



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN Y VARIACIÓN  
TEMPORAL DE MERCURIO Y OTROS METALES PESADOS  
EN SUELOS DE UNA ZONA MINERA DE TAXCO DE  
ALARCÓN, GUERRERO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA**

**KAREN YOLANDA MACÍAS MACÍAS**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2015.**



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: FRANCISCO ROJO CALLEJAS

**VOCAL:** Profesor: JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

**SECRETARIO:** Profesor: LUIS GERARDO MARTÍNEZ JARDINES

**1er. SUPLENTE:** Profesor: SILVIA CITLALLI GAMA GONZÁLEZ

**2° SUPLENTE:** Profesor: OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

-Laboratorio 104, Departamento de Química Analítica, División de Estudios de Posgrado.  
Edif. B. Facultad de Química, UNAM.

-Laboratorio de Química Atmosférica, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

Dr. José Luz González Chávez

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

Dra. Rocío García Martínez

**SUSTENTANTE:**

Karen Yolanda Macías Macías

## ÍNDICE

	<b>Página</b>
1. Resumen.	1
2. Introducción.	2
2.1 Objetivos.	4
2.2 Hipótesis.	4
3. Marco teórico.	5
3.1 Historia y evolución de la minería en Taxco.	5
3.2 Química del suelo.	9
3.3 Jales mineros.	11
3.3.1 Origen.	11
3.3.2 Características.	11
3.3.3 Afectación al medio ambiente.	14
3.3.4 Remediación.	15
3.4 Toxicidad de metales pesados.	17
3.4.1 Mercurio.	18
3.4.1.1 Características fisicoquímicas.	18
3.4.1.2 Fuentes naturales y antropogénicas.	20
3.4.1.3 Daños a la salud.	21
3.4.1.4 Biodisponibilidad.	23
3.4.1.5 Fases mineralógicas en la naturaleza.	24
3.4.2 Plomo, Cromo, Vanadio, Cadmio, Níquel, Manganeso.	25
3.5 Técnicas de análisis de suelos.	28
3.5.1 Parámetros fisicoquímicos.	28
3.5.2 Titulaciones ácido-base.	28

3.5.3 Determinación de materia orgánica.	28
3.5.4 Potencial zeta.	29
3.5.5 Espectroscopía de Absorción Atómica.	31
3.5.5.1 Por horno de grafito.	33
3.5.5.2 Por generador de hidruros (para Hg).	34
4. Metodologías.	36
4.1 Descripción de sitios de muestreo.	36
4.2 Tratamiento de las muestras (secado, tamizado, almacenamiento).	41
4.3 Determinación de parámetros fisicoquímicos.	42
4.3.1 Tomados en campo.	42
4.3.2 pH, Conductividad eléctrica, Potencial redox.	42
4.3.3 Densidad real y aparente.	42
4.3.4 Porcentaje de materia orgánica (% M.O.).	43
4.3.5 Potencial zeta.	43
4.3.6 Titulaciones ácido-base.	43
4.4 Determinación de metales totales.	44
4.4.1 Digestión ácida asistida por microondas.	44
4.5 Determinación de metales solubles.	45
4.5.1 Extracción a pH controlado.	45
4.6 Preparación de curvas de calibración de metales pesados.	46
4.7 Determinación de mercurio (Hg) total y soluble.	48
4.7.1 Preparación de muestras.	50
4.7.2 Preparación de curvas de calibración de mercurio.	50
4.8 Control de calidad.	52
5. Resultados y análisis de resultados.	53

5.1 Determinación de parámetros fisicoquímicos.	53
5.1.1 Tomados en campo.	53
5.1.2 pH, Conductividad eléctrica, Potencial redox.	54
5.1.3 Densidad real y aparente.	57
5.1.4 Porcentaje de materia orgánica (%M.O.).	58
5.1.5 Potencial zeta.	60
5.1.6 Titulaciones ácido-base.	61
5.2 Determinación de metales pesados.	65
5.2.1 Curvas de calibración de metales pesados.	65
5.2.2 Concentraciones totales.	72
5.2.3 Concentraciones solubles.	78
5.3 Determinación de mercurio (Hg) total y soluble.	84
5.3.1 Curva de calibración para Hg.	84
5.3.2 Concentraciones totales de Hg.	85
5.3.3 Concentraciones solubles de Hg.	87
5.4 Control de calidad de los resultados.	93
5.5 Identificación de especies.	93
5.5.1 Cálculo de solubilidades.	98
6. Conclusiones.	102
Anexo I.	105
Anexo II.	106
Anexo III.	109
Bibliografía.	110

## CAPÍTULO 1

### RESUMEN

Los jales mineros se han considerado un problema de contaminación al medio ambiente desde hace ya varios años, ya que algunas veces contienen altas concentraciones de metales pesados que pueden migrar hacia el aire o pueden ser arrastrados por el agua de lluvia, contaminando a ésta y al suelo con el que puedan tener contacto.

Dentro de los contaminantes que pueden contener estos jales se encuentran metales como cadmio, hierro, aluminio, vanadio, manganeso, cromo, níquel, plomo y mercurio. Algunos de estos metales son tóxicos y la exposición del ser humano a éstos puede resultar muy perjudicial, ya que a pesar de que algunos son esenciales para la vida como el hierro o el manganeso, en grandes cantidades representan un peligro para la salud.

El mayor problema de los metales pesados presentes en los jales mineros radica principalmente en su movilidad y geodisponibilidad, ya que mientras éstos se encuentren en estado sólido e insoluble en agua, no existe gran preocupación, ya que su transporte hacia otras zonas será difícil, sin embargo, cuando estos metales se encuentran en una forma soluble es más alarmante ya que pueden movilizarse hacia zonas donde la población pueda estar expuesta a ellos, por lo que es importante identificar en qué posibles fases mineralógicas puedan estar presentes para predecir su comportamiento en las condiciones en las que se encuentran naturalmente.

El presente trabajo se enfoca en la caracterización de las muestras de suelo obtenidas en tres muestreos realizados en distintas épocas del año y en cinco lugares distintos (incluyendo una zona de jales mineros) para evaluar la variación temporal y espacial de la concentración de mercurio y otros metales pesados por medio de espectroscopía de absorción atómica.

## CAPÍTULO 2

### INTRODUCCIÓN

La industria minera en el municipio de Taxco de Alarcón, Guerrero, ha sido de gran importancia para su economía, ya que durante varios siglos se convirtió en la mayor actividad productiva del estado (Pérez Rosales, 1996), sin embargo, esta riqueza minera se ha convertido en algo perjudicial con el paso de los años, no sólo para los seres humanos sino también para el medio ambiente.

Durante el beneficio de los minerales que son extraídos de las minas se realizan varios procesos fisicoquímicos, los cuales dejan residuos que la mayor parte de las veces no son tratados adecuadamente o incluso no son tratados en lo absoluto. Estos residuos mineros, llamados también jales, pueden contener concentraciones de metales pesados que podrían rebasar la normatividad existente, y de ser esto comprobado deben ser remediados, sin embargo, por cuestiones políticas, económicas o incluso sociales, esto no se lleva a cabo.

El problema de los metales pesados presentes en los jales mineros radica principalmente en su grado de movilidad y accesibilidad, ya que mientras éstos se encuentren en estado sólido e insoluble en agua, no existe gran preocupación, puesto que su transporte hacia otras zonas será difícil, sin embargo, cuando estos metales se encuentran en una forma soluble es más alarmante, debido a que pueden movilizarse por arrastre de agua, contaminándola a su vez, y provocando un riesgo potencial a la población que pueda estar expuesta a ella.

Las características fisicoquímicas del sitio van a ser determinantes para predecir la movilidad de los metales pesados presentes en los jales mineros, además de darnos información sobre las posibles fases mineralógicas en las que éstos se encuentran de manera natural.



Si bien Taxco de Alarcón ha sido conocido como uno de los sitios de mayor auge en cuanto a producción de plata, existen otros metales que se extraen de las minas cuya toxicidad puede ser de gran preocupación, uno de ellos es el mercurio, el cual es un metal sumamente persistente y altamente tóxico.

Es de primordial interés estudiar las condiciones en las que se encuentran los jales mineros abandonados en las inmediaciones de lo que antes eran las minas de Huahuaxtla, de las cuales existe poca documentación actualizada, debido a que a la fecha no se ha reportado ningún monitoreo conciso de contenido de mercurio en estos jales, ni en los suelos de los alrededores; la única información oficial que se tiene de ellas es que se extrajeron minerales que contenían mercurio hasta alrededor de 1944 (Gallagher y Pérez, 1948).

Existen varios reportes relativamente recientes sobre la contaminación de agua por mercurio en el municipio de Taxco de Alarcón que exhiben la problemática que resulta de vivir cerca de sitios potencialmente contaminados con este metal, ya que se ha encontrado que las mujeres que hacen uso del agua de ríos cercanos a las zonas mineras tienen niveles de mercurio en su orina más altos de lo normal (Soto Ríos, 2004), por esta razón es importante conocer el posible origen de este metal y su distribución, tanto espacial como temporal, además de su contenido total y soluble y de otros metales pesados en varias zonas cercanas a los jales mineros, para así estimar el grado de geodisponibilidad de éstos y de esta forma definir qué tanto daño pueden provocar hacia el medio ambiente y a los seres vivos.

## 2.1 Objetivos.

### Objetivo general.

Determinar la concentración total y soluble de mercurio y de otros metales pesados en una zona minera de Taxco de Alarcón, Guerrero, para estimar en qué posibles fases mineralógicas pueda encontrarse, y así predecir su comportamiento, distribución y posible origen.

### Objetivos particulares.

- Evaluar si existe variación temporal y espacial significativa en la concentración de mercurio (Hg) y otros metales pesados.
- Realizar una caracterización fisicoquímica de las muestras de suelos colectados en los sitios de estudio, para determinar su estado actual de contaminación.
- Realizar una estimación del riesgo ambiental que la presencia de estos metales representa en los sitios de estudio.

## 2.2 Hipótesis.

- Las diferencias en la concentración de mercurio y otros metales pesados determinados dependerá de la disposición de éstos en los suelos, de la época del año en que fueron tomadas las muestras, del tipo de matriz en que se encuentren y de su ubicación geográfica.

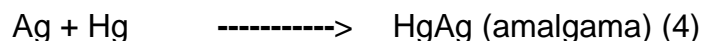
## CAPÍTULO 3

### MARCO TEÓRICO

#### 3.1 HISTORIA Y EVOLUCIÓN DE LA MINERÍA EN TAXCO.

La actividad minera en Taxco de Alarcón data desde la época virreinal (1520), gracias a la necesidad de los habitantes de fabricar armas para defenderse de los colonizadores (Pérez Rosales, 1996). Los primeros yacimientos que se encontraron fueron de estaño y hierro, sin embargo, estos metales no fueron de tanta importancia como lo vendría siendo tiempo después la plata.

Para el año 1555 vino el gran auge en la producción de plata, con lo que la economía del pueblo creció considerablemente, ya que se implementaron nuevas técnicas para la extracción de los minerales de las minas. La más utilizada para la obtención de plata fue la *técnica de patio* o *beneficio de patio*, la cual consistía en tender en un patio ventilado el mineral de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) y agregarle azogue (Hg) y salmuera (NaCl) para formar una amalgama HgAg (reacciones 2, 3 y 4), después ésta se calentaba en el horno para volatilizar al mercurio, dejando a la plata en una forma esponjosa, la cual posteriormente se fundía de acuerdo con los intereses que se tuvieran (Ramírez Ortiz, 2006). Era necesaria la presencia de una sal de cobre o de hierro para que se realizara el proceso con éxito. Las reacciones que se llevan a cabo en el método de patio son las siguientes:



El azogue que utilizaban para el beneficio de patio era en su gran mayoría importado y su demanda era cada vez mayor, ya que por cada kg de plata que se

extraía se utilizaban 2 kg de mercurio para la amalgamación, lo cual eventualmente provocaría un problema ambiental y de salud grave ya que los vapores residuales de mercurio quedaban libres y se dispersaban hacia la atmósfera, sin embargo, la última preocupación de los habitantes de Taxco era el cuidado del medio ambiente, ya que lo principal para ellos era subsistir, y al ser un pueblo que dependía meramente de la minería, no tenían otra opción.

Más tarde, en el año 1779, se presentó una escasez de azogue, lo que provocó pánico entre los habitantes ya que no podían parar la producción minera, por consiguiente se inició una búsqueda intensa de minas de mercurio sin mucho éxito (Pérez Rosales, 1996).

Tiempo después, hacia principios del siglo XX, se utilizaron otras técnicas de beneficio de minerales, como la cianuración o la flotación, las cuales fueron dejando atrás el proceso de patio anteriormente utilizado. La técnica de cianuración consiste en poner en contacto al mineral que contiene plata u oro, con cianuro de potasio en presencia de oxígeno y agua para formar el cianuro de oro y potasio  $\text{AuK}(\text{CN})_2$  (reacción 5), el cual es soluble en agua. Posteriormente se realiza la precipitación del oro o plata con la adición de polvo de zinc; este último pasará a sustituir a los metales preciosos dejándolos libres (reacción 6) (Azañero Ortíz, 2001).



Sin embargo, esta técnica ha sido de gran controversia debido a la alta toxicidad del cianuro, por lo que tomó mayor fama la técnica de flotación de minerales, además de que la primera es utilizada principalmente para el beneficio de oro y plata únicamente, mientras que la flotación puede ser utilizada para minerales metálicos, no metálicos, sulfuros, silicatos, carbonatos, fosfatos, metales nativos, etc.

La flotación de minerales consiste en la adición de reactivos con propiedades fisicoquímicas capaces de volver hidrofóbicos a los minerales de una pulpa de grano fino en un tanque, inyectando aire por el fondo y en constante agitación para llevar a las partículas hidrofóbicas hacia la superficie, donde flotan en forma de espuma, la cual es posteriormente retirada (figura 1). Las partículas hidrofílicas van quedando en el fondo y forman parte de los residuos (Azañero Ortiz, 2001).

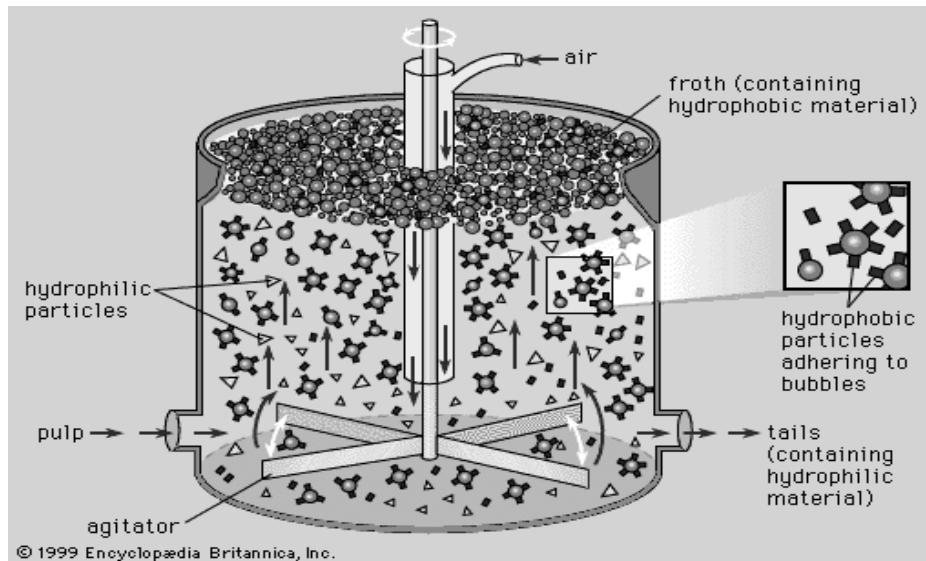


Figura 1. Partículas en un tanque de flotación.

Con esta nueva implementación en el beneficio de minerales, para el año 2006 Taxco se logró convertir en gran productor de plomo y zinc, además de la plata, (Servicio Geológico Mexicano, 2011).

-Minas de mercurio en el distrito minero de Huahuaxtla.

En 1923 se descubrió la mina de cinabrio en Huahuaxtla, ubicada al noroeste de Iguala de la Independencia, de la cual se extrajeron aproximadamente 300 000 kg de mercurio entre los años 1940 y 1944 gracias a la demanda de minerales que existía durante la Segunda Guerra Mundial (Gallagher y Siliceo, 1948). México enviaba volúmenes considerables de mineral al mercado norteamericano, con lo que su economía volvió a tener gran florecimiento. Fue en este mismo periodo en el que se reactivaron minas como la de antimonio de Huitzucó y se abrieron otras

como la de tungsteno de Tres Brazos en Atoyac de Álvarez, entre otras (Campa et al., 1977). Al término de la guerra en 1945, la actividad minera fue decayendo hasta que finalmente en 1962 se abandonaron las minas, dejando desde entonces algunos de los minerales sin explotar (Consejo de Recursos Minerales, 1999).

Aunque la mina de Huahuaxtla dejó de funcionar hace ya más de 40 años, se sabe que en los alrededores de esta población se encuentran aún importantes depósitos de mercurio hidrotermal (Guerrero Cultural Siglo XXI, 2012). Sin embargo, “dada la importancia de Taxco como pueblo minero, se recomienda un estudio más detallado respecto del mercurio en los jales mineros” como lo enuncia José Castro Díaz en su documento *Evaluación de los suministros de mercurio primario y secundario en México* en el 2013.



Figura 2. Mapa del distrito minero de mercurio en Huahuaxtla (Gallagher y Siliceo, 1948).

### 3.2 QUÍMICA DEL SUELO

El suelo es un sistema poroso abierto, cuyos poros se ocupan por aire y agua, constituido por materia orgánica, minerales, microorganismos, etc., y su origen es la intemperización del material parental (roca madre). Este intemperismo sucede por acción del viento, de la temperatura, de las precipitaciones pluviales, entre otros factores.

Se divide en varios horizontes que se clasifican de acuerdo a la composición que tengan, siendo el más superficial el horizonte 0, el cual contiene la mayor parte de la materia orgánica del suelo. El horizonte A suele contener materia orgánica, pero más fina y en menor proporción que el 0, y se puede encontrar asociada a materiales inorgánicos como arcillas o arenas. El horizonte B es el que contiene la mayor parte de los materiales inorgánicos y el C contiene principalmente rocas y piedras (figura 3).

Dentro de su composición se encuentra tanto una fracción inorgánica como una orgánica, siendo esta última la que se encuentra usualmente en menor proporción (Gutiérrez et al., 2009). Los elementos mayoritarios que pueden encontrarse en los suelos de manera general son O, Si, Al, Fe, C, K, Ca, Na, Mg, Ti, N, S, Ba, Mn, P y en algunos casos se incluyen al Sr y Zr. Su concentración excede las 100 ppm, mientras que el resto de los elementos que estén presentes en concentraciones más bajas se denominan elementos traza (Sposito, 2008).

La fracción inorgánica de un suelo es la que contiene los minerales sólidos y sales que pueden ser solubles en agua. Los minerales primarios son aquellos que provienen directamente del material parental sin sufrir ningún tipo de cambio o alteración química, por ejemplo, los silicatos ( $\text{SiO}_2$ ). Por otra parte, los minerales secundarios son los que pasan por procesos de disolución/precipitación de los minerales primarios, alterando su estructura y composición, por ejemplo los aluminosilicatos, también conocidos como arcillas (Sparks, 2003).

La otra fracción por la que está constituido un suelo es la orgánica, la cual representa un papel también importante en las transformaciones químicas del suelo y en la movilidad y asociación de los metales presentes, ya que es la que provee de ligantes con los cuales los metales traza pueden complejarse. Se encuentra generalmente en la parte más superficial de un suelo y está compuesta principalmente por el humus, el cual es una mezcla de compuestos orgánicos con diferente polaridad y es producido por la transformación microbiana de la materia orgánica animal y vegetal (Sparks, 2003).

Existen varios factores que influyen en la movilidad de los metales traza presentes en los suelos, como la capacidad de intercambiar cationes en disolución, el pH, el potencial redox, la cantidad de materia orgánica, etc., así como las condiciones climáticas en las que se encuentren. Los metales pueden ser liberados tanto por la oxidación de minerales sulfurados como por la misma descomposición de la materia orgánica a la que se encuentren asociados (John y Leventhal, 1995).

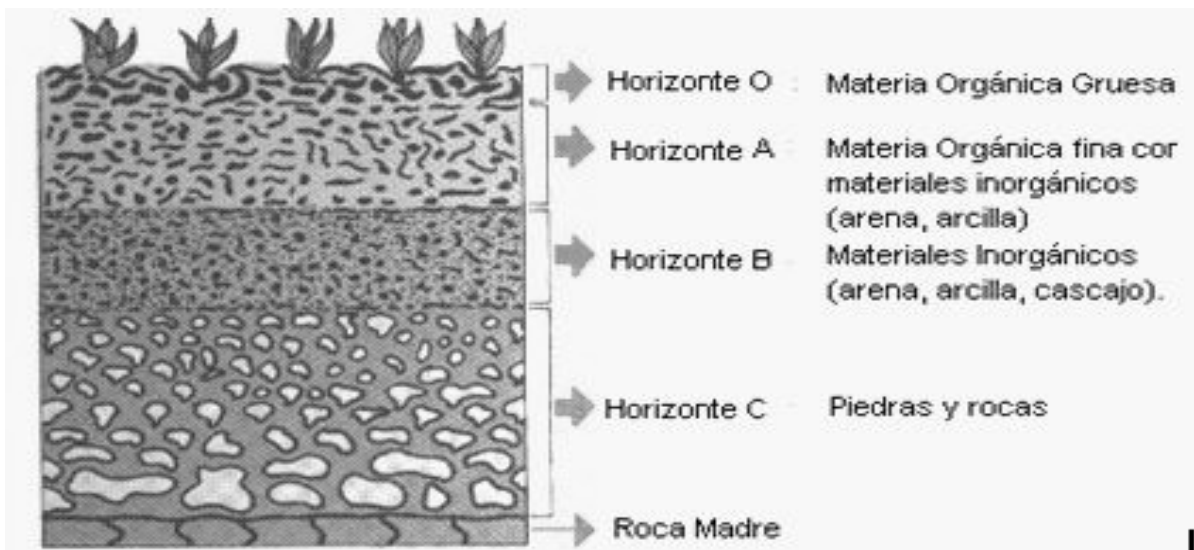


Figura 3. Horizontes de un suelo (Brack y Mendiola, 2000).



### **3.3 JALES MINEROS**

#### **3.3.1 Origen.**

Los jales mineros son generados durante los procesos de recuperación de metales a partir de minerales metalíferos tras moler las rocas originales que los contienen y mezclar las partículas que se forman con agua y pequeñas cantidades de reactivos químicos (Cortinas de Nava, 2008). Este proceso, ya mencionado anteriormente, es el proceso de flotación de minerales, en el que las partículas que quedan como residuos del proceso reciben el nombre de colas, relaves o jales.

Como resultado de los procesos de molienda, las grandes rocas que contienen los minerales se convierten en las partículas pequeñas de los jales mineros. Estas partículas de material fino a medio (limoso-arenoso) de los jales mineros pueden fácilmente ser suspendidas a la atmósfera mediante la acción del viento y ser dispersadas a través del aire en forma de partículas de polvo, el cual puede contener altas concentraciones de materiales potencialmente peligrosos.

Los procesos de recuperación de minerales no son 100 % eficientes, es decir, no todo el mineral que entra al proceso es extraído, ya que cierta porción de éste, por muy pequeña que sea, queda dentro de los jales mineros. Así mismo, es usual que se aproveche esta característica para concentrar dentro de los jales todos los minerales que no sean de interés comercial.

#### **3.3.2 Características.**

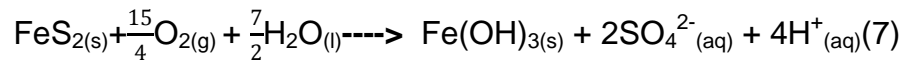
La mayoría de los relaves o jales se encuentran en forma de lodos o de una mezcla líquida de materiales finos que en cierta manera se comporta como un suelo, por lo que aplican para su caracterización los principios de la mecánica de suelos. Entre las diferencias que tienen estos residuos con respecto de los suelos comunes, se encuentra el hecho de que su densidad y cuerpo son inicialmente

bajos y crecen con el tiempo debido al fenómeno de consolidación (Cortinas de Nava, 2008).

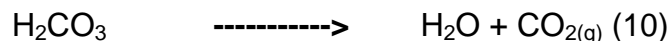
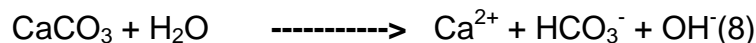
La consolidación de suelos se lleva a cabo cuando por acción de la gravedad, las partículas de suelo son más comprimidas y más compactadas dentro del mismo volumen, además de que aumenta el cuerpo de suelo por eliminación de agua. Un suelo consolidado tiene una menor capacidad de tener filtraciones hacia el subsuelo, lo cual dificulta la movilización de contaminantes por arrastre de agua. Esto mismo sucede en los jales con el paso del tiempo.

Los procesos geoquímicos que pueden estar presentes en depósitos de jales y que controlan el pH de éstos e influyen sobre la movilización de los contaminantes hacia el medio ambiente son los siguientes (Ramos y Siebe, 2006):

1) Oxidación de sulfuros provocando la generación de acidez. Un ejemplo es la oxidación de la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) por oxígeno disuelto en presencia de agua para producir la hidrólisis del hierro, sulfatos y iones  $\text{H}^+$  (Plumlee, 1999):



2) Neutralización de acidez por carbonatos y otras fases que cuando se intemperizan generan alcalinidad (Jurjovec et al., 2002). El ion bicarbonato formado captura los  $\text{H}^+$  generados por los minerales sulfurados del suelo, formando  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , el cual se encuentra en equilibrio con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  (reacción 10) (Undurraga, 2000).



La constante de disociación del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  está dada por la ley de Henry y dependerá de la concentración del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y de la presión parcial del  $\text{CO}_2$  (Mook, 2000).

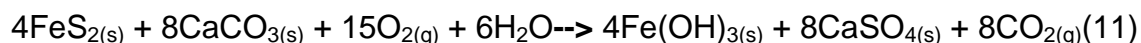
$$K_{\text{dis}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}}$$

3) Precipitación de fases mineralógicas secundarias como óxidos, oxihidróxidos, sulfatos e hidrosulfatos (Nordstrom y Alpers, 1999).

4) Adsorción en superficies de óxidos y oxihidróxidos formados *in situ* (Smith, 1999).

Los minerales remanentes en los jales no permanecen estables, ya que reaccionan con lo que haya en el entorno hasta que llegan a un estado de equilibrio. Estas reacciones se llevarán a cabo dependiendo de las condiciones en las que se encuentre el jal.

La liberación de iones  $\text{H}^+$  en los jales depende de qué tantos minerales con capacidad de provocar acidez (como la pirita  $\text{FeS}_2$ ) estén presentes, de esta manera, los jales con mayor cantidad de minerales sulfurados serán los que provoquen una mayor acidez. También pueden contener minerales que neutralicen la acidez provocada por los minerales sulfurados, como la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). En la reacción (11) se muestra el proceso de oxidación de pirita y neutralización de acidez por calcita, produciendo yeso e hidróxido de hierro (III) (Plumlee, 1999).



Las reacciones de óxido-reducción que se llevan a cabo dentro de los jales mineros ocurren en presencia de agua y oxígeno necesariamente, los cuales se encuentran dentro de los poros que genera la estructura de cada jal. El tamaño de estos poros dependerá principalmente del tamaño de las partículas presentes, la densidad y el grado de consolidación del jal.

Las evidencias de los procesos de oxidación de sulfuros son el pH y la conductividad eléctrica, relacionados con la generación de iones sulfato y protones. La coloración del sustrato es otro indicador de oxidación de sulfuros, ya

que empiezan a aparecer tonos rojizos y anaranjados por la presencia de óxidos, oxihidróxidos, sulfatos e hidroxisulfatos (Scheinost y Schwertmann, 1999). La formación y acumulación de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) es una evidencia de que se ha llevado a cabo la neutralización de protones por la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

Los jales mineros pueden contener en general:

- Metales en forma de sulfuros que pueden provocar drenajes ácidos.
- Metales pesados potencialmente tóxicos como el mercurio, plomo, cadmio y arsénico.
- Residuos de los reactivos químicos utilizados para el beneficio de minerales.

### **3.3.3 Afectación al medio ambiente.**

-Por Drenaje Ácido de Mina.

El drenaje ácido de mina es originado por la oxidación de minerales sulfurados cuando éstos son expuestos al aire y al agua, lo cual provoca la producción de acidez, sulfatos y por consiguiente, la disolución de los metales.

No todos los minerales sulfurosos son igualmente reactivos, ni la acidez se produce en igual proporción. Además, no todos los minerales sulfurados o rocas con contenido de sulfuro son potencialmente generadores de ácido. La tendencia de una muestra particular de roca para generar acidez neta es una función del balance entre los minerales sulfurados productores potenciales de ácido y los minerales alcalinos, consumidores potenciales de ácido (Guía Ambiental para el manejo de Drenaje Ácido de Minas, Perú, 2012).

-Por presencia de metales pesados.

Los metales pesados contenidos en jales mineros pueden ser transportados de distintas maneras, ya sea por lixiviación del suelo por filtración de agua de lluvia o por la dispersión de éstos por medio del viento dependiendo del tamaño de

partícula del jal. El resultado de este arrastre de contaminantes potencialmente tóxicos es la acumulación de éstos en plantas y animales, además de la contaminación de mantos freáticos dependiendo de la permeabilidad del suelo.

Los metales pesados en jales pueden existir de varias formas, con composiciones y características diferentes dependiendo de las condiciones en las que se encuentren, así mismo, pueden ser intercambiados o adsorbidos en la superficie de las arcillas, en la materia orgánica o en óxidos que tengan fuerzas de enlace débiles. De esta forma, los metales pesados pueden ser fácilmente dispersados hacia los ecosistemas (Koo-Kim et al., 2001).

#### **3.3.4 Remediación de suelos.**

Las tecnologías de tratamiento de residuos tienen como fin común disminuir la geodisponibilidad de los contaminantes lo más posible, es decir, evitar en gran medida que los contaminantes se transfieran a otras zonas ajenas a los sitios contaminados, afectando a plantas, animales e incluso a seres humanos (Volke, 2003). Las técnicas utilizadas para remediar sitios contaminados van a variar dependiendo de la naturaleza de los contaminantes y de las características del sitio. Las más utilizadas son:

##### 1) Remediación electrocinética.

Consiste en la aplicación de un gradiente de potencial bajo a través de un electrodo positivo y uno negativo, los cuales se encuentran en contacto directo con el suelo. Los contaminantes se movilizan en forma de partículas cargadas hacia sitios de tratamiento específico para remover cada uno de éstos (Riser y Roberts, 1998).

##### 2) Fitorremediación.

Se define como el uso de vegetación para el tratamiento in situ de suelos, sedimentos y aguas contaminadas (Salt et al., 1998). Consiste en el recubrimiento de la zona afectada para evitar la dispersión de los contaminantes, sembrando

algunas especies de árboles y plantas que tengan la capacidad de absorber algunas especies contaminantes, amortiguando el impacto al medio ambiente que éstos puedan tener (Gómez Bernal et al, 2010).

3) Inundación de suelos.

Implica la extracción de contaminantes del suelo con el uso de agua o alguna otra disolución acuosa. Es la mejor técnica para metales solubles en agua, siempre y cuando se controlen los lixiviados ya sea por bombeo o por tratamiento químico de éstos (U.S. Environmental Protection Agency, 1997).

4) Solidificación/estabilización.

Esta técnica cambia las características físicas y químicas de un contaminante para disminuir su movilización. Se ha aplicado *in situ* con el uso de barrenas que liberan y mezclan los aditivos con el suelo. También se emplea conjuntamente una técnica de vitrificación, en la que se hace pasar una corriente eléctrica para fundir el suelo e incorporar los metales a un mismo producto vitrificado (U.S. Environmental Protection Agency, 1997).

### 3.4 TOXICIDAD DE METALES PESADOS

De acuerdo con la Environmental Protection Agency (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS), los elementos potencialmente tóxicos son As, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Ti, Tl, V y Zn. Mientras que la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 únicamente establece los límites máximos permisibles en suelos contaminados con As, Ba, Be, Cd, Cr hexavalente, Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y V.

Estos elementos a su vez se pueden clasificar en a) metales tóxicos (MT) que están normalmente en el ambiente y que constituyen un peligro a cualquier concentración para la salud del hombre, b) metales con toxicidad menor (MTm) respecto al grupo anterior y que se encuentran usualmente en ambientes laborales, c) metales con toxicidad relativa (MTr) que suelen utilizarse en terapias médicas y d) metales esenciales (ME) para la vida pero que en grandes dosis son potencialmente tóxicos (Martínez Medina, 2009).

	Elementos potencialmente tóxicos				Elementos con interés en estudios de disponibilidad	
	Metales tóxicos	Metales con toxicidad menor	Metales con toxicidad relativa	Metales esenciales	Mayor	Menor
Elementos	As, Be, Cd, <b>Hg</b> y Pb	Sb, Ag, Ba, In, Sn, Tl, Te, Ti, U y V	Al, Bi, Ga, Li, Au y Pt	Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Cu, Se y Zn	Al, As, Be, Cd, Cr, Cu, <b>Hg</b> , Ni, Pb, Se, y Sb	Ag, Ba, Co, Mn, Mo, Na, Tl, V y Zn

Tabla 1. Elementos potencialmente tóxicos y su interés en biodisponibilidad, elaborada a partir de datos de John y Leventhal, 1995 (Martínez Medina, 2009).

En la tabla 1 se encuentran los elementos potencialmente tóxicos correspondientes a cada clasificación, además de su interés en estudios de

disponibilidad. El mercurio es uno de los elementos que se encuentran dentro de los metales tóxicos y de mayor interés en estudios de disponibilidad, por esta razón es el objeto de estudio principal de este trabajo, sin embargo, es importante conocer la concentración de otros metales a los que podría estar asociado y que también presentan cierta toxicidad, para así proponer las posibles fases mineralógicas presentes en las muestras de suelo y jales. Estos metales son Cd, Pb, V, Cr, Mn y Ni, de los cuales el Cd y Pb son tóxicos, el V de toxicidad menor, y los demás son considerados metales esenciales.

La geodisponibilidad de los metales tóxicos y potencialmente tóxicos es de gran importancia, ya que ésta indicará el grado de movilidad de dichos contaminantes. Se puede definir como la fracción del total de metales que puede ser liberada a la biosfera mediante procesos mecánicos, químicos y biológicos, y depende de las propiedades fisicoquímicas del contaminante (Smith y Huyck, 1999).

### **3.4.1 Mercurio**

El mercurio es un elemento que no es abundante en la corteza terrestre, ni tiene ninguna función metabólica conocida, además de que su presencia en los seres vivos y en el medio ambiente es potencialmente peligrosa, sin embargo, tiene varios usos importantes en la industria minera y metalúrgica, en la fabricación de termómetros y lámparas fluorescentes, en la amalgamación dental, en la catálisis química, en electroquímica, etc.

