



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología.
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.
Instituto de Geología.

“Movilidad del Talio (Tl) en fase acuosa en muestras de jales mineros, residuos metalúrgicos y suelos contaminados e inferencias sobre sus asociaciones mineralógicas”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

PRESENTA:
MISMEL RUIZ GARCÍA.

TUTOR PRINCIPAL
Dr. Mario Villalobos Peñalosa

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
Dra. María Aurora Armienta Hernández.
Instituto de Geofísica.
Dr. Francisco Martín Romero.
Instituto de Geología
Dr. José Luz González Chávez.
Facultad de Química.

Ciudad Universitaria, CD. MX, enero de 2017.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



“Movilidad del Talio (Tl) en fase acuosa en muestras de jales mineros, residuos metalúrgicos y suelos contaminados e inferencias sobre sus asociaciones mineralógicas”

T E S I S

Que para obtener el grado académico de:

MAESTRO EN CIENCIAS
(QUÍMICA ACUÁTICA)

Presenta:

Mismel Ruiz García.

Director de Tesis: Dr. Mario Villalobos Peñalosa.

Comité tutorial: Dra. María Aurora Armienta Hernández.

Dr. Francisco Martín Romero.

Dr. José Luz González Chávez

Ciudad de México, 2017

JURADO

Presidente

Dra. María Aurora Armienta Hernández.
Instituto de Geofísica, UNAM

Secretario

Dr. Mario Villalobos Peñalosa.
Instituto de Geología, UNAM

Vocal

Dr. José Luz González Chávez.
Facultad de Química, UNAM

Suplente

Dr. Francisco Martín Romero.
Instituto de Geología, UNAM

Suplente

Dr. Jesús Gracia Mora.
Facultad de Química, UNAM

Sustentante

Q. Mismel Ruiz García.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Mario Villalobos Peñalosa.

Los resultados del trabajo realizado se presentaron en:

XXVII Congreso Nacional de Geoquímica. Morelia, Michoacán, (INAGEQ, 2016) efectuado del 19 al 23 de septiembre. Presentación oral.

Mismel Ruiz García, Yusniel Cruz, Mario Villalobos, Francisco Martin Romero, Nadia Martínez-Villegas, y Diana Meza Figueroa. (2016) "Movilidad del Talio en fase acuosa en muestras de jales mineros, residuos metalúrgicos y suelos contaminados, e inferencias sobre sus asociaciones mineralógicas"

Contenido

Índice de figuras.....	9
Índice de tablas.....	10
Resumen.....	12
Abstract.....	13
1. Introducción.....	14
1.1. Objetivos.....	15
1.2. Metas.....	16
1.3. Hipótesis.....	17
2. Marco Teórico.....	18
2.2. Talio geogénico en la superficie de la tierra.....	18
2.3. Talio antropogénico.....	19
2.3.1. Generación de residuos mineros.....	19
2.4. Toxicidad del Talio.....	24
2.5. Estados de oxidación y solubilidad de compuestos los compuestos de talio.....	26
2.6. Procesos químico-físicos que afectan la movilidad de los elementos traza en suelos y Jales mineros.....	29
2.6.1. Composición del suelo.....	29
2.6.2. Movilidad de iones en el suelo.....	29
2.6.3. Movilidad de iones en función del pH.....	30
2.7. Extracciones secuenciales y valores totales.....	32
2.7.1. Método Tessier et al. (1979).....	32
2.7.2. Procedimiento de extracción propuesto por el Community Bureau of Reference (Ure et al.,1993).....	34
2.7.3. Aplicaciones de los procedimientos de extracciones secuenciales para talio en el caso de muestras de suelos.....	35
2.8. Evaluación de Geo-disponibilidad de Talio.....	35
2.9. Métodos de cuantificación de Talio.....	36
2.9.1. Métodos electroquímicos.....	37
2.9.2. Métodos espectrofotométricos.....	38
2.9.3. Espectrometría de Masas con plasma acoplado inductivamente como fuente de ionización (ICP-MS).....	38
2.10. Valores de referencia para Talio.....	39

3. Materiales y Métodos.	41
3.1. Zonas de muestreo.	41
3.1.1. Suelos de Mina y Polvo de calle del poblado, la Colorada. Sonora.....	41
3.1.2. Residuos metalúrgicos y suelos contaminados de San Luis Potosí.	45
3.1.3. Presa de Jales mineros de EL Tecolote, Sonora.	47
3.2. Tratamiento de las muestras.	49
3.2.1. Caracterización de las muestras.....	49
3.2.2. Extracción con agua meteórica.....	51
3.2.3. Determinación de Talio total.	51
3.2.4. Extracción con cloruro de potasio 1 M.	51
3.2.5. Posible efecto del KCl sobre la solubilidad de los minerales presentes.....	52
3.3. Métodos de cuantificación.....	53
3.3.1. Polarografía: Voltamperometría de Redisolución Anódica.	53
3.3.2. Espectrometría de masas con fuente de Plasma inductivamente acoplado.	56
4. Resultados y Discusión.....	57
4.1. Caracterización general.....	57
4.1.1. Resultados de pH y Conductividad Eléctrica.	57
4.1.2. Componentes Mayoritarios.	61
4.2. Concentraciones totales y extracciones de talio.....	66
4.2.1. Evaluación de filtración por membranas de diferentes tamaños de poro.	67
4.2.2. Concentraciones de talio total.	68
4.2.3. Concentraciones de Talio Soluble.....	71
4.2.4. Extracción con cloruro de potasio 1 M.	75
4.2.5. Extracción con nitrato de sodio 1 M.	77
4.3. Fases minerales.....	80
4.3.1. Polvos de los suelos del poblado “La Colorada”.	80
4.3.3. Jales de “El Tecolote”.	82
4.3.4. Suelos contaminados con residuos de la zona metalúrgica “San Luis Potosí”.	84
Contribución de las diferentes extracciones de talio al talio total.	85
5. Conclusiones	88
6. Bibliografía.....	90

