</sub>
Jales oxidados	N.A.	JR1	1.6	10	40	12	8	18	1	8	100	F <sub>K3</sub> >F <sub>K6</sub> >F <sub>K4</sub> >F <sub>K2</sub>
		JR2	0.1	10	53	15	6	3	0	13	100	F <sub>K3</sub> >F <sub>K4</sub> >F <sub>K8</sub> >F <sub>K2</sub>
	Lluvias	JO21	1.0	5	50	30	6	3	1	5	100	F <sub>K3</sub> >F <sub>K4</sub>
		JO22	3.0	9	39	11	6	14	13	5	100	F <sub>K3</sub> >F <sub>K6</sub> , F <sub>K7</sub> >F <sub>K4</sub>
	Sequía 2	JO31	0	10	26	6	3	46	4	5	100	F <sub>K6</sub> >F <sub>K3</sub> >F <sub>K2</sub>
		JO32	0	4	6	0	1	48	2	40	100	F <sub>K6</sub> >F <sub>K8</sub>
Jales no oxidados	N.A.	SMN	0.4	4	14	1	0	5	66	9	100	F <sub>K7</sub> >F <sub>K3</sub>
		SMV	1.1	8	1	2	1	73	7	8	100	F <sub>K6</sub>
	Lluvias	J23	0.5	3	45	2	1	22	16	10	100	F <sub>K3</sub> >F <sub>K6</sub> >F <sub>K7</sub> >F <sub>K8</sub>
		J24	1.1	4	34	5	2	15	37	3	100	F <sub>K7</sub> >F <sub>K3</sub> >F <sub>K6</sub>
		J25	1.4	6	21	3	3	15	36	15	100	F <sub>K7</sub> >F <sub>K3</sub> >F <sub>K6</sub> , F <sub>K8</sub>
	Sequía 2	J33	1	2	6	0	0	75	2	15	100	F <sub>K6</sub> >>F <sub>K8</sub>
		J34	0	8	22	1	2	36	7	24	100	F <sub>K6</sub> >F <sub>K8</sub> >F <sub>K3</sub>
		J35	2	8	17	0	1	48	7	17	100	F <sub>K6</sub> >F <sub>K3</sub> , F <sub>K8</sub>
		J36	2	3	35	0	2	29	6	24	100	F <sub>K3</sub> >F <sub>K6</sub> >F <sub>K8</sub>
		C21	1.2	7	22	4	3	22	32	9	100	F <sub>K7</sub> >F <sub>K6</sub> , F <sub>K3</sub>
Lluvias	C22	7.3	3	35	6	6	23	19	0	100	F <sub>K3</sub> >F <sub>K6</sub> >F <sub>K7</sub>	
	C23	1.8	2	40	3	4	10	29	10	100	F <sub>K3</sub> >F <sub>K7</sub> >F <sub>K6</sub> , F <sub>K8</sub>	
	C31	0	2	20	1	4	44	20	9	100	F <sub>K6</sub> >F <sub>K7</sub> , F <sub>K3</sub>	
Sequía 2	C32	0	5	26	1	2	22	16	29	100	F <sub>K8</sub> >F <sub>K3</sub> >F <sub>K6</sub> >F <sub>K7</sub>	
	C33	0	3	28	1	3	28	17	21	100	F <sub>K3</sub> , F <sub>K6</sub> >F <sub>K8</sub> >F <sub>K7</sub>	

NA = No aplica.

Tabla U. Concentración de arsénico y plomo en distintas fracciones de tamaño de partícula en sedimentos del río Tolimán								
Elemento	Muestra	Concentración / Fracción de tamaño de partícula (T)						Σ(T1,T2,T3)
		T1		T2		T3		
		mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	
Arsénico	J13 (S1)	3614±391	(45)	3572±193	(45)	757±19	(10)	7943
	JO22 (L1)	643±44	(37)	657±31	(38)	422±24	(25)	1722
	J23 (L1)	1294±88	(45)	1066±42	(37)	493±25	(17)	2853
	NC31 (S2)	141±9	(27)	177±9	(34)	205±9	(39)	523
	JO31 (S2)	6920±122	(37)	6372±304	(34)	5240±210	(28)	18532
	J31 (S2)	3481±271	(65)	1177±47	(22)	684±45	(13)	5342
	M33 (S2)	589±85	(37)	467±21	(29)	541±44	(34)	1597
Plomo	J13 (S1)	1191±95	(40)	1171±180	(39)	634±38	(21)	2996
	JO22 (L1)	908±91	(37)	544±96	(22)	980±124	(40)	2432
	J23 (L1)	611±24	(32)	733±24	(39)	539±69	(29)	1883
	NC31 (S2)	31±3	(38)	28±6	(34)	23±8	(28)	82
	JO31 (S2)	3969±238	(51)	2562±250	(33)	1204±86	(16)	7735
	J31 (S2)	1418±214	(41)	900±110	(26)	1144±96	(33)	3462
	M33 (S2)	734±8	(42)	563±78	(32)	451±109	(26)	1748

D. Std. = Desviación estándar. S1 = Sequía 1. L1 = Lluvias. S2 = Sequía 2.

T1 (T<0.063 mm). Limos y arcillas.

T2 (0.292 mm>T>0.063 mm). Arenas finas y muy finas.

T3 (0.5 mm>T>0.292 mm). Arenas medias.

Tabla V. Exactitud en la cuantificación de arsénico y metales													
Elemento	Parámetro	R1	R2	R3	R4	R5	Promedio (X)	DS					
Arsénico	Conc. real (mg/kg)	626	626	626	626	626	<b>626</b>	<b>0</b>					
	Conc. obtenida (mg/kg)	608	569	588	580	600	<b>589</b>	<b>16</b>	LIA	LIC	LSA	LSC	Sesgo (%)
	Recobro (%)	97	91	94	93	96	<b>94</b>	<b>3</b>	89	87	99	102	-6
Cadmio	Conc. real (mg/kg)	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	<b>21.8</b>	<b>0</b>					
	Conc. obtenida (mg/kg)	20	20	24	---	---	<b>21</b>	<b>2</b>	LIA	LIC	LSA	LSC	Sesgo (%)
	Recobro (%)	92	92	110	---	---	<b>98</b>	<b>11</b>	77	66	119	130	-2
Plomo	Conc. real (mg/kg)	5532	5532	5532	5532	5532	<b>5532</b>	<b>0</b>					
	Conc. obtenida (mg/kg)	5842	5752	5787	5291	5198	<b>5574</b>	<b>304</b>	LIA	LIC	LSA	LSC	Sesgo (%)
	Recobro (%)	106	104	105	96	94	<b>101</b>	<b>6</b>	90	84	112	117	1
Zinc	Conc. real (mg/kg)	6952	6952	6952	6952	6952	<b>6952</b>	<b>0</b>					
	Conc. obtenida (mg/kg)	6851	6559	6905	---	---	<b>6772</b>	<b>186</b>	LIA	LIC	LSA	LSC	Sesgo (%)
	Recobro (%)	99	94	99	---	---	<b>97</b>	<b>3</b>	92	89	103	105	-3

R= repetición. Conc. = Concentración. DS = Desviación estándar. LIA = Límite inferior de advertencia (X-2DS). LIC = Límite inferior de control (X-3S). LSA = Límite superior de advertencia (X+2S). LSC = Límite superior de control (X+3S). Sesgo = Es la diferencia entre el resultado de la prueba y una referencia.