#### **3.4.1.1 Características fisicoquímicas.**

Es un metal líquido plateado ligeramente volátil a temperatura ambiente, su número atómico es 80 y su masa atómica es de 200.59 g/mol. Es considerado un metal pesado por su alta densidad a 20 °C (13.5 g/cm<sup>3</sup>). Su punto de fusión es el más bajo en comparación con los demás metales (-38.8 °C) y tiene un punto de ebullición de 357 °C. Se caracteriza por ser soluble en disoluciones oxidantes como ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado o agua regia, y por formar



amalgamas con otros metales como Au, Ag, Pt, Cu, y Pb (Greenwood y Earshaw, 1997).

Los estados de oxidación en los que se encuentra comúnmente son  $Hg^0$  (mercurio metálico),  $Hg_2^{2+}$  (ion mercurioso) y  $Hg^{2+}$  (ion mercúrico). Puede formar sales solubles en agua como el  $Hg(NO_3)_2$  y  $Hg(ClO_4)_2$ .

La tensión superficial del Hg líquido es de 484 dn/cm, seis veces mayor que la del agua en contacto con el aire, por lo que no puede mojar ninguna superficie con la que esté en contacto (Lenntech, consulta de sitio web 2014).

Puede estar presente en la naturaleza en diferentes formas químicas, tres de las cuales son el mercurio elemental, el inorgánico y el orgánico (Tabla 2).

	Hg elemental	Hg inorgánico	Hg orgánico
En el ambiente	Atmósfera	Agua	Suelo
Especies	$Hg^0$	$Hg_2Cl_2$ , [ $Hg(OCN_2)_2$ ], $Hg(NO_3)_2$ , $Hg(ClO_4)_2$ $HgS$ (mineral insoluble)*	$CH_3Hg^+$ , $(CH_3)_2Hg$
Solubilidad en agua	Muy baja	Alta	Alta para el metilmercurio, baja para el dimetilmercurio

Tabla 2. Especies de mercurio en los distintas matrices ambientales elaborada con datos de Jiménez Moreno, 2009.

\*El  $HgS$  es considerado como una especie de mercurio inorgánico que a diferencia de las demás sales inorgánicas es poco soluble en agua.

Las diferentes especies del mercurio inorgánico son las que tienen más usos, como el  $Hg_2Cl_2$  que es utilizado en electrodos de calomel en electroquímica o el [ $Hg(OCN_2)_2$ ] que es utilizado como explosivo. Por otra parte, las especies de mercurio orgánico son altamente tóxicas, incluso más que el mercurio elemental.

A pesar de que las especies inorgánicas son las más solubles en agua, el metilmercurio se puede comportar como éstas, ya que al tener una carga positiva lo hace más peligroso que el dimetilmercurio en cuanto a movilidad, sin embargo, este último es soluble en lípidos y puede absorberse mejor por los organismos vivos.

### **3.4.1.2 Fuentes naturales y antropogénicas.**

El mercurio tiene la característica de ser ubicuo, es decir, se encuentra tanto en la atmósfera, como en la geosfera, en la hidrosfera y en la biosfera en distintas formas, ya que si bien su cantidad absoluta sobre el planeta no cambia, sus transformaciones pueden darse con facilidad, aumentando su transporte y movilidad desde la fuente hasta sitios alejados.

Puede ser emitido a la atmósfera tanto por fuentes naturales como antropogénicas, siendo las últimas las más alarmantes, ya que la naturaleza no logra mantenerlas en equilibrio, por lo que es necesaria la acción humana para reducirlas.

Las principales fuentes de emisión de Hg de manera natural son la desgasificación de la corteza terrestre, las emisiones de vapores de mercurio de los volcanes, la evaporación de mercurio oceánico, las re-emisiones de la vegetación por los incendios forestales y la erosión de depósitos minerales (Pirrone et al., 2001), siendo esta última la más común, la cual consiste en la ruptura de minerales de rocas y suelo por la exposición de éstos al viento y agua, provocando la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  con ayuda de las sustancias húmicas contenidas en el suelo (Carpi y Lindberg, 1997).

Las condiciones de temperatura, pH, conductividad y materia orgánica en los suelos son determinantes en la formación de complejos de Hg como el  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  o complejos orgánicos (Schuster, 1991). Los complejos inorgánicos son los más solubles, por lo que su movilidad será mucho mayor en agua, mientras que los complejos orgánicos están más asociados al contenido de materia

orgánica en el suelo (ácidos húmicos y fúlvicos), por lo que serán más retenidos en el suelo.

El Hg de origen antropogénico es generado en menor cantidad que el generado por causas naturales, sin embargo, es mucho mayor en países industrializados que en países poco desarrollados. Las principales actividades humanas que lo generan son la minería, la combustión de combustibles fósiles, procesos metalúrgicos, incineración de residuos urbanos, y en menor medida, refinación de oro y producción de cemento (Andersen y Krishnan, 1994). Muchas de estas actividades liberan el Hg directamente al suelo, al aire o al agua, transportándose y transformándose constantemente hasta llegar a los organismos vivos en formas realmente tóxicas afectándolos de manera considerable.

#### **3.4.1.3 Daños a la salud.**

El mercurio no es encontrado de forma natural en los alimentos, pero puede aparecer en organismos que forman parte de la cadena alimentaria del hombre, como peces o ganado gracias a su bioacumulación.

Cuando un ser vivo, ya sea un animal o una planta, entra en contacto con un contaminante, dependiendo de las condiciones en las que se encuentre, éste puede entrar a su organismo afectando sus funciones. Si la exposición al contaminante es interrumpida, el organismo es capaz de eliminarlo de manera natural, sin embargo, cuando su exposición es constante, el contaminante comienza a acumularse dentro del organismo y éste no es capaz de desecharlo, por lo que comienza a acumularlo en su interior. Como consecuencia de esto, el ser humano puede verse afectado por la ingesta de estos organismos contaminados.

El cambio de especiación del mercurio de inorgánico a orgánico (metilmercurio, principalmente) es el primer paso en el proceso de bioacumulación acuática. Puede ocurrir no enzimáticamente o a través de acción microbiana (Mendioroz, 2001). El metilmercurio es la especie considerada como la más dañina para los

seres vivos, ya que es capaz de acumularse con mayor facilidad, por ejemplo, en los tejidos de los músculos de los peces (Navarro, 2009).

El metilmercurio se absorbe casi en su totalidad por vía pulmonar y gastrointestinal. Se acumula en ciertos órganos internos como pueden ser el hígado y los riñones, aunque su acumulación más severa es en el sistema nervioso, por lo que es considerado como una neurotoxina (Myers et al., 2000). Su carácter lipofílico y su difícil eliminación es lo que le provoca bioacumularse en los tejidos de los organismos vivos.

El mercurio elemental también tiene un efecto bastante tóxico en el ser humano, ya que al ser la especie que se encuentra en mayor proporción en el aire, la exposición a éste es mucho más factible, por lo que entra al organismo a través de las vías respiratorias, alcanzando rápidamente el torrente sanguíneo y distribuyéndose por todos los tejidos, incluido el cerebro, provocando déficit en el desarrollo neurológico y de comportamiento (Ozuah, 2001). No obstante, el mercurio elemental que es absorbido por inhalación es eliminado en parte a través de la orina y una pequeña parte a través del aire exhalado.

Por otra parte, el carácter tóxico del mercurio inorgánico es menor al del mercurio orgánico y elemental, ya que gracias a su carácter hidrofílico, se dificulta mucho más su difusión por las membranas y tejidos. Sin embargo, las sales solubles como el  $\text{HgCl}_2$  son más tóxicas que las sales insolubles como el  $\text{HgS}$  (Jiménez Moreno, 2009). Las sales solubles no acceden al cerebro tan eficazmente como el metilmercurio o los vapores de mercurio elemental, pero si pueden afectar riñones, estómago e intestinos provocando náuseas, diarreas o úlceras severas, pero únicamente si estos compuestos son ingeridos en grandes cantidades (U.S. Department of Health and Human Services, 1999).

#### 3.4.1.4 Biodisponibilidad.

La biodisponibilidad es la porción de los metales totales en cualquier matriz que están disponibles para incorporarse a la biota, es decir, para ser absorbidos por los organismos vivos y así acumularse dentro de ellos.

Existen estudios que reportan las cantidades totales de los metales pesados en distintas fuentes, sin embargo, esta información no es suficiente para evaluar la disponibilidad de éstos, por lo que se tiene que realizar una cuantificación de los metales que son fácilmente absorbidos, por ejemplo, los metales que se encuentran de manera soluble en agua (Hamelink et al, 1994).

Los factores que afectan la biodisponibilidad de metales pesados en suelos son principalmente la movilidad de los elementos desde el suelo hasta el organismo (animal o vegetal), su capacidad de traspasar las membranas dentro de éste y bioacumularse para finalmente llegar al ser humano por la cadena trófica. El transporte de los metales del suelo a plantas y animales depende de las concentraciones de éstos y de las condiciones físicas o químicas del suelo, como el pH, conductividad eléctrica, etc. (John y Leventhal, 1995).

El mercurio elemental  $Hg^0$  es considerado más biodisponible que el  $Hg^{2+}$  debido a su alta solubilidad en lípidos, lo que le permite traspasar tejidos y membranas en los organismos vivos (Luoma, 1983). Sin embargo, es el  $Hg^{2+}$  el que absorben las plantas en sus raíces con mayor facilidad, debido a su alta solubilidad en agua, siempre y cuando provenga de alguna sal soluble, ya que si hay presencia de sulfuros, éste puede precipitar en su forma más insoluble que se puede encontrar en la naturaleza, que es el  $HgS$  (cinabrio).

La metilación del  $Hg^{2+}$  provoca la formación de sustancias orgánicas volátiles que son mucho más biodisponibles que el  $Hg$  inorgánico, además de más tóxicas, como ya se mencionó anteriormente.

Varios estudios muestran que el mercurio en los sedimentos es mucho menos biodisponible que el asociado a la materia orgánica o humus del suelo (Luoma,

1989) ya que su movilización en éste se da a través de los fluidos porosos de los ácidos húmicos (fracción del humus insoluble en ácido).

### 3.4.1.5 Fases mineralógicas en la naturaleza.

El mercurio puede encontrarse en la naturaleza de diferentes formas y asociado a minerales de varios tipos. Si bien ya ha sido mencionado que el mineral más abundante en el que se encuentra es el cinabrio (HgS), existen otras fases mineralógicas, no tan comunes, en las que se le puede encontrar, como en carbonatos, haluros y sulfosales (tabla 3).

Como ya se ha visto, el mercurio tiene la capacidad de formar amalgamas con otros metales como la plata y el oro, sin embargo, es raro encontrar la formación de estas amalgamas de manera natural, un ejemplo de esto es la Arquerita (Ag, Hg), que sólo se ha encontrado en Chile y Canadá (Mindant.org).

Nombre	Tipo de mineral	Fórmula
<b>Aktasita</b>	Sulfosal	$Cu_6Hg_3As_4S_{12}$
<b>Arquerita</b>	Amalgama	(Ag,Hg)
<b>Cristita</b>	Sulfosal	$TlHgAsS_3$
<b>Livingstonita</b>	Sulfosal	$HgSb_4S_8$
<b>Clearcreekita</b>	Carbonato	$Hg_3CO_3(OH) \cdot 2H_2O$
<b>Coccinita</b>	Haluro	$HgI_2$
<b>Coloradoita</b>	Mineral telurico	$HgTe$
<b>Corderoita</b>	Haluro	$Hg_3S_2Cl_2$
<b>Mosetita</b>	Haluro	$(Hg_2N)(Cl, SO_4, MoO_4) \cdot H_2O$
<b>Routhierita</b>	Sulfosal	$Tl(Cu,Ag)(Hg,Zn)_2(As,Sb)_2S_6$
<b>Tiemannita</b>	Mineral de selenio	$HgSe$

Tabla 3. Minerales de mercurio en la naturaleza (construida a partir de datos del Handbook of Mineralogy, 2001-2005).



Figura 4. Cinabrio rojo



Figura 5. Livingstonita.

La livingstonita (figura 5) es un mineral que fue descubierto en 1874 en el municipio de Huitzuc de los Figueroa, en el estado de Guerrero (Handbook of Mineralogy, 2001-2005).

### 3.4.2 Toxicidad de Pb, Cr, V, Cd, Mn, Ni.

#### -Plomo

Se encuentra en la naturaleza comúnmente como mineral de galena ( $\text{PbS}$ ), el cual es insoluble, lo que limita su absorción en el cuerpo, sin embargo, cuando entra en contacto con los ácidos gástricos, como el  $\text{HCl}$ , puede formarse el  $\text{PbCl}_2$ , compuesto ligeramente soluble, el cual puede absorberse de manera moderada.

La principal vía de acceso al cuerpo humano es la respiración del polvo de  $\text{Pb}$  en fábricas o en lugares donde se genere gran cantidad de partículas que se encuentren suspendidas en el ambiente. Al entrar en el organismo como pequeñas partículas de plomo metálico se puede inhibir la producción de hemoglobina en la sangre, provocando dos tipos de anemia (ATSDR, 1995).

#### -Cromo

Los compuestos de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  son considerados menos peligrosos que los de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , ya que estos últimos se absorben rápidamente después de la ingestión o inhalación de sus vapores produciendo úlceras por su gran capacidad corrosiva, sin

embargo, el  $\text{Cr}^{\text{III}}$  puede producir dermatitis severa debido a que forma complejos estables con proteínas de las capas superficiales de la piel (Nordberg et al, 2001).

#### -Vanadio

La inhalación de compuestos de vanadio puede producir efectos tóxicos graves, como neumonía o bronquitis crónica si la exposición a ellos es prolongada. Se sabe que el vanadato puede inhibir varios sistemas enzimáticos. La absorción gastrointestinal de vanadio es baja y no supera el 1 ó 2 %; los compuestos de vanadio que llegan a ser ingeridos accidentalmente se eliminan en su mayor parte en las heces (Nordberg et al, 2001).

#### -Cadmio

Se calcula que la absorción pulmonar del polvo de Cd respirable es del 20 al 50 %, cifra alarmante ya que se absorbe casi la mitad del Cd que se respira. Cuando llega al interior del cuerpo humano suele asociarse con una proteína que se produce en el hígado, formando un complejo entre la metalotioneína y el Cd. La formación de este complejo evita que los iones de cadmio ejerzan su efecto tóxico, sin embargo, cuando se excede la capacidad de producción de metalotioneína por el aumento en la concentración de Cd, se puede producir insuficiencia renal. Puede provocar neumonitis o en el caso más grave, edema pulmonar. La eliminación de Cd es muy lenta y por ello se acumula en el organismo, aumentando su concentración con la edad y el tiempo de exposición (Nordberg et al, 2001).

#### -Manganeso

Es un metal esencial bastante abundante en la corteza terrestre, que en grandes concentraciones se le considera tóxico. Se absorbe principalmente por inhalación y es eliminado rápidamente de la sangre para distribuirse en gran medida en el hígado. En la sangre se encuentra unido a proteínas y es excretado por la bilis. La intoxicación por Mn termina por hacerse crónica y puede tener manifestaciones nerviosas y pulmonares (Nordberg et al, 2001).



-Níquel

El níquel y sus compuestos pueden producir desde alergias, rinitis, enfermedades respiratorias, hasta cáncer de pulmón y de otros órganos. Las alergias provocadas pueden llegar a convertirse en dermatitis por contacto. La exposición al polvo de níquel puede provocar hasta perforación del tabique nasal si ésta es prolongada. Se han realizado estudios en los que se evidencia una mayor tasa de enfermedades cancerígenas en trabajadores de minas donde se extrae níquel, principalmente de pulmón, riñón, próstata o estómago (Sunderman y Aoskarsson, 1991).

### 3.5 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE SUELOS

#### 3.5.1 Parámetros fisicoquímicos.

Para conocer las características de un suelo y el comportamiento de los contaminantes que estén presentes en él es necesaria la medición de pH, conductividad eléctrica, potencial redox y densidad real y aparente.

#### 3.5.2 Titulaciones volumétricas ácido-base.

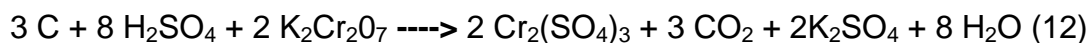
Estas titulaciones sirven para detectar si la muestra que estamos analizando tiene propiedades ácido-base, lo cual nos puede comenzar a dar pistas sobre las especies que contienen, calculando el valor de pKa de dichas especies presentes en las muestras.

#### 3.5.3 Determinación de porcentaje de materia orgánica.

Esta determinación se realiza mediante el método AS-07 Walkley y Black, el cual consiste en una reacción redox con dicromato de potasio  $K_2Cr_2O_7$ , el cual se encarga de oxidar el carbono que constituye la matriz de la muestra en presencia de  $H_2SO_4$  concentrado, lo que provoca la producción de  $CO_2$ . El dicromato de potasio que no logra reducirse se titula con  $FeSO_4$ , lo cual permite conocer la cantidad de oxidante utilizada, y con ayuda de la estequiometría de la reacción podemos determinar el porcentaje de C en la muestra, y así mismo el porcentaje de materia orgánica.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

-Oxidación del carbono.



-Titulación del  $K_2Cr_2O_7$  con  $FeSO_4$



Fórmula del % de C

$$\% \text{ C orgánico} = \left( \frac{B-T}{g} \right) (N)(0.39) \text{mcf}$$

Donde:

B: Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar el blanco de reactivos (mL).

T: Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar la muestra (mL).

N: Normalidad exacta del sulfato ferroso (previamente normalizado).

g: Masa total de la muestra pesada (g).

mcf: Factor de corrección de humedad.

Fórmula del % materia orgánica:

$$\% \text{ M. O.} = \% \text{ C orgánico} \times 1.724$$

El factor 0.39 para determinación del %C orgánico proviene de la operación  $\frac{12}{4000} \times \frac{1}{0.77} \times 100$ , donde el primer término es el peso miliequivalente del C y el segundo proviene de la consideración de que sólo se logra oxidar el 77 % del C total en el suelo con este método. El factor 1.724 para la determinación del porcentaje de materia orgánica se obtiene de la consideración de que la materia orgánica contiene un 58 % del carbono orgánico (NOM-021-SEMARNAT-2000).

### 3.5.4 Potencial z

El potencial zeta es una herramienta que nos ayuda a conocer la carga de las partículas en suspensión dentro de un coloide mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos (cátodo y ánodo), provocando la migración de las partículas hacia los electrodos según su carga. Para esto se utiliza un microscopio que nos permita observar el movimiento de las partículas cargadas, además de su tamaño y forma.

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad de un coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Este modelo nos indica que cerca de un electrodo negativo (cátodo) se tendrá el mayor número de cargas positivas (capa de Stern), y

conforme aumente la distancia al electrodo, la concentración de cargas negativas aumentará (capa difusa). Un coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Éste tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa (Ravira y Moramarco, 1993).

La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern (doble capa), este potencial es conocido como el potencial zeta (figura 6), el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse, pero se puede hacer una buena aproximación (Ravira y Moramarco, 1993). Las partículas no necesariamente son iones, sino que pueden ser pequeñas partículas en suspensión con una carga parcial que es inducida al someterlas a una diferencia de potencial.

El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento de un coloide, ya que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre partículas cargadas.

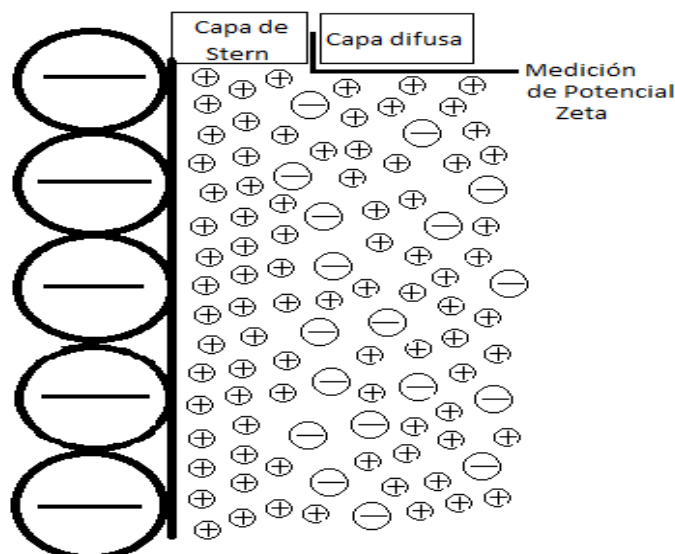


Figura 6. Esquema de la doble capa donde se mide el potencial zeta.

### 3.5.5 Espectroscopía de absorción atómica.

La espectroscopía de absorción atómica es una técnica de análisis químico cuantitativo que nos permite detectar concentraciones en partes por millón (ppm) hasta partes por billón (ppb) de metales en muestras que se encuentran en diferentes matrices, dándoles el adecuado tratamiento previo. Se pueden determinar y cuantificar hasta 60 elementos, la mayoría metales de transición de la tabla periódica (Razmilic, 1994).

Su fundamento teórico se basa en el principio de “Kirchhoff” que decía que *“cualquier material que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda”*. Los electrones que están en su estado basal (estado más estable y de menor energía), al recibir energía o radiación, pasan a otro estado de mayor energía (estado excitado), sin embargo, como este estado es inestable, los electrones tienden a regresar a su estado original, emitiendo una cierta cantidad de energía a una longitud de onda específica en esta transición. Cada elemento absorbe y emite una longitud de onda en específico, por lo que es posible identificarlos gracias a esta característica.

La relación entre la energía absorbida y la concentración de un cierto analito la da la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon bC$$

En donde:

A: Absorbancia

$\varepsilon$ : Coeficiente de absortividad molar ( $M^{-1}cm^{-1}$ )

b: longitud del paso óptico (cm)

C: Concentración del analito (M)

Existe un intervalo de concentraciones en donde la relación de absorbancia y concentración es directamente proporcional, ya que si se manejan concentraciones muy altas, se pierde esta linealidad. Esta característica nos

permite realizar curvas de calibración para cualquier metal que queramos analizar y de esta manera conocer la concentración de éstos en la muestra.

En cuanto a la instrumentación de los equipos de absorción atómica tenemos que el principio básico radica en atomizar la muestra, y esto consiste en romper todos los enlaces para producir átomos libres dentro del haz de radiación. Estos atomizadores pueden ser por flama, por horno de grafito o por un generador de hidruros. El número de átomos generados en su estado fundamental en la etapa de atomización determinará la cantidad de radiación absorbida.

La fuente radiante es producida por una lámpara de cátodo hueco (figura 7), la cual consiste en un tubo de vidrio que contiene un cátodo y un ánodo, el cátodo está recubierto con el metal puro de interés y el ánodo está compuesto por lo general por tungsteno o níquel. El tubo de vidrio contiene un gas noble (argón o neón) que al hacer pasar una corriente eléctrica por los electrodos, se genera una descarga que ioniza a las moléculas del gas noble, provocando que los cationes y electrones migren hacia los electrodos. Los cationes del gas golpean fuertemente al cátodo, liberando los átomos del elemento del que esté cubierto. Los electrones de estos átomos que se encuentran en su estado excitado, emiten energía de su longitud de onda característica mientras regresan a su estado basal (Beaty y Kerber, 2002).

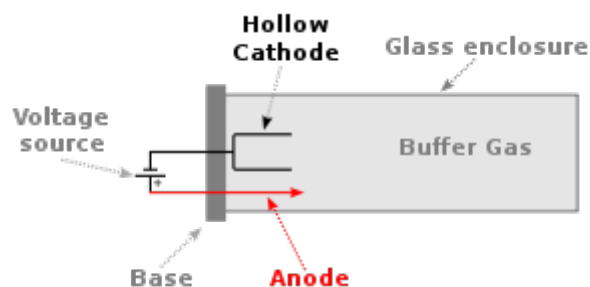


Figura 7. Componentes de una lámpara de cátodo hueco.

La señal que se genera al hacer pasar la radiación por la muestra atomizada es tratada por un monocromador o un filtro, el cual está encargado de seleccionar la energía que corresponda a una misma longitud de onda. Posteriormente la señal

pasa a un detector, que transformará la radiación en una señal eléctrica. Puede consistir en un fotomultiplicador que produce una corriente eléctrica, la cual es proporcional a la intensidad de la línea aislada por el monocromador (figura 8). Un amplificador selectivo amplifica la señal pasando luego a un dispositivo de lectura que puede ser un voltímetro digital o un microprocesador (Welz y Sperling, 1998).

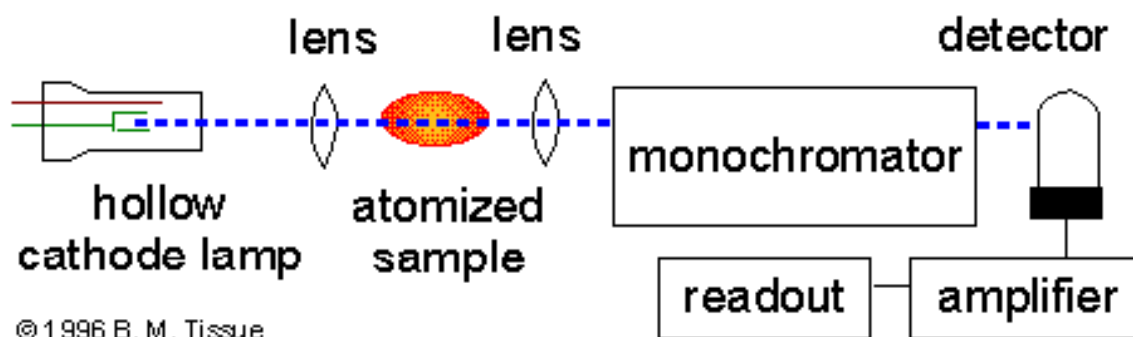


Figura 8. Esquema de instrumentación de un equipo de absorción atómica.

### 3.5.5.1 Absorción Atómica por Horno de grafito.

Es un tipo de espectroscopía de AA en donde el tipo de atomizador que se utiliza es un tubo hueco de grafito de aproximadamente 4 cm de altura y 1 cm de diámetro y con un orificio en el centro por donde se inyecta la muestra líquida que se desea analizar. La temperatura del tubo se aumenta gradualmente por medio de una corriente eléctrica provocando los procesos de evaporación del disolvente, calcinación, formación de compuestos volátiles y atomización de la muestra (Rocha, 2000). Se utiliza un gas inerte (generalmente argón) para realizar la limpieza o purga del tubo, acarreando los residuos que queden entre muestra y muestra. Otra función del gas inerte también es proteger al tubo de la oxidación provocada por las altas temperaturas a las que llega en la fase de atomización (hasta 2 200°C).

En la fase de atomización se interrumpe el paso del gas inerte para permitir que los átomos producidos durante el calentamiento permanezcan la mayor parte del tiempo en el eje óptico por donde atraviesa el haz de radiación generada por la

lámpara de cátodo hueco, para que así, la señal que se registre sea más fuerte e intensa (Rocha, 2000).

Los tubos de grafito pueden desgastarse con facilidad si se les inyecta constantemente sustancias muy oxidantes, como el  $\text{HNO}_3$  concentrado utilizado en la digestión ácida de las muestras para determinación de metales totales. La vida promedio de los tubos es de 50 a 300 inyecciones dependiendo de la naturaleza de las muestras, el tiempo y la temperatura de atomización, la pureza del gas inerte, etc. Los tubos deben cambiarse en cuanto se pierda la reproducibilidad de los resultados.

Esta técnica se utiliza para determinar una amplia gama de metales elementales en orden de concentración hasta de  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Por esta razón se utiliza ampliamente para el análisis de metales traza en muestras de suelos y agua principalmente.

### **3.5.5.2 Absorción Atómica por Generador de hidruros (para cuantificación de mercurio).**

Esta técnica se utiliza para elementos que formen hidruros volátiles en condiciones normales como arsénico, bismuto, selenio, telurio, estaño, etc., o que con un agente reductor apropiado liberen el metal, el cual es volátil a temperatura ambiente, como es el caso del mercurio (Rocha, 2000).

Una de las ventajas más importantes de esta técnica es que permite aislar al elemento o al hidruro del elemento de las otras sustancias que se encuentran dentro de la muestra, lo cual es de gran ayuda para la cuantificación del metal, ya que prácticamente no se tienen interferencias por la matriz de la muestra.

Se basa en la característica que tienen los hidruros que se forman de ser volátiles, lo cual permite que se separen rápidamente de la solución y al ser calentados se disocian para formar el vapor atómico del elemento de interés necesario para su análisis. El vapor atómico que se hace pasar por una celda de cuarzo que se encuentra alineada con el haz de radiación producido por la fuente radiante



(lámpara de cátodo hueco), de manera similar a como ocurre en el horno de grafito (Malavé, 2004).

La generación de los hidruros se lleva a cabo en una pieza de cuarzo, la cual tiene 3 entradas, una para el agente reductor, que es generalmente NaBH<sub>4</sub> en disolución con NaOH, otra para ácido clorhídrico, como auxiliar en la reducción y otra para agregar la muestra. Se inyecta continuamente un gas inerte (N<sub>2</sub> o Ar) que tiene la doble función de mezclar la solución de la muestra y de acarrear a los hidruros generados hacia la celda de cuarzo donde ocurre la atomización. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Donde A<sup>+n</sup> es el catión del metal que se desea analizar y AH<sub>n</sub> el hidruro generado de ese metal.

## **CAPÍTULO 4.**

### **METODOLOGÍAS**

#### **4.1 Descripción de sitios de muestreo.**

La toma de muestras se basó en las técnicas señaladas por la NMX-AA-132-SCFI-2006, de las cuales se eligió un muestreo superficial (primeros 5 cm) a juicio de experto, ya que el objeto de estudio de este trabajo es realizar un análisis exploratorio para conocer el estado de contaminación de los sitios elegidos. Este tipo de muestreo se realiza para analizar contaminantes volátiles que se transportan por acción del viento y que se depositan en la superficie de los suelos (Csuros y Csuros, 2002).

El muestreo se realizó utilizando palas de plástico para recoger cada muestra, limpiándolas con agua desionizada entre muestra y muestra para garantizar que no haya contaminación entre una y otra. Posteriormente se colocaron en bolsas de plástico etiquetadas para su transporte hasta el laboratorio.

Los muestreos se realizaron en el municipio de Taxco de Alarcón, Guerrero (figura 9) en tres épocas del año: época de secas calientes (de marzo a junio) el 1° de marzo del 2013, época de lluvias (de julio a octubre) el 30 y 31 de agosto del 2013 y época de secas frías (de noviembre a febrero) el 23 y 24 de enero del 2014. Se eligieron 5 sitios de muestreo, uno en la zona de jales mineros (Huahuaxtla) y 4 en zonas aledañas a éste (figuras 10 y 11). Se tomaron en total 29 muestras, 10 en cada época (excepto en secas frías que fueron 9), 5 de las cuales fueron de dos jales de la misma zona minera (Huahuaxtla) y 5 de las zonas aledañas para estudiar la distribución y origen de los contaminantes encontrados (tabla 4).

Se tomaron muestras de uno de los jales en el nivel alto, bajo y medio, mientras que en el segundo jal sólo se obtuvieron muestras en nivel medio y bajo por la dificultad de subir hasta la parte más alta. Esto se realizó con el fin de estudiar la uniformidad y homogeneidad en las características y componentes de los jales en cuestión, además de que se observó vegetación en sus partes superficiales.

Sitio	Coordenadas		Altura (snm)
	Latitud	Longitud	
Tlamacazapa	18°24'36.3"N	99°37'23.9"O	1212
El Aguacate	18°33'27.1"N	99°38'29.7"O	1786
La Cascada Cacalotenango	18°33'13.60"N	99°39'40.40"O	1782
El Horconcito (bajo)	18°32'58.70"N	99°43'43.40"O	2291
El Horconcito (alto)	18°33'0.30"N	99°43'37.20"O	2369
<b>Huahuaxtla (jal1-medio)</b>	<b>18°24'26.40"N</b>	<b>99°37'16.60"O</b>	<b>1154</b>
<b>Huahuaxtla (jal2-bajo)</b>	<b>18°24'50.40"N</b>	<b>99°37'28.60"O</b>	<b>1227</b>
<b>Huahuaxtla (jal1-arriba)</b>	<b>18°24'26.40"N</b>	<b>99°37'16.60"O</b>	<b>1154</b>
<b>Huahuaxtla (jal2-medio)</b>	<b>18°24'50.40"N</b>	<b>99°37'28.60"O</b>	<b>1227</b>
<b>Huahuaxtla (jal1-bajo)</b>	<b>18°24'26.40"N</b>	<b>99°37'16.60"O</b>	<b>1154</b>

Tabla 4. Sitios de muestreo, sus coordenadas geográficas y alturas sobre el nivel del mar.

La primera zona aledaña a los jales mineros fue la comunidad de Tlamacazapa, ubicada a 15 km al sureste del centro de Taxco de Alarcón y a 12 km al noroeste del municipio de Buena Vista de Cuellar. Tiene una población de aproximadamente 6 234 habitantes (SEDESOL 2010). El muestreo de suelo se realizó cerca de los pozos de agua de donde la población local toma para realizar sus actividades domésticas.



Figura 9. Ubicación del municipio de Taxco de Alarcón en el estado de Guerrero.

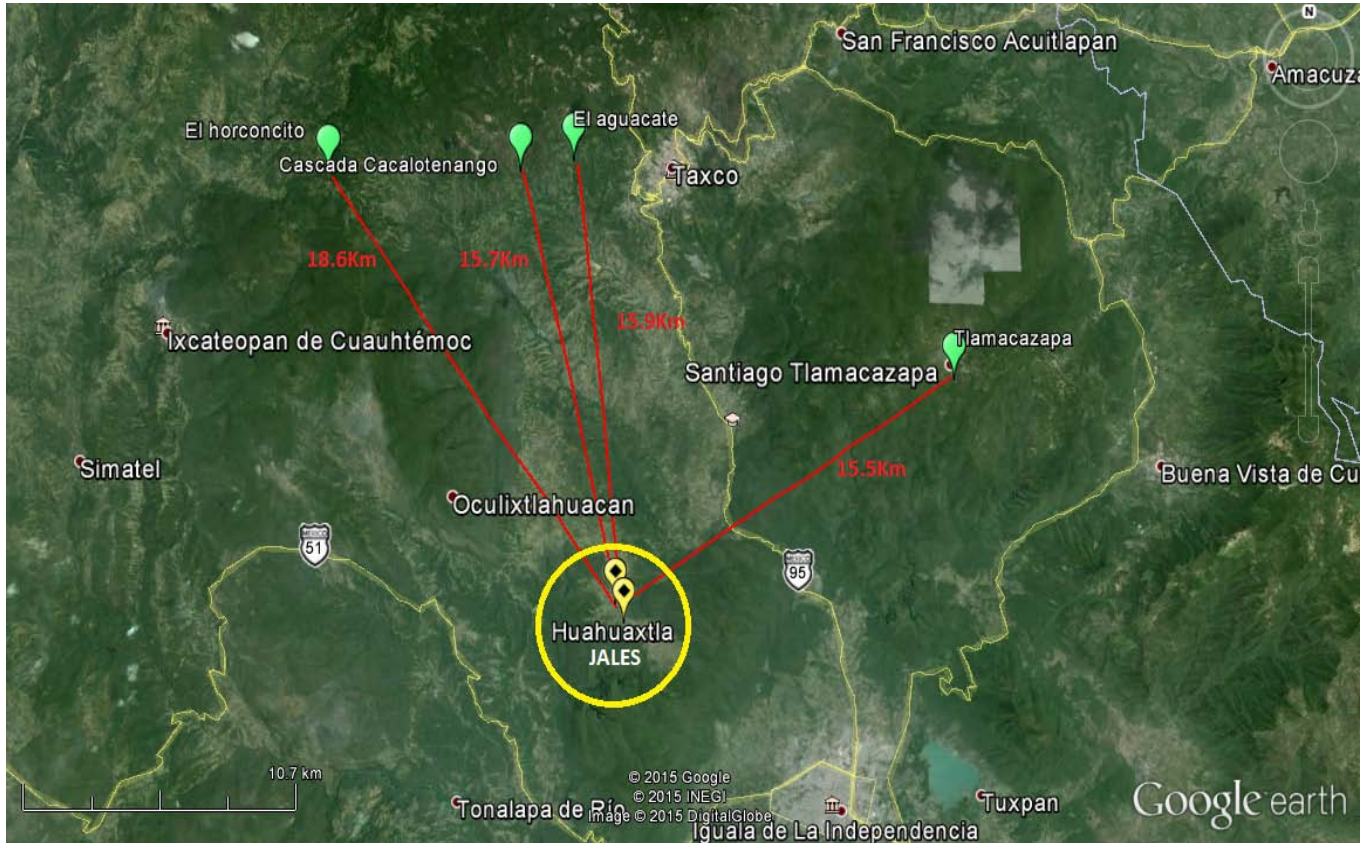


Figura 10. Mapa de sitios de muestreo y las localidades cercanas.