Índice de figuras.

Figura 1. Proceso de generación de residuos mineros, jales y residuos metalúrgicos.	21
Figura 2. Diagrama de Pourbaix de talio en presencia de sulfuros (tomado de Vinik et al., 1993).....	28
Figura 3. Principales reacciones que rigen la movilidad de los iones en el suelo y su interacción con los factores bióticos y abióticos (tomado de Essington M., 2003).....	30
Figura 4. Comparación de la sorción de los cationes Zn(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Tl(I) y Tl(III) en un óxido de hierro hidratado usando el modelo de la doble capa.	31
Figura 5. Mapa de localización de las estaciones de muestreo en la mina y poblado La Colorada..	44
Figura 6 Mapa de localización de las estaciones de muestreo en la zona de San Luis Potosí.....	47
Figura 7. Mapa de localización del punto donde se tomó el perfil de diferentes horizontes de jales en la zona del Tecolote.....	49
Figura 8. Gráfico de comparación de los valores de talio obtenidos empleando el mismo procedimiento de extracción, pero diferentes tamaños de poro en la filtración.	68
Figura 9. Valores de talio soluble para los polvos de la calle del poblado y suelos de la mina "La Colorada". Relación sólido: agua = 1:20.....	71
Figura 10. Valores de talio soluble para las muestras del perfil de la presa de jales "El Tecolote". Relación sólido: agua = 1:20.	72
Figura 11. Valores de talio soluble para las muestras de suelo de la zona industrial de San Luis Potosí. Relación sólido: agua = 1:20.	74
Figura 12. Curvas de concentración de talio extraído en relación 1g de sólido/20 ml de KCl 1 M, en función del tiempo de extracción. Muestras (A) 16 Co, (B) 15 Co, (C) TJ-04, (D) 17 Co, (E) 18 Co, (F) 19 Co, y (G) 14 Co.	77
Figura 13. Comparación entre el talio extraído con KCl y con NaNO ₃ . La altura total de las barras representa la extracción con KCl 1 M, la parte anaranjada la cantidad extraída con NaNO ₃ 1 M, y la parte gris la resta entre ambas. (A) muestras de San Luis Potosí, (B) muestras de polvos de la calle del poblado "La colorada", (C) muestras del perfil de jales de "El Tecolote", (D) muestras de los suelos de la mina "La Colorada"	80
Figura 14. Difractograma de la muestra 03 colorada correspondiente a polvos de la calle del poblado.	81
Figura 15. Comparación entre los difractogramas de las muestras de los polvos de la calle y los suelos de la mina.	82
Figura 16. Difractogramas correspondientes a los jales de "El Tecolote".....	83
Figura 17. Difractograma de las muestras SLP 03 y SLP 08 de los suelos de la Zona industrial de San Luis Potosí.	85
Figura 18. Contribución de las diferentes fracciones al valor de talio total para: (A) San Luis Potosí, (B) Polvos de la calle y suelos de la mina "La Colorada"	86

Índice de tablas.