Tabla W. Reproducibilidad (precisión) en la cuantificación de arsénico y metales										
Elemento	Concentración obtenida (mg/kg)					Promedio (X)	DS	CV		
	R1	R2	R3	R4	R5					
<b>Arsénico</b>	608	569	588	580	600	<b>589</b>	<b>16</b>	2.7		
<b>Cadmio</b>	20	20	24	21	---	<b>21</b>	<b>2</b>	8.9		
<b>Plomo</b>	5842	5752	5787	5291.0	5198.0	<b>5574</b>	<b>304</b>	5.5		
<b>Zinc</b>	6851	6559	6905	6772	---	<b>6772</b>	<b>152</b>	2.2		

R = Repetición. DS = desviación estándar. CV = Coeficiente de variación = [ (DS/X)\*100 ]

Tabla X. Repetitividad (precisión) en la cuantificación de arsénico y metales										
Elemento	R1	R3	DPR (%)	R2	R5	DPR (%)	Promedio DPR (X)	DS	LA	LC
	<b>Arsénico</b>	608	588	3.4	569	600	5.3	4.3	1.37	7.1
<b>Cadmio</b>	R1	R3	DPR (%)	R2	R 4	DPR (%)	Promedio DPR (X)	DS	LA	LC
	20	21	4.9	20	24	18.2	11.5	9.41	30.3	39.8
<b>Plomo</b>	R1	R3	DPR (%)	R4	R5	DPR (%)	Promedio DPR (X)	DS	LA	LC
	5842	5787	0.9	5291.0	5198.0	1.8	1.4	0.59	2.5	3.1
<b>Zinc</b>	R1	R3	DPR (%)	R2	R 4	DPR (%)	Promedio DPR (X)	DS	LA	LC
	6851	6905	0.8	6559	6772	3.2	2.0	1.70	5.4	7.1

R = Repetición. DPR = Diferencia porcentual relativa. DS = desviación estándar. LA = Límite de advertencia (X+2DS). LC = Límite de control (X+3DS)