La siguiente zona aledaña fue El Aguacate, localidad ubicada dentro del municipio de Taxco de Alarcón, Guerrero. Es una comunidad pequeña, ya que cuenta con apenas 105 habitantes (SEDESOL 2010). Entre los principales ríos y arroyos de la región están el Cocula, Sultepec, Tepecoacuilco, Amacuzac y Mezcala.

La tercera zona aledaña escogida para el muestreo fue la Cascada Cacalotenango, ubicada en la localidad de Cacalotenango, la cual cuenta con 1 877 habitantes (SEDESOL 2010), que también utilizan recurrentemente el agua de la cascada para realizar sus actividades domésticas.



Figura 11. Mapa de los sitios de muestreo.

La cuarta zona aledaña de donde se tomaron muestras fue la localidad de El Horconcito, ubicado a 27 km de la cabecera municipal de Taxco de Alarcón. Cuenta con una población de 122 habitantes (SEDESOL 2010).

El último punto de muestreo fue en los jales mineros ubicados en la localidad de Huahuaxtla, al norte de Chilpancingo. Tiene una extensión territorial de 575 km<sup>2</sup> y una población de 497 habitantes (SEDESOL 2010).

Huahuaxtla colinda al norte con Tetipac, Pilcaya y el estado de Morelos, al sur con Iguala de la Independencia y Teloloapan, al este con el estado de Morelos y Buenavista de Cuéllar y al oeste con Ixcateopan de Cuauhtémoc y Pedro Ascencio Alquisiras (figura 10).

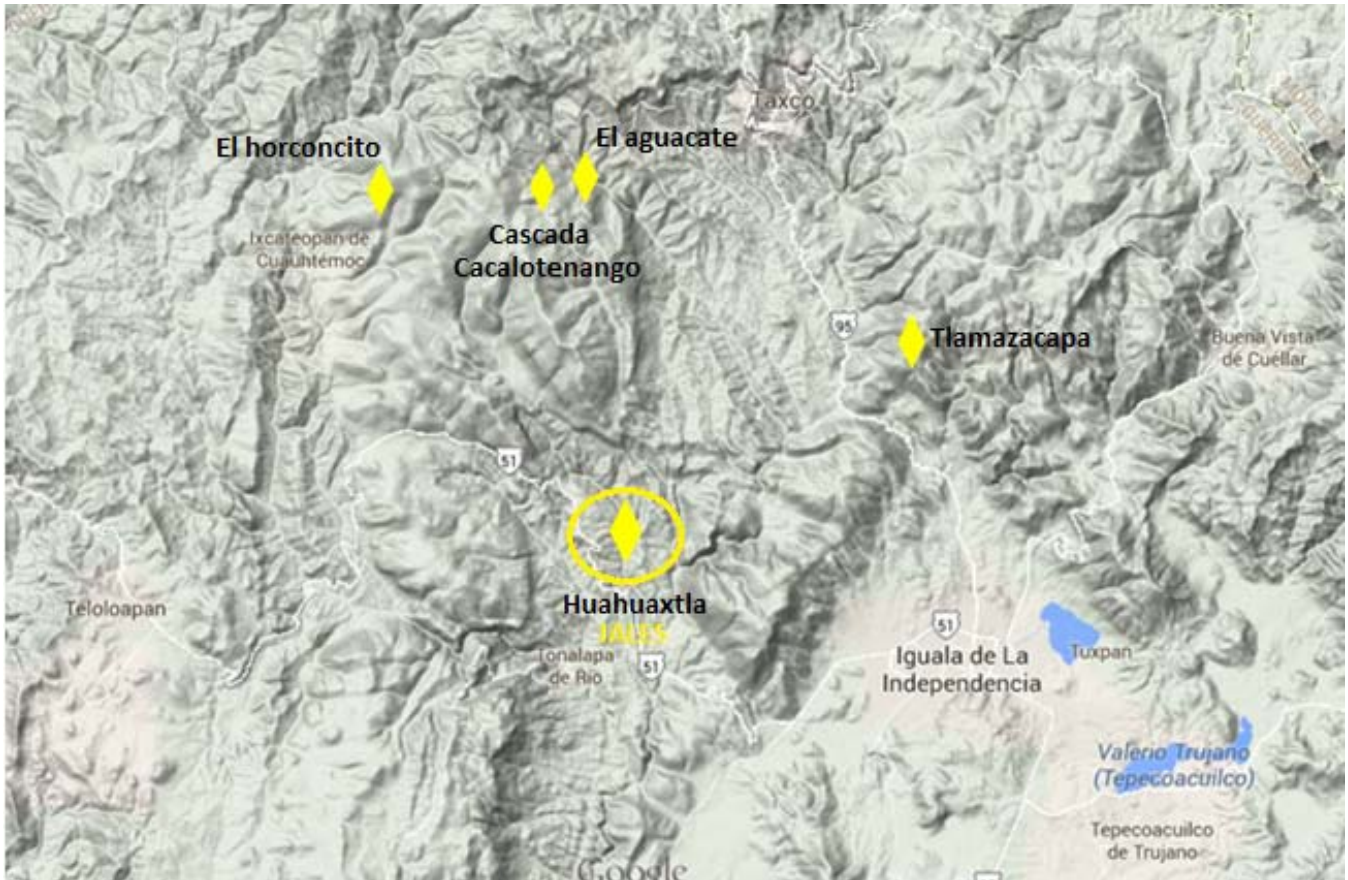


Figura 12. Mapa del relieve del área de muestreo.

Las localidades con mayor elevación sobre el nivel del mar son El Aguacate, Cacalotenango y el Horconcito, rebasando los 1 500 m de altura sobre el nivel del mar (figura 12). Tlamacazapa y la zona de jales mineros de Huahuaxtla se encuentran entre los 1 100 y 1 200 m de altura.

#### 4.2 Tratamiento de las muestras (secado, tamizado y almacenamiento).

Las muestras colectadas se trataron conforme a las normas NOM-021-SEMARNAT-2000 y NMX-AA-132-SCFI-2006, que establecen el procedimiento del traslado de la muestra al laboratorio, el cual incluye el secado, molienda, tamizado, homogeneizado, pesado y almacenamiento de la muestra.

El secado de las muestras consistió en extenderlas en charolas de plástico cubiertas con papel kraft durante una semana a temperatura ambiente para garantizar la eliminación de la humedad y evitar la generación de hongos u otros microorganismos dentro de los suelos colectados (figuras 13 y 14).

Para la molienda se utilizó un pistilo de porcelana con el fin de disgregar los cúmulos de tierra que se puedan encontrar para el posterior tamizado, el cual consiste en hacer pasar la muestra a través de un tamiz con aberturas de 2 mm (malla 10) de acero inoxidable para obtener un tamaño de partícula adecuado para realizar las pruebas de análisis correspondientes.

El homogeneizado de las muestras se llevó a cabo mediante el método de cuarteo, del cual se redujo el tamaño de muestra para obtener una porción representativa.

Finalmente las muestras representativas se almacenaron en bolsas de plástico.



Figuras 13 y 14. Secado de muestras de suelo y jales a temperatura ambiente.

### **4.3 Determinación de parámetros fisicoquímicos.**

#### **4.3.1 Tomados en campo.**

Se realizaron medidas in situ de temperatura ambiental y del suelo en cada sitio de muestreo con un termómetro marca Hanna Instruments modelo HI 991301N con el fin de conocer las condiciones ambientales en las que se encuentran estos sitios.

#### **4.3.2 pH, conductividad eléctrica y potencial redox.**

Se pesan aproximadamente 4 g de muestra de suelo para 20 mL de agua destilada, para mantener una relación 1:5 y se dejan agitando durante 20 min, posteriormente se filtran y se les mide el pH con un pHmetro marca Metrohm modelo 620 previamente calibrado. Para la determinación de la conductividad eléctrica se utiliza un conductímetro marca OACTON 110 series y para el potencial redox se utiliza un potenciómetro modelo 701A de Orion Research.

#### **4.3.3 Densidad real y aparente.**

El procedimiento que se siguió para esta determinación consiste en colocar en tubos falcón previamente pesados, la cantidad de muestra de suelo suficiente para llegar a los 10 mL marcados por los mismos tubos, y posteriormente se pesan, por lo tanto por diferencia se logra conocer el volumen aparente de los suelos (densidad aparente). Sin embargo, los suelos siempre dejan espacios si no se comprimen, de manera que el espacio que están ocupando no es el real, para solucionar esto se llenaron hasta la marca de 10 mL con agua, sin hacer presión y con mucho cuidado, para posteriormente pesarlos y de esta manera obtener tanto el volumen de la marca como el volumen que ocupa el agua, y gracias a esta diferencia podemos determinar el volumen real que ocupa el suelo, y a su vez, su densidad real.

Las fórmulas para su cálculo se muestran a continuación:



$$\rho_{aparente} = \frac{(m_{\text{tubo + tierra}}) - (m_{\text{tubo}})}{V_{aparente}}$$

$$\rho_{real} = \frac{(m_{\text{tubo + tierra}}) - (m_{\text{tubo}})}{(V_{aparente}) - (V_{agua})}$$

$$\% \text{ de espacio poroso } (n) = \left(1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}}\right) \times 100$$

#### 4.3.4 Porcentaje de Materia orgánica (% M.O.).

Se pesan aproximadamente 0.5 g para las muestras aparentemente con menor contenido de materia orgánica y 0.1 g para las que se espera un mayor valor de este parámetro. Se le agrega a cada muestra 10 mL de  $K_2Cr_2O_7$  0.141M y 20 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, se agita cada una durante 1 min manualmente y se deja enfriar de 20 a 30 minutos.

Posteriormente se les agregan 5 mL de  $H_3PO_4$  concentrado con el fin de evitar interferencias de  $Fe^{3+}$  en la titulación del  $K_2Cr_2O_7$  con  $FeSO_4$ . Después se les lleva a la marca de aforo de 100 mL y se toman alícuotas de 25 mL para su titulación con una disolución de  $FeSO_4$  0.2 M previamente normalizada.

Las titulaciones se monitorean potenciométricamente y se trazan las curvas de titulación respectivas.

#### 4.3.5 Potencial z.

Para las mediciones de potencial z se preparan suspensiones de cada muestra en un volumen aproximado de 30 mL de agua. La determinación se realiza con un equipo Zeta-meter modelo 3.0+, aplicando una diferencia de potencial de 100 V.

#### 4.3.6 Titulaciones ácido-base.

Para las titulaciones ácido base se pesa 0.1 g de muestra y se les agregan 30 mL de agua, para después dejarlas agitando durante 20 min. Se realizan las titulaciones potenciométricas con disoluciones de  $NaOH$   $6 \times 10^{-3}$  M y  $HCl$   $5.96 \times 10^{-3}$  M previamente normalizadas.

#### **4.4 Determinación de metales totales.**

Para la determinación de las concentraciones totales de plomo, cromo, vanadio, cadmio, manganeso y níquel se utilizó la técnica de Absorción Atómica por horno de grafito conforme a la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.

##### **4.4.1 Preparación de la muestra: Digestión ácida asistida por microondas.**

Se pesan aproximadamente 0.5 g de muestra de suelo y se coloca en tubos de fluorocarbono (liners) y se les agregan 10 mL de HNO<sub>3</sub> 3.2 M y 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 32 % v/v. Se prepara además un blanco con 10 mL de HNO<sub>3</sub> 3.2 M y 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 32 % v/v.

Posteriormente se colocan las muestras, ya con sus chaquetas, en los contenedores y se meten al carrusel del horno de microondas, colocando el blanco en la posición # 1, el cual se conecta al sensor de temperatura y presión (figuras 15 y 16).

El equipo (horno de microondas marca CEM modelo MARS 5) se programa para realizar una rampa de temperatura durante 20 min hasta llegar a una temperatura de 180 °C, en la cual se mantiene durante 10 min, para luego disminuir y comenzar el enfriamiento durante 30 min.

Esta digestión ácida se realiza con el fin de eliminar toda la materia orgánica que pueda interferir al momento de realizar el análisis en el equipo de absorción atómica, además de asegurar que los metales totales de la muestra se encuentren solubles para su posterior análisis.

Terminada la digestión, se filtra el contenido de los tubos y se llevan a la marca de aforo de 100 mL con agua desionizada en matraces volumétricos. Se almacenan en frascos de plástico y se colocan en refrigeración.



Figuras 15 y 16. Tubos de flurocarbón (liners) en los contenedores para la digestión ácida en el horno de microondas.

#### **4.5 Determinación de metales solubles.**

La determinación de la fracción soluble en condiciones naturales de los metales pesados en suelos es de gran importancia, ya que está directamente relacionada con la fracción geodisponible, que es la que puede movilizarse fácilmente por arrastre de agua, afectando zonas donde pueda existir contacto directo entre los contaminantes y los seres vivos (NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004).

##### **4.5.1 Extracción a pH controlado.**

Para determinar la fracción geodisponible de metales pesados en las muestras de suelo se utiliza la metodología planteada por la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004. Es un procedimiento para lixiviar suelos con agua en un sistema abierto (en equilibrio con CO<sub>2</sub>) a pH controlado (pH=5.5).

Se pesan cantidades conocidas de cada muestra de suelo (aproximadamente 2 g) y se les agregan 40 mL de agua destilada manteniendo una relación 1:20 en peso/volumen (método ASTM D 3987-85). Posteriormente se les ajusta el pH a 5.5 con gotas de HCl 0.01 M. Estas disoluciones con el pH controlado se ponen en agitación durante aproximadamente 18 horas a 29 rpm en el equipo ORBIT SHAKER Lab line. Transcurrido este tiempo se filtran por gravedad con filtros grado 40 marca Whatman y se llevan a un volumen de 100 mL (figura 17). Se prepara de igual manera un blanco sin muestra.



Figura 17. Extracción de especies solubles en las muestras de suelo.

Las curvas de calibración utilizadas en la determinación de los metales solubles son las mismas que las utilizadas en la determinación de metales totales en las muestras de jales y suelos, las cuales se describen a continuación.

#### **4.6 Preparación de curvas de calibración de metales pesados.**

Las curvas de calibración se realizaron por triplicado, y las que se muestran en el capítulo de resultados son las curvas promedio obtenidas de cada metal para determinar sus concentraciones totales y solubles dentro de las muestras de suelo utilizando material certificado.

Los reactivos utilizados para el trazo de las curvas de calibración de enlistan a continuación.

- ✚ Disolución estándar de plomo Pb concentración 1 000 mg/L marca Crescent Chemical Co. Inc., con  $\text{HNO}_3$  4 % con caducidad en agosto del 2015.
- ✚ Disolución estándar de cromo Cr concentración 1 000 mg/L marca Crescent Chemical Co. Inc., con  $\text{HNO}_3$  4 % con caducidad en julio del 2015.
- ✚ Disolución estándar de vanadio V concentración 1 000 mg/L marca Crescent Chemical Co. Inc., con  $\text{HNO}_3$  4 % con caducidad en julio del 2015.

- ✚ Disolución estándar de cadmio Cd concentración 1 000 mg/L marca Crescent Chemical Co. Inc., con HNO<sub>3</sub> 4 % con caducidad en julio del 2015.
- ✚ Disolución estándar de manganeso Mn concentración 1 000 mg/L marca Crescent Chemical Co. Inc., con HNO<sub>3</sub> 4 % con caducidad en julio del 2015.
- ✚ Disolución estándar de níquel Ni concentración 1 000 mg/L marca Crescent Chemical Co. Inc., con HNO<sub>3</sub> 4 % con caducidad en agosto del 2015.

Se utilizó el siguiente equipo para la determinación de metales pesados:

- Equipo: Espectrofotómetro de AA por horno de grafito marca GBC Avanta  $\Sigma$  con PAL 3000 Auto-Sampler.
- Fuente radiante: Lámpara de cátodo hueco de cada metal marca Photronlamps.

Las longitudes de onda con las que se trabaja para cada metal en el equipo de absorción atómica se muestran en la tabla 5.

Metal	Mn	Cd	Cr	V	Ni	Pb
Longitud de onda (nm)	279.5	228.8	357.9	318.3	232.0	217.0

Tabla 5. Longitudes de onda utilizadas para cada metal pesado en el equipo de absorción atómica.

Se utilizó el sistema Auto Sampler (figura 18) del equipo de Absorción Atómica por horno de grafito para realizar la aspiración de cada muestra de manera automática.

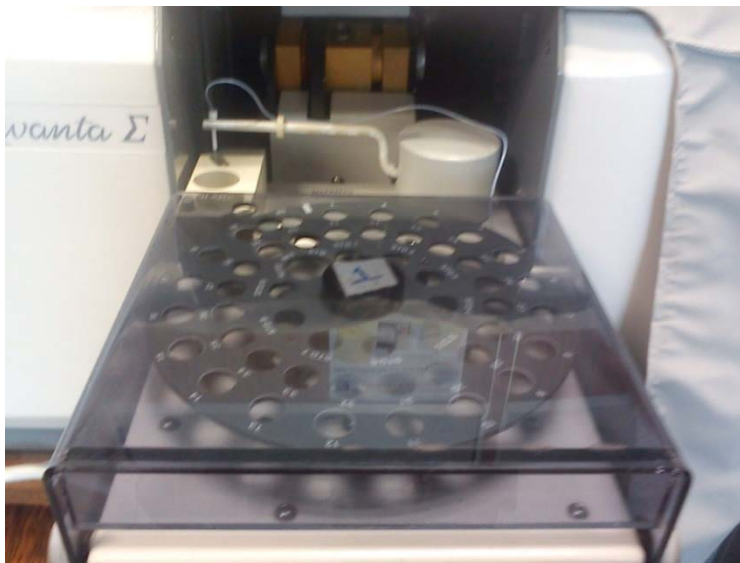


Figura 18. Sistema Auto-Sampler del Equipo de AA por horno de grafito.

Se preparan de 5 a 6 estándares de cada metal en diferentes intervalos de concentración, partiendo de una disolución de 100  $\mu\text{g/L}$  proveniente de la dilución de la disolución patrón de 1 000  $\text{mg/L}$  de cada metal. Las concentraciones y los factores de dilución para los estándares se encuentran en el capítulo 5 de resultados.

#### **4.7 Determinación de mercurio Hg total y soluble.**

Para la determinación de mercurio total y soluble en las muestras de suelo se utilizan las disoluciones preparadas con base en los procedimientos descritos anteriormente para los demás metales pesados (digestión ácida asistida por microondas para los contenidos totales y extracción a pH controlado para la fracción soluble). A estas disoluciones se les dio un tratamiento adicional para la cuantificación de mercurio, ya que si bien es fácil determinar la fracción inorgánica de este metal en suelos, resulta complicado cuantificar la fracción orgánica, debido a que los compuestos orgánicos de mercurio únicamente se pueden analizar si se rompen sus enlaces y se forman los iones de mercurio.

Una forma de realizar esto es añadiendo un agente oxidante, como permanganato de potasio, que garantice la oxidación de los compuestos orgánicos de mercurio y que éste se encuentre en su forma más oxidada (EPA method 2452 for mercury). El exceso de permanganato de potasio se elimina con la adición de clorhidrato de hidroxilamina.

El equipo que se utilizó para estas determinaciones fue un equipo de Absorción Atómica con Generador de Hidruros marca GBC (figura 19).

-Reactivos.

- ✚ Permanganato de potasio  $\text{KMnO}_4$  marca J. T. Baker.
- ✚  $\text{HNO}_3$  concentrado marca Meyer.
- ✚ Clorhidrato de hidroxilamina marca Meyer.
- ✚  $\text{NaBH}_4$  marca J. T. Baker.
- ✚  $\text{HCl}$  concentrado marca Meyer.



Figura 19. Generador de Hidruros GBC.

#### 4.7.1 Preparación de muestras.

Para la determinación del mercurio total se toma de 1 a 5 mL (según la concentración de Hg) de cada disolución preparada de las muestras de suelo para la cuantificación de los metales pesados totales, y se les agrega aproximadamente 20 mL de agua desionizada, 3 mL de HNO<sub>3</sub> conc. y 2.5 mL de KMnO<sub>4</sub> al 5% p/v. Se agitan manualmente y se dejan reposar durante 15 minutos, posteriormente se les agrega gota a gota la disolución de clorhidrato de hidroxilamina al 10 % p/v hasta desaparecer el tono púrpura del KMnO<sub>4</sub> dejándolas incoloras (EPA method 7471B 2007). Para su análisis se aforan a un volumen de 50 mL con agua desionizada.

Para la determinación de la fracción soluble de mercurio se toma un volumen de 40 mL de cada disolución preparada para el análisis de los otros metales solubles (para que la dilución de éstos sea mínima) y de igual manera se les agregan 3 mL de HNO<sub>3</sub> conc. y 2.5 mL de KMnO<sub>4</sub> al 5 %. Se agitan y se dejan reposar por 15 min para posteriormente agregarles la hidroxilamina al 10 %. Estas disoluciones también se aforan a 50 mL.

#### 4.7.2 Preparación de curvas de calibración de mercurio.

Los estándares y el blanco que se utilizan para las curvas de calibración de mercurio se preparan de igual manera que las muestras (con 3 mL de HNO<sub>3</sub> conc. y 2.5 mL de KMnO<sub>4</sub> al 5 % y después se agregan las gotas de hidroxilamina hasta dejarlas incoloras).

-Reactivos:

- Disolución estándar de mercurio Hg concentración 1 000 mg/L marca Crescent Chemical Co. Inc., con HNO<sub>3</sub> 4 % con caducidad en julio del 2015.

A diferencia del equipo de AA por horno de grafito, el de Generador de Hidruros utilizado no cuenta con sistema auto-sampler para la aspiración de muestras, ni



auto-mix para aspiración de las disoluciones estándar de las curvas de calibración, por lo que todo se realiza de manera manual.

- Equipo: Espectrofotómetro de AA con Generador de Hidruros HG3000 marca GBC modelo 932 AA.
- Fuente radiante: Lámpara de cátodo hueco de Hg marca Photronlamps.
- Longitud de onda: 253.7 nm.
- Tipo de flama: aire-acetileno.

Se preparan 7 estándares de Hg en el intervalo 1 a 15  $\mu\text{g/L}$ , partiendo de una disolución de 100  $\mu\text{g/L}$  proveniente de la dilución de la disolución patrón de 1 000 mg/L de Hg. Las concentraciones y los factores de dilución para los estándares se encuentran en el capítulo 5 de resultados.

#### 4.8 Control de calidad.

Se utilizó material certificado para realizar las curvas de calibración de los metales pesados y se corrió una curva cada 10 muestras analizadas, además se realizó una limpieza con blancos antes de cada curva de calibración.

La precisión se midió con los valores de desviación estándar relativa %RSD para las repeticiones en las lecturas de las muestras, los cuales se consideraron válidos si eran menores o iguales a 10 (%RSD ≤ 10).

En casos donde el %RSD es mayor a 10, se descartan los valores anómalos haciendo uso de la regla empírica (Anexo I), la cual indica que el 99.7 % de los resultados se encuentran dentro de tres desviaciones estándar con respecto a la media ( $X-3\sigma$ ) y ( $X+3\sigma$ ), por lo que los valores que quedan fuera de este intervalo pueden ser eliminados.

El límite de detección nos ayuda a diferenciar si las lecturas que obtenemos pertenecen al analito o al ruido producido en el equipo. Los límites de detección reportados para mercurio y los demás metales pesados en el equipo de Absorción Atómica con horno de grafito y generador de hidruros para mercurio se muestran en la tabla 6.

Metal	Mn	Cd	Cr	V	Ni	Pb	Hg
Límite de detección (µg/L)	0.46	0.07	0.38	3.12	0.78	1.14	<b>0.20</b>

Tabla 6. Límites de detección de metales pesados para el equipo de absorción atómica con horno de grafito y con generador de hidruros para Hg.

## CAPÍTULO 5.

### RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 5.1 Determinación de parámetros fisicoquímicos.

##### 5.1.1 Tomados en campo.

Se tomaron medidas de temperatura *in situ* de cada muestra en las tres distintas épocas del año. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Muestreo Taxco	M-1		M-2		M-3	
	Secas calientes		Lluvias		Secas frías	
Sitio	T <sub>amb</sub> (°C)	T <sub>muestra</sub> (°C)	T <sub>amb</sub> (°C)	T <sub>muestra</sub> (°C)	T <sub>amb</sub> (°C)	T <sub>muestra</sub> (°C)
Tlamacazapa	19.8	19.5	19.2	21.4	25.1	35.7
El Aguacate	19.3	18.6	19.1	19.0	21.9	17.9
Cascada Cacalotenango	19.3	17	17.1	17.5	22.8	17.2
Horconcito(bajo)	13.4	14.4	16.6	15.3	20.8	21.5
Horconcito(alto)	19	15.5	16.6	15.3	-	-
<b>Huahuaxtla (jale 1)</b>						
Alto	31.8	33	25.3	27.4	28.6	23.7
Medio	30.9	29.9	24.7	25.8	26.8	28.5
Abajo	28.2	28.2	21.3	24.6	28.5	22.3
<b>Huahuaxtla (Jale 2)</b>						
Medio	29.2	29.2	22.6	28.0	27.3	19.1
Bajo	28.9	29.5	21.4	23.8	27.3	22.9

Tabla 7. Datos de temperatura ambiental y de la muestra en cada sitio de muestreo para los tres muestreos.

Las temperaturas ambientales más elevadas se registraron en la época de secas frías para las zonas aledañas y en época de secas calientes para los jales mineros. Los valores de temperatura ambiental y de la muestra para el sitio Tlamacazapa son más altos en época de secas frías que en época de secas calientes, estas diferencias pueden deberse a que las lecturas fueron tomadas a distinta hora del día, además de la influencia de si el día fue nublado o no.

En cuanto a la temperatura del suelo registrada para cada sitio en las distintas épocas del año se observa poca variabilidad, sin embargo, para los jales mineros se muestran menores temperaturas en época de secas frías.

No se cuenta con los datos de las temperaturas del Horconcito alto en época de secas frías debido a que fue imposible obtener esta muestra, ya que el terreno se encontraba deslavado. En la tabla 8 se muestran los sitios de muestreo y sus respectivas etiquetas para su análisis.

Etiqueta	Sitio
1	Tlamacazapa
2	El Aguacate
3	La Cascada Cacalotenango
4	El Horconcito (bajo)
5	El Horconcito (alto)
6	<b>Huahuaxtla (jal1-medio)</b>
7	<b>Huahuaxtla (jal2-bajo)</b>
8	<b>Huahuaxtla (jal1-arriba)</b>
9	<b>Huahuaxtla (jal2-medio)</b>
10	<b>Huahuaxtla (jal1-bajo)</b>

Tabla 8. Sitios de muestreo y sus respectivas etiquetas.

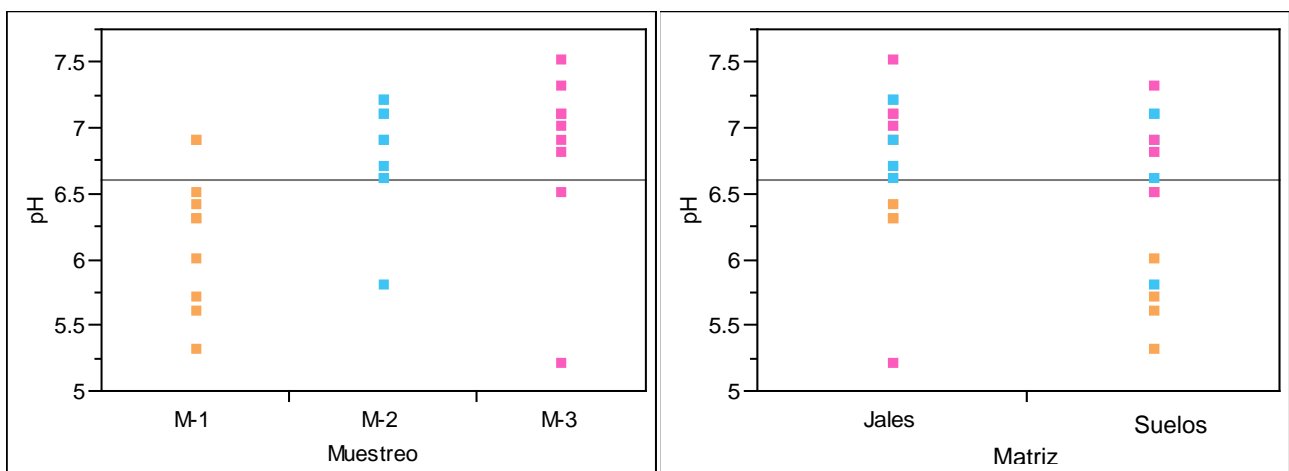
### 5.1.2 pH, conductividad eléctrica y potencial redox.

En la tabla 9 se muestran los resultados de las mediciones de pH, conductividad eléctrica y potencial redox en las muestras de suelo de las zonas aledañas y de los jales mineros en los tres muestreos realizados.

Muestra	pH			Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )			Potencial redox (mV)		
	M-1	M-2	M-3	M-1	M-2	M-3	M-1	M-2	M-3
Agua destilada	7.1	6.8	6.6	8.88	8.04	13.91	90.2	334.3	511.2
1	6.5	7.1	7.3	205	81.8	209	88	223.5	221.1
2	5.3	5.8	6.5	367	516	698	123	270.1	199.3
3	5.7	7.1	6.8	69.4	259	327	104.3	230	334.4
4	6	6.9	6.9	199	2630	246	107	234.8	375.0
5	5.6	6.6	-	156.5	284	-	114.7	251.8	-
6	6.4	6.6	5.2	3610	144.2	3900	129.4	308.0	433.9
7	6.3	6.7	7	3570	1487	4260	117.5	271.1	339.0
8	6.9	7.2	7.1	435	108.8	333	84.9	234.3	245.4
9	6.9	6.9	7.1	3670	408	4090	109.4	246	285.0
10	6.3	7.2	7.5	6530	5510	5770	136.6	247.3	274.3

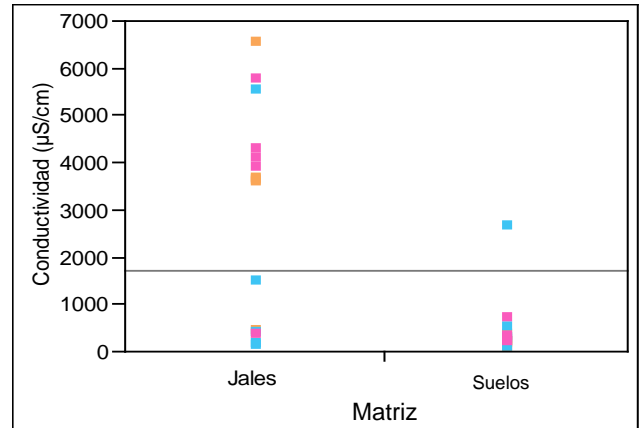
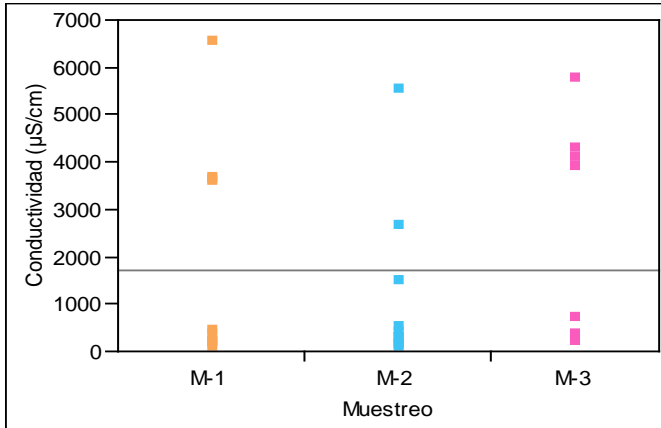
Tabla 9. Valores de pH, conductividad eléctrica y potencial redox en las muestras de suelos y jales.

Los valores de pH para las muestras del primer muestreo M-1 (época de secas calientes) resultaron ser menores al pH del agua destilada, por lo que se les considera moderadamente ácidas. Los suelos de zonas aledañas a los jales (suelos normales) para este muestreo fueron las que presentaron valores más bajos con respecto a los jales mineros. Esta tendencia se observa de igual manera para los muestreos M-2 y M-3, cuyo promedio de pH es de 6.8 para ambos, mientras que para M-1 el promedio de pH tiene un valor de 6.2, por lo que es el muestreo con resultados de pH más bajos.



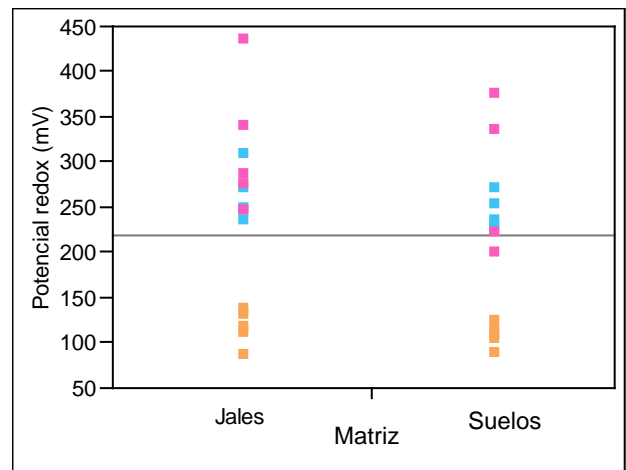
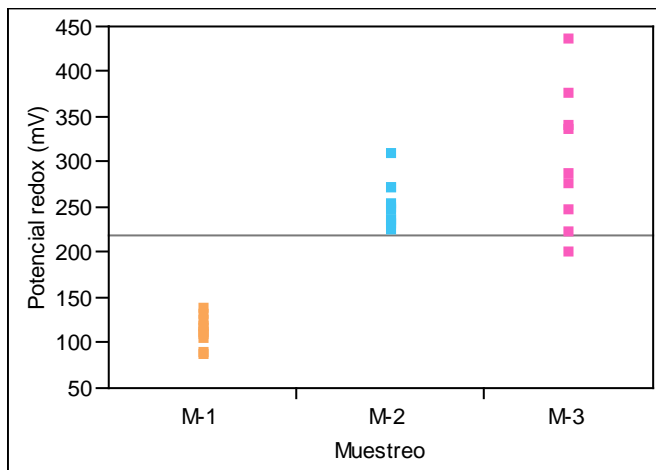
Gráficos 1 y 2. Valores de pH con respecto a cada muestreo y a tipo de matriz.