Tabla 1. Coordenadas de muestreo en los suelos de la mina "La Colorada".	43
Tabla 2. Coordenadas de las estaciones de muestreo San Luis Potosí.	46
Tabla 3. Relación de los diferentes horizontes en el perfil de jales de "El Tecolote". Las coordenadas del punto de muestreo son 448464m Este y 3306961m Norte.	48
Tabla 4. Límites de detección para la técnica de fluorescencia de Rayos X.	50
Tabla 5. Condiciones de trabajo en polarografía de redisolución anódica.	54
Tabla 6. Límites de detección y cuantificación determinados para voltamperometría de redisolución anódica empleando agua meteórica, KCl y NaNO ₃ como extractantes.	56
Tabla 7. Valores de pH y conductividad eléctrica determinados en polvos de la calle del poblado y suelos de la mina "La Colorada".	57
Tabla 8. Valores de pH y conductividad eléctrica determinados en la presa de jales "El tecolote".	59
Tabla 9. Valores de pH y conductividad eléctrica determinados en suelos de la zona industrial de San Luis Potosí.	60
Tabla 10. Concentraciones totales de elementos mayoritarios y elementos traza en los polvos de la calle del poblado "La Colorada".	61
Tabla 11. Concentraciones totales de elementos mayoritarios y elementos traza de los suelos de la mina "La Colorada".	61
Tabla 12. Coeficientes de correlación entre los valores de concentraciones totales para los polvos de la calle del poblado "La Colorada".	62
Tabla 13. Valores máximos permisibles establecidos en la norma mexicana.	63
Tabla 14. Concentraciones totales de elementos mayoritarios y elementos traza del perfil de jales "El Tecolote".	64
Tabla 15. Coeficientes de correlación para las muestras de la presa de jales el Tecolote.	65
Tabla 16. Concentraciones totales de elementos mayoritarios y elementos traza de los suelos de la zona industrial de "San Luis Potosí".	65
Tabla 17. Coeficientes de correlación entre los valores de concentraciones totales para los suelos de la zona industrial de "San Luis Potosí".	66
Tabla 18. Tabla de concentraciones de talio obtenidas para extracciones con agua y KCl 1 M, empleando filtros de diferentes tamaños de poro.	67
Tabla 19. Valores de talio total obtenidos en muestras de polvo de la calle del poblado y suelos de la mina "La Colorada".	69
Tabla 20. Valores de talio total determinados en las muestras de suelos de San Luis Potosí.	70
Tabla 21. Concentraciones de talio extraídos (mg kg ⁻¹) con KCl 1 M en relación sólido/líquido 1/20 a diferentes tiempos de extracción en diferentes muestras de suelos y jales mineros.	76

Tabla 22. Concentraciones (mg kg^{-1}) de talio extraído con KCl 1 M, NaNO_3 1 M y la diferencia entre ambos (en posiciones de “fijación” de K^+) para un tiempo de extracción de 48 horas en todas las muestras (polvos de la calle del poblado y la mina “La Colorada), suelos de la zona industrial de San Luis Potosí y jales mineros “el Tecolote”. 78

Resumen.

El Talio es un metal pesado altamente tóxico y móvil, cuyos límites permisibles son los más bajos de todos los elementos inorgánicos regulados. Se encuentra en diferentes ambientes de forma natural, pero las actividades antrópicas como la minería, la metalurgia y los diferentes procesos industriales pueden aumentar su concentración en suelos, aguas superficiales y subterráneas. Su detección y extracción representan un reto analítico importante debido a sus concentraciones extremadamente bajas, e interferencias por parte de otros elementos traza en mayores concentraciones. Debido a estas dificultades, existen muchas lagunas en el conocimiento de la geoquímica ambiental del talio. En el presente trabajo se determinaron tanto la concentración total de talio (a través de digestiones con mezclas de ácidos fuertes), como su movilidad acuosa (a través de su extracción con agua meteórica a pH 5.6), en muestras de suelos de la mina y del poblado La Colorada, y suelos y jales mineros de la presa de jales El Tecolote, todos dentro del estado Sonora; así como de muestras de suelos y residuos metalúrgicos en la Zona industrial de la Ciudad de San Luis Potosí. Además, se determinaron en estas mismas muestras las fracciones fácilmente intercambiables (usando NaNO_3 1 M como extractante), e intercambiables de posiciones de "fijación" de potasio en aluminosilicatos (usando KCl 1 M como extractante). Este último se propuso como un método de extracción nuevo y se optimizó el tiempo de extracción que aplicase a los diferentes tipos de muestras. Los métodos analíticos utilizados para cuantificar Tl fueron Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente como fuente de ionización (ICP-MS) y Voltametría de Redisolución Anódica (ASV). Los resultados muestran concentraciones de Talio intercambiable considerablemente mayores que en agua, aunque aún en bajas concentraciones para todos los sistemas, excepto en los residuos metalúrgicos de San Luis Potosí, donde se rebasa considerablemente la norma mexicana para este tipo de residuos. Se presentan las concentraciones de Tl encontradas en los diferentes sitios investigados, los problemas analíticos encontrados, e inferencias sobre su especiación geoquímica, especialmente en feldespatos, micas, illita y vermiculita. Asimismo, se discuten probables riesgos de contaminación de cuerpos de aguas.

Abstract.

Thallium (Tl) is a highly toxic and very mobile heavy metal, its permissible limits being the lowest of all regulated inorganic elements. It can be found in nature, but anthropogenic activities such as mining, metallurgy, and diverse industrial activities can increase its concentrations in soils, surface and groundwater. Thallium detection and extraction is analytically challenging due to its very low concentrations and interferences from other trace elements at higher concentrations. Because of these difficulties, many gaps in the knowledge of Tl environmental geochemistry exist. In this work both total Tl concentrations (through digestions with strong acid mixtures), and Tl aqueous mobility (through extractions with meteoric water at pH 5.6) were determined in samples of soils of the “La Colorada” mine and village, and tailings from the “El Tecolote” mine, all in the Sonora state in Mexico; as well as in samples of soil and metallurgical wastes from the industrial area of San Luis Potosí. Additionally, from the same samples, the easily-exchangeable Tl fraction (using 1 M NaNO₃ as extractant), and the exchangeable fraction from K⁺ “fixation” positions in aluminosilicates (using 1 M KCl as extractant) were determined. The latter was proposed as a new extraction method and the extraction time was optimized to be applicable to the different types of samples. The analytical methods used to quantify Tl were inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and Anodic Stripping Voltametry (ASV). The results show considerably higher concentrations of exchangeable Tl than in water, although still in low concentrations, except for the metallurgic residues of San Luis Potosí, which are over the permissible levels according to Mexican environmental regulations. The Thallium concentration from the different sites are presented, the different analytical problems encountered, and inferences will be drawn about their geochemical speciation, mainly in aluminosilicates such as feldspars, micas, illite and vermiculite. Also, the possible risks of contamination of water bodies are discussed.