## ANEXO 2. FOTOGRAFÍAS E IMÁGENES

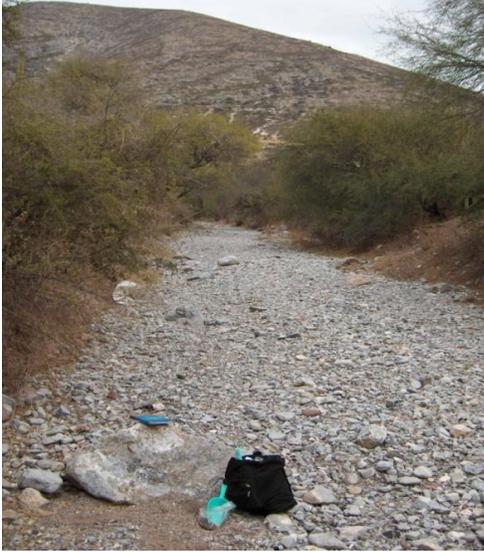


Figura A1. Estación de muestreo NC11

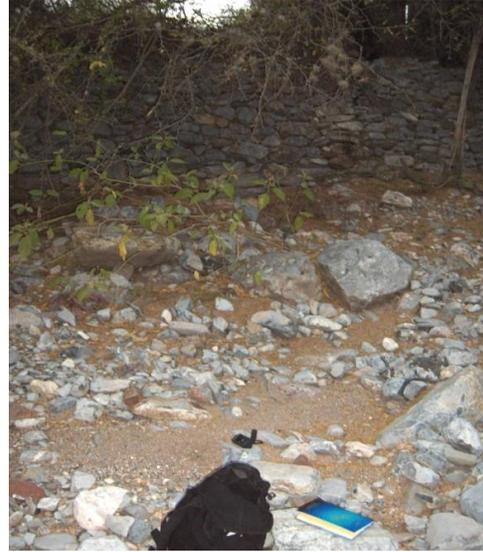


Figura A2. Estación de muestreo NC13



Figura A3. Estación de muestreo JO11



Figura A4. Estación de muestreo JO12



Figura A5. Estación de muestreo J11



Figura A6. Estación de muestreo J13



Figura A7. Estación de muestreo M11



Figura A8. Estaciones de muestreo M12 y M13



Figura A9. Estaciones de muestreo M14 y M15



Figura A10. Sitio de muestreo NC31 (Sequía 2) atrás del cerro del Muhi



Figura A11. Sitio de muestreo NCA31 (Sequía 2) en el arroyo Cuaxihi

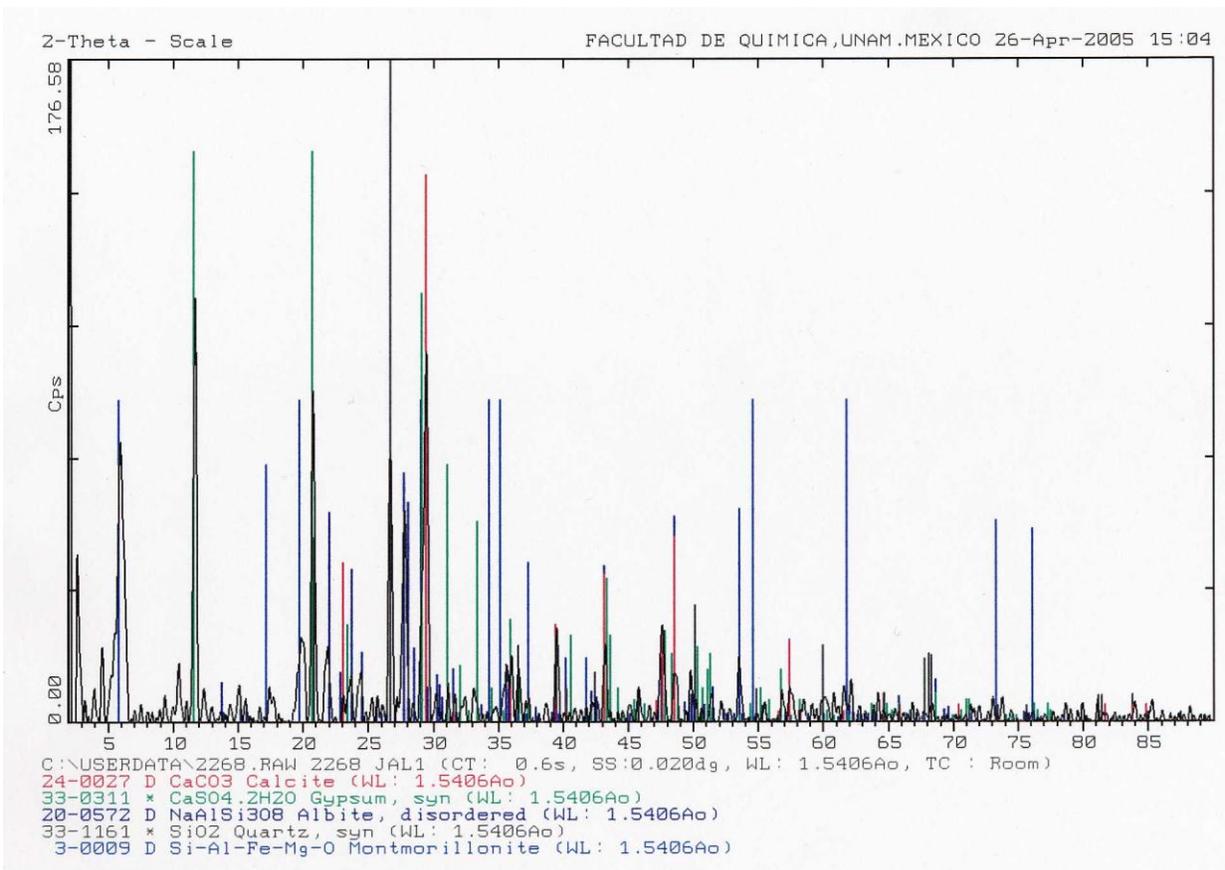


Figura A12. Difractograma de una muestra de los sedimentos J11

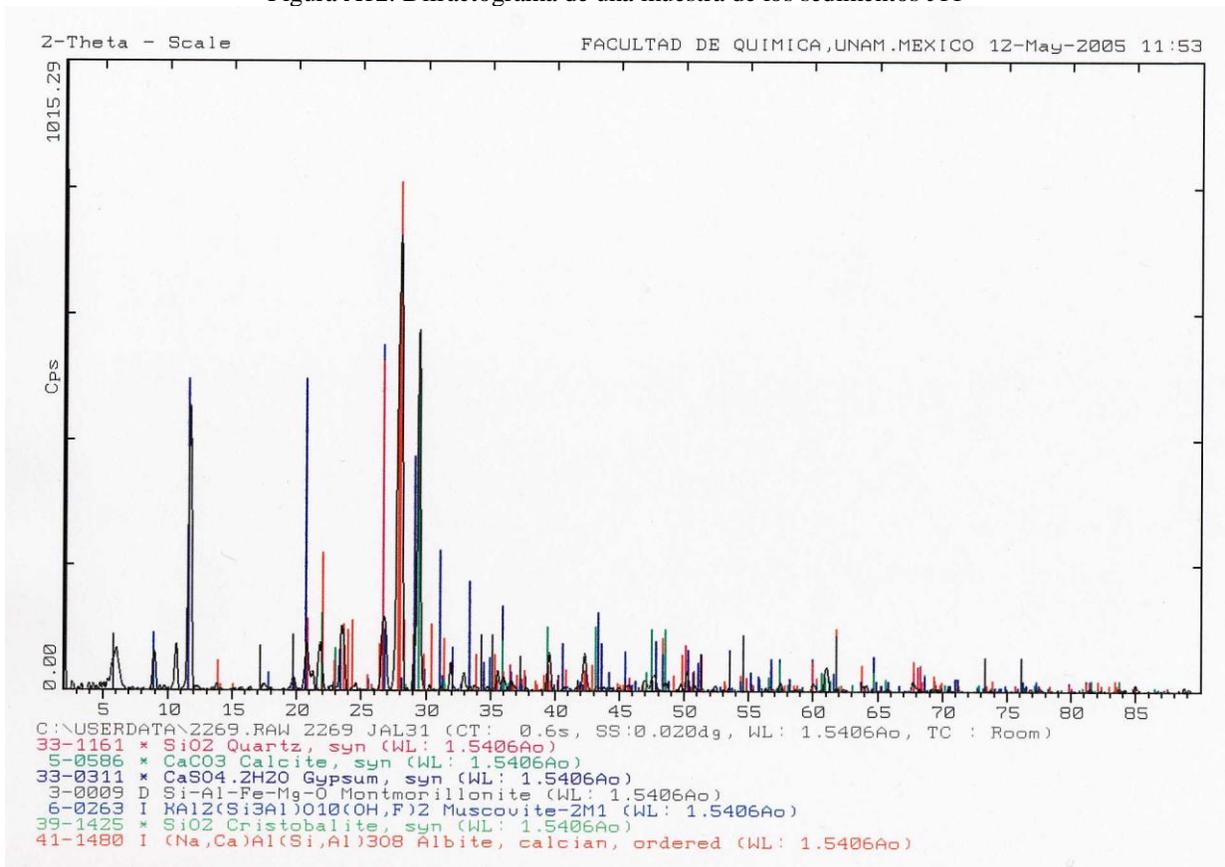


Figura A13. Difractograma de una muestra de los sedimentos J14

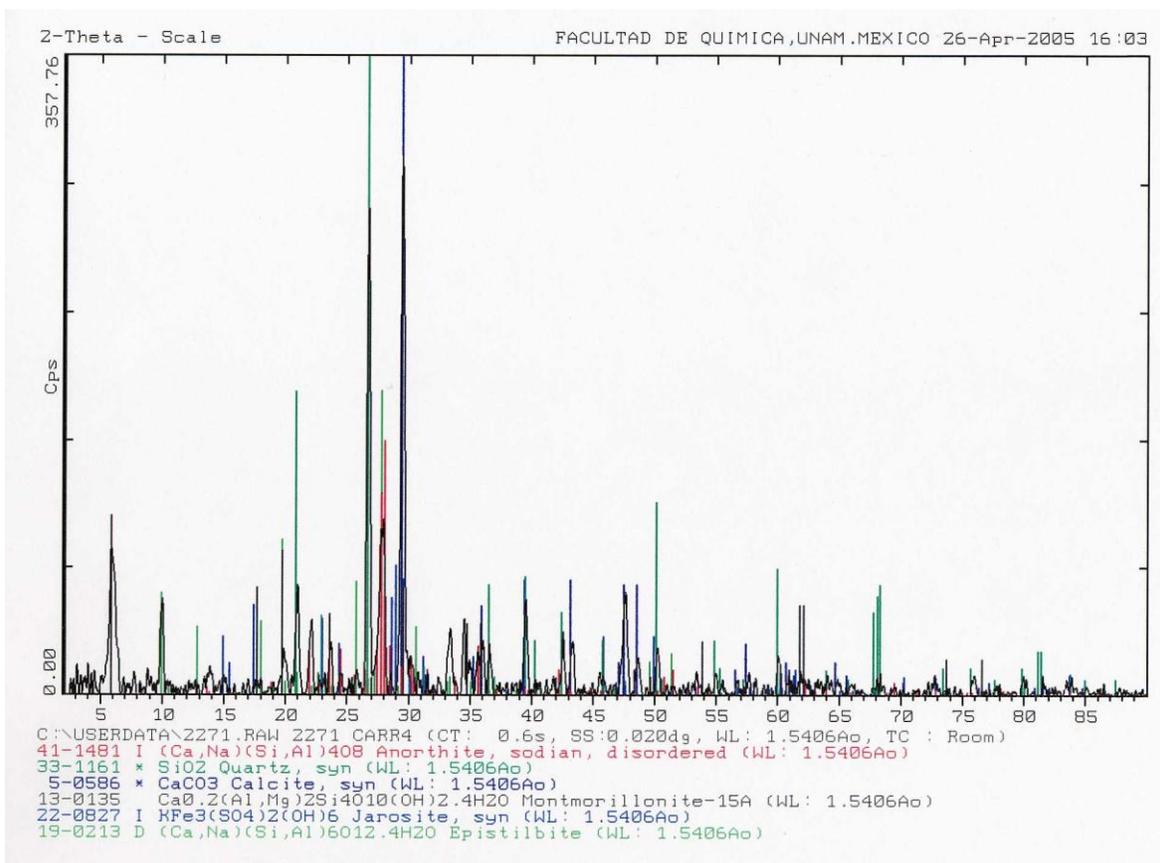


Figura A14. Difractograma de una muestra de los sedimentos C15