En cuanto a los valores de conductividad eléctrica se puede observar poca variación significativa en cuanto a los tres muestreos, mientras que si analizamos el tipo de suelo podemos ver que son los jales los que muestran mayores valores de conductividad, esto debido a que probablemente contengan un mayor número de sales que al disolverse conducen la electricidad.



Gráficos 3 y 4. Valores de conductividad con respecto a cada muestreo y a tipo de matriz.

Los resultados de potencial redox para las muestras de suelo mostraron que en el tercer muestreo M-3 se registraron los valores más altos y en el primero M-1 los más bajos, esto quiere decir que en época de secas frías tanto los jales mineros como los suelos colectados se encontraron más oxidados que en época de secas calientes o incluso en lluvias. En cuanto a la variación del tipo de matriz no se encontraron diferencias significativas.



Gráficos 5 y 6. Valores de potencial redox con respecto a cada muestreo y a tipo de matriz.

En general las muestras de jales son las que resultaron tener valores más altos de pH, sin embargo, se encuentran dentro del intervalo de pH que va de 6.6 a 7.3 para que un suelo sea considerado como neutro según la NOM-021-SEMARNAT-2000, por lo que podemos decir que tienen gran capacidad de amortiguamiento y poca probabilidad de generar drenaje ácido minero, en comparación con los suelos de las zonas aledañas, los cuales presentaron valores más ácidos, debido a la mayor presencia de humus en el suelo, reflejado en los resultados de porcentaje de materia orgánica (gráficos 7 y 8).

De igual manera los jales son los que presentaron valores mayores de conductividad eléctrica debido al contenido de sales solubles como bicarbonatos, los cuales pueden ser responsables del amortiguamiento del pH, manteniéndolo en un intervalo prácticamente neutro. Sin embargo, al tener un contenido mayor de sales, existe la posibilidad de tener más especies solubles con facilidad de migrar a través del suelo por arrastre de agua, por efecto de fuerza iónica.

### **5.1.3 Densidad real y aparente.**

Los resultados de la densidad real y la densidad aparente se muestran en la tabla 10. Según la clasificación de la NOM-021-SEMARNAT-2000 todas las muestras de suelo pertenecen a suelos arenosos ( $\rho_{real} > 1.32$  g/mL), los cuales son los que se encuentran más consolidados. Se puede observar también que los suelos más porosos son los de las zonas aledañas con respecto a los jales, lo que significa que estos últimos tienen menor capacidad de filtración de agua.

Muestra	$\rho$ aparente (g/mL)			$\rho$ real (g/mL)			% n (porosidad)		
	M-1	M-2	M-3	M-1	M-2	M-3	M-1	M-2	M-3
1	0.9309	1.0824	1.0425	2.5186	3.1171	2.9562	63.038	65.27	64.73
2	0.6471	0.5776	0.5367	1.7840	1.7595	2.1472	63.73	67.17	75.00
3	1.2622	0.9294	0.6887	2.4810	2.1881	2.1943	49.126	57.52	68.61
4	0.6196	1.0685	0.8349	2.1547	2.0382	2.3761	71.245	47.58	64.86
5	0.7786	0.7797	-	1.9022	1.9589	-	59.071	60.19	-
6	1.1352	0.9199	0.9682	2.4539	1.8267	1.7665	53.74	49.64	45.19
7	1.1035	1.0238	0.9980	2.4922	1.8630	1.7011	55.723	45.05	41.33
8	1.1789	1.0459	1.2229	2.1576	2.3512	2.2542	45.361	55.52	45.75
9	1.1123	0.5778	1.0516	2.8692	2.4866	1.8477	61.232	76.76	43.08
10	1.0736	0.0159	0.9873	2.0753	1.7523	1.7304	48.268	42.02	42.94

Tabla 10. Resultados de densidad real y aparente, además del porcentaje de porosidad de las muestras de suelos y jales.

#### 5.1.4 Porcentaje de materia orgánica (% M. O.).

Los resultados del porcentaje de carbono oxidable y materia orgánica en las muestras se muestran en la tabla 11.

Muestra	% Carbono oxidable			% Materia orgánica (M.O.)		
	M-1	M-2	M-3	M-1	M-2	M-3
1	3.829	0.651	0.469	6.601	1.123	0.809
2	3.644	4.449	4.557	6.281	7.669	7.856
3	0.249	0.929	1.863	0.429	1.602	3.211
4	5.316	1.479	1.602	9.165	2.550	2.762
5	1.576	1.876	-	2.718	3.234	-
6	0.169	0.637	0.459	0.291	1.098	0.791
7	0.083	0.402	0.198	0.144	0.694	0.341
8	0.529	0.369	0.167	0.913	0.635	0.287
9	0.043	1.089	0.164	0.074	1.878	0.283
10	0.000	0.067	0.033	0.000	0.115	0.057

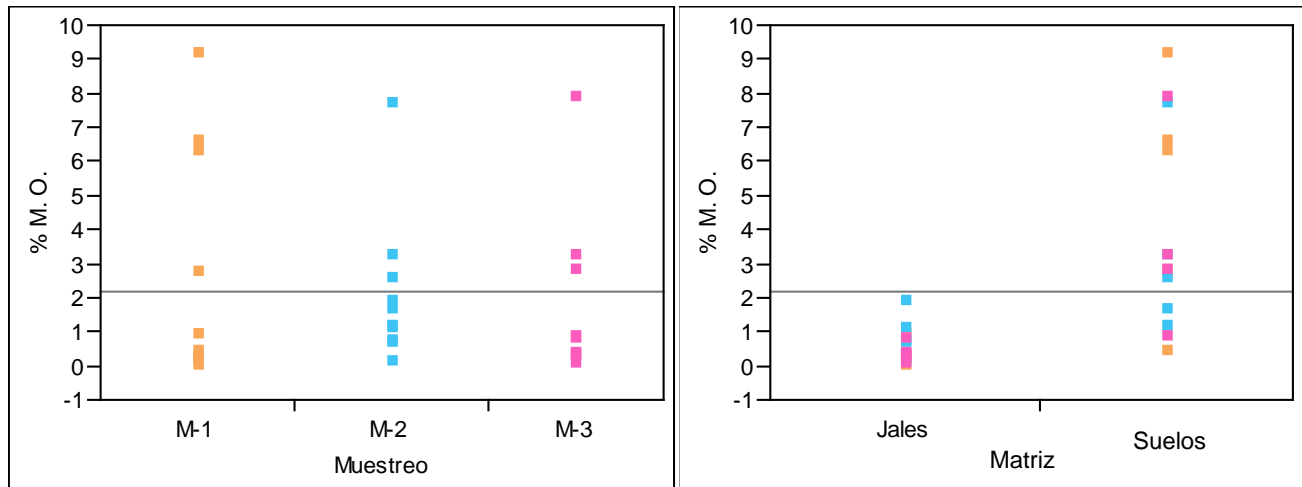
Tabla 11. Valores de % de C oxidable y materia orgánica en muestras de suelos y jales.

Se puede observar que las muestras con un mayor porcentaje de carbono oxidable y de materia orgánica son las tomadas en las zonas aledañas, lo cual era predecible por la coloración más oscura que la de los jales, lo cuales no deberían contener materia orgánica debido a que son residuos mineros, sin embargo, con el tiempo la capa superficial de éstos tiende a incorporar materia orgánica del suelo por diversas actividades como pastoreo o arrastre de hojarasca. Otro motivo por el cual se registraron valores de % M.O. mayores a 0 para los jales puede ser la presencia de algún componente como pirita, que reaccionara con el dicromato.



Los suelos de las zonas aledañas son los que presentaron valores de pH más bajos, debido a la presencia de los ácidos húmicos y fúlvicos, componentes principales del humus en el suelo, que se ve reflejado en la cantidad de materia orgánica contenida (gráfico 8).

La variabilidad de estos parámetros con respecto a las épocas del año en general no tiene gran significancia (gráfico 7), sin embargo, si se analizan los datos individualmente si se encuentran algunas variaciones importantes.



Gráficos 7 y 8. Valores de % de M. O. con respecto a cada muestreo y a tipo de matriz.

Para identificar si las variaciones de cada parámetro fisicoquímico fueron estadísticamente significativas se realizó el análisis ANOVA (Análisis de varianzas) para los factores: muestreo, sitio y tipo de suelo (ANEXO II). Los resultados se muestran en la tabla 12 en donde el símbolo + representa variabilidad significativa.

Parámetro	Muestreo	Sitio	Tipo de matriz
pH	+	-	-
Conductividad	-	+	+
Potencial redox	+	-	-
% M. O.	-	+	+

Tabla 12. Resultados del análisis ANOVA para los parámetros fisicoquímicos.

La variación de los parámetros con respecto al sitio y al tipo de matriz resultaron ser idénticas, ya que las zonas aledañas son las que representan al tipo de suelo “normal” y los jales son los provenientes de un mismo sitio (Huahuaxtla).

De esto podemos decir que existió variabilidad importante de pH y de potencial redox en cada muestreo realizado, sin embargo, estos parámetros parecen mantenerse uniformes en toda el área de muestreo, tanto para jales como para suelos de las zonas aledañas.

La conductividad y el porcentaje de materia orgánica presentaron variación importante para el tipo de suelo y para el sitio, lo cual es lógico ya que las muestras de zonas aledañas son las que tienen un mayor contenido de M. O. y los jales mineros son los que presentan mayores conductividades eléctricas.

### 5.1.5 Potencial zeta.

Los resultados de las mediciones de potencial z en las muestras de suelo se encuentran en la tabla 13.

Muestra	Potencial Z promedio (mV)			pH		
	M-1	M-2	M-3	M-1	M-2	M-3
1	-11.8	-13.3	-19.9	6.5	7.1	7.3
	12		17.49			
2	-22.1	-20.3	-15.2	5.3	5.8	6.5
	11.37		13.21			
3	-17	-15.8	-23.7	5.7	7.1	6.8
	13.47		15.35			
4	-	-16.3	-16.5	6	6.9	6.9
	14.38		15.04			
5	-12.8	15.6	-	5.6	6.6	-
6	-23.3	-5.08	-8.28	6.4	6.6	5.2
7	-10	-18.1	-12.2	6.3	6.7	7
8	-6.64	-13.3	-17.6	6.9	7.2	7.1
9	-10.8	-20.0	-18.4	6.9	6.9	7.1
10	-12.4	-9.17	-18.9	6.3	7.2	7.5

Tabla 13. Resultados de potencial z y su relación con el pH.

Se obtuvieron valores de potencial z tanto negativos como positivos para algunas muestras de suelos de las zonas aledañas, ya que se observaron en el

microscopio partículas de distintos tamaños que se movían en direcciones opuestas entre ellas al aplicarles una diferencia de potencial. Esto quiere decir que las muestras de suelo contienen partículas que pueden cargarse superficialmente tanto de manera positiva como negativa.

Por otro lado, los jales mineros tienden a cargarse negativamente en el valor de pH que presentan naturalmente (ligeramente ácido a neutro). Esto puede ser resultado de sustituciones isomórficas de un catión con menor carga que sustituya a uno con una carga mayor en la superficie de las arcillas o arenas contenidas en los suelos y jales.

### 5.1.6 Titulaciones ácido-base.

Se realizaron las curvas de titulación ácido-base para cada una de las muestras en cada época del año, sin embargo, las únicas en las que se observó un punto de equivalencia con HCl fueron algunas de jales mineros, las cuales presentan un comportamiento similar al mostrado en el gráfico 9.

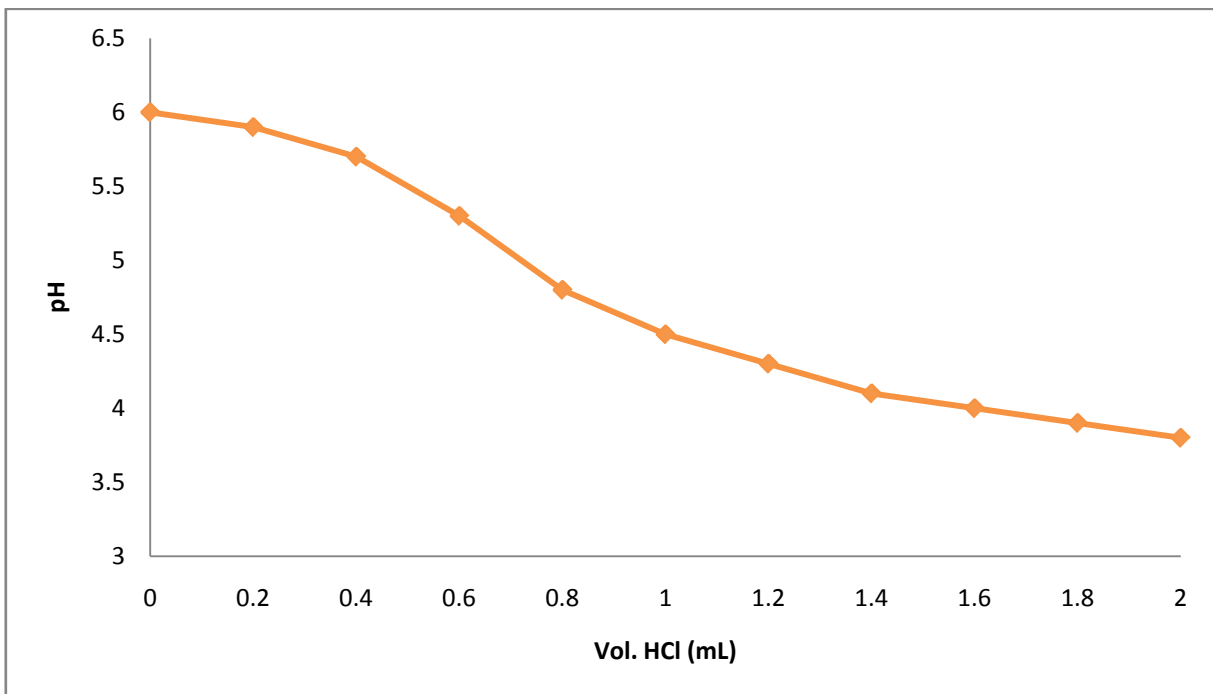
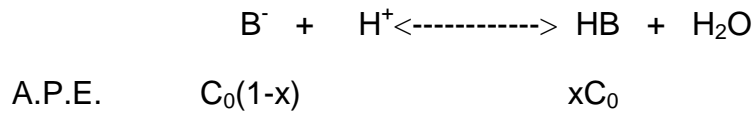


Gráfico 9. Curva de titulación de una muestra de jales mineros con HCl  $5.96 \times 10^{-3}$  M con punto de equivalencia en Vol. HCl = 0.5 mL.

Para el cálculo de pka de la especie que se tituló se utilizó el siguiente modelo:



Del cual, antes del punto de equivalencia tenemos únicamente al par B<sup>-</sup>/HB, por lo que podemos escribir el pH en función de estas especies de la siguiente manera:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[1-x]}{[x]}$$

Se graficó conforme a la ecuación de la recta en un intervalo de 0 < x < 1 y se obtuvo el gráfico 10, en donde la ordenada al origen corresponde al valor de pka de la especie titulada.

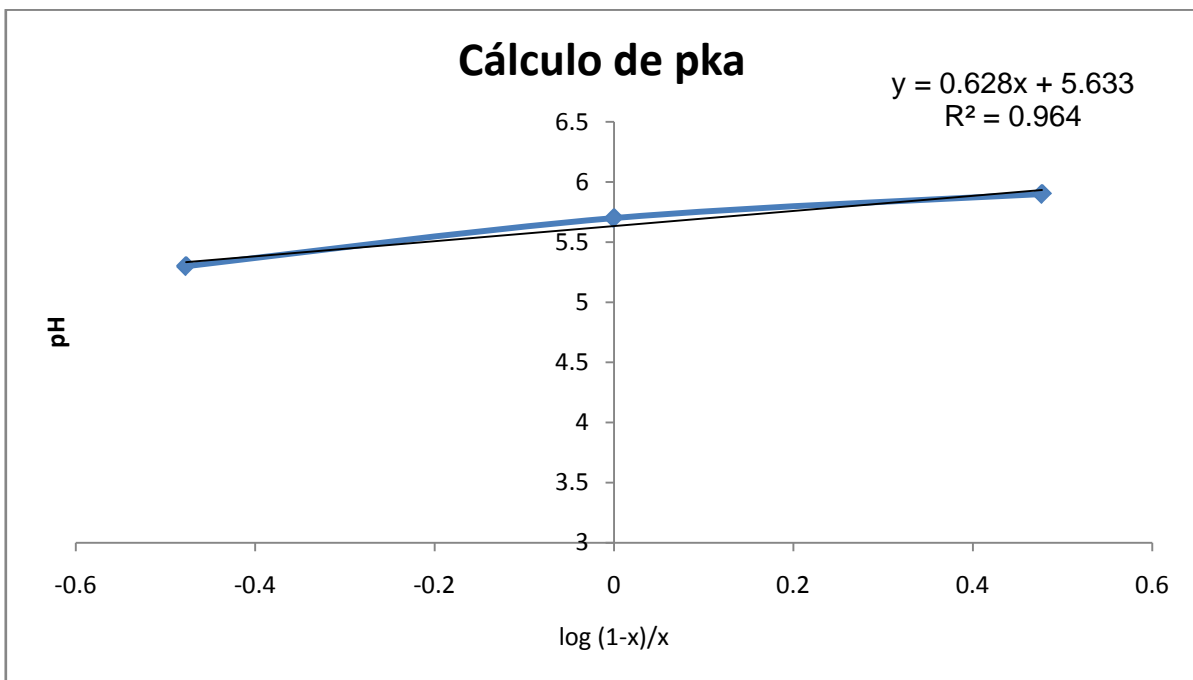


Gráfico 10. Gráfico para cálculo de pka de alguna especie en las muestras de jales.

El pka encontrado para la especie con características básicas fue de 5.63, el cual es un valor que está por debajo del pH promedio de las muestras (pH=6.6), por lo que en disolución tendremos a la base conjugada del par.

A continuación se muestra una tabla resumen de los distintos valores de pka obtenidos en las muestras de jales.

Muestreo	Muestra	pka
M-1	7	4.64
M-2	7	5.75
	10	5.63

Tabla 14. Resultados de valores de pka para algunas muestras de jales mineros.

Únicamente tres muestras de jales presentaron curvas de titulación definidas, a partir de las cuales se logró calcular el valor de pka para cada una de ellas. La muestra 7 presentó valores de pka distintos para los muestreos 1 y 2, sin embargo, al observar los valores de pka de las muestras 7 y 10 del segundo muestreo (M-2) tenemos que son muy cercanos. Con esto podemos decir que existe una influencia en los valores de pka obtenidos debido a las diferentes condiciones ambientales en las que se encontraban las muestras.

Los pkas obtenidos pueden atribuirse a la presencia de iones  $\text{HCO}_3^-$ , ya que es la base conjugada del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  cuyo pka es de 6.35, y este valor puede estar abatido por la presencia de otras especies parásitas que hagan que la disociación del ácido sea mayor.

Por otra parte, las curvas de titulación de los jales con NaOH no muestran ningún punto de equivalencia claro a pesar de que se pueden observar pequeñas inflexiones (gráfico 11). Esto se debe probablemente a la interferencia entre varias especies con características ácidas que se encuentran dentro del jal.

Las muestras de zonas aledañas no presentaron ningún punto de equivalencia ni con HCl ni con NaOH.

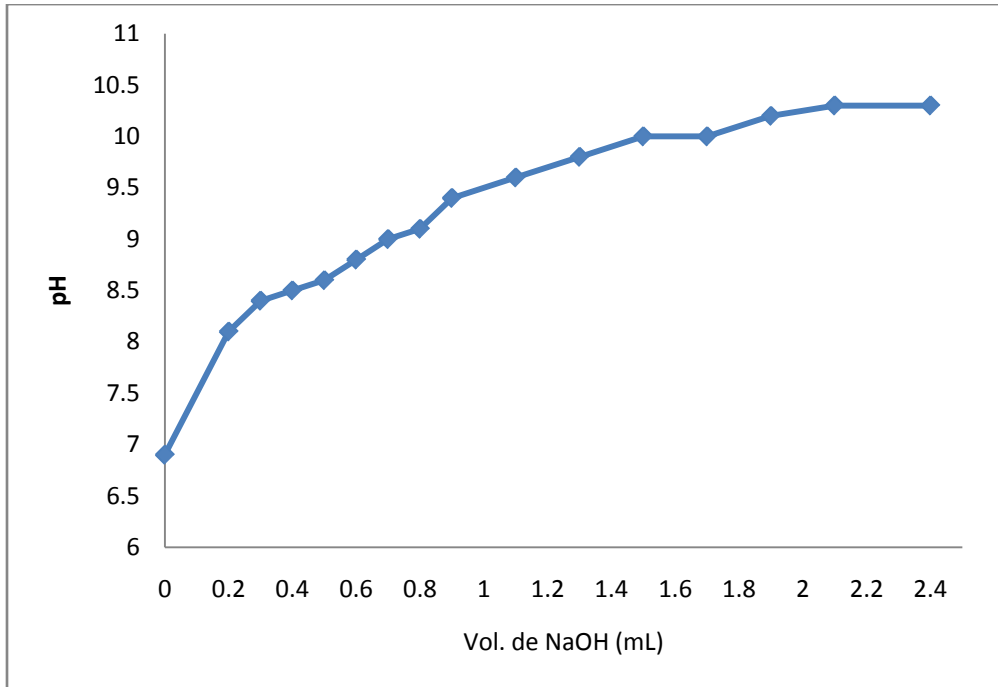


Gráfico 11. Curva de titulación de muestra de jales mineros con  $\text{NaOH } 6 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

## 5.2 Determinación de metales pesados.

### 5.2.1 Curvas de calibración de metales pesados.

Las curvas de calibración de cada metal se realizaron por triplicado y se muestra la curva promedio de estas tres.

- Manganeseo:

Los datos de absorbancias y concentraciones utilizados para el trazo de la curva de calibración de Mn se encuentran en la tabla 15. Se utilizó una disolución patrón de 1 000 mg/L y se llevó hasta 20 µg/L, de ahí se programó el equipo para que tomara los volúmenes correspondientes a cada disolución de la curva.

Estándar certificado (mg/L)	Disolución (µg/L)	Factor de dilución	Concentración final (µg/L)	Absorbancia	%RSD
1 000	20	2/20	2	0.2003	10.93
		4/20	4	0.3854	8.34
		6/20	6	0.5459	9.00
		8/20	8	0.6994	7.72
		10/20	10	0.8249	8.83

Tabla 15. Concentraciones de Mn y sus absorbancias para el trazo de la curva de calibración.

La respectiva curva de calibración se encuentra ilustrada en el gráfico 12.

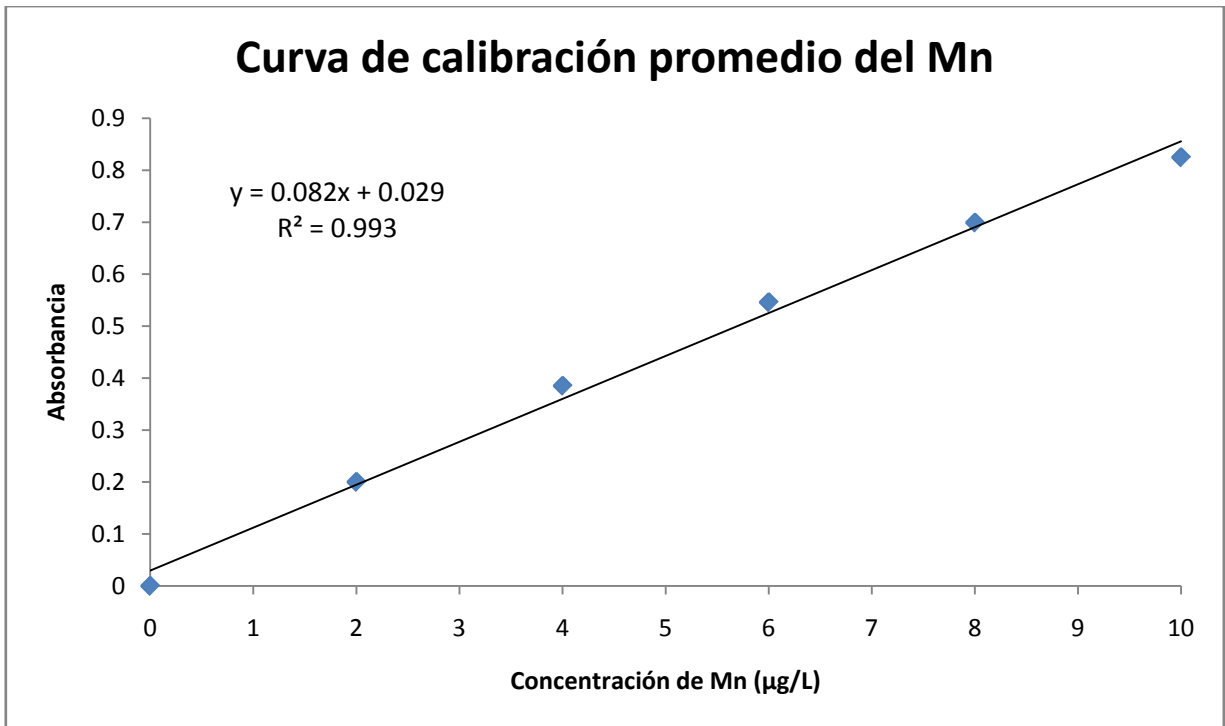


Gráfico 12. Curva de calibración para Mn.

- Cadmio:

Las concentraciones y absorbancias utilizadas para la curva de calibración de Cd se muestran en la tabla 16. Se partió de una disolución patrón de 1 000 mg/L y se llevó a 2 µg/L, de esta última disolución se tomaron los volúmenes correspondientes para llegar a las concentraciones deseadas con ayuda del sistema de Auto-Mix con el que cuenta el equipo.



Estándar certificado (mg/L)	Disolución (µg/L)	Factor de dilución	Concentración final (µg/L)	Absorbancia	%RSD
1 000	2	16/20	0.4	0.0740	6.58
		14/20	0.6	0.1084	5.48
		12/20	0.8	0.1410	7.40
		10/20	1.0	0.1780	9.08
		5/20	1.5	0.2754	6.95
		20/20	2.0	0.3694	5.33

Tabla 16. Concentraciones de Cd y sus absorbancias para el trazo de la curva de calibración.

La respectiva curva de calibración se encuentra en el gráfico 13.

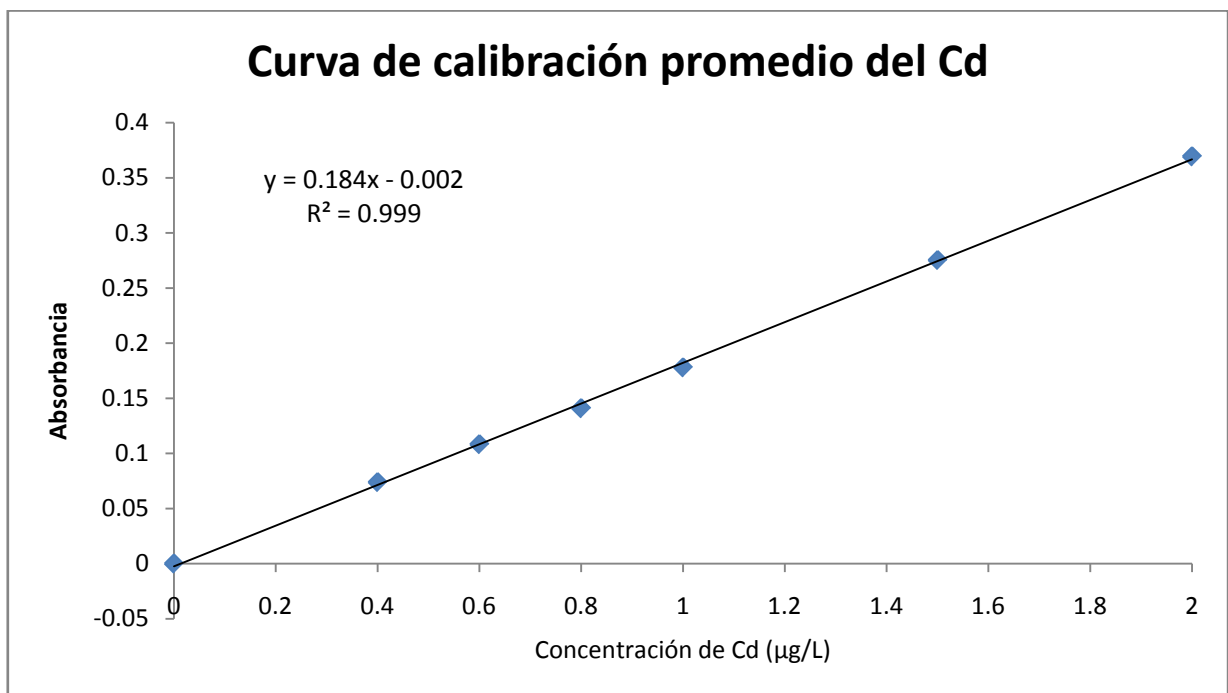


Gráfico 13. Curva de calibración para Cd.

- Cromo:

Los datos de absorbancias y concentraciones utilizados para el trazo de la curva de calibración de Cr se encuentran en la tabla 17. Se partió de una disolución patrón de 1 000 mg/L y se diluyó hasta 10 µg/L, de ahí el equipo con su sistema de Auto-Mix tomó los volúmenes correspondientes para cada disolución.

Estándar certificado (mg/L)	Disolución (µg/L)	Factor de dilución	Concentración final (µg/L)	Absorbancia	%RSD
1 000	10	2/20	1	0.0502	0.00
		6/20	3	0.1343	10.73
		10/20	5	0.2004	10.16
		16/20	8	0.2970	6.95

Tabla 17. Concentraciones de Cr y sus absorbancias para el trazo de la curva de calibración.

La respectiva curva de calibración se encuentra en el gráfico 14.

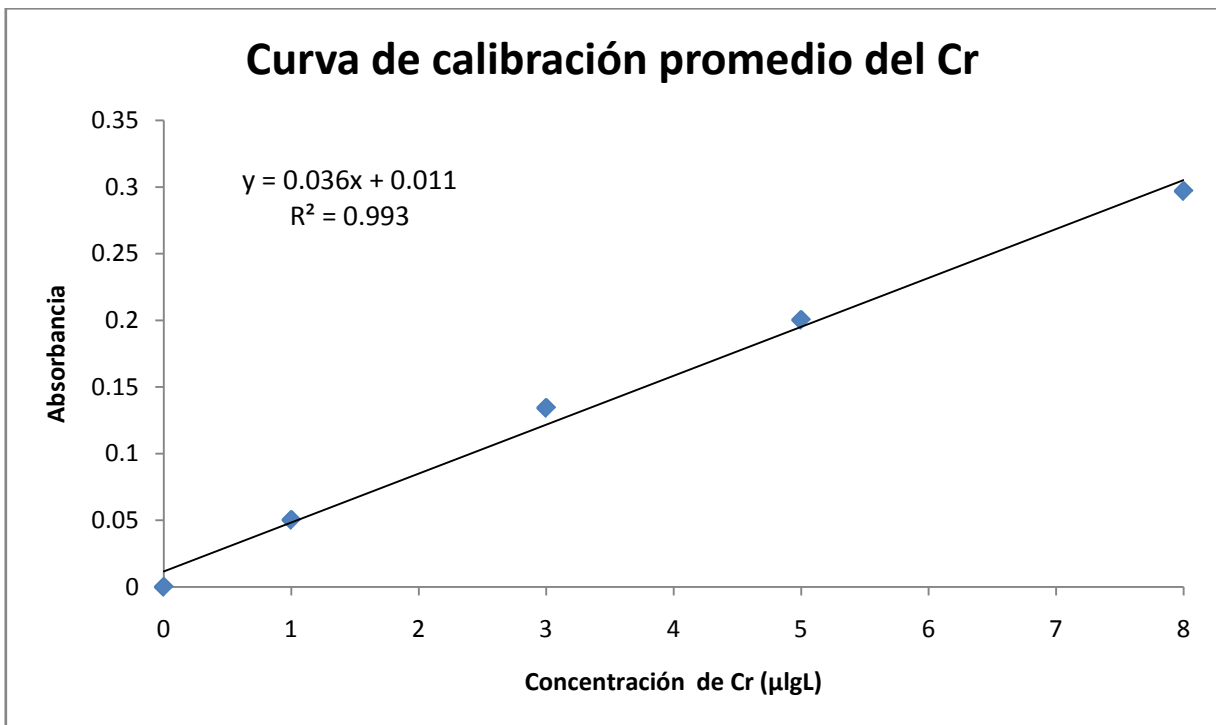


Gráfico 14. Curva de calibración para Cr.

▪ Vanadio:

El intervalo lineal para la cuantificación de V fue de 20 a 80 µg/L y las concentraciones se muestran en la tabla 18. Se partió de una disolución patrón de 1 000 mg/L y se llevó a 200 µg/L, de la cual con ayuda del sistema de Auto-Mix del equipo se tomaron los volúmenes correspondientes para obtener cada disolución.

Estándar certificado (mg/L)	Disolución (µg/L)	Factor de dilución	Concentración final (µg/L)	Absorbancia	%RSD
1 000	200	2/20	20	0.0793	3.83
		3/20	30	0.1286	0.93
		4/20	40	0.17	0.83
		5/20	50	0.2169	0.78
		8/20	80	0.3409	0.17

Tabla 18. Concentraciones de V y sus absorbancias para el trazo de la curva de calibración.

La respectiva curva de calibración se encuentra en el gráfico 15.