1. Introducción

El estudio de la movilidad de los metales en el medio ambiente ha sido motivo de amplias investigaciones en el campo de la geoquímica ambiental, aplicadas a una gran variedad de ambientes naturales. Aquellos ambientes afectados por actividades antrópicas tienden a elevar las concentraciones de los metales con respecto a sus valores de fondo (Sungur et al., 2014), y de mayor preocupación a elevar su movilidad acuosa o aérea. Este aumento de movilidad se produce a menudo al cambiar la especiación geoquímica de los materiales en que originalmente se encuentran, por ser expuestos a condiciones ambientales de humedad y aire, sobre todo en escenarios de actividad minera y metalúrgica.

Sin embargo, los procesos que rigen la movilidad de los metales no son iguales para todos los elementos y se requiere que cada caso se estudie de modo independiente. Los factores que normalmente rigen la movilidad de metales son: su concentración, su solubilidad, su posibilidad de oxidarse/reducirse en las condiciones ambientales, el pH del medio, la disponibilidad de oxígeno, la capacidad de sorción de los componentes sólidos y muchos otros más (Hayes et al., 2014).

El talio es un metal post-transicional que posee la mayor toxicidad de todos los elementos inorgánicos regulados. Sin embargo, muy pocos estudios se han realizado sobre su ocurrencia, movilidad y especiación geoquímica debido a que se encuentra normalmente en concentraciones considerablemente menores a otros elementos traza, y por tanto su cuantificación implica retos analíticos importantes, dadas las posibles interferencias espectroscópicas presentes.

El talio se encuentra en concentraciones bajas de forma natural en todos los ambientes, pero las actividades humanas, como la minera y la metalurgia aumentan sus concentraciones y también su movilidad. Es muy común encontrar elevadas concentraciones de talio en zonas mineras de plomo, cobre, zinc y arsénico (Peter y Viraraghavan, 2005).

En México, la actividad minera es un sector importante de la economía. Esta actividad genera una gran cantidad de residuos sólidos. Si no se toman las medidas necesarias, tanto la minería como la metalurgia pueden ser las causantes de la dispersión del talio (entre muchos otros elementos potencialmente tóxicos) en el medio ambiente (Wong et al., 1999). El talio puede dispersarse tanto en las emisiones atmosféricas de las plantas pirometalúrgicas, como depositarse en sólidos y lixivarse a partir de los residuos sólidos. La potencial movilidad del talio en su estado de oxidación (I) hace que se encuentren concentraciones de talio superiores a los límites permisibles en aguas subterráneas y ríos en las cercanías de zonas mineras y plantas donde se procesan minerales. En México no se reportan estudios de movilidad de talio, sin embargo, recientemente se han encontrado concentraciones elevadas en aguas de los ríos y aguas subterráneas de las cuencas del Yaqui y Sonora, en el estado de Sonora, en zonas donde se desarrolla una fuerte actividad minera. Es necesario, entonces, llevar a cabo estudios de exploración del talio y de su comportamiento geoquímico en los suelos y yacimientos de residuos en éstas y otras zonas minero-metalúrgicas.

1.1. Objetivos

General: Evaluar la movilidad del Talio (Tl) en fase acuosa en muestras de jales mineros, residuos metalúrgicos y suelos contaminados.

Específicos:

(1) Cuantificar el contenido de Talio en las fracciones solubles e intercambiables de muestras de residuos metalúrgicos de San Luis Potosí, jales mineros de “El Tecolote”, polvos de la calle del poblado “La Colorada” y los suelos de la mina “La Colorada”.

(2) Inferir a qué fases mineralógicas se encuentra asociado el Tl extraído.

(3) Determinar cualitativamente el riesgo de contaminación por talio de cuerpos de agua de acuerdo con la profundidad.

1.2. Metas

Para lograr los objetivos de este trabajo nos trazaremos las siguientes metas:

- Colectar muestras: de un perfil vertical de residuos mineros de la presa de Jales “el Tecolote” en el municipio Pitiquito, en Sonora, en un solo punto, pero a varias profundidades; de residuos metalúrgicos y suelos del área industrial en la Ciudad de San Luis Potosí; y de suelos contaminados del poblado y la Mina La Colorada, en el estado de Sonora.
- Determinar el contenido total de talio en muestras de jales mineros y suelos contaminados con residuos minero-metalúrgicos.
- Determinar el contenido de talio en la fracción soluble en la presa de jales “el Tecolote, utilizando el procedimiento descrito en la NORMA Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT 2003, la cual se refiere específicamente a los jales mineros.
- Determinar el contenido de talio en la fracción soluble en la zona industrial de San Luis Potosí, los polvos de la calle y los suelos de la mina “La Colorada utilizando el procedimiento descrito en la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM 147-SEMARNAT/SSA1-2004. La cual se refiere especialmente a suelos.
- Diseñar un método para cuantificar al talio que ocurre en posiciones de fijación de potasio (K^+).
- Inferir con información complementaria (análisis mineralógicos, espectroscopías, etc.) la asociación mineralógica del TI extraído en la fracción anterior.
-