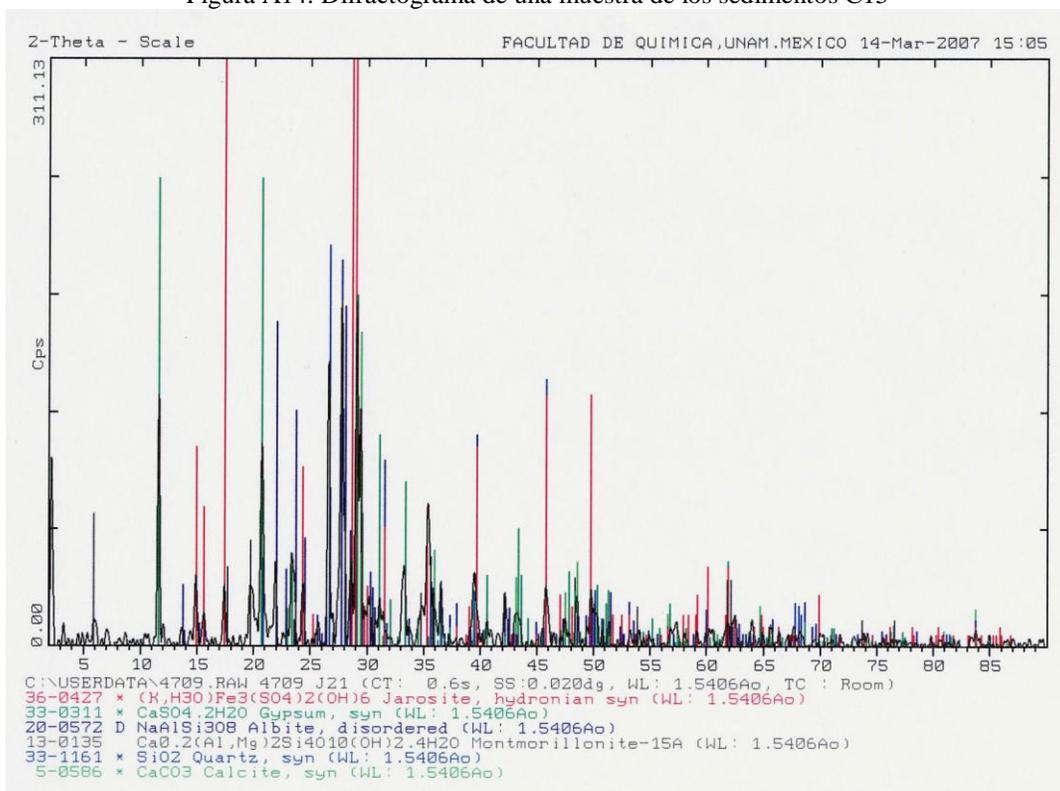


Figura A15. Difractograma de una muestra de los sedimentos J21

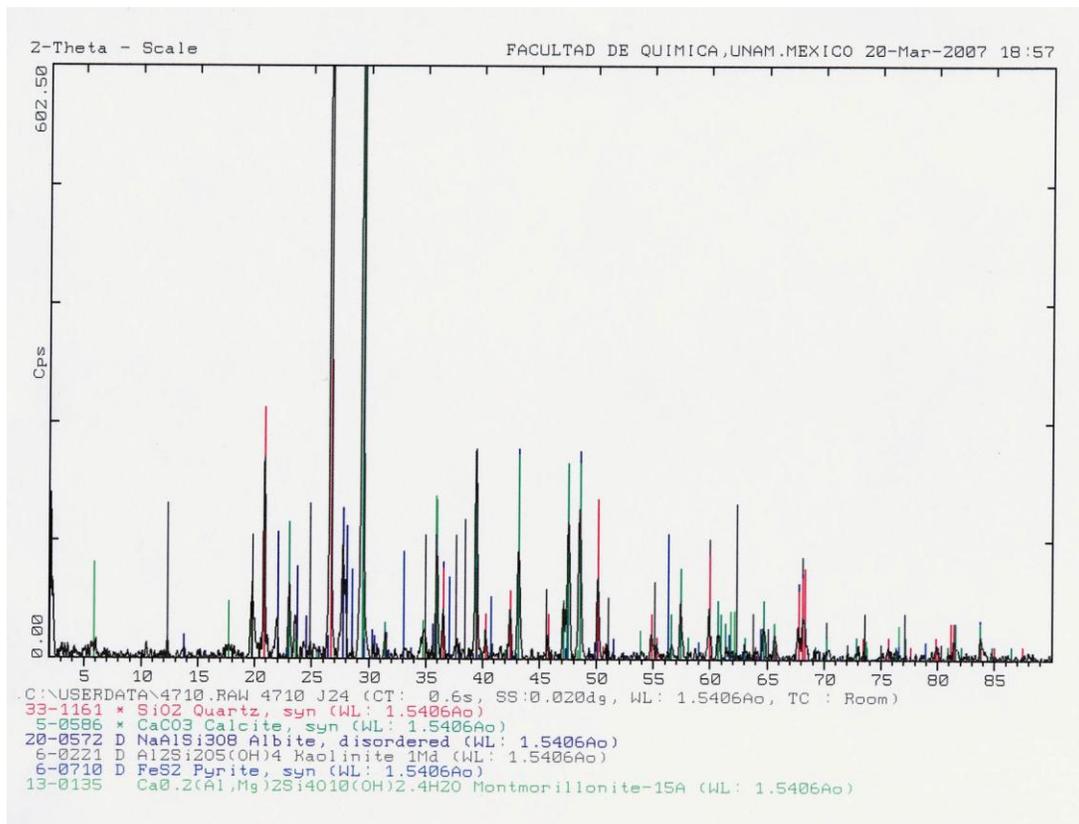


Figura A16. Difractograma de una muestra de los sedimentos J24

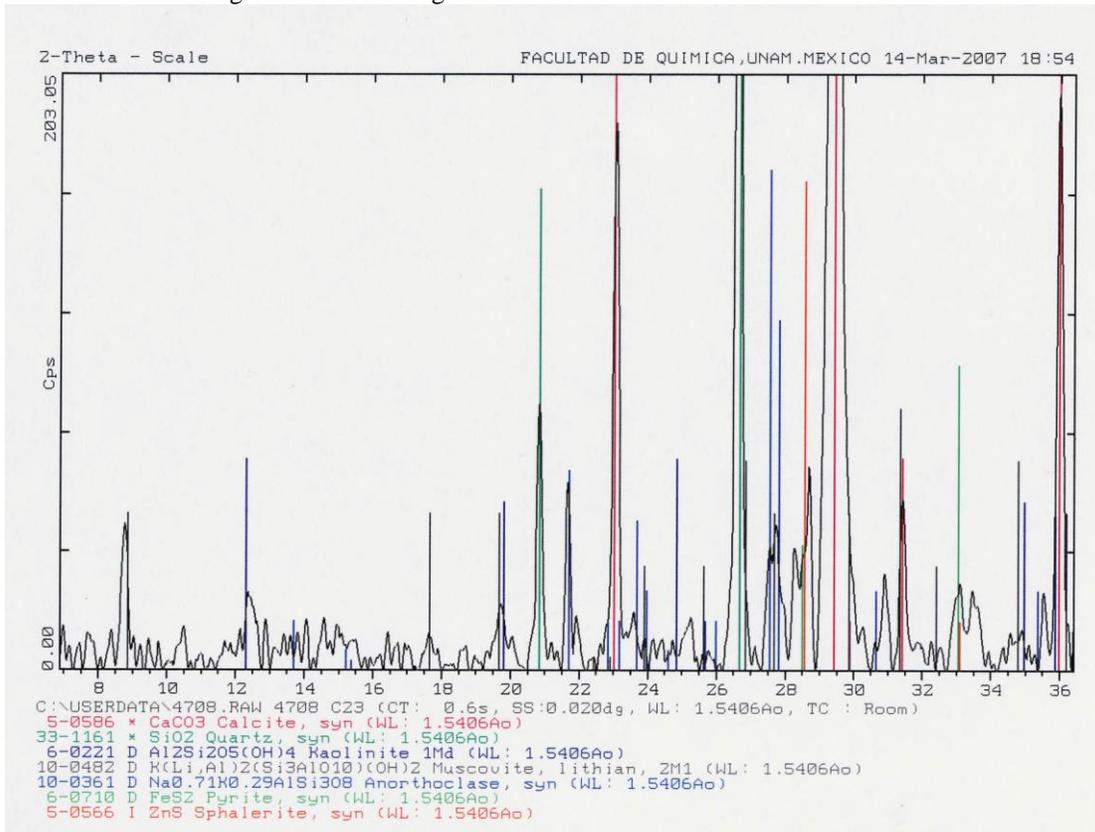


Figura A17. Difractograma de una muestra de los sedimentos C23

Group : Zimapan  
 Sample : Jal-R1-c1 ID# : 9  
 Comment :  
 Condition : Full Scale : 20KeV(20eV/ch,1Kch)  
           Live Time : 4.210 sec Aperture # : 2  
           Acc. Volt : 20.0 KV Probe Current : 1.309E-08 A  
           Stage Point : X=62.757 Y=39.753 Z=10.350  
           Acq. Date : Tue Apr 24 10:17:20 2007

Element	Mode	ROI (KeV)	K-ratio(%)	+/-
Na K	Normal	0.78- 1.32	0.0000	0.0000
Mg K	Normal	0.98- 1.56	0.0000	0.0000
Al K	Normal	1.22- 1.82	0.0000	0.0000
Si K	Normal	1.46- 2.10	0.8143	0.0004
K K	Normal	3.00- 3.90	0.0000	0.0000
Ca K	Normal	3.36- 4.34	0.9368	0.0010
Ti K	Normal	4.16- 5.26	0.0000	0.0000