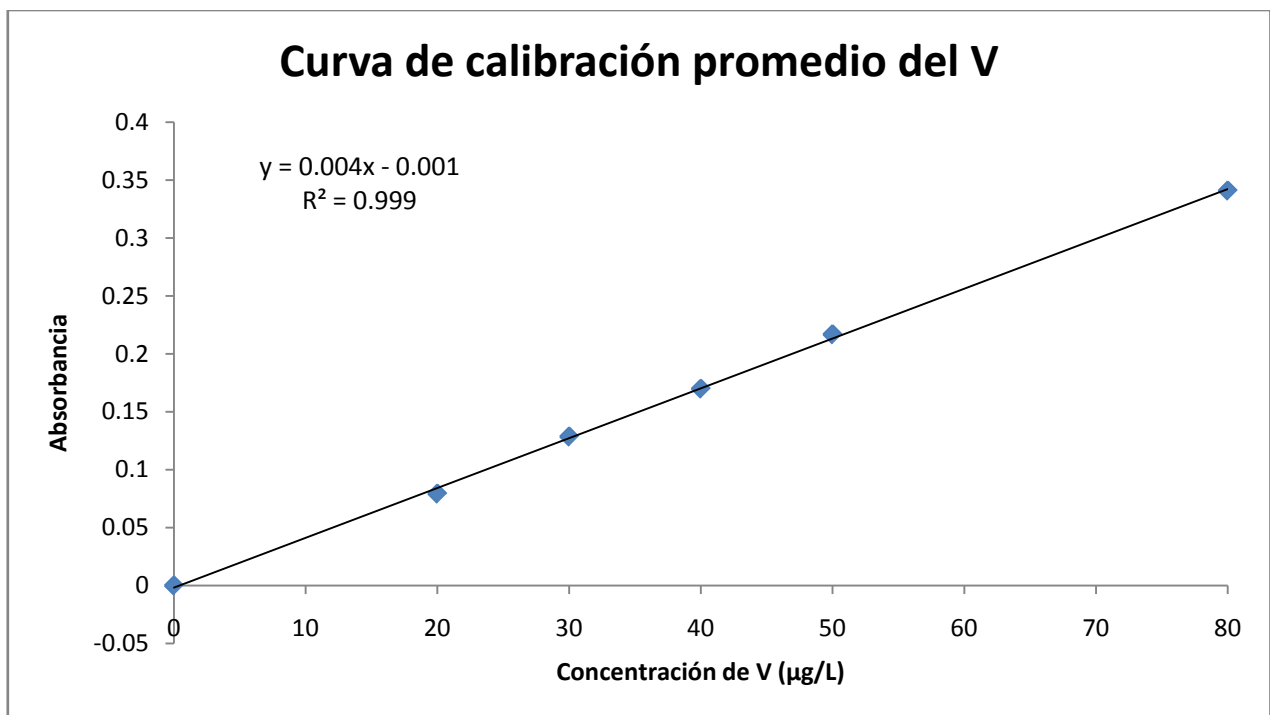


Gráfico 15. Curva de calibración para V.

▪ Níquel:

El intervalo lineal de concentraciones para la curva de calibración de Ni va desde 5 hasta 20 µg/L como se muestra en la tabla 19. Se partió de una disolución patrón de 1 000 mg/L y se diluyó hasta 20 µg/L, de esta última el equipo tomó los valores correspondientes para obtener las concentraciones deseadas.

Estándar certificado (mg/L)	Disolución (µg/L)	Factor de dilución	Concentración final (µg/L)	Absorbancia	%RSD
1 000	20	5/20	5	0.0087	9.87
		7/20	7	0.0115	13.99
		10/20	10	0.0159	14.72
		15/20	15	0.0235	11.57
		20/20	20	0.0304	1.16

Tabla 19. Concentraciones de Ni y sus absorbancias para el trazo de la curva de calibración.

La respectiva curva de calibración se presenta en el gráfico 16.

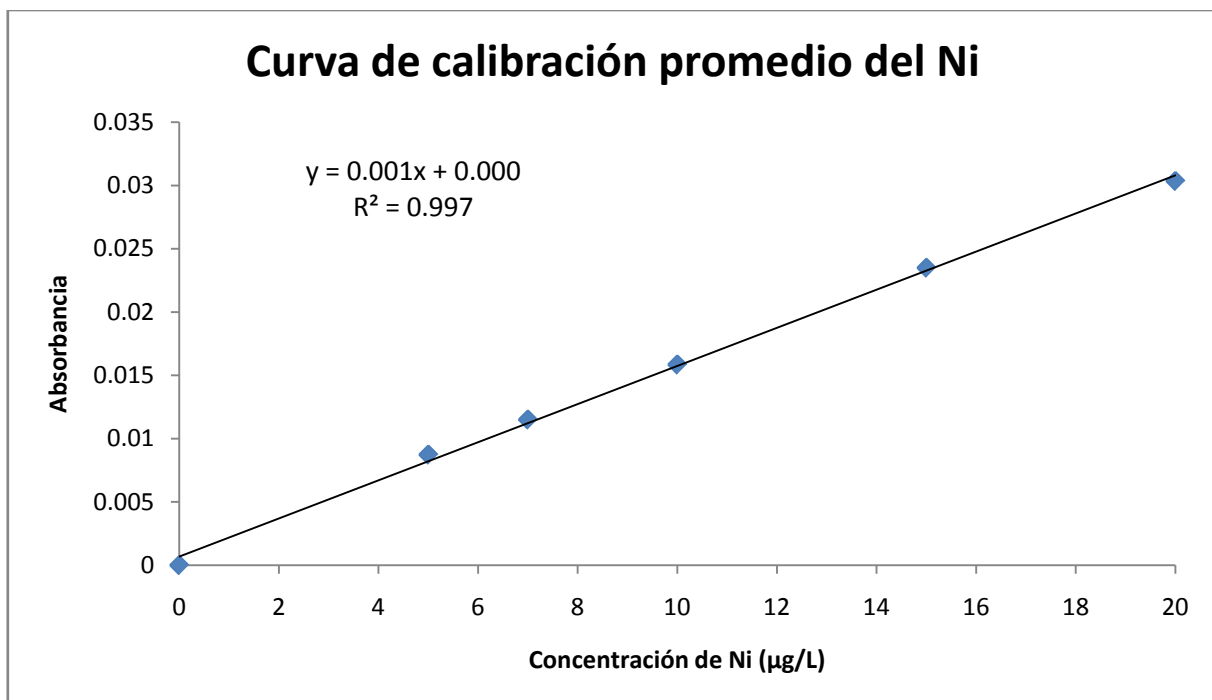


Gráfico 16. Curva de calibración para Ni.

▪ Plomo:

El intervalo de concentraciones utilizado para la cuantificación de plomo fue de 3 a 20 µg/L. Se partió de una disolución patrón de 1 000 mg/L de Pb y se diluyó hasta 20 µg/L. Los volúmenes tomados por el sistema Auto-Mix del equipo para las disoluciones estándar de la curva de calibración se muestran en la tabla 20.

Estándar certificado (mg/L)	Disolución (µg/L)	Factor de dilución	Concentración final (µg/L)	Absorbancia	%RSD
1 000	20	3/20	3	0.0342	23.94
		5/20	5	0.0549	7.06
		7/20	7	0.0786	25.35
		10/20	10	0.1117	2.94
		15/20	15	0.1637	6.48
		20/20	20	0.2118	15.38

Tabla 20. Concentraciones de Pb sus absorbancias para el trazo de la curva de calibración.

La curva de calibración para plomo se muestra en el gráfico 17.

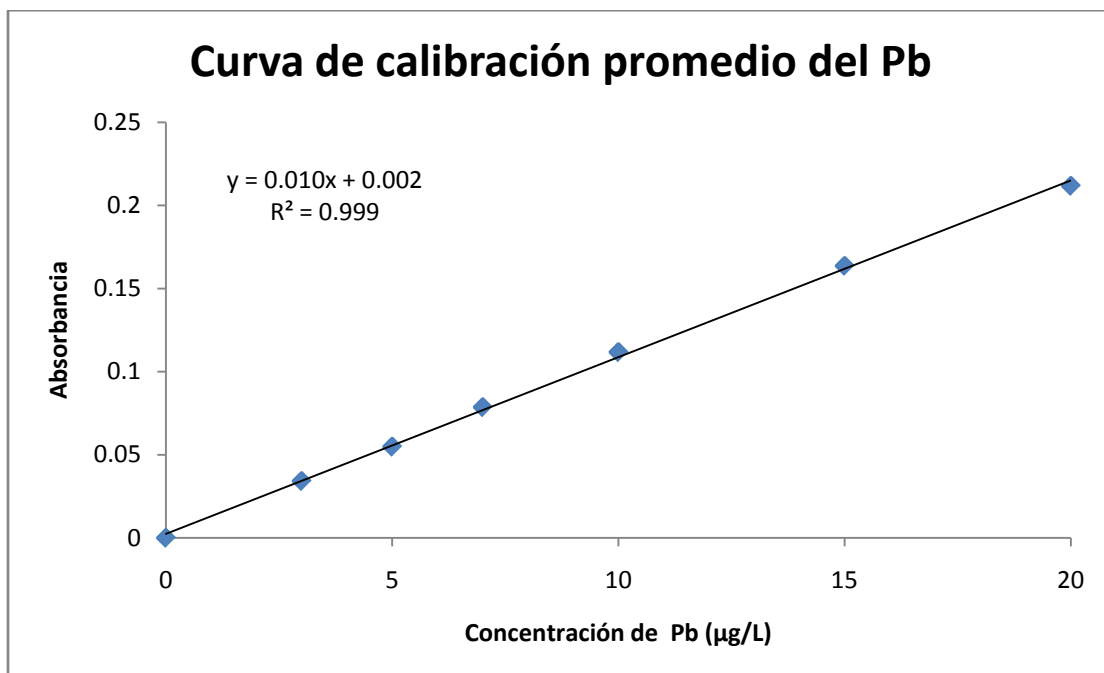


Gráfico 17. Curva de calibración para Pb.

### 5.2.2 Concentraciones totales.

En la tabla 21 se muestran los resultados de concentraciones totales de los metales pesados en jales, los cuales se analizaron por absorción atómica con horno de grafito para los 3 muestreos realizados.

JALES	Concentración total (mg/kg)					
Muestra	Mn	Cd	Cr	V	Ni	Pb
Secas calientes						
M-1 TOT-6	62.3897	1.1706	23.5792	98.5524	245.8854	44.3519
M-1 TOT-7	41.6589	1.7559	27.9834	116.9563	326.5228	3.0552
M-1 TOT-8	84.1725	1.9634	16.1953	119.1760	323.4501	33.1151
M-1 TOT-9	42.5428	1.9827	21.1017	151.1774	310.4478	39.7347
M-1 TOT-10	37.3488	1.8504	4.2914	132.5818	303.2721	20.9497
Lluvias						
M-2 TOT-6	70.6256	1.4693	16.9502	98.8935	511.7566	1.6400
M-2 TOT-7	63.7845	1.7579	5.2639	104.7063	440.9729	0.1384
M-2 TOT-8	75.4804	1.9231	3.4897	107.7714	230.0442	20.6644
M-2 TOT-9	373.6649	0.8622	22.2601	29.8537	164.0965	61.2693
M-2 TOT-10	16.0222	1.9261	2.9225	106.3326	386.6640	2.7750
Secas frías						
M-3 TOT-6	8.1689	0.9130	7.9800	79.4574	413.4367	25.1640
M-3 TOT-7	15.2975	0.9397	21.7484	80.5018	551.1655	6.8155
M-3 TOT-8	109.7435	1.1663	13.7155	81.9567	446.4110	21.7568
M-3 TOT-9	20.2605	1.2970	17.2465	62.5493	194.0279	2.5717
M-3 TOT-10	5.3058	1.9171	15.1677	89.7943	79.1139	3.4612
<b>C máx.</b>	<b>373.6649</b>	<b>1.9827</b>	<b>27.9834</b>	<b>151.1774</b>	<b>551.1655</b>	<b>61.2693</b>
<b>C mín.</b>	<b>5.3058</b>	<b>0.8622</b>	<b>2.9225</b>	<b>29.8537</b>	<b>79.1139</b>	<b>0.1384</b>
<b>C<sub>prom</sub> Jales</b>	<b>156.1696</b>	<b>1.5076</b>	<b>14.0452</b>	<b>96.8257</b>	<b>332.7169</b>	<b>24.3935</b>

Tabla 21. Resultados de concentraciones totales de metales pesados en las muestras de jales.

Los metales que tuvieron mayor diferencia entre el valor máximo y mínimo de concentración fueron el manganeso, plomo y níquel, siendo este último el metal que se encuentra en mayor concentración en los jales analizados.

En la tabla 22 se encuentran los resultados de concentraciones totales de los metales pesados en suelos de las zonas aledañas a los jales, los cuales se analizaron por absorción atómica con horno de grafito para los 3 muestreos realizados.

Capítulo 5. Resultados y análisis de resultados

SUELOS	Concentración total (mg/kg)					
	Mn	Cd	Cr	V	Ni	Pb
Secas calientes						
M-1 TOT-1	536.2683	1.7442	6.7450	80.8245	239.6932	174.8802
M-1 TOT-2	239.8125	1.1723	2.7240	14.2715	594.8104	82.7013
M-1 TOT-3	194.4235	0.4861	10.5984	21.5577	162.9247	69.3423
M-1 TOT-4	513.6160	0.5791	13.8715	100.3338	245.4349	40.4477
M-1 TOT-5	802.6342	1.6306	14.1167	73.9178	218.4273	114.4427
Lluvias						
M-2 TOT-1	263.9110	1.0753	6.1985	198.6643	299.0431	105.9942
M-2 TOT-2	337.0770	0.7193	7.2500	14.9850	237.7622	123.8095
M-2 TOT-3	355.6865	0.8906	3.5656	64.9389	577.4537	48.0226
M-2 TOT-4	48.0291	1.8147	1.8542	102.2757	613.6543	3.5517
M-2 TOT-5	814.2079	1.3669	9.4360	92.8881	364.4602	63.6131
Secas frías						
M-3 TOT-1	397.9711	0.4394	10.7703	192.8372	603.2189	58.8587
M-3 TOT-2	187.3938	0.9708	23.5815	20.9290	238.5706	46.3366
M-3 TOT-3	356.2671	0.7880	5.2661	54.4720	336.8794	36.1308
M-3 TOT-4	276.9500	1.8253	3.5660	41.9396	587.6514	36.1723
<b>C máx.</b>	814.2079	1.8253	23.5815	198.6643	613.6543	174.8802
<b>C mín.</b>	48.0291	0.4394	1.8542	14.2715	162.9247	3.5517
<b>C<sub>prom</sub> suelos</b>	381.4813	1.0628	8.6876	84.5115	394.8802	70.8775

Tabla 22. Resultados de concentraciones totales de metales pesados en las muestras de suelos\*.

\*Las muestras en rojo sobrepasan el valor permitido por la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.

Para los suelos de las zonas aledañas resultó que los metales que se encuentran en mayor concentración en los suelos son el manganeso y el níquel, seguidos del vanadio y el plomo.

Metal	Concentraciones de referencia totales (CR <sub>T</sub> ) por tipo de uso de suelo	
	Uso agrícola/residencial/comercial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Cadmio	37	450
Cromo hexavalente	280	510
Níquel	1600	20 000
Plomo	400	800
Vanadio	78	1000

Tabla 23. Concentraciones de referencia totales para metales pesados según la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.

Se tomaron como referencia los valores reportados en la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 para los distintos metales analizados (tabla 23). Para los suelos de las zonas aledañas se tomó el valor de referencia reportado para suelos de uso agrícola, mientras que para los jales, que aunque no son suelos, se tomó el valor de referencia de los suelos de uso industrial con fines comparativos.

El manganeso es un metal pesado que no está normado en nuestro país debido a que se le considera como un componente esencial en el suelo, al igual que el cromo y el níquel, sin embargo, éstos en grandes cantidades pueden llegar a ser muy tóxicos.

Con base en los resultados obtenidos podemos observar que sólo algunas muestras de suelo de las zonas aledañas presentan concentraciones de vanadio total que sobrepasan la norma, mientras que los demás metales se mantienen dentro de los valores permitidos.

Los metales que se encuentran en mayor proporción con respecto a los demás en las muestras de suelo son manganeso y níquel, sin embargo, para los jales, el que más abunda es el níquel y en las zonas aledañas es el manganeso el que predomina (gráfico 18). Los demás metales se encuentran en un intervalo de concentraciones de 0.5 a 200 ppm aproximadamente, siendo los más altos el vanadio y el plomo. El cadmio es el metal que se encuentra en menor proporción en todas las muestras (gráfico 19).

Se encontró que el plomo total se presenta en mayor proporción en los suelos de las zonas aledañas que en los jales mineros, los cuales se encuentran abandonados, esto puede deberse a que los suelos se encuentran en zonas donde las emisiones de plomo son más frecuentes por actividades humanas, como en las carreteras debido al paso de vehículos que aún consumen gasolina que contiene plomo. Esto se suma a las concentraciones de plomo que están presentes en estos lugares de manera natural.



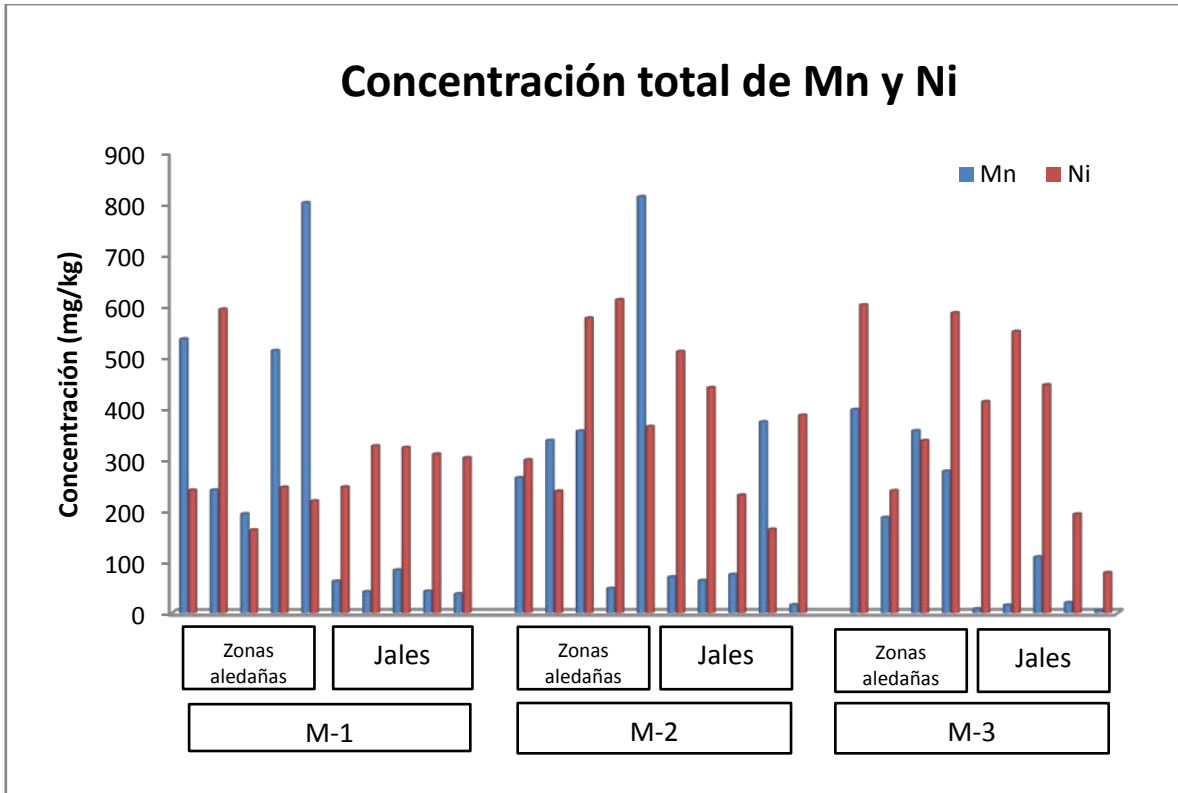


Gráfico 18. Concentraciones de metales totales mayoritarios (Mn y Ni) en las muestras.

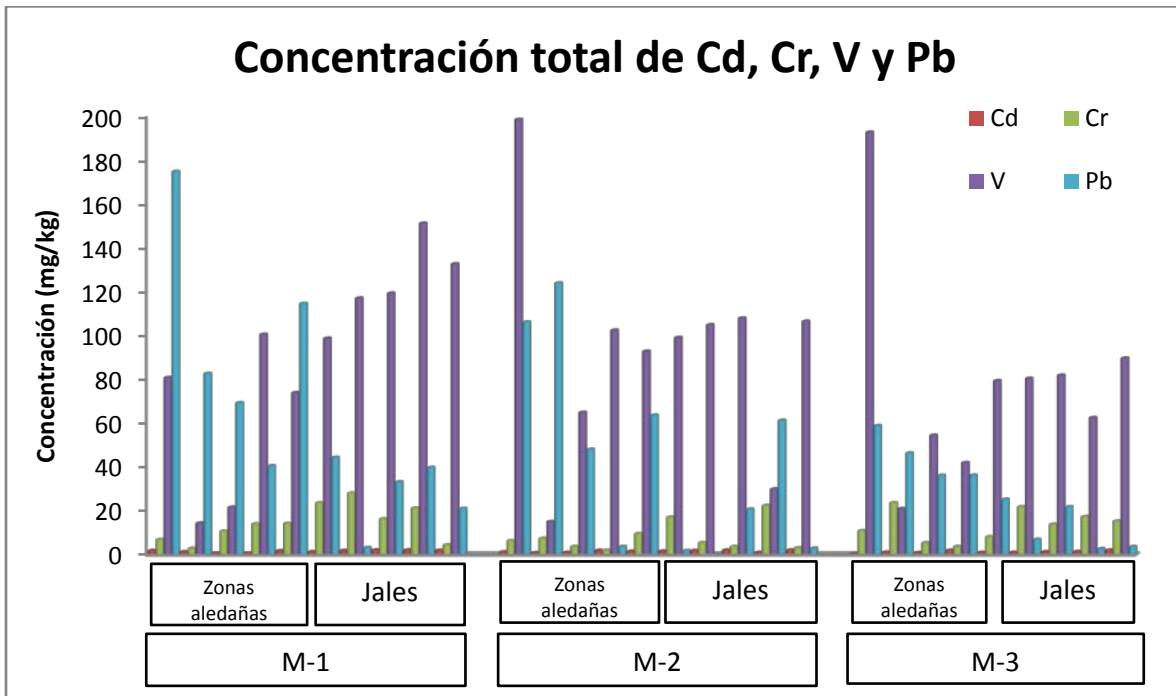


Gráfico 19. Concentraciones de metales totales minoritarios en las muestras.

El análisis ANOVA mostró que la variación de la concentración total de los metales en cada muestreo (variación temporal) no es significativa, es decir, su concentración total en los suelos se mantiene relativamente constante en las distintas épocas del año, mientras que para el tipo de matriz si se mostraron variaciones importantes principalmente para el manganeso, cadmio, cromo y plomo. La concentración de vanadio y de níquel se presenta indistintamente tanto para jales como para suelos de zonas aledañas (tabla 24).

Parámetro	Muestreo	Sitio	Tipo de matriz
Mn	-	+	+
Cd	-	+	+
Cr	-	-	+
V	-	+	-
Ni	-	-	-
Pb	-	+	+

Tabla 24. Resultados de análisis ANOVA para las concentraciones totales de metales pesados.

El vanadio presentó variación significativa en cuanto al sitio, siendo Tlamacazapa el lugar donde se observó una mayor concentración con respecto a los demás sitios de muestreo (figura 20), además de que es el sitio con una concentración total de plomo mayor (figura 21).

Estos niveles tan altos de vanadio y plomo en suelos de Tlamacazapa pueden ser en gran medida de origen natural, ya que se encontró que los valores de fondo de estos metales en algunas regiones de Guerrero sobrepasan la norma NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 (Gutiérrez, et al, 2009).

Capítulo 5. Resultados y análisis de resultados

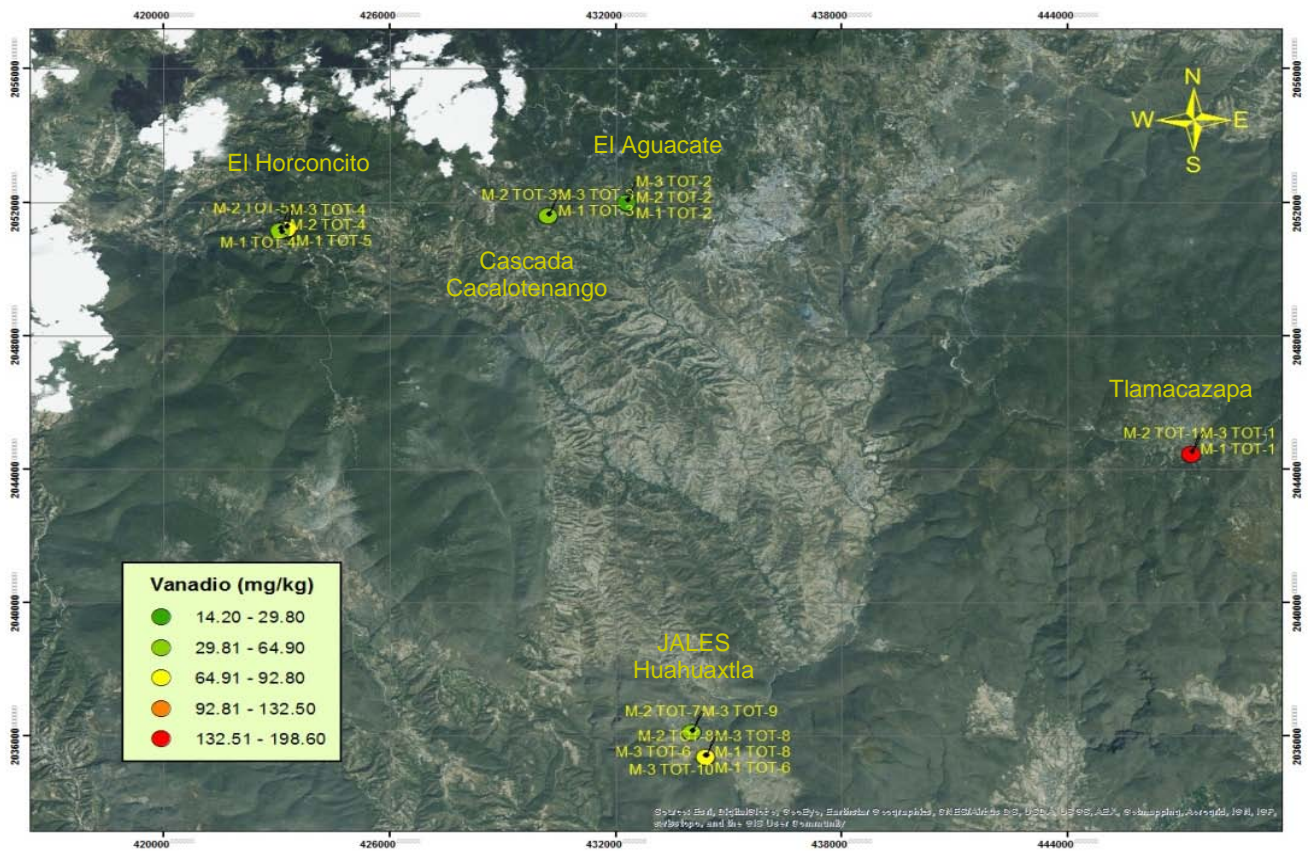


Figura 20. Mapa de distribución de concentraciones totales de V en los sitios de muestreo.

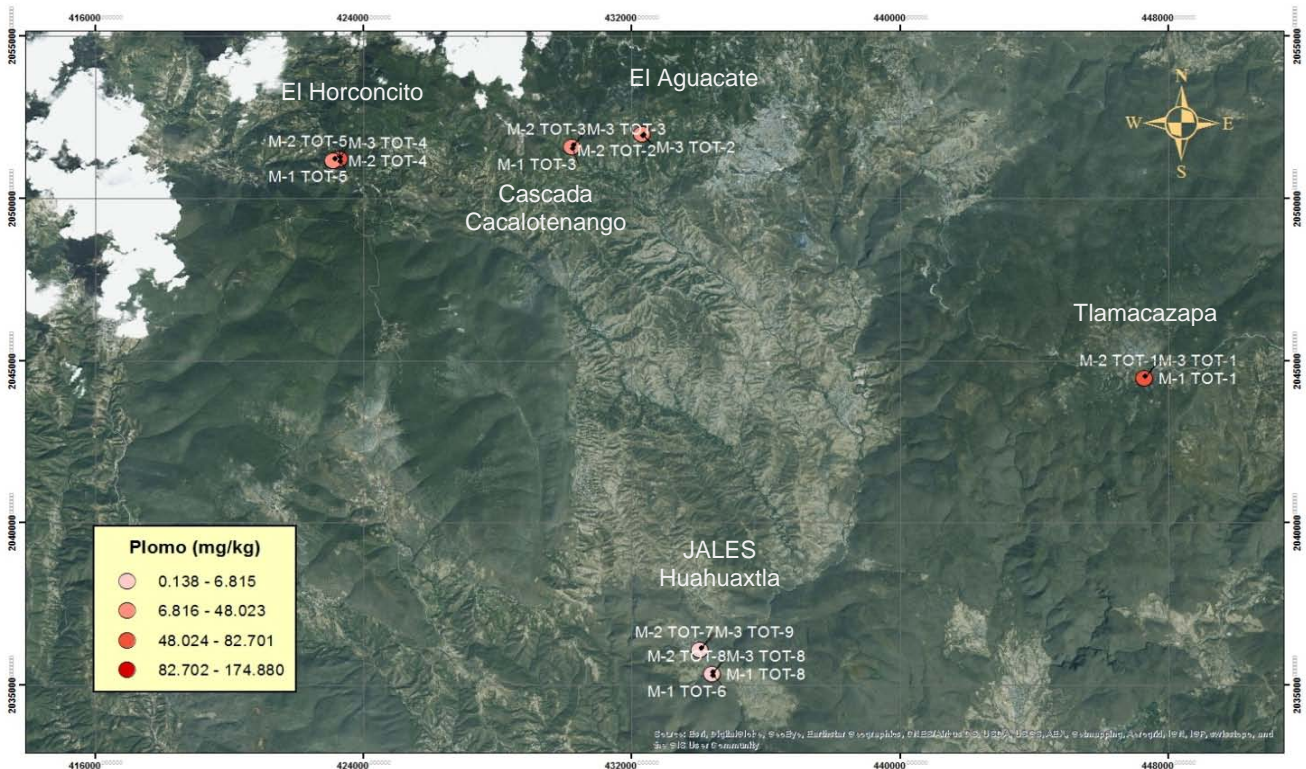


Figura 21. Mapa de distribución de concentraciones totales de Pb en los sitios de muestreo.

### 5.2.3 Concentraciones solubles.

En la tabla 25 se muestran los resultados de las concentraciones solubles de los metales pesados (extracción con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub>) por absorción atómica con horno de grafito para los jales mineros.

JALES	Concentración soluble (mg/L)					
Muestra	Mn	Cd	Cr	V	Ni	Pb
<b>Secas calientes</b>						
M-1 Sol-6	0.0147	0.0316	0.0031	0.2024	0.0348	0.0023
M-1 Sol-7	0.0047	0.1008	0.0050	0.1773	0.0293	0.0016
M-1 Sol-8	0.0031	0.0044	0.0075	0.0048	0.0411	0.0019
M-1 Sol-9	0.0129	0.0017	0.0069	0.1044	0.0535	0.0016
M-1 Sol-10	0.0223	0.0050	0.0066	0.1155	0.8025	0.0025
<b>Lluvias</b>						
M-2 Sol-6	0.0050	0.0004	0.0041	0.0544	0.9225	0.0028
M-2 Sol-7	0.0013	0.0004	0.0019	0.1762	0.7000	0.0023
M-2 Sol-8	0.0012	0.0004	0.0012	0.0037	0.0586	0.0027
M-2 Sol-9	0.0247	0.0004	0.0047	0.0015	0.0561	0.0035
M-2 Sol-10	0.0030	0.0006	0.0036	0.1067	0.4600	0.0048
<b>Secas frías</b>						
M-3 Sol-6	0.0375	0.0026	0.0022	0.0665	0.7575	0.0010
M-3 Sol-7	0.0129	0.0006	0.0047	0.1513	0.6350	0.0010
M-3 Sol-8	0.0170	0.0078	0.0034	0.0100	0.0428	0.0019
M-3 Sol-9	0.0184	0.0008	0.0043	0.0994	0.7975	0.0017
M-3 Sol-10	0.0387	0.0347	0.0034	0.0603	0.5275	0.0030
<b>C máx.</b>	0.0387	0.1008	0.0075	0.2024	0.9225	0.0048
<b>C mín.</b>	0.0012	0.0004	0.0012	0.0015	0.0293	0.0010
<b>C<sub>prom</sub> Jales</b>	0.0145	0.0128	0.0042	0.0890	0.3946	0.0023

Tabla 25. Resultados de concentraciones solubles de metales pesados en las muestras de jales.

Para los jales, se tomaron como referencia los límites máximos permisibles en el extracto PECT\* según la NOM-052-SEMARNAT-2005 para residuos peligrosos, de los cuales ninguna muestra los rebasa.

Contaminante	Límites máximos permisibles (LMP)
	Concentración (mg/L)
Cadmio	1.0
Cromo	5.0
Plomo	5.0

Tabla 26. Límites máximos permisibles para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT\* según la NOM-052-SEMARNAT-2005. \*PECT=Procedimiento de Extracción de Constituyentes Tóxicos.

Capítulo 5. Resultados y análisis de resultados

En la tabla 27 se muestran los resultados de las concentraciones solubles de los metales pesados por absorción atómica con horno de grafito para los suelos de las zonas aledañas a los jales.

SUELOS	Concentración soluble (mg/L)					
	Mn	Cd	Cr	V	Ni	Pb
<b>Secas calientes</b>						
M-1 Sol-1	0.0998	0.0005	0.0038	0.0023	0.0264	0.0107
M-1 Sol-2	0.0533	0.0013	0.0033	0.0014	0.0248	0.0099
M-1 Sol-3	0.3112	0.0032	0.0048	0.0033	0.0775	0.0182
M-1 Sol-4	0.2850	0.0017	0.0038	0.0076	0.0314	0.0121
M-1 Sol-5	0.0571	0.0004	0.0055	0.0028	0.0255	0.0044
<b>Lluvias</b>						
M-2 Sol-1	0.0202	0.0014	0.0050	0.0013	0.0175	0.0012
M-2 Sol-2	0.1087	0.0006	0.0023	0.0010	0.0363	0.0084
M-2 Sol-3	0.0043	0.0002	0.0063	0.0020	0.0211	0.0013
M-2 Sol-4	0.0011	0.0004	0.0026	0.0350	0.0428	0.0013
M-2 Sol-5	0.0948	0.0003	0.0024	0.0018	0.0455	0.0020
<b>Secas frías</b>						
M-3 Sol-1	0.0280	0.0028	0.0017	0.0023	0.0328	0.0018
M-3 Sol-2	0.0456	0.0492	0.0017	0.0042	0.0513	0.0034
M-3 Sol-3	0.0049	0.1008	0.0052	0.0040	0.4375	0.0059
M-3 Sol-4	0.0024	0.0461	0.0050	0.0045	0.0500	0.0018
<b>C máx.</b>	0.3112	0.1008	0.0063	0.0350	0.4375	0.0182
<b>C mín.</b>	0.0011	0.0002	0.0017	0.0010	0.0211	0.0013
<b>C<sub>prom</sub> suelos</b>	0.0797	0.0149	0.0038	0.0052	0.0657	0.0059

Tabla 27. Resultados de concentraciones solubles de metales pesados en las muestras de suelos de las zonas aledañas a los jales.

Para los suelos de las zonas aledañas se tomaron como referencia los valores reportados en la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 para contaminantes solubles.