1.3. Hipótesis

- Se encontrará una pequeña fracción de Tl(I) soluble en agua en todas las muestras, el cual representa al Tl más tóxico.
- Dadas las similitudes de carga y radio entre el Tl^+ y el K^+ , éste último podrá usarse como extractante del Tl en posiciones mineralógicas afines, principalmente en aluminosilicatos y posiblemente en jarositas, por lo menos parcialmente.
- Por lo menos algunas muestras estudiadas presentarán potencial de lixiviación del Tl superficial para contaminar aguas subterráneas.

2. Marco Teórico.

2.2. Talio geogénico en la superficie de la tierra.

El talio se encuentra de forma natural en todos los ambientes de la corteza terrestre y oceánica. Diferentes valores se han reportado para cada uno de los ambientes que componen la capa superficial de la tierra. Peter y Viraraghavan (2005) reportan un valor medio de 0.49 mg kg^{-1} en la corteza terrestre y un valor de 0.13 mg kg^{-1} para la corteza oceánica. Mientras que otros estudios reportados por Xiao et al., (2012), reportan un único valor medio de 0.75 mg kg^{-1} para ambos medios. Yang et al., (2005), reportan valores de 0.7 mg kg^{-1} para la corteza terrestre y valores que oscilan entre 0.01 mg kg^{-1} y 3 mg kg^{-1} para suelos no contaminados. En cuanto a los valores asociados a los diferentes tipos de roca el contenido total de talio en las rocas sedimentarias, metamórficas e ígneas, Xiao et al., (2012) reportan valores de $0.27\text{-}0.48 \text{ mg kg}^{-1}$ para rocas sedimentarias, 0.65 mg kg^{-1} para rocas metamórficas y un intervalo de $0.006\text{-}1.2 \text{ mg kg}^{-1}$ en rocas ígneas.

Este metal pesado también se encuentra distribuido en las aguas naturales. En el caso del agua de mar el valor medio encontrado oscila entre $0.012 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0.016 \mu\text{g L}^{-1}$, los valores de Talio en aguas subterráneas tienen una variación más amplia, van desde $0.001 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta $0.25 \mu\text{g L}^{-1}$. Mientras que, en las aguas superficiales los valores medios encontrados están en el intervalo desde $0.001 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta $0.036 \mu\text{g L}^{-1}$ (Xiao et al., 2012).

Los minerales de Talio geogénicos responsables de dichas concentraciones se reportan como sulfuros, pues al ser talio un elemento calcófilo presenta una gran afinidad por este anión y forma compuestos estables con éste como: Carlinita (TI_2S), Lorandita (TIA sS_2), Christita (TIHgAsS_3), Weissbergita (TIHgAsS_3), Ellisita (TI_3AsS_3), Vrbaita ($\text{Hg}_3\text{TI}_4\text{As}_8\text{Sb}_2\text{S}_{20}$), Galkahlaite ($(\text{Cs,TI})(\text{Hg,Cu,Zn})_6(\text{As,Sb})_4\text{S}_{12}$) y Hutchinosita ($(\text{TI,Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$) (Yang et al., 2005).

A pesar de ser pocas, existen regiones mineras donde se extrae Talio con fines comerciales. En la región de Lanmuchang en China se lleva a cabo el proceso de

minería de talio a partir de la Lanmuchinita, que es una mezcla de minerales de talio y/o que contienen talio en cantidades significativas que incluyen la Lorandita (TlAsS_2), Christita (TlHgAsS_3), Piritita (FeS_2), Barita (BaSO_4), Kaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Oropimente (As_2S_3) y Rejalgar (As_4S_4). El conjunto de estos minerales llega a contener hasta un máximo del 5 % en peso de talio respecto al peso del mineral. En esta zona, los suelos aledaños a la zona minera presentan valores elevados de talio, los cuales están en el intervalo de 40 mg kg^{-1} a 124 mg kg^{-1} (Xiao et al., 2012).

2.3. Talio antropogénico.

Las principales fuentes antropogénicas de talio son: las emisiones y los desechos sólidos de la combustión del carbón, y la minería y metalurgia de materiales ferrosos y no ferrosos (Wong et al., 1999, Peter y Viraraghavan, 2005, Yang et al., 2005, Karbowaska et al., 2014). Por lo tanto, en el presente trabajo se analizan desechos de la industria minero-metalúrgica, tanto jales como residuos de fundición. La principal fuente antropogénica de talio en el ambiente es la actividad minera. Se han encontrado cantidades significativas de talio asociadas a los minerales de sulfuros, fundamentalmente en las minas de oro, cobre, plomo, zinc y uranio (Peter y Viraraghavan, 2005). Duchesne et al. (1983) reportaron valores totales de talio en un intervalo de $30\text{-}6800 \text{ mg kg}^{-1}$ en menas de zinc y plomo en Bélgica, en este caso los minerales analizados fueron Galena (PbS) y Marcasita (FeS_2). En zonas mineras de Polonia se reportan valores de talio que oscilan entre 1.85 mg kg^{-1} y 2.05 mg kg^{-1} , en este caso las muestras investigadas son de minerales de Galena (PbS) y Blenda (ZnS) (Karbowaska et al., 2014).