Mn K	Normal	5.52- 6.86	1.5284	0.0014
Fe K	Normal	6.02- 7.42	321.9122	0.0073
Cr K	Normal	5.06- 6.30	0.0000	0.0000
S K	Normal	2.02- 2.76	25.2225	0.0040
Zn K	Normal	8.20-10.06	9.1279	0.0045
Pb M	Normal	1.56- 2.94	34.5660	0.0040
As L	Normal	0.86- 1.66	15.4894	0.0039

-----  
 Chi\_square = 4.2114

Element	Weight%	Atomic%	ZAF	Z	A	F
Na	0.000	0.0000	2.9663	0.8736	3.3954	1.0000
Mg	0.000	0.0000	2.8609	0.8245	3.4701	0.9999
Al	0.000	0.0000	2.2386	0.8506	2.6328	0.9996
Si	0.318	0.6676	1.6875	0.8296	2.0357	0.9992
K	0.000	0.0000	0.9572	1.0083	0.9541	0.9951
Ca	0.216	0.3181	0.9973	0.8655	1.1638	0.9901
Ti	0.000	0.0000	1.0196	0.9697	1.0928	0.9623
Mn	0.363	0.3899	1.0270	0.9984	1.0318	0.9970
Fe	74.359	78.5018	0.9980	0.9816	1.0216	0.9951
Cr	0.000	0.0000	0.9086	0.9782	1.0459	0.8881
S	5.775	10.6192	0.9892	0.9379	1.0550	0.9997
Zn	2.249	2.0281	1.0643	1.0181	1.0633	0.9831
Pb	11.311	3.2186	1.4137	1.3167	1.0737	1.0000
As	5.409	4.2566	1.5087	0.9848	1.5317	1.0002