Metal	Concentraciones de referencia de contaminantes solubles (CR <sub>s</sub> )
	Concentración (mg/L)
Cadmio	0.100
Níquel	1.100
Plomo	0.500
Vanadio	0.160

Tabla 28. Concentraciones de referencia para contaminantes solubles según la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.

Los valores de concentración soluble de metales pesados en las muestras de suelo se encuentran dentro de los valores permitidos por la NOM-147-

SEMARNAT-SSA1-2004 (tabla 28) a excepción de la M-3 Sol-3, que rebasó el límite para cadmio, sin embargo, este metal no presentó gran variabilidad entre las muestras en total. El vanadio junto con el níquel, manganeso y plomo presentaron variaciones significativas en cuanto al tipo de matriz (tabla 29).

Parámetro	Muestreo	Sitio	Tipo de matriz
Mn	-	-	+
Cd	-	-	-
Cr	+	-	-
V	-	+	+
Ni	-	-	+
Pb	+	-	+

Tabla 29. Resultados de análisis ANOVA para metales solubles.

Los jales mineros presentaron mayores concentraciones solubles de níquel y de vanadio. En comparación con los metales totales, la variación en la concentración soluble de manganeso y níquel es mucho mayor, lo cual indica que el níquel es un metal que se solubiliza con mayor facilidad en las condiciones en las que se encuentran los suelos estudiados.

El plomo se presenta como uno de los componentes que se encuentran en menor proporción junto con el cromo, a diferencia de las concentraciones totales en las que se colocaba arriba del cadmio. Esto significa que aunque la concentración total de plomo en las muestras es elevada, es poco el que se encuentra de manera soluble, lo cual impide su arrastre por el agua de lluvia.

En la figura 22 se puede observar que la concentración soluble de cadmio más alta se encontró en la muestra de suelo obtenida en la cascada Cacalotenango, donde el agua baja por todo el río Cacalotenango hasta juntarse con el río Ahuehuecan, el cual se encuentra junto a la presa de jales de Huahuaxtla, por lo que se descarta que ésta sea la fuente de emisión del cadmio soluble presente en las muestras de suelo, los cuales se encuentran a una altura mayor. Por otra parte, las concentraciones más altas de vanadio soluble se registraron en los jales mineros, sin embargo, por la misma razón es difícil que lleguen de ahí a las zonas aledañas por arrastre del agua de los ríos o de lluvia (figura 23).

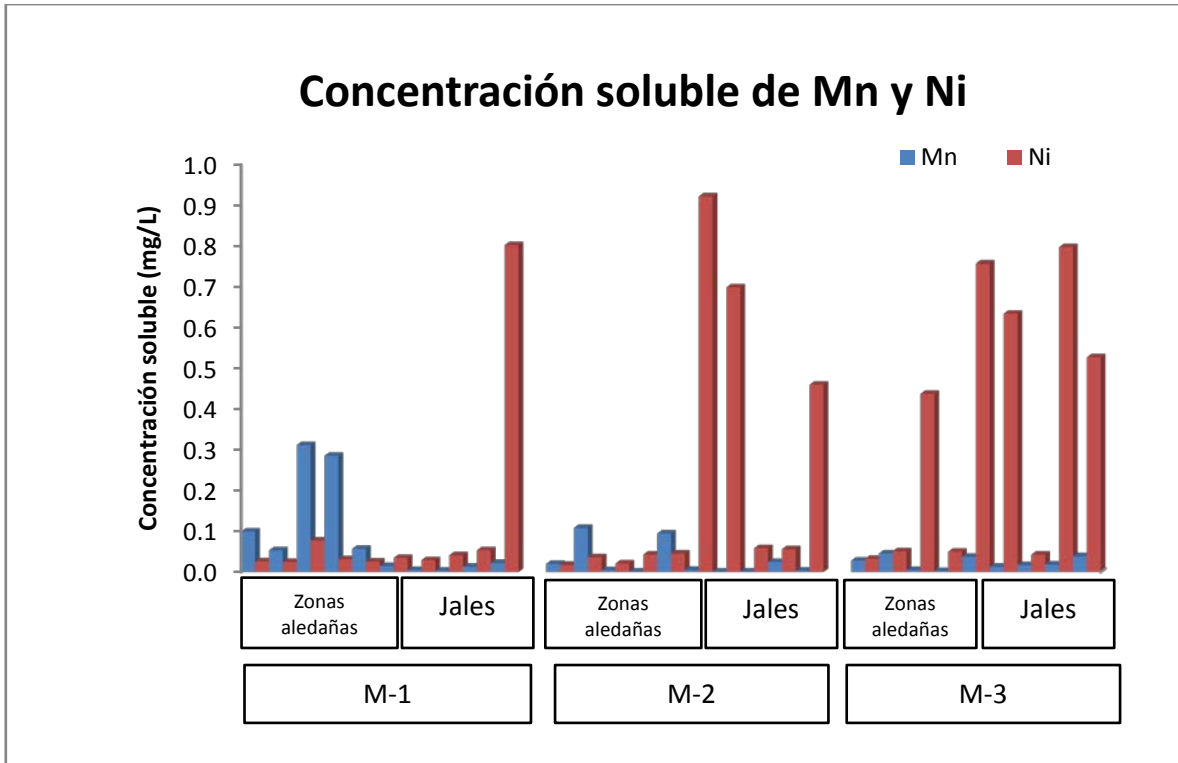


Gráfico 20. Concentración soluble de Mn y Ni en los tres muestreos.

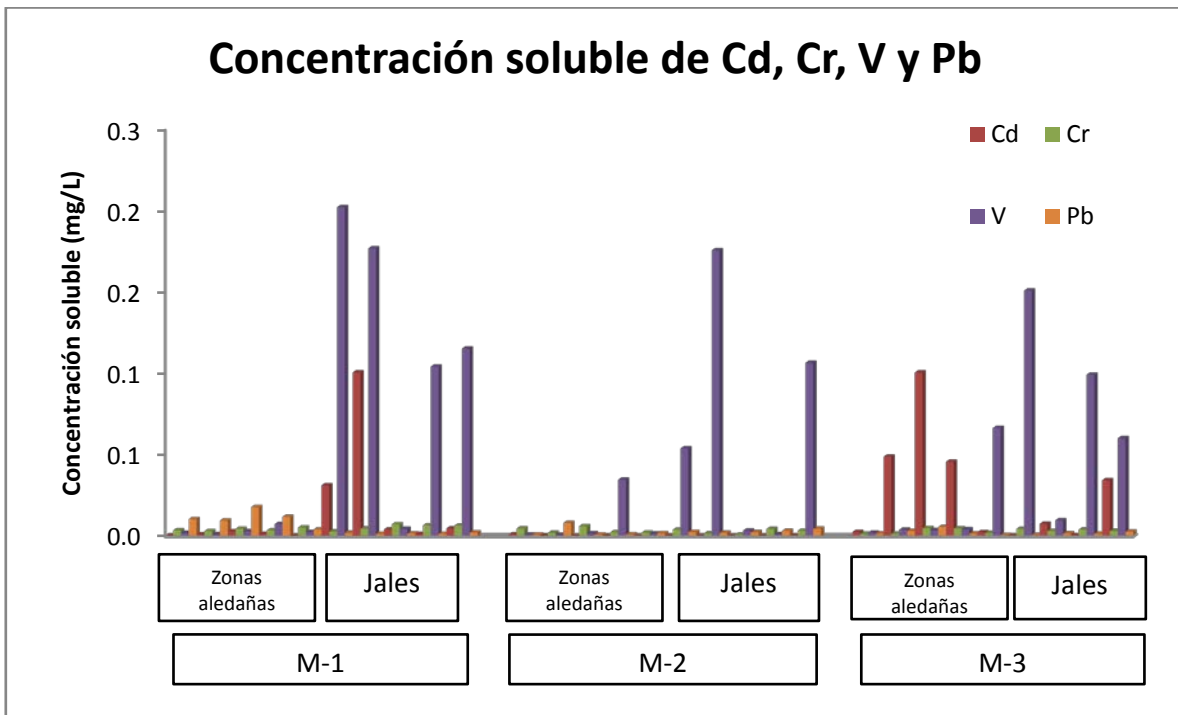


Gráfico 21. Concentración soluble de Cd, Cr, V y Mn en los tres muestreos.

## Capítulo 5. Resultados y análisis de resultados

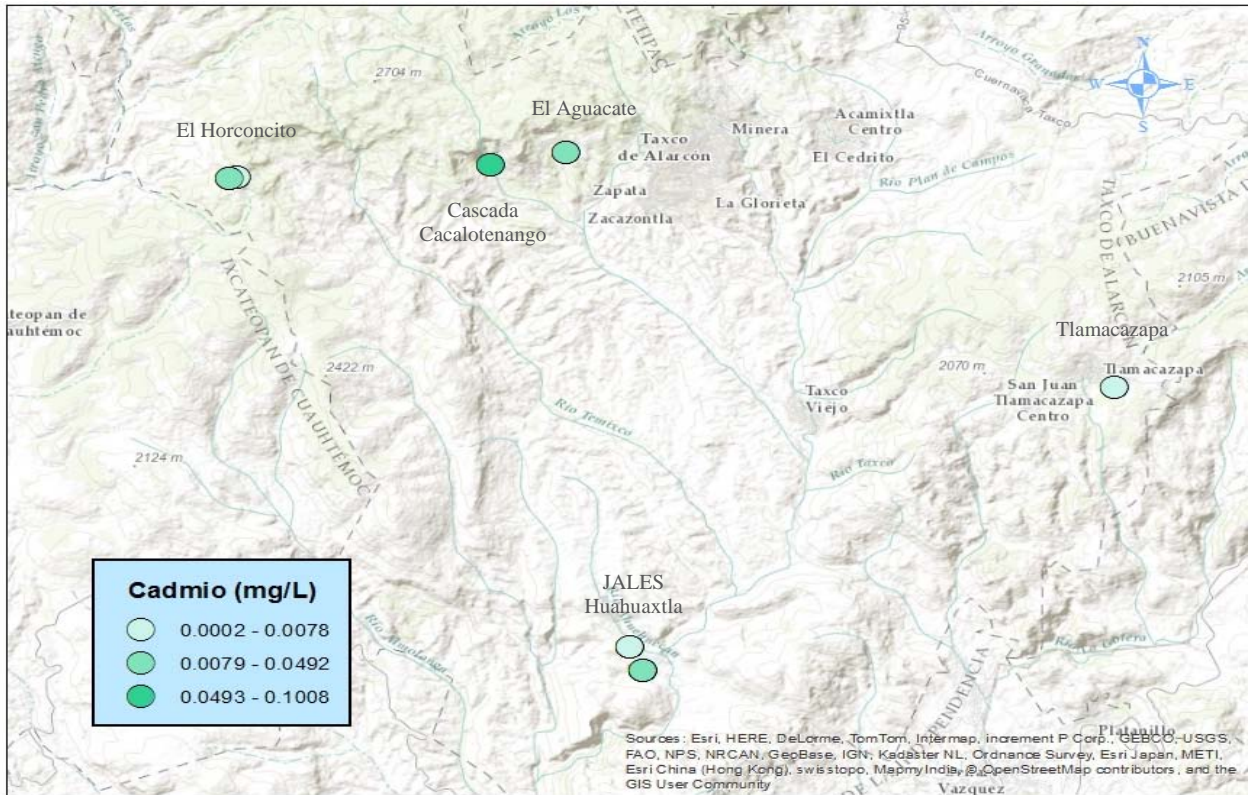


Figura 22. Mapa de distribución de concentraciones solubles de cadmio en los sitios de muestreo.

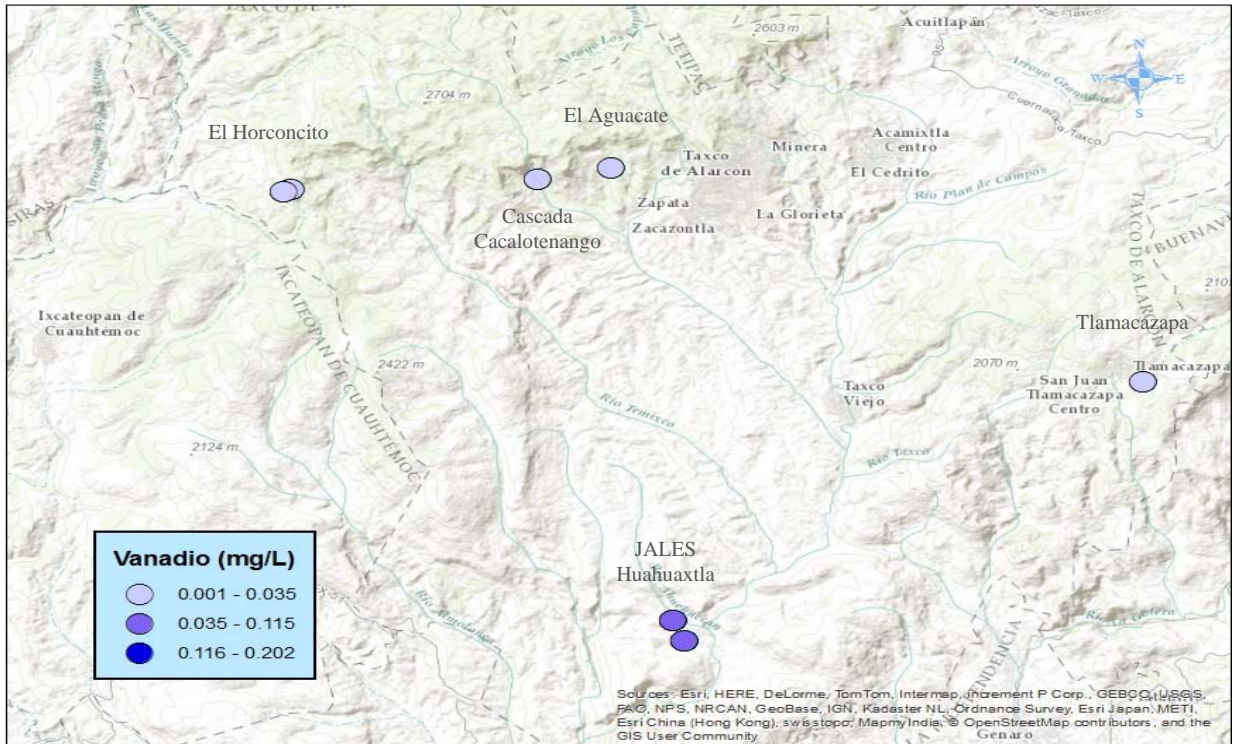


Figura 23. Mapa de distribución de concentraciones solubles de vanadio en los sitios de muestreo.



Se calculó la fracción geodisponible (fracción soluble) para manganeso, cadmio, cromo, vanadio, níquel y plomo, tomando como 100 % la concentración total de cada uno. Podemos observar que el metal que presentó un mayor porcentaje soluble es el cadmio, cuya concentración total fue de las más bajas, sin embargo, la porción de éste que se encuentra de manera soluble es la más alta en comparación con los otros metales.

En general, los demás metales se mantienen por debajo del 10 % soluble, lo cual nos indica que aunque sus concentraciones totales son relativamente altas, cuando se considera la parte soluble, éstas no representan un gran riesgo ya que es difícil su movilidad a través del agua de lluvia debido a su baja solubilidad (gráfico 22).

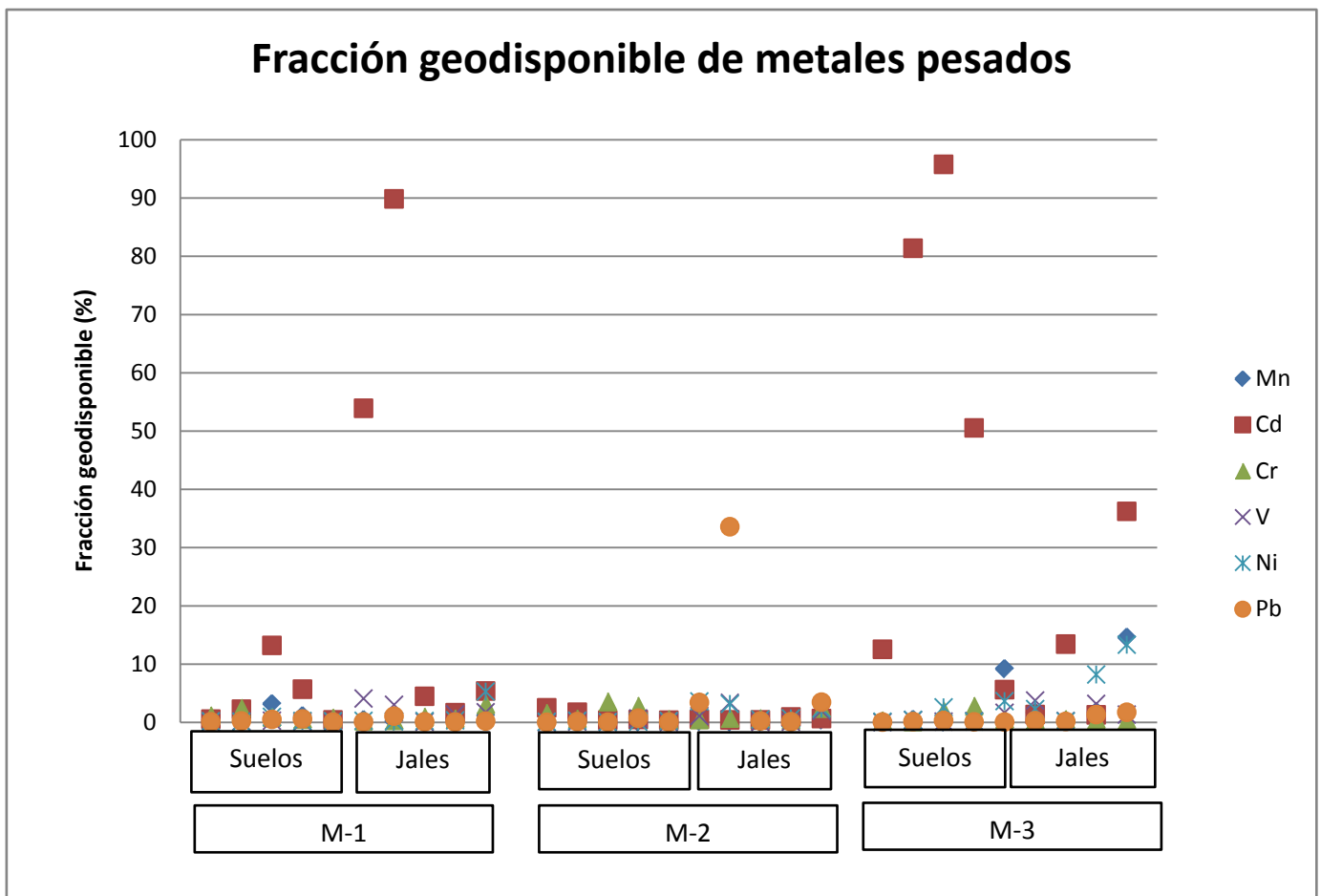


Gráfico 22. Fracción geodisponible de metales pesados para las muestras de suelos y jales.

### 5.3 Determinación de mercurio total y soluble.

#### 5.3.1 Curva de calibración de mercurio.

Los valores de las concentraciones de los estándares y sus absorbancias para el trazo de la curva de calibración de mercurio se muestran en la tabla 29.

Estándar certificado (mg/L)	Disolución (µg/L)	Factor de dilución	Concentración final (µg/L)	Absorbancia	%RSD
1000	100	0.5/50	1	0.0103	HIGH
		1/50	2	0.0210	22.85
		2.5/50	5	0.0518	15.45
		4/50	8	0.0835	11.77
		5/50	10	0.1029	8.27
		7.5/50	15	0.1556	4.92

Tabla 30. Concentraciones de Hg y sus absorbancias para la curva de calibración.

La curva de calibración promedio utilizada para la cuantificación de mercurio total y soluble en las muestras de suelo se muestra en el gráfico 23.

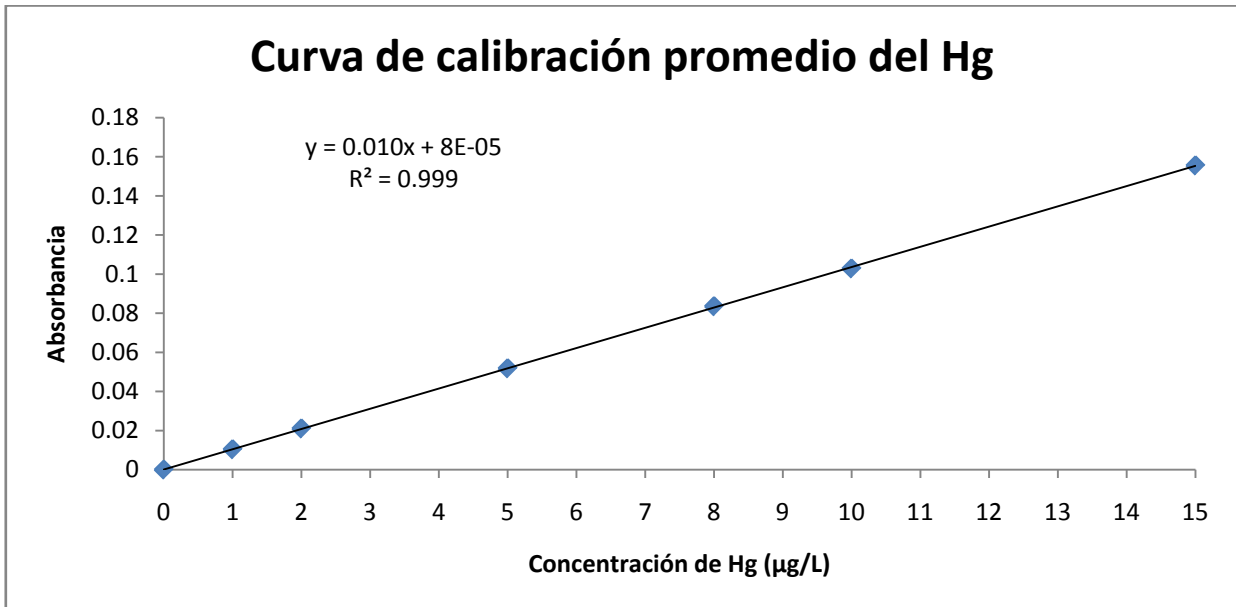


Gráfico 23. Curva de calibración promedio de Hg.

### 5.3.2 Concentraciones totales de Hg.

En la tabla 31 se muestran los valores de las concentraciones totales de mercurio obtenidas por absorción atómica con generador de hidruros en las 29 muestras.

<b>Hg TOTAL</b>					
<b>Suelos</b>					
<b>Muestra</b>	<b>Conc. (mg/kg)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Conc. (mg/kg)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Conc. (mg/kg)</b>
M-1 TOT-1	5.937	M-2 TOT-1	0.527	M-3 TOT-1	0.106
M-1 TOT-2	2.620	M-2 TOT-2	1.809	M-3 TOT-2	4.201
M-1 TOT-3	3.506	M-2 TOT-3	0.025	M-3 TOT-3	3.616
M-1 TOT-4	0.488	M-2 TOT-4	1.477	M-3 TOT-4	3.446
M-1 TOT-5	2.594	M-2 TOT-5	0.303	-	-
Concentración máxima (mg/kg)			5.937		
Concentración mínima (mg/kg)			0.025		
<b>Concentración promedio (mg/kg)</b>			<b>2.051</b>		
<b>Jales</b>					
<b>Muestra</b>	<b>Conc. (mg/kg)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Conc. (mg/kg)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Conc. (mg/kg)</b>
M-1 TOT-6	<b>8.718</b>	M-2 TOT-6	<b>190.941</b>	M-3 TOT-6	<b>27.197</b>
M-1 TOT-7	<b>41.458</b>	M-2 TOT-7	<b>218.939</b>	M-3 TOT-7	<b>41.505</b>
M-1 TOT-8	<b>37.327</b>	M-2 TOT-8	<b>53.446</b>	M-3 TOT-8	<b>27.639</b>
M-1 TOT-9	<b>9.571</b>	M-2 TOT-9	<b>60.605</b>	M-3 TOT-9	<b>24.317</b>
M-1 TOT-10	<b>21.557</b>	M-2 TOT-10	<b>181.273</b>	M-3 TOT-10	<b>31.205</b>
Concentración máxima (mg/kg)			<b>218.939</b>		
Concentración mínima (mg/kg)			<b>8.718</b>		
<b>Concentración promedio (mg/kg)</b>			<b>57.430</b>		

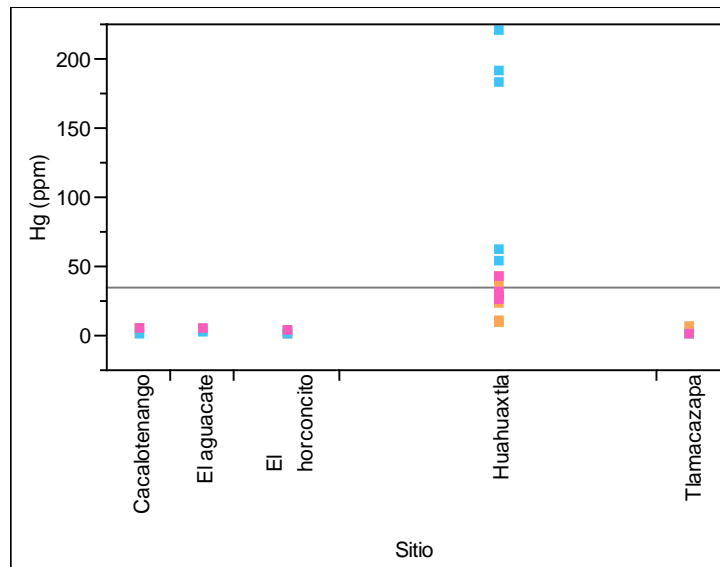
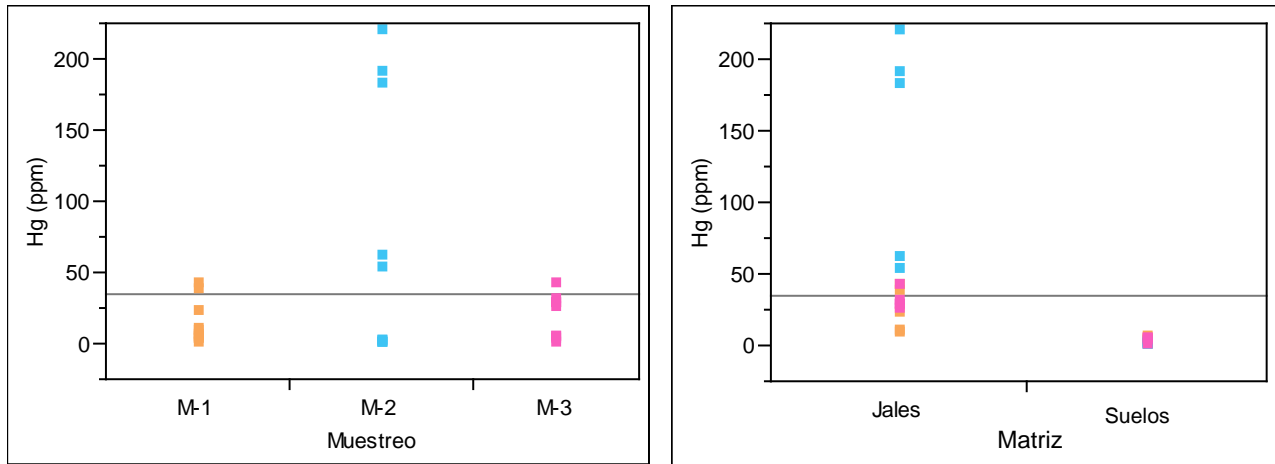
Tabla 31. Resultados de concentraciones totales de Hg en las muestras de suelos y jales.

<b>Metal</b>	<b>Concentración de referencia total (CR<sub>T</sub>) por tipo de uso de suelo</b>	
	<b>Uso agrícola/residencial/comercial (mg/kg)</b>	<b>Uso industrial (mg/kg)</b>
Mercurio	23	310

Tabla 32. Concentraciones de referencia totales para mercurio según la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.

Para las concentraciones totales de mercurio en las zonas aledañas se tomó como referencia el valor límite señalado por la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 para suelos de uso agrícola/residencial/comercial, el cual es de 23 mg/kg; y para las concentraciones obtenidas en los jales mineros se utilizó el valor límite para suelos de uso industrial (tabla 32). Utilizando los valores de referencia tenemos que ninguna muestra, ni de zonas aledañas ni de jales, rebasan los límites permitidos

por la norma, por lo que podemos decir que la cantidad de mercurio total que se encuentra en esos suelos no presenta un estado de contaminación grave, sin embargo, la fracción de mercurio que puede movilizarse (fracción soluble) es la que realmente nos indicará si existe un riesgo para la salud y/o para el medio ambiente.



Gráficos 24, 25 y 26. Valores de Hg total con respecto a cada muestreo, tipo de matriz y sitio.

Observando los distintos gráficos podemos decir que las mayores concentraciones de mercurio total se encontraron en la época de lluvias para los jales mineros ubicados en Huahuaxtla (figura 24), ya que para los suelos de las zonas aledañas los valores de mercurio total son mucho menores y no varían mucho en las tres épocas del año.

### 5.3.3 Concentraciones solubles de Hg.

Los resultados de concentración soluble de mercurio en las muestras de suelo y jales se encuentran en la tabla 33.

Hg Soluble					
Suelos					
Muestra	Conc. (mg/L)	Muestra	Conc. (mg/L)	Muestra	Conc. (mg/L)
M-1 Sol-1	0.025	M-2 Sol-1	0.024	M-3 Sol-1	0.005
M-1 Sol-2	0.025	M-2 Sol-2	0.015	M-3 Sol-2	0.007
M-1 Sol-3	0.026	M-2 Sol-3	0.014	M-3 Sol-3	0.086
M-1 Sol-4	0.033	M-2 Sol-4	0.014	M-3 Sol-4	0.006
M-1 Sol-5	0.026	M-2 Sol-5	0.010	-	-
Concentración máxima (mg/L)			0.086		
Concentración mínima (mg/L)			0.005		
Concentración promedio (mg/L)			0.023		
Jales					
Muestra	Conc. (mg/L)	Muestra	Conc. (mg/L)	Muestra	Conc. (mg/L)
M-1 Sol-6	0.035	M-2 Sol-6	0.042	M-3 Sol-6	0.005
M-1 Sol-7	0.030	M-2 Sol-7	0.020	M-3 Sol-7	0.008
M-1 Sol-8	0.027	M-2 Sol-8	0.015	M-3 Sol-8	0.007
M-1 Sol-9	0.028	M-2 Sol-9	0.011	M-3 Sol-9	0.005
M-1 Sol-10	0.030	M-2 Sol-10	0.010	M-3 Sol-10	0.006
Concentración máxima (mg/L)			0.042		
Concentración mínima (mg/L)			0.005		
Concentración promedio (mg/L)			0.019		

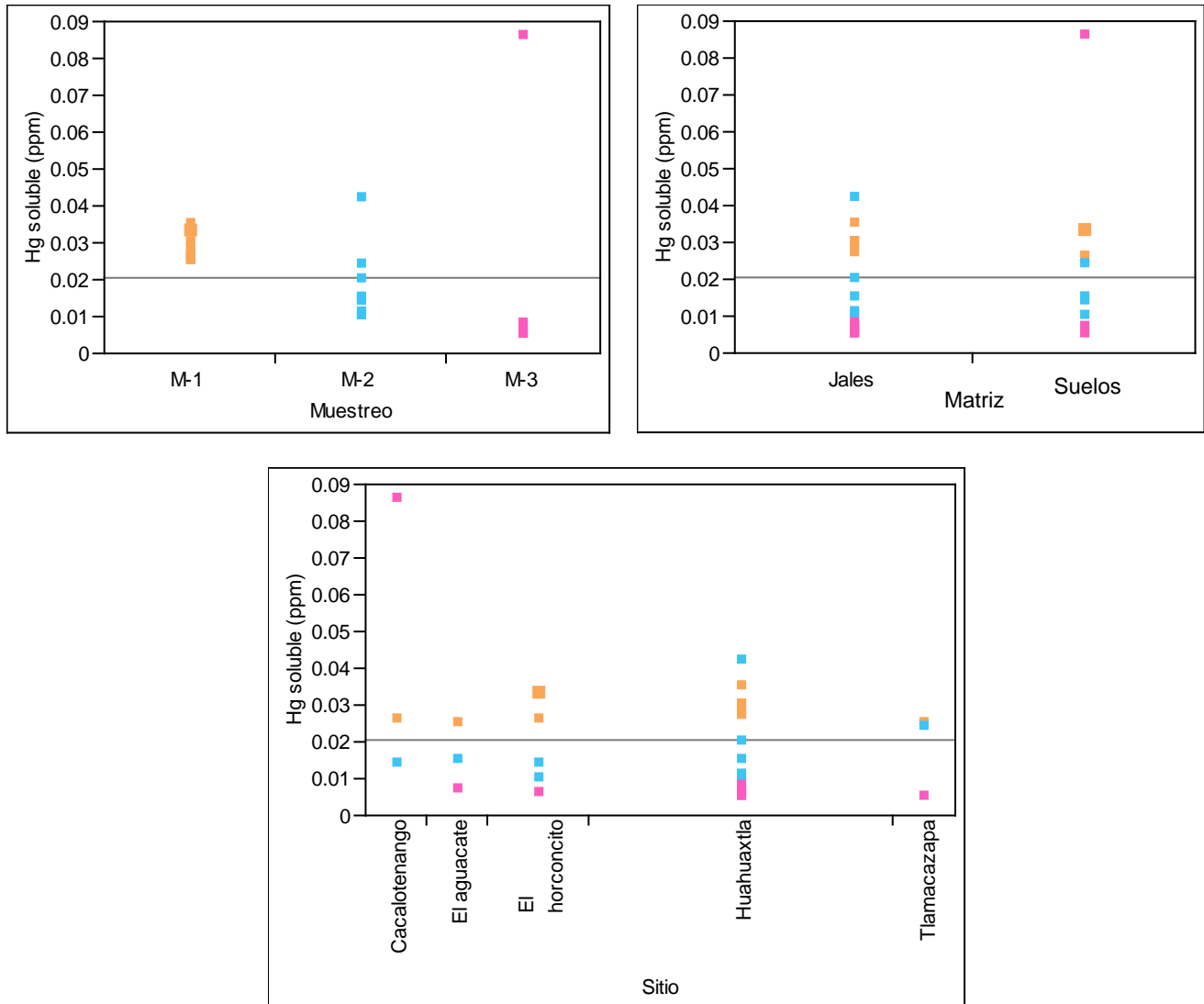
Tabla 33. Resultados de concentraciones solubles de Hg en las muestras de suelos y jales.

Metal	Concentraciones de referencia de contaminantes solubles (CR <sub>s</sub> )	Límites Máximos Permisibles (LMP)
	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)
Mercurio	0.020	0.2

Tabla 34. Concentración de referencia de mercurio soluble según la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 y en el extracto PECT según la NOM-052-SEMARNAT-2005.