2.3.1. Generación de residuos mineros.

Jales Mineros: En el procesamiento de la mena de los minerales de interés, el primer paso es llevar a cabo una reducción en el tamaño de las partículas y la separación de los minerales individuales. Partículas que llegan de tamaño variable; desde 1 metro hasta centímetros de diámetro son molidas, pulverizadas, y trituradas. El pulverizado es un proceso en seco, mientras que la molienda se

realiza previa suspensión de las partículas en agua. Durante un segundo proceso las partículas del mineral de interés son separadas mediante las diferencias en sus propiedades magnéticas, gravimétricas, eléctricas y/o superficiales. El proceso anteriormente descrito genera un lodo residual de grano muy fino, el cual se conoce como Jal. Estos jales son generalmente pobres en el material de interés económico. Están constituidos por materiales de poco valor comercial como silicatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos y sulfuros (Lottermoser, 2010).

Los jales son acumulados en las cercanías de las zonas mineras y muchos permanecen allí durante años. Muchas de las presas de jales actualmente estudiadas fueron generadas hace más de 50 años. Como en ese entonces no existían muchas regulaciones ambientales, las presas de jales han sido construidas a cielo abierto y en ocasiones sobre un estrato permeable, ocurriendo así la dispersión de los metales acumulados en estos residuos. Esta dispersión ocurre tanto vertical como horizontalmente (Wong et al., 1999).

Residuos metalúrgicos: una vez que las partículas del mineral son extraídas en una solución, el siguiente paso consiste en extraer el metal de interés de la forma más pura posible. Este proceso se conoce como extracción metalúrgica. En dependencia del método empleado para extraer el metal de interés se conocen 3 vías. Éstas son:

1. La extracción hidrometalúrgica: Ésta involucra el uso de solventes para disolver el elemento de interés. Ésta se aplica en la recuperación de metales como: Oro, Uranio, Aluminio, Cobre, Zinc y Níquel.
2. La extracción pirometalúrgica: la cual se basa en la ruptura de la estructura cristalina por medio del suministro de calor. Este método es usado para extraer metales como Cobre, Zinc, Níquel, Plomo, Estaño y Hierro.
3. La extracción electrometalúrgica: emplea el uso de la electricidad para separar el metal de interés de los otros elementos en la solución. Este método se emplea para recuperar metales como: Aluminio y Zinc.

Todos estos procesos promueven la ruptura de los enlaces entre los metales y otros elementos, pero sólo los metales son recuperados con fines comerciales. Por lo tanto, se generan una gran cantidad de residuos. Estos residuos son generados en forma de emisiones atmosféricas, escorias, lixiviados con altas cargas de metales pesados, minerales tostados, aguas de desecho y polvos de combustión.

La figura 1 presentada a continuación ilustra, de forma general, cómo son generados los diferentes residuos en la industria minero-metalúrgica actual (Lottermoser, 2010).