-----  
 Total 100.000 100.0000  
 Normalization factor = 0.2315

Figura A18. Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos JR1 (oxi-hidróxido de hierro)

Group : Zimapan  
 Sample : Jal-R1-c1 ID# : 26  
 Comment :  
 Condition : Full Scale : 20KeV(20eV/ch,1Kch)  
           Live Time : 1.540 sec Aperture # : 2  
           Acc. Volt : 20.0 KV Probe Current : 2.914E-08 A  
           Stage Point : X=62.652 Y=39.383 Z=10.343  
           Acq. Date : Tue Apr 24 11:06:08 2007

Element	Mode	ROI(KeV)	K-ratio(%)	+/-
Na K	Normal	0.78- 1.32	0.0000	0.0000
Mg K	Normal	0.98- 1.56	0.0000	0.0000
Al K	Normal	1.22- 1.82	0.4049	0.0003
Si K	Normal	1.46- 2.10	0.2535	0.0003
K K	Normal	3.00- 3.90	0.1971	0.0013
Ca K	Normal	3.36- 4.34	79.1381	0.0021
Ti K	Normal	4.16- 5.26	0.0000	0.0000
Mn K	Normal	5.52- 6.86	0.0000	0.0000
Fe K	Normal	6.02- 7.42	2.4625	0.0012
Cr K	Normal	5.06- 6.30	0.0000	0.0000
S K	Normal	2.02- 2.76	69.4204	0.0048
Zn K	Normal	8.20-10.06	0.5251	0.0020
As L	Normal	0.86- 1.66	1.3780	0.0017

-----  
 Chi\_square = 13.9635

Element	Weight%	Atomic%	ZAF	Z	A	F
Na	0.000	0.0000	1.5714	1.0026	1.5676	0.9998
Mg	0.000	0.0000	1.7151	0.9466	1.8147	0.9985
Al	0.381	0.5192	1.4450	0.9769	1.4858	0.9955
Si	0.201	0.2629	1.2162	0.9532	1.2907	0.9885
K	0.129	0.1218	1.0095	1.1617	0.9185	0.9461
Ca	57.275	52.6021	1.1127	0.9979	1.1154	0.9998
Ti	0.000	0.0000	1.3954	1.1199	1.2469	0.9993
Mn	0.000	0.0000	1.2707	1.1566	1.0992	0.9995
Fe	1.956	1.2894	1.2214	1.1386	1.0737	0.9991
Cr	0.000	0.0000	1.2807	1.1319	1.1339	0.9979
S	38.821	44.5668	0.8598	1.0787	0.8031	0.9924
Zn	0.413	0.2327	1.2102	1.1887	1.0232	0.9950
As	0.825	0.4051	0.9199	1.1307	0.8145	0.9989

-----  
 Total 100.000 100.0000  
 Normalization factor = 0.6504

Figura A19. Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos JR1 (sulfato de calcio)

Group : Zimapan  
 Sample : Jal-1 ID# : 19 -1  
 Comment :  
 Condition : Full Scale : 20KeV(20eV/ch,1Kch)  
 Live Time : 20.000 sec Aperture # : 2  
 Acc. Volt : 20.0 KV Probe Current : 3.701E-09 A  
 Stage Point : X=72.839 Y=89.287 Z=10.230  
 Acq. Date : Tue Apr 24 16:44:17 2007

Element	Mode	ROI (KeV)	K-ratio(%)	+/-
Na K	Normal	0.78- 1.32	0.6990	0.0011
Mg K	Normal	0.98- 1.56	0.0000	0.0000
Al K	Normal	1.22- 1.82	1.1949	0.0004
Si K	Normal	1.46- 2.10	4.4323	0.0005
K K	Normal	3.00- 3.90	1.7547	0.0019
Ca K	Normal	3.36- 4.34	3.0895	0.0009
Ti K	Normal	4.16- 5.26	0.6457	0.0007
Mn K	Normal	5.52- 6.86	0.1411	0.0010
Fe K	Normal	6.02- 7.42	77.7327	0.0041
Cr K	Normal	5.06- 6.30	0.0000	0.0000
S K	Normal	2.02- 2.76	9.4606	0.0030
P K	Normal	1.72- 2.42	1.8199	0.0021
As L	Normal	0.86- 1.66	2.5110	0.0023

-----  
 Chi\_square = 4.3845

Element	Weight%	Atomic%	ZAF	Z	A	F
Na	1.773	3.5846	2.9205	0.9225	3.1663	0.9999
Mg	0.000	0.0000	2.8176	0.8708	3.2382	0.9992
Al	2.241	3.8619	2.1603	0.8985	2.4085	0.9983
Si	6.443	10.6650	1.6741	0.8765	1.9133	0.9983
K	1.468	1.7456	0.9636	1.0667	0.9109	0.9917
Ca	2.709	3.1417	1.0097	0.9160	1.1153	0.9883
Ti	0.586	0.5692	1.0460	1.0272	1.0642	0.9569
Mn	0.132	0.1117	1.0775	1.0592	1.0189	0.9984
Fe	70.955	59.0639	1.0512	1.0421	1.0113	0.9974
Cr	0.000	0.0000	0.9321	1.0372	1.0297	0.8727
S	8.648	12.5390	1.0528	0.9914	1.0628	0.9992
P	1.804	2.7070	1.1413	0.9876	1.1591	0.9970
As	3.240	2.0105	1.4861	1.0401	1.4293	0.9996

-----  
 Total 100.000 100.0000  
 Normalization factor = 0.8683

Figura A20. Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos JO11 (óxido de hierro)

Group : Zimapan  
 Sample : Jal-SMV ID# : 1  
 Comment :  
 Condition : Full Scale : 20KeV(20eV/ch,1Kch)  
           Live Time : 3.720 sec Aperture # : 2  
           Acc. Volt : 20.0 KV Probe Current : 3.701E-09 A  
           Stage Point : X=72.839 Y=89.287 Z=10.230  
           Acq. Date : Tue Apr 24 16:55:58 2007

Element	Mode	ROI(KeV)	K-ratio(%)	+/-
Na K	Normal	0.78- 1.32	0.0000	0.0000
Mg K	Normal	0.98- 1.56	0.0000	0.0000
Al K	Normal	1.22- 1.82	0.0000	0.0000
Si K	Normal	1.46- 2.10	0.0000	0.0000
K K	Normal	3.00- 3.90	0.5233	0.0020
Ca K	Normal	3.36- 4.34	1.1771	0.0008
Ti K	Normal	4.16- 5.26	1.6968	0.0009
Mn K	Normal	5.52- 6.86	2.3797	0.0013
Fe K	Normal	6.02- 7.42	555.3129	0.0050
Cr K	Normal	5.06- 6.30	0.0000	0.0000
S K	Normal	2.02- 2.76	215.3478	0.0049
P K	Normal	1.72- 2.42	2.5833	0.0022
As L	Normal	0.86- 1.66	390.3965	0.0076
Cu K	Normal	7.62- 9.30	0.4188	0.0026
Zn K	Normal	8.20-10.06	0.0000	0.0000