Se tomaron como referencia el valor límite de concentración soluble de mercurio señalado por la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 para los suelos, y el límite máximo permisible en el extracto PECT según la NOM-052-SEMARNAT-2005 para los jales. Las muestras de suelo que rebasan la norma son todas las del muestreo realizado en época de secas calientes, mientras que en el muestreo realizado en época de lluvias únicamente dos muestras rebasaron la norma, y en

el muestreo realizado en época de secas frías sólo una rebasó la norma. Por otra parte, los jales mineros no rebasaron los LMP de la NOM-052-SEMARNAT-2005.



Gráficos 27, 28 y 29. Valores de Hg soluble con respecto a cada muestreo, tipo de suelo y sitio.

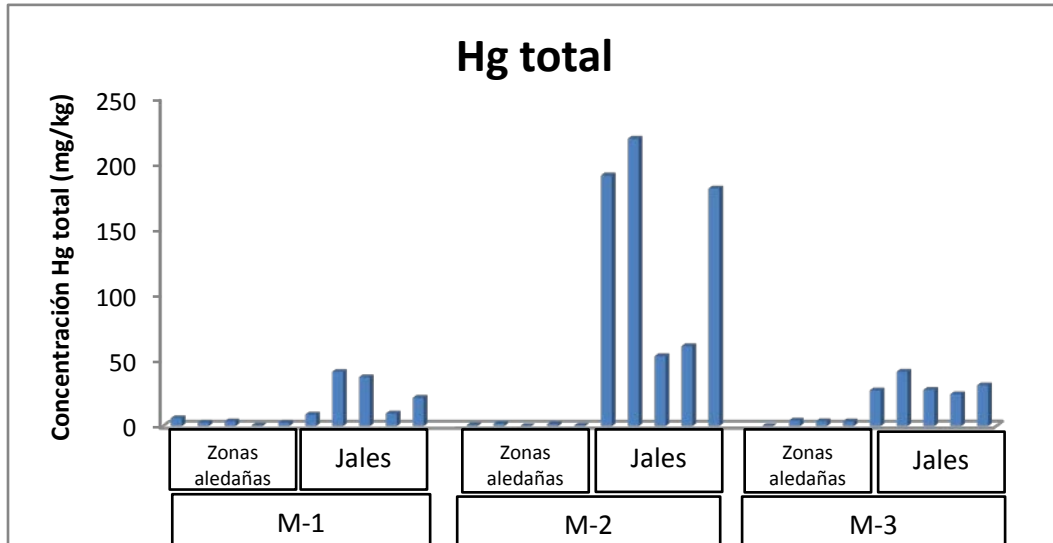
Los gráficos muestran valores un poco más altos de Hg soluble para los jales mineros, sin embargo, la muestra de suelo que presentó el valor más alto fue la ubicada en la zona aledaña de Cacalotenango, la única perteneciente a una cascada (figura 25).

En cuanto al análisis ANOVA tenemos que la única variación significativa fue por muestreo y por tipo de matriz para mercurio total, mientras que para mercurio soluble no se obtuvo gran variación para ningún grupo.

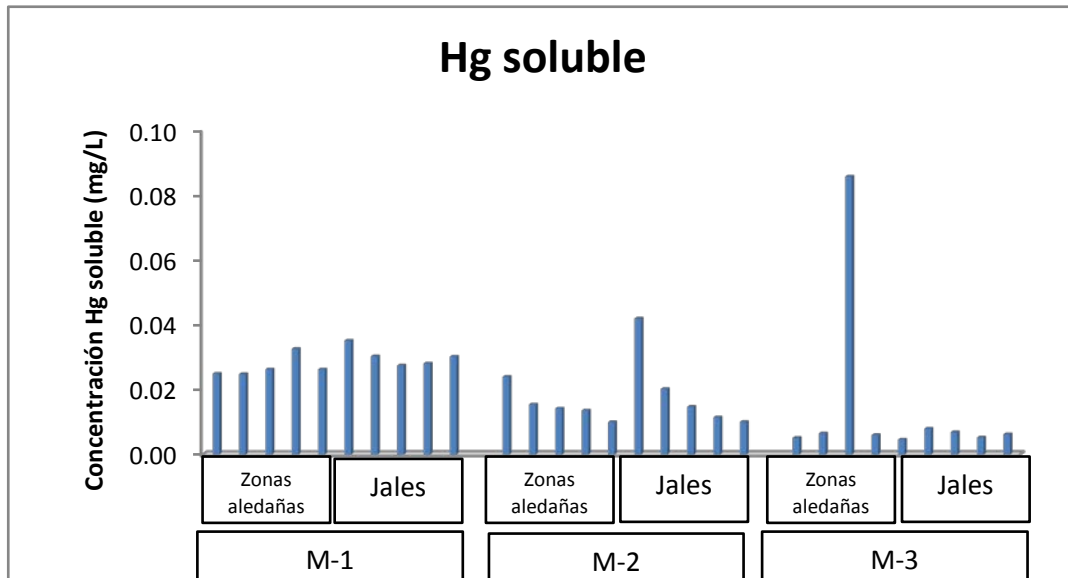
Parámetro	Muestreo	Sitio	Tipo de matriz
Hg total	+	-	+
Hg soluble	-	-	-

Tabla 35. Resultados del análisis ANOVA para Hg total y soluble con respecto a cada muestreo, al sitio y a tipo de matriz.

Al comparar gráficos de mercurio total y soluble podemos ver que los resultados para concentraciones solubles son más uniformes que los obtenidos para concentraciones totales, es decir, no existe gran distinción entre las muestras y la misma cantidad de mercurio que puede estar soluble en las zonas aledañas, lo puede estar para los jales, que son los que presentan mayores concentraciones totales (gráficos 30 y 31).



Gráficos 30 y 31. Concentración total y soluble de Hg en suelos de las zonas aledañas y jales.



Se realizó el cálculo del porcentaje de mercurio soluble (fracción geodisponible) en las muestras de suelo, tomando como 100 % la concentración total de Hg (gráfico 32). Podemos observar que las muestras de suelo de las zonas aledañas presentaron porcentajes de fracción geodisponible mucho más altos que los jales mineros, lo cual es alarmante ya que son los sitios en los que hay poblaciones cercanas. También podemos decir que la fracción geodisponible de Hg para los jales mineros es prácticamente despreciable, es decir, existe poca posibilidad de que el metal se movilice por arrastre de agua hacia otras zonas donde pueda afectar a la población cercana.

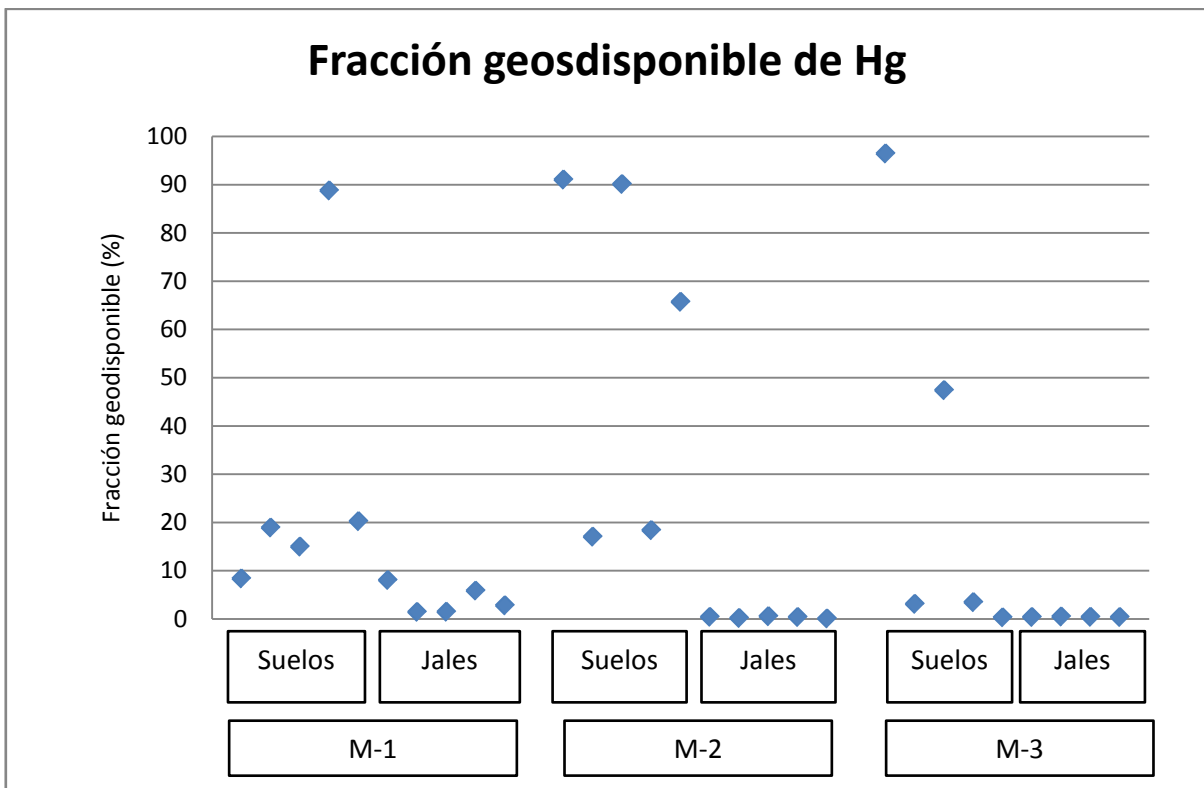


Gráfico 32. Fracción soluble (geodisponible) de Hg en las muestras de suelo y jales.



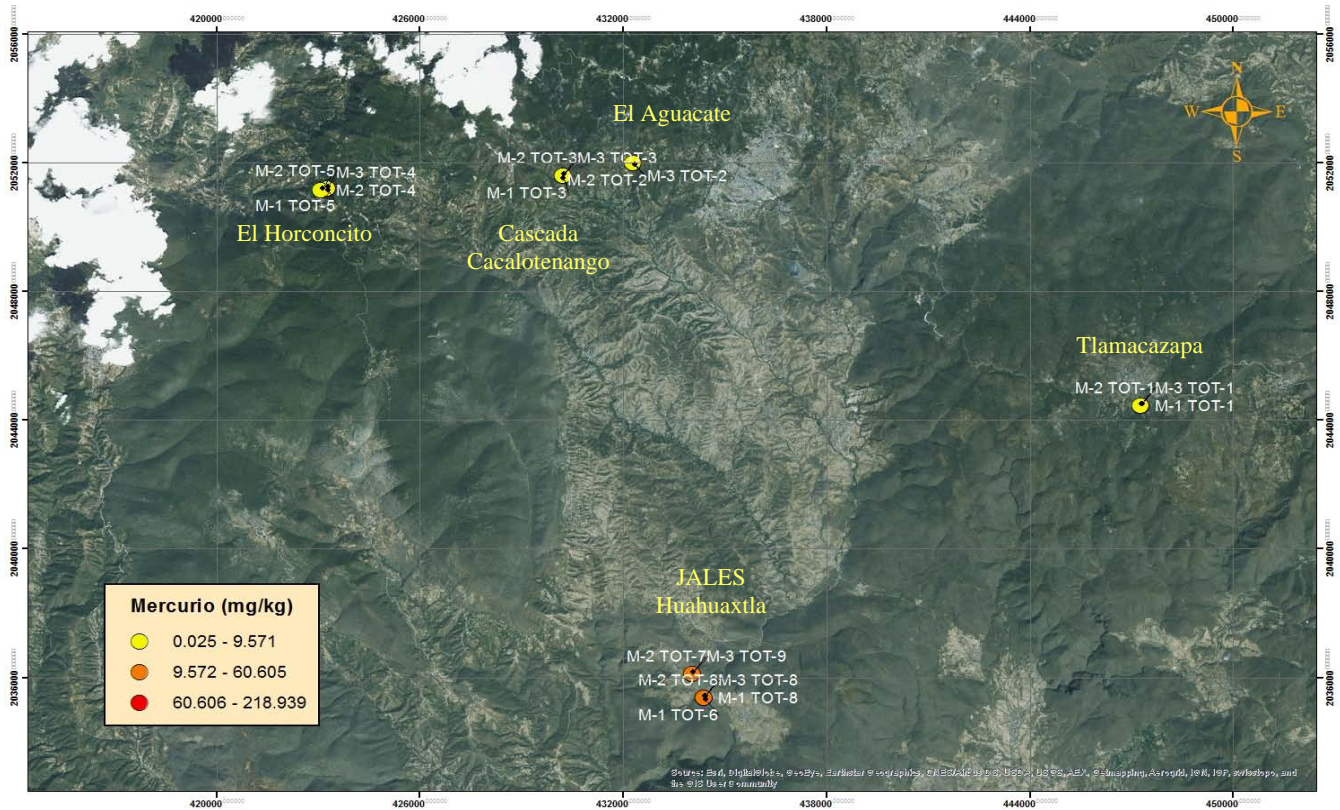


Figura 24. Mapa de distribución de concentraciones totales de Hg en los sitios de muestreo.

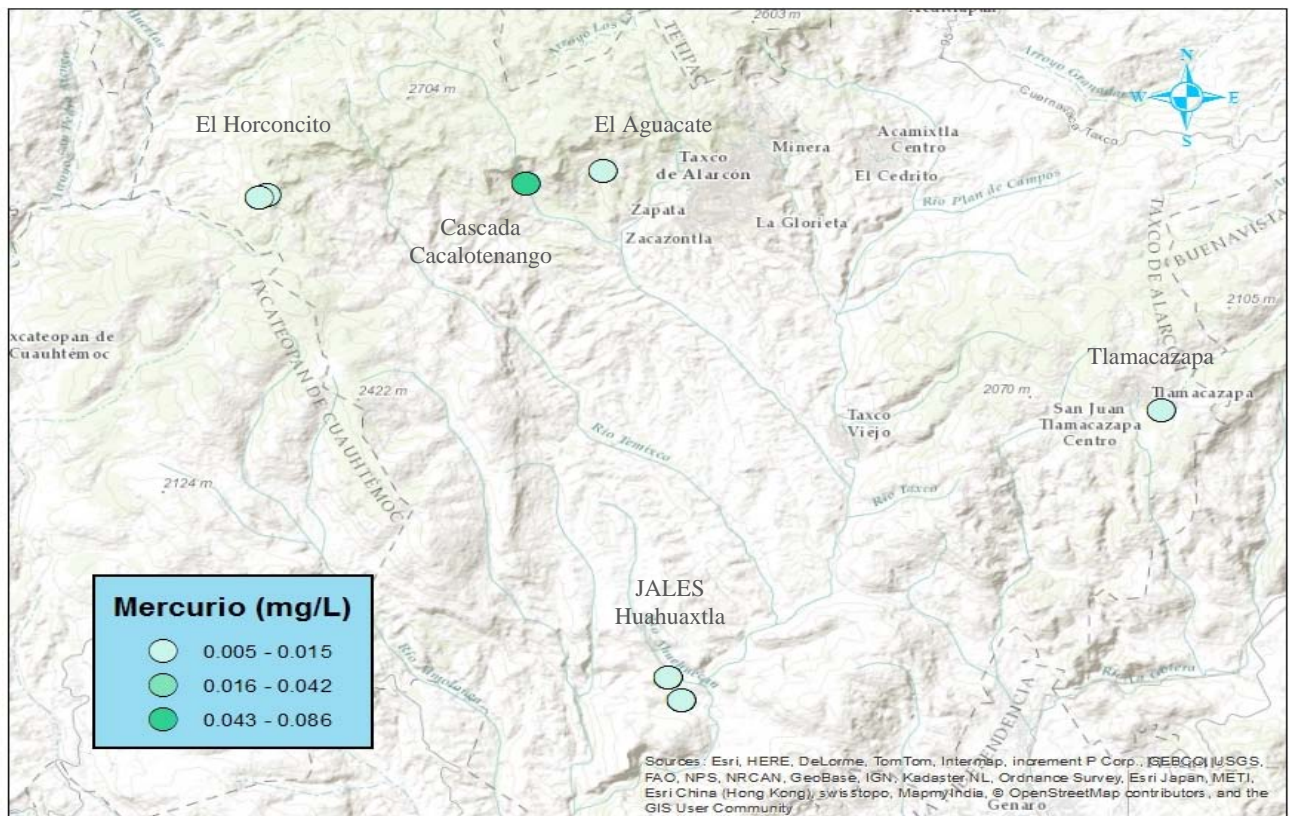


Figura 25. Mapa de distribución de concentraciones solubles de Hg en los sitios de muestreo.

La figura 24 muestra que las concentraciones más altas de mercurio total se encontraron en la zona de los jales mineros de Huahuaxtla, sin embargo, en la figura 25 (Hg soluble) se muestra que esta misma zona tiene concentraciones de Hg soluble dentro del mismo intervalo que los suelos de las zonas aledañas, siendo incluso uno de ellos el que presentó la máxima concentración de Hg soluble (cascada Cacalotenango). Esto puede deberse a que el sitio fue el único perteneciente a una cascada, en donde existe una mayor movilidad de especies solubles que pueden llegar al suelo y acumularse en éste hasta que sucedan varios procesos, tanto físicos como químicos, que les permitan movilizarse y lixiviarse de nuevo.

De esto podemos decir que aunque existan grandes cantidades de Hg total en los jales analizados, éste prácticamente se encuentra inmóvil, al menos por arrastre de agua, tendría que estudiarse su movilidad por medio del viento para saber si estos jales son los responsables de la presencia de Hg en los demás sitios de muestreo, o si se encuentra ahí de manera natural debido a la riqueza en minerales por la que se caracteriza el municipio de Taxco de Alarcón, y en general el estado de Guerrero.

#### 5.4 Control de Calidad de los resultados.

El control de calidad para los resultados obtenidos se basó en las siguientes especificaciones:

Se realizó el análisis de cada muestra por duplicado desde las digestiones y obteniendo dos lecturas del equipo para cada una, de manera que se obtuvieron 4 lecturas para cada muestra, y en casos donde el %RSD era muy alto, se obtuvieron 6 lecturas en total, y se eliminaron los que quedaban fuera del intervalo propuesto por la regla empírica (Anexo I).

Los valores reportados son los valores promedio obtenidos de todas las determinaciones para cada muestra utilizando material certificado.

#### 5.5 Identificación de especies.

##### Mercurio

En la tabla 36 se muestran las especies solubles e insolubles de mercurio.

Especies solubles	Especies insolubles	Sólidos disueltos
$\text{CH}_3\text{Hg}^+$	HgS	$\text{Hg}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
$\text{Hg}_2^+$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$\text{HgSO}_4$
$\text{Hg}_2^{2+}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{HgCO}_3$	$\text{HgCO}_3$
$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$		Montroidita (HgO)

Tabla 36. Especies comunes de mercurio en suelos.

La cantidad total de mercurio contenido en los jales corresponde posiblemente en su mayoría a HgS, el cual es insoluble, sin embargo, la concentración soluble de jales es parecida a la de las zonas aledañas, por lo que hay una pequeña parte de mercurio que puede disolverse, pero éste no proviene del cinabrio, sino seguro de otra especie con una solubilidad mayor y con capacidad de disociarse, debido a que el cinabrio comienza a destruirse en pH's arriba de 8 convirtiéndose en una especie más soluble, como es el  $\text{HgS}_2^{2-}$  (gráfico 33). Esto sucede debido a que en esos valores de pH el ion sulfuro está más disponible, ya que no hay protones con los que reaccione.

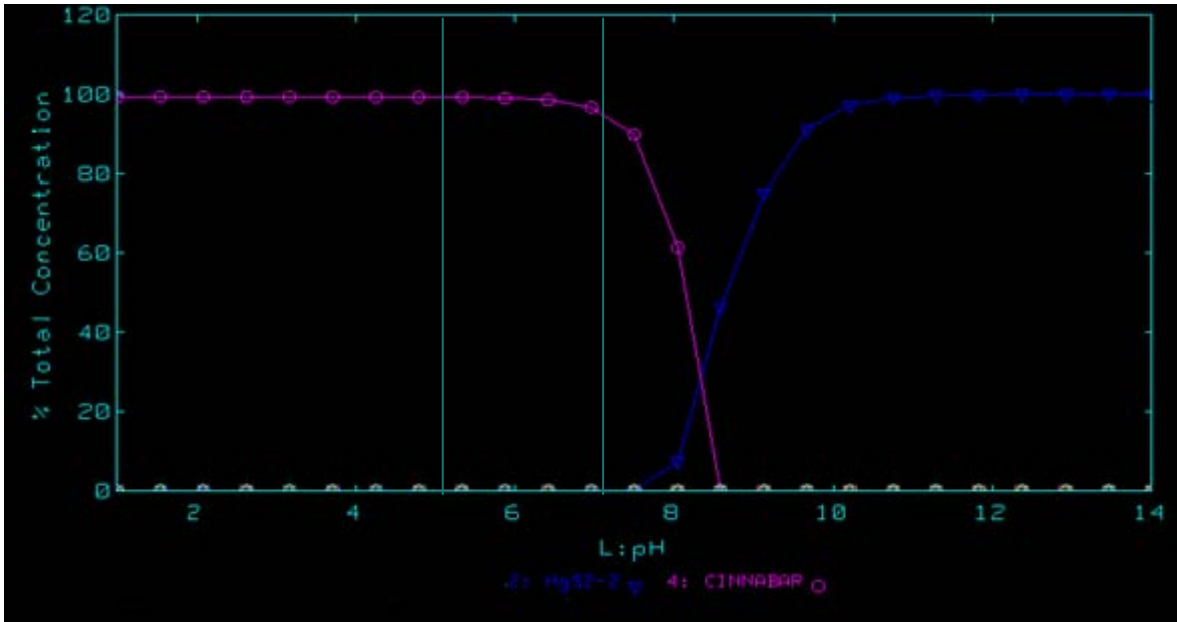


Gráfico 33. Distribución de especies de mercurio con iones S<sup>2-</sup>.

El intervalo de pH en el que se encuentran los suelos analizados va de 5 a 7, en el cual tenemos que los sólidos disueltos en mayor proporción son el Hg(OH)<sub>2</sub> y el HgCO<sub>3</sub> (gráficos 34 y 35), debido a que son equilibrios más estables que los de las demás especies en ese intervalo de pH. Sin embargo, se tuvieron que estudiar por separado, ya que si se consideran todos los equilibrios de Hg<sup>2+</sup> con los diferentes aniones, la especie que domina es el HgS, ya que su constante de formación es la mayor, dejando a las demás especies como despreciables.

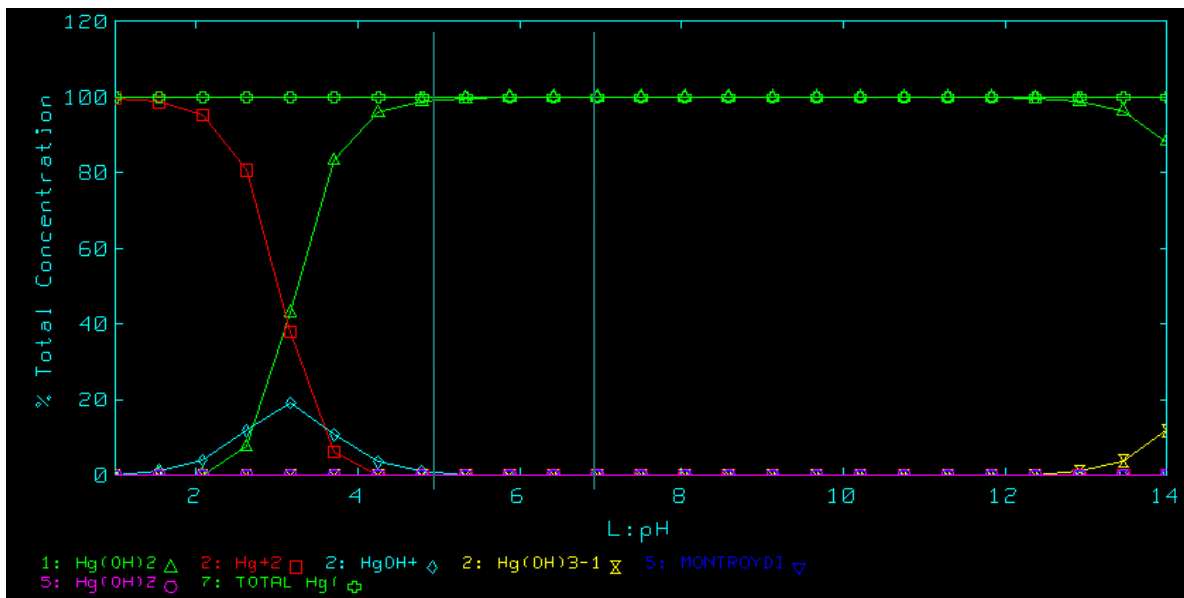


Gráfico 34. Distribución de especies de mercurio con iones OH<sup>-</sup>.

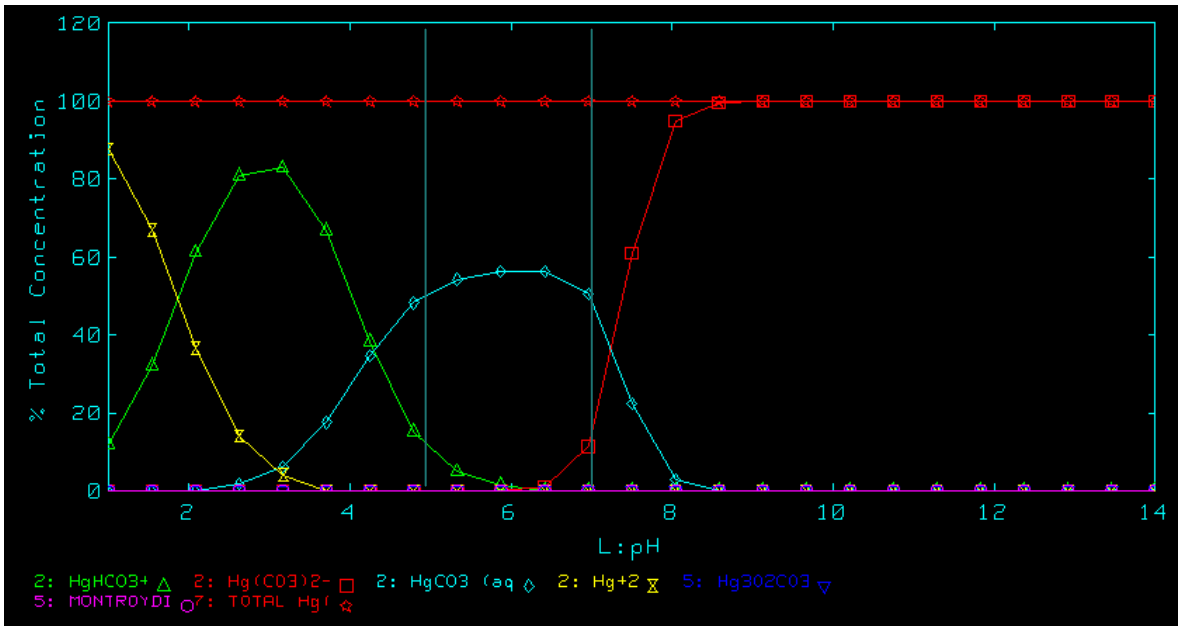


Gráfico 35. Distribución de especies de mercurio con carbonatos.

El ion  $Hg^{2+}$  se encuentra libre en valores de pH menores a 4, por lo que esta especie es descartada. Si observamos la fracción geodisponible, tanto de jales como de suelos de zonas aledañas, tenemos que el mercurio contenido en los jales es prácticamente insoluble en las condiciones ambientales en las que se encuentra, por lo que en su mayoría podríamos decir que se encuentra como cinabrio ( $HgS$ ). Por otra parte, las zonas aledañas presentaron mayores valores de porcentaje de geodisponibilidad, por lo que podemos decir que el mercurio que contienen puede estar en forma de carbonato, hidróxido o incluso formando complejos solubles con la materia orgánica. Estas especies pueden encontrarse en su forma acuosa y su presencia podría explicar los valores de geodisponibilidad obtenidos para estos suelos.

### Cadmio

El cadmio fue el metal con una fracción geodisponible mayor en comparación con los demás, debido a que su concentración total es muy pequeña. En la tabla 37 se muestran las especies más comunes en las que puede estar presente en los suelos.

Especies solubles	Especies insolubles	Sólidos disueltos
$\text{Cd}^{2+}$	Monteponita ( $\text{CdO}$ )	$\text{Cd}(\text{OH})_2$
$\text{CdCO}_3$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Cd}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$
$\text{Cd}(\text{HS})_4^{2-}$	Greenockita ( $\text{CdS}$ )	$\text{Cd}(\text{HS})_2$
	Otavita ( $\text{CdCO}_3$ )	$\text{CdCO}_3$

Tabla 37. Especies solubles e insolubles de cadmio.

El ion  $\text{Cd}^{2+}$  se encuentra libre a valores de pH menores a 9 (gráfico 36), ya que a valores más altos comienza a precipitar el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , sin embargo, cuando se tiene un sistema abierto (con iones  $\text{CO}_3^{2-}$ ) podemos observar que hasta  $\text{pH}=5$  se tiene el  $\text{Cd}^{2+}$  libre, mientras que en un intervalo de 5.5 a 9 se encuentra como Otavita ( $\text{CdCO}_3$ ), el cual es insoluble, y vuelve a solubilizarse en pH's de 9 en adelante (gráfico 37).

Por otra parte, cuando observamos los equilibrios de  $\text{Cd}^{2+}$  en presencia de sulfuros, tenemos que en el intervalo de pH de los suelos analizados la forma más estable es la Greenockita ( $\text{CdS}$ ), la cual es insoluble a pH's menores a 7 aproximadamente (gráfico 38).

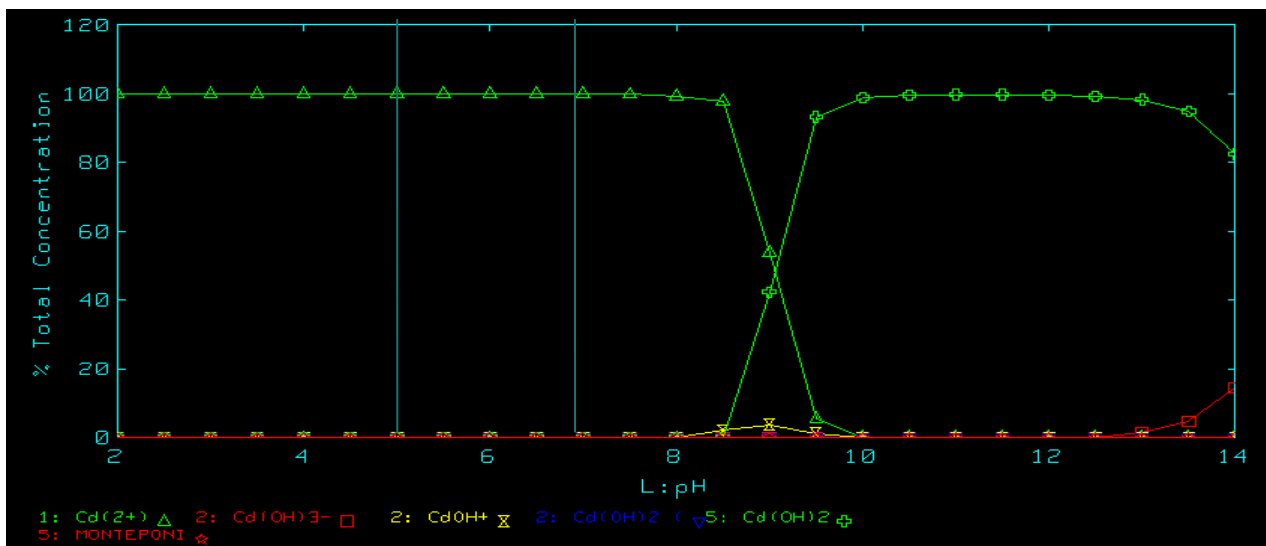


Gráfico 36. Diagrama de distribución de especies para  $\text{Cd}^{2+}$  con hidróxidos.

De esto podemos suponer que la concentración soluble de cadmio puede provenir en pequeña proporción del  $\text{CdCO}_3$ .

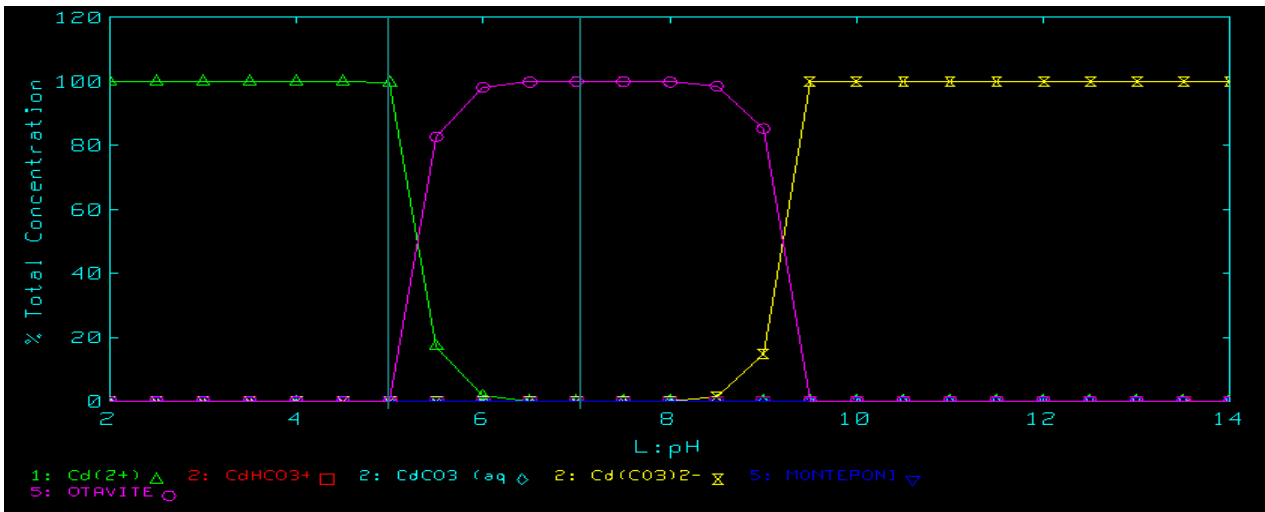


Gráfico 37. Diagrama de distribución de especies para Cd<sup>2+</sup> con carbonatos.