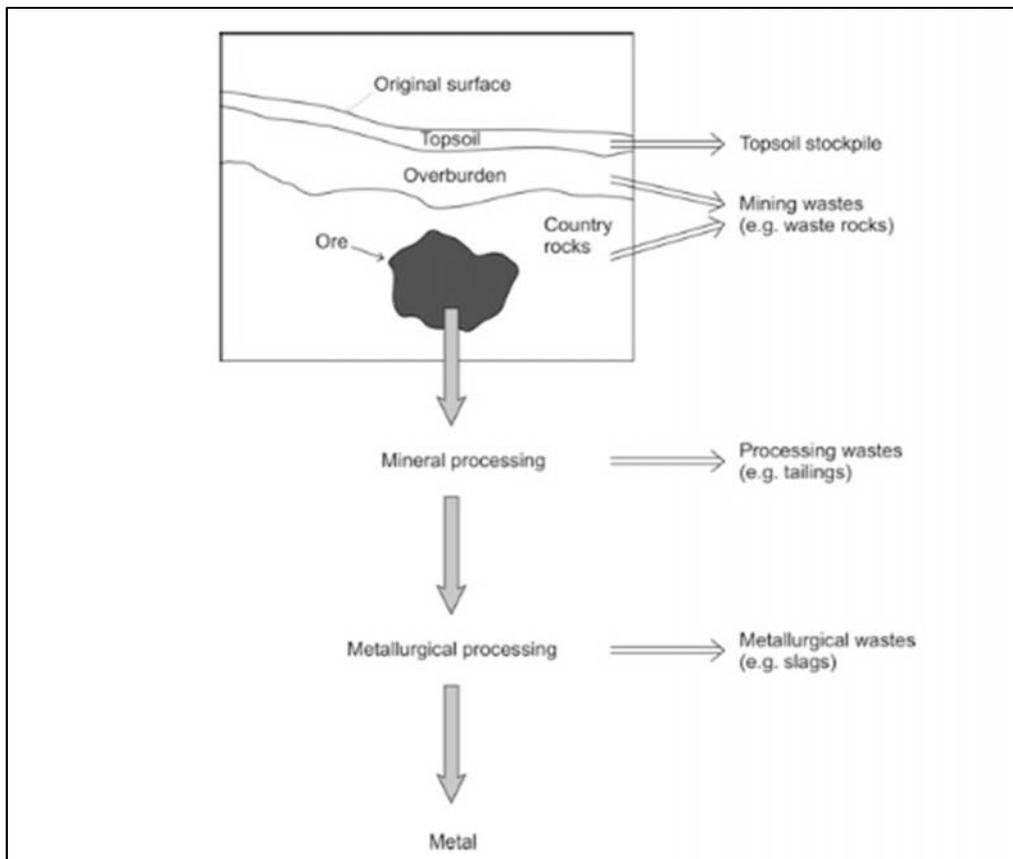


Figura 1. Proceso de generación de residuos mineros, jales y residuos metalúrgicos.

2.3.1.1. Los residuos minero-metalúrgicos como fuentes de contaminación por talio.

Wong et al., (1999) realizaron un estudio de concentraciones de talio total en muestras de perfiles obtenidos de una presa de jales en las aguas superficiales

(muestras filtradas y muestras no filtradas) y sedimentos del lago donde desemboca la corriente superficial que atraviesa dicha presa de jales, en Goldenville, Nova Scotia, Canadá. En este estudio los valores totales de talio total determinados en los perfiles de la presa de jales se hallan en el intervalo de 0.13 mg kg^{-1} a 3.5 mg kg^{-1} con un valor medio de 1 mg kg^{-1} . La comparación de los valores de concentración correspondientes a las muestras de agua filtradas ($<0.1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) y las no filtradas ($1.9 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) sugiere que el talio se mueve en esta corriente asociado al material particulado. Según los autores, en este material particulado el talio se encuentra en su estado de oxidación 3+, dado que en este estado forma compuestos insolubles, mientras que en el estado 1+, se encontraría mayormente disuelto.

Los perfiles de sedimentos del lago estudiado muestran una acumulación en superficie. El hecho anterior unido al estudio del material particulado, muestra que la corriente superficial que atraviesa la mina se enriquece en este metal. Además, el talio se transporta en su forma particulada corriente abajo hasta el lago, donde éste sedimenta con el material particulado.

Lis et al. (2003) encontraron un comportamiento similar cuando analizaron muestras de suelos, sedimentos y aguas en un área impactada por la actividad minero-metalúrgica, localizada en la parte sureste de la Menas de Zinc y Plomo, en las regiones de Silesia y Cracovia en Polonia. En este caso valores alarmantemente altos de talio (147 mg kg^{-1}) fueron identificados en sedimentos en una corriente superficial que colecta los residuos de la planta de procesamiento metalúrgico. Este enriquecimiento de los sedimentos en este metal pesado sugiere que éste se traslada en las aguas asociado a coloides de hidróxido de Zinc y Manganeso. Estos sedimentos tienen un elevado contenido de Manganeso (14 %). En un estudio más recientemente realizado se analizaron muestras de suelos de esta misma región (Vanek et al., 2013), pero en el distrito de Olkusz. En este caso, se analizaron muestras de 4 perfiles de suelos a diferentes distancias de una planta de fundición de Zinc y Plomo. Los perfiles fueron tomados en regiones boscosas y regiones de pastos. Las muestras fueron tomadas teniendo en cuenta

la dirección del viento, ya que partió de la hipótesis de que las principales vías de dispersión de los contaminantes eran por las emisiones atmosféricas que se generan en las chimeneas de la planta de fundición. En este caso el valor más elevado en suelos (30.1 mg kg^{-1}) fue hallado en los horizontes superiores de los perfiles de las zonas boscosas. Esto evidencia el papel importante que juega el humus en la retención del talio (Vanek et al., 2013). A pesar de que el valor más elevado está en la superficie, en este estudio se encontraron valores altos (3.5 mg kg^{-1}) en los horizontes profundos, evidenciándose también la importancia del transporte vertical en la dispersión del talio.

Por otra parte, Yang et al. (2005) analizaron los factores que controlan la dispersión del talio acumulado en la escoria que se genera como residuo de una planta de ácido sulfúrico, Guandong en el sur de China, que emplea un mineral de pirita (FeS_2) rica en talio como materia prima. En este caso se analizaron muestras de las escorias, de un perfil de suelo bajo la loma de escorias y perfiles de suelos situados a diferentes distancias de la loma de escoria. El análisis se realizó de manera secuencial determinándose un total de 5 fracciones (1. talio soluble en ácido/intercambiable, 2. talio asociado a los óxidos de hierro y manganeso, 3. talio asociado a la materia orgánica, 4. talio residual y 5. talio total). Mediante el análisis de la contribución de las diferentes fracciones y el análisis de talio total, los autores sugieren que: el talio se está transportando como Talio $1+$, como ion libre en solución que lixivía desde la loma de escoria; en lugar de transportarse asociado a partículas de escoria arrastradas por los agentes ambientales (viento o agua de lluvia).