-----  
 Chi\_square = 10.5606

Element	Weight%	Atomic%	ZAF	Z	A	F
Na	0.000	0.0000	2.0808	0.8939	2.3344	0.9971
Mg	0.000	0.0000	2.1062	0.8438	2.4971	0.9997
Al	0.000	0.0000	2.5890	0.8705	2.9768	0.9991
Si	0.000	0.0000	1.9977	0.8491	2.3579	0.9978
K	0.043	0.0579	1.0105	1.0325	0.9817	0.9969
Ca	0.098	0.1299	1.0341	0.8864	1.1745	0.9933
Ti	0.145	0.1597	1.0536	0.9936	1.0892	0.9735
Mn	0.199	0.1916	1.0342	1.0237	1.0294	0.9814
Fe	44.674	42.3256	0.9951	1.0068	1.0195	0.9694
Cr	0.000	0.0000	0.9615	1.0027	1.0433	0.9191
S	19.220	31.7163	1.1040	0.9601	1.1499	0.9999
P	0.258	0.4410	1.2360	0.9566	1.2988	0.9948
As	35.329	24.9498	1.1193	1.0078	1.1107	1.0000
Cu	0.034	0.0282	0.9997	1.0454	1.0505	0.9104
Zn	0.000	0.0000	0.9361	1.0457	1.0380	0.8623

-----  
 Total 100.000 100.0000  
 Normalization factor = 0.0808

Figura A21. Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos SMV (sulfuro de hierro y arsénico)

Group : Zimapan  
 Sample : Jal-SMV ID# : 3  
 Comment :  
 Condition : Full Scale : 20KeV(20eV/ch,1Kch)  
           Live Time : 9.300 sec Aperture # : 2  
           Acc. Volt : 20.0 KV Probe Current : 3.701E-09 A  
           Stage Point : X=72.839 Y=89.287 Z=10.230  
           Acq. Date : Tue Apr 24 16:58:57 2007

Element	Mode	ROI (KeV)	K-ratio(%)	+/-
Na K	Normal	0.78- 1.32	9.4731	0.0024
Mg K	Normal	0.98- 1.56	0.0000	0.0000
Al K	Normal	1.22- 1.82	0.0000	0.0000
Si K	Normal	1.46- 2.10	15.2364	0.0007
K K	Normal	3.00- 3.90	0.0000	0.0000
Ca K	Normal	3.36- 4.34	52.1037	0.0019
Ti K	Normal	4.16- 5.26	0.0000	0.0000
Mn K	Normal	5.52- 6.86	2.2724	0.0017
Fe K	Normal	6.02- 7.42	464.3152	0.0068
Cr K	Normal	5.06- 6.30	0.9503	0.0015
S K	Normal	2.02- 2.76	5.7060	0.0026
P K	Normal	1.72- 2.42	3.3722	0.0029
As L	Normal	0.86- 1.66	140.6117	0.0071
Cu K	Normal	7.62- 9.30	4.3324	0.0034
Zn K	Normal	8.20-10.06	46.5917	0.0057

-----  
 Chi\_square = 7.2305

Element	Weight%	Atomic%	ZAF	Z	A	F
Na	2.910	6.7806	2.5454	0.8896	2.8652	0.9986
Mg	0.000	0.0000	2.6490	0.8397	3.1554	0.9998
Al	0.000	0.0000	2.6156	0.8663	3.0211	0.9994
Si	3.629	6.9235	1.9741	0.8450	2.3370	0.9997
K	0.000	0.0000	0.9399	1.0276	0.9240	0.9900
Ca	6.158	8.2314	0.9794	0.8822	1.1203	0.9910
Ti	0.000	0.0000	1.0306	0.9888	1.0783	0.9666
Mn	0.282	0.2752	1.0291	1.0188	1.0243	0.9862
Fe	55.742	53.4766	0.9949	1.0020	1.0158	0.9775
Cr	0.107	0.1100	0.9307	0.9979	1.0366	0.8997
S	0.769	1.2848	1.1168	0.9555	1.1697	0.9993
P	0.513	0.8871	1.2603	0.9520	1.3244	0.9996
As	23.732	16.9710	1.3987	1.0029	1.3945	1.0001 ✓
Cu	0.546	0.4605	1.0446	1.0404	1.0603	0.9470
Zn	5.612	4.5994	0.9982	1.0407	1.0458	0.9171 ✓

-----  
 Total 100.000 100.0000  
 Normalization factor = 0.1207

Figura A22. Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos SMV (arsenato de hierro)

Group : Zimapan  
 Sample : Jal-31-b ID# : 12  
 Comment :  
 Condition : Full Scale : 20KeV(20eV/ch,1Kch)  
           Live Time : 0.340 sec Aperture # : 2  
           Acc. Volt : 20.0 KV Probe Current : 2.508E-08 A  
           Stage Point : X=14.141 Y=47.415 Z=10.328  
           Acq. Date : Tue Apr 24 13:41:08 2007

Element	Mode	ROI (KeV)	K-ratio(%)	+/-
Na K	Normal	0.78- 1.32	1.9540	0.0005
Mg K	Normal	0.98- 1.56	0.1924	0.0001
Al K	Normal	1.22- 1.82	0.0000	0.0000
Si K	Normal	1.46- 2.10	0.0000	0.0000
K K	Normal	3.00- 3.90	0.2838	0.0007
Ca K	Normal	3.36- 4.34	0.0000	0.0000
Ti K	Normal	4.16- 5.26	0.0000	0.0000
Mn K	Normal	5.52- 6.86	0.0000	0.0000
Fe K	Normal	6.02- 7.42	158.3168	0.0021
Cr K	Normal	5.06- 6.30	0.9221	0.0004
S K	Normal	2.02- 2.76	131.3143	0.0032
Zn K	Normal	8.20-10.06	5.9435	0.0019
As L	Normal	0.86- 1.66	0.0000	0.0000
Cu K	Normal	7.62- 9.30	0.0000	0.0000