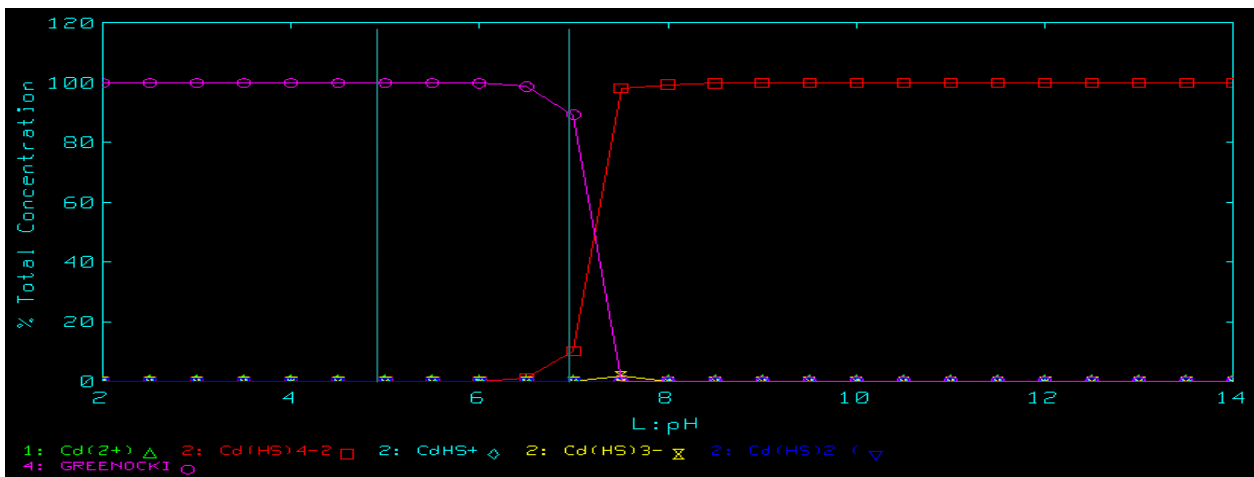


Gráfico 38. Diagrama de distribución de especies para Cd<sup>2+</sup> con sulfuros.

### Manganeso, vanadio, cromo, plomo y níquel.

La fracción geodisponible de estos metales fue despreciable, por lo que podemos decir que se encuentran en el suelo en sus formas más insolubles, las cuales son por lo general óxidos, sulfuros, carbonatos e hidróxidos (tabla 38).

	Mn	Cr	V	Ni	Pb
Especie	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V(OH) <sub>3</sub>	NiS	PbS
	MnCO <sub>3</sub>	CrPO <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	PbO
		Cr(OH) <sub>3</sub>	V(OH) <sub>2</sub>	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	PbCO <sub>3</sub>

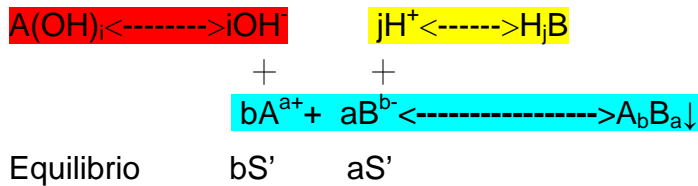
Tabla 38. Especies insolubles más comunes de Mn, Cr, V, Ni y Pb en suelos.

También pueden encontrarse adheridos a aluminosilicatos (arcillas) por adsorción, o por sustituciones isomórficas de otros metales en algunos minerales.

### 5.5.1 Cálculo de solubilidades.

Se realizó el cálculo de la solubilidad condicional para las diferentes especies de cada metal consideradas, tomando en cuenta equilibrios parásitos con iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  en el valor de pH promedio de las muestras ( $\text{pH}=6.6$ ). El valor de solubilidad condicional corresponde a la concentración del metal en todas las especies en las que se encuentre soluble dentro del sistema.

Los cálculos se realizaron conforme al equilibrio general de precipitación con equilibrios parásitos con iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ .



En donde  $\text{S}'$  es la solubilidad condicional y la constante de solubilidad condicional está dada por:

$$K_{s'} = |\text{A}^{a+}|^b |\text{B}^{b-}|^a \alpha_{\text{A(OH)}} \alpha_{\text{B(H)}} = K_s \alpha_{\text{A(OH)}} \alpha_{\text{B(H)}} = (b\text{S}')^b (a\text{S}')^a = b^b a^a \text{S}'^{(b+a)}$$

Donde  $\alpha$  indica el coeficiente de reacción parásita para cada ion.

Al despejar  $\text{S}'$  tenemos:

$$\text{S}' = \sqrt[b+a]{\frac{K_{s'}}{b^b a^a}}$$

Se tomó como referencia el valor promedio de concentración total y soluble de cada metal en moles por litro para los jales y para los suelos de las zonas aledañas para comparar los valores de solubilidad.



Mercurio	Jales	Suelos zonas aledañas
Concentración Total (M)	$1.43 \times 10^{-6}$	$5.11 \times 10^{-8}$
Concentración soluble (M)	$9.47 \times 10^{-8}$	$4.58 \times 10^{-8}$

Especie	HgS	HgCO <sub>3</sub>	Hg(OH) <sub>2</sub>	Hg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Solubilidad S'	$2.02 \times 10^{-23}$ M	$5.01 \times 10^{-12}$ M	$1.98 \times 10^{-9}$ M	$5.41 \times 10^{-11}$ M

Tabla 39. Resultados de solubilidad condicional para especies de Hg considerando equilibrios parásitos ácido-base a pH=6.6.

Los resultados de solubilidad para las especies de mercurio indican lo que antes se comentaba, que la fracción soluble de mercurio no proviene del HgS, debido a que su solubilidad es casi nula (tabla 39), incluso las solubilidades de las especies HgCO<sub>3</sub> y Hg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> son más grandes, sin embargo, no llegan a corresponder a la concentración soluble obtenida experimentalmente, por otra parte, la solubilidad del Hg(OH)<sub>2</sub> es la más cercana a este valor, por lo que podemos decir que el mercurio soluble en jales puede provenir de esta especie, mientras que en el caso de las zonas aledañas, es probable que se encuentre formando complejos solubles con la materia orgánica.

Cadmio	Jales	Suelos zonas aledañas
Concentración Total (M)	$6.7 \times 10^{-8}$	$4.7 \times 10^{-8}$
Concentración soluble (M)	$4.6 \times 10^{-8}$	$4.6 \times 10^{-8}$

Especie	CdS	CdCO <sub>3</sub>	Cd(OH) <sub>2</sub>	Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Solubilidad S'	$2.8 \times 10^{-10}$ M	$1.58 \times 10^{-7}$ M	$1.25 \times 10^{-5}$ M	$1.42 \times 10^{-7}$ M

Tabla 40. Resultados de solubilidad condicional para especies de Cd considerando equilibrios parásitos ácido-base a pH=6.6.

La concentración soluble de cadmio es más cercana al valor de solubilidad condicional de las especies CdCO<sub>3</sub>, Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, por lo que podemos decir que el cadmio soluble puede provenir de estas tres especies.

Capítulo 5. Resultados y análisis de resultados

<b>Manganeso</b>	<b>Jales</b>	<b>Suelos zonas aledañas</b>
Concentración Total (M)	$1.42 \times 10^{-5}$	$3.47 \times 10^{-5}$
Concentración soluble (M)	$1.02 \times 10^{-7}$	$5.82 \times 10^{-7}$

Especie	MnS	MnCO <sub>3</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Solubilidad S'	$3.2 \times 10^{-3}$ M	$8.76 \times 10^{-6}$ M	$5.85 \times 10^{-5}$ M	$6.81 \times 10^{-6}$ M

Tabla 41. Resultados de solubilidad condicional para especies de Mn considerando equilibrios parásitos ácido-base a pH=6.6.

<b>Cromo</b>	<b>Jales</b>	<b>Suelos zonas aledañas</b>
Concentración Total (M)	$1.35 \times 10^{-6}$	$8.35 \times 10^{-7}$
Concentración soluble (M)	$3.07 \times 10^{-8}$	$3.07 \times 10^{-8}$

Especie	CrPO <sub>4</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>
Solubilidad S'	$1.23 \times 10^{-11}$ M	$3.25 \times 10^{-8}$ M

Tabla 42. Resultados de solubilidad condicional para especies de Cr considerando equilibrios parásitos ácido-base a pH=6.6.

<b>Níquel</b>	<b>Jales</b>	<b>Suelos zonas aledañas</b>
Concentración Total (M)	$2.83 \times 10^{-5}$	$3.36 \times 10^{-5}$
Concentración soluble (M)	$2.69 \times 10^{-6}$	$4.49 \times 10^{-7}$

Especie	NiS	NiCO <sub>3</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Solubilidad S'	$1.2 \times 10^{-8}$ M	$3.5 \times 10^{-4}$ M	$5.16 \times 10^{-6}$ M	$2.15 \times 10^{-7}$ M

Tabla 43. Resultados de solubilidad condicional para especies de Ni considerando equilibrios parásitos ácido-base a pH=6.6.

<b>Plomo</b>	<b>Jales</b>	<b>Suelos zonas aledañas</b>
Concentración Total (M)	$5.8 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-6}$
Concentración soluble (M)	$3.86 \times 10^{-9}$	$1.16 \times 10^{-8}$

Especie	PbS	PbCO <sub>3</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub>	PbSO <sub>4</sub>
Solubilidad S'	$1.87 \times 10^{-10}$ M	$1.82 \times 10^{-7}$ M	$3.97 \times 10^{-6}$ M	$1.26 \times 10^{-4}$ M

Tabla 44. Resultados de solubilidad condicional para especies de Pb considerando equilibrios parásitos ácido-base a pH=6.6.

En el caso del manganeso tenemos que la especie más soluble en ese valor de pH es el MnS, seguida del Mn(OH)<sub>2</sub>, por lo que se descartan estas dos especies, ya que este metal se encuentra en su forma más insoluble, probablemente como MnO<sub>2</sub>. También podría encontrarse como MnCO<sub>3</sub> y Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,

Para el cromo se estudiaron únicamente dos especies insolubles de cromo (III), debido a que es el estado de oxidación en el que se encuentra más comúnmente en los suelos (en la naturaleza se encuentra como cromita Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La solubilidad del Cr(OH)<sub>3</sub> es la más cercana a la concentración de cromo soluble encontrada en los suelos y en los jales, por lo que podría provenir de esta especie.

La fracción soluble de níquel en las muestras puede corresponder a Ni(OH)<sub>2</sub> para los jales y a Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en los suelos de las zonas aledañas, ya que son las especies con la solubilidad más cercana, además se descarta que provenga del NiS debido a que se logra solubilizar muy poco de éste en ese valor de pH. Por otra parte, la fracción soluble de plomo si podría provenir del PbS ya que su solubilidad es cercana a la concentración soluble de plomo para los jales, mientras que para zonas aledañas, la especie con la solubilidad más cercana a la concentración soluble es el PbCO<sub>3</sub> o el Pb(OH)<sub>2</sub>.

Vanadio	Jales	Suelos zonas aledañas
Concentración Total (M)	9.51x10 <sup>-6</sup>	8.31x10 <sup>-6</sup>
Concentración soluble (M)	6.99x10 <sup>-7</sup>	3.93x10 <sup>-8</sup>

Tabla 45. Concentración total y soluble de vanadio en mol/L en las muestras de suelos y jales

En el caso del vanadio, no se encuentran reportadas las constantes de producto de solubilidad, por lo que no se logró realizar el cálculo de la solubilidad condicional de sus especies, sin embargo, podemos decir que se puede encontrar en forma de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V(OH)<sub>2</sub> o V(OH)<sub>3</sub>, ya que son sus especies más comunes en los suelos.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES

- ✚ Los valores de concentración total de mercurio en las muestras de suelo y jales se encuentran dentro de los valores permitidos por la norma (NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004).
- ✚ Se registraron niveles más altos de mercurio total en los jales mineros que en las zonas aledañas, alcanzando los máximos valores de concentración en época de lluvias, debido al mayor arrastre de las especies de este metal por el agua provocando su acumulación en el suelo y en los jales principalmente, hasta que pueda volver a movilizarse hacia la atmósfera.
- ✚ Las muestras de suelos de zonas aledañas que fueron obtenidas en época de secas calientes presentaron valores de mercurio soluble que rebasan los valores permitidos por la NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004, sin embargo, en los demás muestreos parece disminuir, por lo que podemos decir que a lo largo del año estos niveles aumentan y disminuyen dependiendo de las condiciones ambientales en las que se encuentren, pero al final se mantienen en equilibrio.
- ✚ Las zonas aledañas presentaron valores más altos de mercurio geodisponible, mientras que los valores obtenidos para los jales mineros son prácticamente despreciables, es decir, aunque tengan concentraciones totales de mercurio altas, es poco el que se encuentra geodisponible, por lo tanto, tiene menores posibilidades de movilizarse hacia otras zonas por arrastre de agua, además de que estos jales se encuentran bastante consolidados y tienen menor permeabilidad que los suelos de las zonas aledañas.

- ✚ El origen del mercurio en los suelos de las zonas aledañas puede ser por las actividades mineras del hombre durante años o incluso puede estar presente de manera natural, y se descarta que provenga en gran medida de los jales mineros estudiados, ya que su disposición y movilidad por arrastre de agua en éstos es baja, sin embargo, tendría que realizarse un estudio que nos ayudara a identificar si el mercurio contenido en los jales de Huahuaxtla puede movilizarse por medio del aire.
- ✚ En cuanto a los demás metales pesados, se encontró que para las zonas aledañas en los tres muestreos realizados algunos valores de concentración total de vanadio rebasaron la normatividad establecida (NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004), por lo que sería de importancia seguir monitoreando estas concentraciones para revisar si el origen de este metal en dichas zonas es de origen natural o antropogénico.
- ✚ Las concentraciones totales de metales que se encontraron en mayor proporción en las muestras fueron el manganeso para los suelos de las zonas aledañas y el níquel para los jales mineros. Mientras que el plomo total, que se encontró en menor proporción, se presentó en mayor cantidad en las zonas aledañas que en los jales mineros.
- ✚ En cuanto a las concentraciones solubles de metales pesados se encontró que prácticamente todos los valores estaban por debajo de los valores permitidos por las normas establecidas (NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 para suelos y la NOM-052-SEMARNAT-2005 para los jales mineros) a excepción de una muestra de suelo que sobrepasó el límite para cadmio soluble, además de que éste presentó valores de fracción geodisponible más altos en comparación con los demás metales (ya que para éstos resultaron despreciables) debido a su baja concentración total en las muestras de suelo.

- ✚ Los demás metales pesados presentes en las muestras de jales y suelos se encuentran en sus formas más insolubles, como sulfuros, óxidos o carbonatos. También pueden encontrarse adheridos a la superficie de las arcillas por adsorción, o por sustituciones isomórficas de otros metales en algunos minerales y es difícil su movilización a través del arrastre de agua.

No se considera necesaria la remediación de los suelos estudiados ni el tratamiento de los jales mineros en cuestión, ya que no hay evidencia de la producción de acidez por oxidación de sulfuros debido a que los valores de pH obtenidos resultaron ser prácticamente neutros. Otra razón por la que no es necesaria la remediación es porque se necesitan condiciones específicas, y en ocasiones extremas para que se liberen del suelo este tipo de contaminantes, y esto no sucede en las condiciones en las que se encuentran actualmente los sitios estudiados, además de que en general las concentraciones totales y solubles de todos los metales analizados se encuentran dentro de los valores permitidos por las normas NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 y NOM-052-SEMARNAT-2005.

## ANEXO I

### **Regla empírica (estadística).**

En la mayoría de los conjuntos de datos, una gran parte de los valores tienden a agruparse en un lugar cercano a la mediana. En los conjuntos de datos en donde la mediana y la media son cercanas, con frecuencia los valores tienden a agruparse alrededor de la media y la mediana, generando una distribución con forma de campana. Esto nos permite examinar la variabilidad de los datos:

- Aproximadamente el 68% de los valores se encuentran a una distancia de  $\pm 1$  desviación estándar de la media.
- Aproximadamente el 95% de los valores se encuentran a una distancia de  $\pm 2$  desviación estándar de la media.
- Aproximadamente el 99.7% de los valores se encuentran a una distancia de  $\pm 3$  desviación estándar de la media.

La regla empírica ayuda a medir cómo se distribuyen los valores por encima y por debajo de la media. Esto permite identificar los valores atípicos cuando se analiza un conjunto de datos numéricos (Levine, et al, 2006).

## ANEXO II

### Análisis de varianzas (ANOVA) de un factor.

Nos indica si las diferencias entre los resultados obtenidos en diferentes condiciones o con distintos factores, son estadísticamente significativas.

Se plantean las fuentes de variación: una es el error aleatorio en la medida y la otra es lo que se denomina "factor controlado". En este caso los factores controlados fueron: el muestreo, el sitio, y el tipo de suelo, sin embargo, como ejemplo se tomará únicamente al factor "muestreo".

El objetivo del ANOVA es comparar los diversos valores medios de los resultados para determinar si alguno de ellos difiere significativamente del resto. Lo que hace es descomponer la variabilidad total de los datos en dos fuentes de variación: una debida al factor y otra debida a la precisión de los resultados (Boqué y Maroto, 2004).

Se realiza la suma de cuadrados total, es decir, la suma de las diferencias al cuadrado de cada resultado individual con respecto a la media de todos los resultados y por lo tanto representa la variación total de los datos. Puede descomponerse matemáticamente en la suma de dos sumas de cuadrados:

$$SST = SSR + SS_{factor}$$

En donde  $SS_R$  mide las desviaciones entre los resultados individuales ( $X_{kj}$ ) de cada muestreo y su media ( $X_k$ ), por lo tanto, es una medida de la dispersión dentro de cada muestreo. Cuando se divide  $SS_R$  por los correspondientes grados de libertad, (*Número total de datos*– *número de muestreos*=  $N-K$ ), se obtiene el cuadrado medio (o  $MS$ , del inglés *Mean Square*) "dentro del muestreo",  $MS_R$ .

Por otra parte,  $SS_{factor}$  mide las desviaciones entre los resultados medios de los muestreos y el resultado medio global, que al dividirlo entre sus grados de libertad



(Número de muestreos-1) constituye el cuadrado medio “entre los muestreos”,  $MS_{factor}$ .

Los valores que se calculan son los correspondientes a  $MS_{factor}$  y  $MS_R$  como medidas de las dispersiones antes mencionadas y se comparan mediante una prueba de hipótesis  $F$ . En la tabla i se muestran las expresiones de las operaciones.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Varianza	$F_{cal}$
Entre muestreos	$SS_{factor} = \sum_{k=1}^k n_k (\bar{x}_k - \bar{X})^2$	$K - 1$	$MS_{factor} = \frac{SS_{factor}}{K - 1}$	$F = \frac{MS_{factor}}{MS_R}$
Dentro de los muestreos	$SS_R = \sum_{k=1}^k \sum_{j=1}^{nk} (X_{kj} - \bar{X}_k)^2$	$N - K$	$MS_R = \frac{SS_R}{N - K}$	
Total	$SS_T = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{nk} (X_{kj} - \bar{X})^2$	$N - 1$	$MS_T = \frac{SS_T}{N - 1}$	
K	Número de muestreos	$\bar{X}_k$	Valor medio de cada muestreo	
N	Número total de resultados	$\bar{X}$	Media de todos los resultados	
$n_k$	Número de resultados de cada muestreo	$X_{kj}$	Cada resultado individual	

Tabla i. Expresiones de los cálculos de varianza (modificado de Boqué y Maroto, 2004).

Si no existe diferencia estadísticamente significativa, la presencia de errores aleatorios será la causa predominante de la discrepancia entre los valores medios obtenidos. Por otra parte, si existe algún error sistemático,  $MS_{factor}$  será mucho mayor que  $MS_R$ , por lo que el valor calculado de  $F$  será mayor que el valor tabulado  $F_{tab}$  correspondiente al nivel de significación escogido  $\alpha$  y los grados de libertad obtenidos (Boqué y Maroto, 2004).

Si  $F_{cal} > F_{tab}$  se concluye que existe diferencia significativa entre los muestreos, en este caso el valor de significación fue  $\alpha=0.05$ , y se evaluó la probabilidad de

obtener un valor de  $F$  más grande que el calculado ( $Prob>F$ ), y si el valor de esta probabilidad es menor a 0.05, se infiere que existen diferencias significativas.

Para estos cálculos se utilizó el programa JMP Statistical Discovery, el cual arroja el resultado de  $Prob>F$  del cual se evalúa si es menor a 0.05 para identificar las diferencias significativas para cada factor controlado.

## ANEXO III

Tabla de constantes de producto de solubilidad Kps.

	<b>HgS</b>	<b>HgCO<sub>3</sub></b>	<b>Hg(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Hg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>Kps</b>	$4.0 \times 10^{-54}$	$2.51 \times 10^{-23}$	$3.1 \times 10^{-26}$	$1.26 \times 10^{-24}$
	<b>CdS</b>	<b>CdCO<sub>3</sub></b>	<b>Cd(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>Kps</b>	$8 \times 10^{-28}$	$2.5 \times 10^{-14}$	$7.2 \times 10^{-15}$	$6.31 \times 10^{-33}$
	<b>MnS</b>	<b>MnCO<sub>3</sub></b>	<b>Mn(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>Kps</b>	$3 \times 10^{-14}$	$2.24 \times 10^{-11}$	$2 \times 10^{-13}$	$1.58 \times 10^{-24}$
	<b>CrPO<sub>4</sub></b>		<b>Cr(OH)<sub>3</sub></b>	
<b>Kps</b>	$2.51 \times 10^{-23}$		$3.0 \times 10^{-29}$	
	<b>NiS</b>	<b>NiCO<sub>3</sub></b>	<b>Ni(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>Kps</b>	$1.3 \times 10^{-25}$	$1.42 \times 10^{-7}$	$5.48 \times 10^{-16}$	$4.74 \times 10^{-32}$
	<b>PbS</b>	<b>PbCO<sub>3</sub></b>	<b>Pb(OH)<sub>2</sub></b>	<b>PbSO<sub>4</sub></b>
<b>Kps</b>	$3.4 \times 10^{-28}$	$3.3 \times 10^{-14}$	$2.5 \times 10^{-16}$	$1.58 \times 10^{-8}$

Tabla ii. Constantes de producto de solubilidad de algunos compuestos de los metales pesados analizados (Skoog, et al, 1996).

## **BIBLIOGRAFÍA**

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1995, Case Studies in Environmental Medicine, Lead Toxicity, Atlanta.
- Andersen, M.E., Krishnan, K., 1994, Relating in vitro to in vivo exposures with physiologically based tissue dosimetry and tissue response models, In: Salem H, Ed. Animal test alternatives: Refinement, reduction, replacement, New York, NY: Marcel Dekker, Inc., 9-25.
- ASTM.D-3987-85. Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water.
- Azañero Ortiz, A., 2001, Recuperación de oro y plata de minerales por heapleaching, Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas, Lima, Perú, 4.
- Azañero Ortiz, A., 2008, Curso: Concentración y flotación de minerales, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.
- Beaty, R. D., Kerber, J. D., 2002, Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin Elmer Instruments, USA.
- Boqué, R., Maroto, A., 2004, Análisis de la Varianza (ANOVA), 1. Comparación de múltiples poblaciones, Técnicas de laboratorio, Grupo de Quimiometría y Cualimetría, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España.
- Brack Egg, A., Mendiola V., C., 2000, Ecología del Perú, Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, Perú, Editorial Bruño, 1ra ed.
- Campa–Uranga, M.F., Flores, R., Guerrero, P, Ramírez, B.R., Ramírez, J., Vázquez, M., 1977, La evolución tectónica y la mineralización en la región de Valle de Bravo, Edo. de México e Iguala, Gro.: Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México (AIMMGM), Memoria Técnica 12, 143–169.

- Carpi, A., Lindberg, S.E., 1997, Sunlight-mediated emission of elemental mercury from soil amended with municipal sewage sludge, *Environmental Science and Technology*, 31, 2085-2091.
- Castro Díaz, J., 2013, Evaluación de los suministros de mercurio primario y secundario en México, Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA) de América del Norte.
- Consejo de Recursos Minerales (COREMI), 1999, Monografía Geológico Minera del Estado de Guerrero, Consejo de Recursos Minerales, Pachuca, Hidalgo, México.
- Cortinas de Nava, C., 2008. Manejo de los relaves o jales mineros. Instituto Nacional de Ecología (INECC), Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas del INECC, México.
- Csuros, M., C. Csuros, 2002, Environmental sampling and analysis for metals, Lewis Publisher, 372 pp.
- EPA method 2452 for Mercury (Automated Cold Vapor Technique).
- EPA method 7471B, 2007, METHOD 7471B MERCURY IN SOLID OR SEMISOLID WASTE (MANUAL COLD-VAPOR TECHNIQUE).
- Gallagher, D., Siliceo, R., 1948, Geology of the Huahuaxtla Mercury District, State of Guerrero, Mexico, United States Department of Interior, Geological Survey, Bulletin 960-E, en cooperación con Secretaría de la Economía Nacional de México, Dirección General de Minas y Petróleo y el Instituto de Geología, UNAM.
- Gómez-Bernal, J.M., Santana-Carillo, J., Romero-Martin, F., Armienta-Hernández, M.A., Morton-Bermea, O., Ruiz-Huerta, E.A., 2010, Plantas de sitios contaminados con desechos mineros en Taxco, Guerrero, México, Boletín de la Sociedad Botánica de México.

- Greenwood, N., Earnshaw, A., 1997. Química de los elementos (Chemistry of the Elements), Versión del libro en línea.
- Guerrero Cultural Siglo XXI, A. C. © 2012.Plaza Cívica. Primer Congreso de Anáhuac, Palacio de Cultura Ignacio Manuel Altamirano, Gro., México.
- Guía Ambiental para el manejo de Drenaje Ácido de Minas, Perú, 2012, Ministerio de Energía y Minas, normas y técnicas para el diseño ambiental DGAAM.
- Nordberg, G., Langard, S., Sunderman, F. W., Stellman, J.M., Osinsky, D., Markkanen, P., Dinman, B., 2001, Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo OIT, Capítulo 63. Metales: propiedades químicas y toxicidad, 4ta edición.
- Gutiérrez Ruiz, M., Moreno Turrent, M., 1995. Los residuos de la minería mexicana, Revista Residuos peligrosos en México, Edición F. G. Garfias y Luis Barojas.
- Gutiérrez-Ruiz, M. E., Ceniceros-Gómez A., Luna-González, L., Morales-Manilla, L. M., Romero, F., Martínez-Jardines, L. G., Rosas, H. y López Blanco, J., 2009, Elaboración de un mapa regional de valores de fondo de elementos potencialmente tóxicos (EPT) de México. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geografía. Informe final. SNIB-CONABIO. Proyecto No. GS002. México, D.F.
- Hamelink, J.L, Landrum, P.F., Bergman, H.L., and Benson, W.H. 1994. Bioavailability: Physical, Chemical and Biological Interactions. CRC Press, Boca Raton, Fl.
- Handbook of Mineralogy, 2001-2005, Mineral Data Publishing, version 1 John W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh, and Monte C. Nichols, Eds., Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA.
- Jiménez Moreno, M., 2009, Desarrollo de métodos analíticos para especiación de mercurio y su aplicación a la comarca de Almadén, Universidad de Castilla-La

Mancha, Facultad de Ciencias del Medio Ambiente Departamento de Química Analítica y Tecnología de Alimentos, Tesis doctoral, Toledo, España.

- John, A. J. y Leventhal, J. S., 1995, Bioavailability of metals. En Du Bray (Ed), Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models, U.S. Department of the Interior and U.E. Geological Survey, 10-18.

- Jurjovec, J., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2002, Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings; laboratory column experiment: *Geochimica et Cosmo Chimica Acta*, 66, 1511–1523.

- Koo Kim, K., Woong Kim, K., Yong Kim, J., Kim, I., Cheong, Y., Min, J., 2001, Characteristics of tailings from the closed metal mines as potential contamination source in South Korea, Institute of Science and Technology, Kwangju, South Korea.

- Levine, D., Berenson, M., Krehbiel, T., 2006, *Estadística para administración*, Editorial Pearson Educación, Cuarta edición, 96 pp.

- Luoma, S.N., 1983, Bioavailability of trace metals to aquatic organisms, A review: *The Science of the Total Environment*, 28, 1-22.

-Malavé, A., 2004, *Diseño de metodologías para la determinación de especies volátiles*, Tesis doctoral, Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Mérida-Venezuela.

-Martínez Medina M, 2009, *Diagnóstico de impacto ambiental causado por la minería en el distrito minero El Oro-Tlalpujahuá mediante el uso de un sistema de información geográfica (SIG)*, Tesis de maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Departamento de Geología, Morelia, Michoacán, 13-15.

- Mendioroz, S., 2001, *MERCURIO* Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, Cantoblanco, Madrid, 28049.

- Mook, W. G., 2000, Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico: Principios y aplicaciones, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, Serie Guías y Manuales, [1], ISBN 84-7840-465-1, 101-113.
- Moreno Tovar, R., Téllez Hernández, J., Monroy Fernández, M. G., 2012, Influencia de los minerales de los jales en la bioaccesibilidad de arsénico, plomo, zinc y cadmio en el distrito minero Zimapán, México, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28 (3), 203-218.
- Myers G., Davidson P. W., Cox C., Shamlaye, C.F., Cernichiari, E., Clarkson TW. 2000, Twenty Seven Years Studying the Human Neurotoxicity of Methylmercury Exposure, *Environmental Research*, 83, 275-285.
- Navarro García, R., 2009, Estudio de los suelos contaminados con mercurio del estado de Querétaro, sus especies, y ensayos de biodisponibilidad, UNAM, Facultad de Química, Tesis de Licenciatura, México, DF.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999, Geochemistry of acid mine waters, *in* Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A, Processes, Techniques and Health Issues: Colorado, Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*, 6A, 133–160.
- Ozuah, P. O., 2001, Folk use of elemental mercury: a potential hazard for children, *J. Natl. Med. Assoc*, 93 [9], 320-322.
- Pérez Rosales, L., 1996, Minería y sociedad en Taxco durante el siglo XVIII, Universidad Iberoamericana, México.
- Pirrone, N., Costa, P., Pacyna, J.M., Ferrara, R., 2001, Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment*, 35, 2997-3006.
- Plumlee, G.S., 1999, The environmental geology of mineral deposits, *in* Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*;



Part A: Processes, Techniques, and Health Issues: Colorado, Society of Economic Geologists, *Reviews in Economic Geology*, 6A, 71–116.

-Ramírez-Ortiz J., 2006, El beneficio de los minerales de plata por amalgamación, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas. *Revista Investigación Científica*, 2 [3], 1-7.

- Ramos–Arroyo, Y.R., 2004, Caracterización Geoquímica de Depósitos de Jales del Distrito de Guanajuato: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, tesis doctoral, 221 pp.

-Ramos–Arroyo, Y. R., Siebe–Grabach, D. C., 2006, Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, Instituto de Geología, UNAM.

- Ramos-Gómez, M., Avelar, J., Medel-Reyes, A., Yamamoto, L., Godínez, L., Ramírez, M., Guerra, R., Rodríguez, F., 2012, Movilidad de metales en jales procedentes del distrito minero de Guanajuato, México, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 28 (1), 49-59.

- Ravina, L., Moramarco, N., 1993, Everything you want to know about Coagulation and Flocculation, Zeta-meter Inc., Virginia, U.S.

- Razmilic, B., 1994, Espectroscopía de Absorción Atómica, I Curso Regional de Capacitación organizado por el Proyecto AQUILA II y ejecutado por *Fundación Chile*, Sección 4, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, FAO, México, D.F.

- Riser-Roberts, E. 1998. Remediation of petroleum contaminated soils. Lewis Publishers. USA.

- Rocha Castro E. 2000, Espectroscopía de Absorción Atómica en Horno de Grafito y Generador de Hidruros, Facultad de Ciencias Químicas, UACH.

- Rocha Castro E., 2000, Principios básicos de espectroscopía; Editorial UACH, México, 123-203.
- Salt, D. E., Smith, R.D. y Raskin, I., 1998. Phytoremediation. *Ann. Rev. Plant. Physiol. Plant. Mol. Biol.*, 49, 643-668.
- Sánchez-Salazar, M., Morales, J., 2002, La minería en México, geografía, historia, economía y medio ambiente, Instituto de Geografía UNAM, Atlántida Coll-Hurtado, México.
- Scheinost, A.C., Schwertmann, U., 1999, Color identification of iron oxides and hydroxysulfates; use and limitations: *Soil Science Society of America Journal*, 63, 1463– 1471.
- Schuster, E., 1991, The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes-a review of the literature, *Water, Air, and Soil Pollution* 56, 667-680.
- SEDESOL Secretaría de Desarrollo Social, 2010, Unidad de microrregiones, Dirección General Adjunta de Planeación Microrregional.
- Servicio Geológico Mexicano, 2011, Panorama minero del estado de Guerrero, Gobierno Federal.
- Skoog D. A., West, D. M., Holler, F. J., 1996, *Analytical Chemistry*, 7<sup>a</sup>. ed., New York, Saunders College Publishing.
- Smith, K.S., 1999, Metals sorption on mineral surfaces; an overview with examples relating to mineral deposits, *en* Plumlee G.S., Logsdon M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health Issues: Colorado, Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*, 6A, 161–182.
- Smith, K.S., Huyck, H.L.O., 1999, An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals, *en* Plumlee, G.S., Logsdon,

M.J. (eds), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, 6A, 29-70.

- Soto Ríos, M., 2004, Evaluación de riesgos a la salud y exposición a metales pesados en una región minera de Taxco, Maestría en Ciencias de la Salud (Concentración en Epidemiología), Instituto Nacional de Salud Pública, Cuernavaca, Morelos.

- Sparks, L. D., 2003, Environmental Soil Chemistry, Second edition, Elsevier Science (USA), University of Delaware. U. S.

- Sposito, G., 2008, The Chemistry of soils, Second edition, Oxford University Press, Inc. U. S.

- Sunderman, FW, Jr., Aoskarsson, 1991, Nickel. Metals and their compounds in the environment, dirigido por E. Merian, Weinheim, Alemania: VCH Verlag.

- U.S. Environmental Protection Agency, 1997, Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington D.C. 48 pp.

- U. S. Department of Health and Human Services, 1999, Toxicological profile for mercury, Agency for toxic substances and disease registry.

- Undurraga Díaz, P., 2000, Conceptos de fertilidad: recomendaciones de fertilización en suelos de la Xa. Región, Regional de Investigación Remehue, Instituto de Investigaciones Agropecuarias INIA, España.

-Volke Sepúlveda, T., 2003, Remediación de sitios contaminados por metales provenientes de jales mineros en los distritos de El Triunfo-San Antonio y Santa Rosalía, Baja California Sur, Dirección de Investigación en Residuos y Proyectos Regionales. SEMARNAT.

- Volke, T., Velasco, J., De la Rosa, D., 2005, Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación, Primera edición, México, consulta electrónica en el INECC.
- Welz, B., Sperling, M., 1998, Atomic Absorption Spectrometry, 3ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Yebo Amoako, F., Poellmann, H., Gossel, W., 2011, Immobilisation of Hazardous substances from Mine Tailings using Mineral reservoir Technology: case of Mineral Processing Tailings from Ghana, Aachen, Germany “Mine Water – Managing the Challenges” IMWA Rüde, Freund & Wolkersdorfer (Editors), 259.

### **NORMAS**

- Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006, Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra.
- Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004, Que establece 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.
- Norma Oficial Mexicana 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.
- Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad. Salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.
- Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

## Páginas de internet

Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana

<http://boletinsgm.igeolcu.unam.mx>

SEDESOL Catálogo de localidades

<http://www.microrregiones.gob.mx/catloc/contenido.aspx?refnac=120550046>

Artículo Crónica: mercurio en Taxco

<http://www.cronica.com.mx/notas/2012/616789.html>

Boletín de la Sociedad Botánica de México

<http://www.scielo.org.mx>

Instituto Nacional de Ecología

<http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/gacetas/155/cortinas.html>

Tabla periódica Lenntech

<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/hg.htm#ixzz3GWSWJTd9>

Handbook of Mineralogy

<http://www.handbookofmineralogy.org/>.

Mineralogy database

<http://www.mindat.org/>