-----  
 Chi\_square = 4.9086

Element	Weight%	Atomic%	ZAF	Z	A	F
Na	1.631	3.0018	2.5992	0.9494	2.7374	1.0001
Mg	0.161	0.2808	2.6111	0.8963	2.9156	0.9991
Al	0.000	0.0000	1.9555	0.9249	2.1199	0.9974
Si	0.000	0.0000	1.5072	0.9023	1.6818	0.9932
K	0.097	0.1050	1.0649	1.0987	0.9727	0.9965
Ca	0.000	0.0000	1.0915	0.9435	1.1658	0.9923
Ti	0.000	0.0000	1.1118	1.0583	1.0836	0.9695
Mn	0.000	0.0000	1.1198	1.0920	1.0264	0.9991
Fe	55.521	42.0654	1.0921	1.0746	1.0177	0.9986
Cr	0.299	0.2431	1.0089	1.0690	1.0395	0.9079
S	40.054	52.8563	0.9498	1.0208	0.9307	0.9998
Zn	2.237	1.4477	1.1718	1.1195	1.0467	1.0000
As	0.000	0.0000	1.3805	1.0706	1.2901	0.9995
Cu	0.000	0.0000	1.1869	1.1181	1.0615	1.0000

-----  
 Total 100.000 100.0000  
 Normalization factor = 0.3211

Figura A23. Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos J12 (sulfuro de hierro)

Group : Zimapan  
 Sample : Carr ID# : 6  
 Comment :  
 Condition : Full Scale : 20KeV(20eV/ch,1Kch)  
           Live Time : 0.440 sec Aperture # : 2  
           Acc. Volt : 20.0 KV Probe Current : 3.701E-09 A  
           Stage Point : X=72.839 Y=89.287 Z=10.230  
           Acq. Date : Wed Apr 25 09:53:44 2007

Element	Mode	ROI (KeV)	K-ratio(%)	+/-
Na K	Normal	0.78- 1.32	10.0152	0.0006
Mg K	Normal	0.98- 1.56	0.0000	0.0000
Al K	Normal	1.22- 1.82	3.5133	0.0002
Si K	Normal	1.46- 2.10	1.3131	0.0002
K K	Normal	3.00- 3.90	0.0000	0.0000
Ca K	Normal	3.36- 4.34	15.0612	0.0003
Ti K	Normal	4.16- 5.26	0.0000	0.0000
Mn K	Normal	5.52- 6.86	0.0000	0.0000
Fe K	Normal	6.02- 7.42	901.8491	0.0023
Cr K	Normal	5.06- 6.30	7.7802	0.0004
S K	Normal	2.02- 2.76	804.3288	0.0034
P K	Normal	1.72- 2.42	19.8816	0.0011
As L	Normal	0.86- 1.66	8.6127	0.0011
Zn K	Normal	8.20-10.06	44.9470	0.0020

-----  
 Chi\_square = 5.2556

Element	Weight%	Atomic%	ZAF	Z	A	F
Na	1.329	2.4247	2.5224	0.9517	2.6504	1.0000
Mg	0.000	0.0000	2.5522	0.8984	2.8435	0.9990
Al	0.358	0.5560	1.9350	0.9270	2.0931	0.9972
Si	0.104	0.1550	1.5029	0.9044	1.6735	0.9929
K	0.000	0.0000	1.0716	1.1013	0.9769	0.9961
Ca	0.870	0.9105	1.0980	0.9458	1.1692	0.9929
Ti	0.000	0.0000	1.1222	1.0609	1.0883	0.9719
Mn	0.000	0.0000	1.1243	1.0947	1.0285	0.9986
Fe	51.974	39.0494	1.0958	1.0773	1.0195	0.9977
Cr	0.418	0.3376	1.0225	1.0717	1.0422	0.9155
S	40.535	53.0448	0.9583	1.0232	0.9368	0.9998
P	1.037	1.4052	0.9921	1.0192	0.9902	0.9830
As	0.612	0.3425	1.3503	1.0731	1.2591	0.9994
Zn	2.764	1.7743	1.1694	1.1224	1.0445	0.9975

-----  
 Total 100.000 100.0000  
 Normalization factor = 0.0526

Figura A24. Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos M12 (sulfuro de hierro)

Group : Zimapan  
 Sample : Carr-4 ID# : 1  
 Comment :  
 Condition : Full Scale : 20KeV(20eV/ch,1Kch)  
           Live Time : 0.190 sec Aperture # : 2  
           Acc. Volt : 20.0 KV Probe Current : 3.701E-09 A  
           Stage Point : X=72.839 Y=89.287 Z=10.230  
           Acq. Date : Wed Apr 25 10:24:03 2007

Element	Mode	ROI (KeV)	K-ratio(%)	+/-
Na K	Normal	0.78- 1.32	0.0000	0.0000
Mg K	Normal	0.98- 1.56	0.0000	0.0000
Al K	Normal	1.22- 1.82	7.7043	0.0001
Si K	Normal	1.46- 2.10	8.9256	0.0001
K K	Normal	3.00- 3.90	0.0000	0.0000
Ca K	Normal	3.36- 4.34	16.1396	0.0003
Ti K	Normal	4.16- 5.26	0.0000	0.0000
Mn K	Normal	5.52- 6.86	6.5583	0.0004
Fe K	Normal	6.02- 7.42	1187.3655	0.0018
Cr K	Normal	5.06- 6.30	12.4063	0.0003
S K	Normal	2.02- 2.76	880.4059	0.0026
P K	Normal	1.72- 2.42	5.4228	0.0008
Zn K	Normal	8.20-10.06	4.5997	0.0018
As L	Normal	0.86- 1.66	46.0386	0.0008

-----  
 Chi\_square = 3.9899

Element	Weight%	Atomic%	ZAF	Z	A	F
Na	0.000	0.0000	2.5813	0.9445	2.7334	0.9999
Mg	0.000	0.0000	2.5143	0.8916	2.8225	0.9991
Al	0.667	1.0719	1.9698	0.9200	2.1465	0.9975
Si	0.602	0.9296	1.5350	0.8975	1.7207	0.9939
K	0.000	0.0000	1.0551	1.0927	0.9698	0.9957
Ca	0.768	0.8306	1.0823	0.9384	1.1627	0.9920
Ti	0.000	0.0000	1.1055	1.0525	1.0844	0.9686
Mn	0.321	0.2533	1.1132	1.0858	1.0268	0.9986
Fe	56.645	43.9837	1.0856	1.0684	1.0184	0.9976
Cr	0.547	0.4559	1.0027	1.0630	1.0400	0.9070
S	37.284	50.4241	0.9636	1.0153	0.9494	0.9997
P	0.241	0.3379	1.0126	1.0114	1.0165	0.9849
Zn	0.233	0.1548	1.1541	1.1128	1.0481	0.9895
As	2.692	1.5583	1.3307	1.0649	1.2502	0.9995

-----  
 Total 100.000 100.0000  
 Normalization factor = 0.0439

Figura A25. Resultados obtenidos mediante Microsonda electrónica de sedimentos M14 (sulfuro de hierro)