También con el objetivo de analizar la movilidad del Talio en los ambientes naturales contaminados por la actividad minera, Karbowska et al. (2014) realizaron el análisis de muestras de la mena de Zinc-Pb; antes y después del proceso de flotación (generación de jales). Además, analizaron muestras de suelos y muestras de sedimentos de los ríos que atraviesan la zona. La extracción se realizó de modo secuencial, analizándose un total de 6 fracciones (1. fracción soluble en agua, 2, fracción soluble en ácido/intercambiable, 3. Fracción reducible,

4. Fracción oxidable, 5. Fracción residual y 6 talio total). Este estudio determinó que los niveles de contaminación por talio en sedimentos de las corrientes superficiales contenían hasta 6.6 mg L^{-1} de talio y que estos valores de concentración disminuían a medida que las muestras tomadas se distanciaban más de la zona de minería.

Para esta área de estudio impactada por las plantas de fundición Vanek et al. (2013) demostraron que la principal fuente antropogénica de contaminación por talio son las emisiones gaseosas provenientes de las chimeneas de las plantas de fundición, las cuales pueden viajar grandes distancias. Debido a que los compuestos de talio son volátiles a altas temperaturas, no son efectivamente retenidos por precipitadores electrostáticos u otros controladores de emisiones. Por lo tanto, una alta fracción del talio que entra en el proceso de fundición es liberada a la atmósfera.

Estos estudios demuestran como el talio puede dispersarse en el ambiente a partir de las actividades antropogénicas y afectar los componentes ambientales (la calidad de: el aire, las aguas superficiales, los sedimentos de las corrientes superficiales y los suelos) que están en las cercanías de las fuentes de emisión.

2.4. Toxicidad del Talio.

El mecanismo de toxicidad de talio no está esclarecido en su totalidad. Se presupone que su semejanza química con el potasio (K^+) es la base de la toxicidad del Tl^+ . Además, el talio muestra un comportamiento típico de metales pesados y se une a los grupos sulfidrilos de las proteínas de las membranas mitocondriales, por lo que inhibe un grupo importante de reacciones enzimáticas, y de esta forma inhibe la respiración celular. Debido a que el Tl(I) y el K(I) son ambos iones monovalentes con radio iónico similar, el talio puede interferir en los procesos dependientes de potasio y por lo tanto imitar al potasio en sus movimientos y acumulación intracelular en mamíferos (Peter y Viraraghavan, 2005).

Las sales de Tl (I) (acetato de talio, carbonato de talio y sulfato de talio) son extremadamente venenosas y son rápidamente absorbidas por la piel o las membranas mucosas del tracto intestinal. Una vez ingerido el talio se distribuye con facilidad y muestra ser tóxico a varios sistemas de órganos. Existe una pequeña diferencia en la toxicidad del talio en diferentes especies de mamíferos, la dosis letal para el 50 % de los organismos (LD_{50}) oral para el sulfato de talio es de 25 mg kg^{-1} en ratas, mientras que en perros es de 12 mg kg^{-1} a 45 mg kg^{-1} , y en humanos es de 8 a 15 mg kg^{-1} (Tetsuo, 2009).

El tiempo de vida medio del talio dentro del organismo después de la ingestión en humanos es de 1.9 días. El talio se distribuye en la mayoría de los tejidos posiblemente a excepción de los tejidos grasos. Este metal puede persistir en los tejidos posiblemente como cloruros relativamente insolubles y las reservas de talio son eliminadas lentamente. En los humanos, cerca del 3-8 % de la carga total de Talio en el cuerpo es excretada diariamente en la orina y sólo el 0.1 al 0.2 % mediante las heces. Por otra parte, en las ratas, los porcentajes relativos de excreción diaria del talio en orina (3 %) y las heces (4.5 %) son similares. El talio es secretado tanto por el intestino grueso como por el delgado y una pequeña porción puede ser reabsorbida por éstos.

En los humanos los primeros síntomas de envenenamientos por Talio, dependiendo de la dosis suministrada incluyen: náuseas, vómitos, diarrea y sangrado gastrointestinal debido a la gastritis hemorrágica, seguidos por varios días de una constipación severa. Se puede presentar también un dolor abdominal generalizado. El sistema nervioso periférico se puede también ver afectado y dependiendo de la dosis se presentan síntomas de neurotoxicidad que van desde una neuropatía media hasta un coma irreversible y la muerte. Se puede producir también una parálisis de las extremidades inferiores a partir de las primeras horas de ingesta y puede durar por días (Tetsuo, 2009).

Además del envenenamiento por talio de forma aguda, otra vía de entrada de talio al organismo humano es el consumo crónico de carne de animales o plantas que previamente han sido contaminadas con talio. Este hecho se presenta en zonas donde el talio es extraído en zonas mineras y termina pasando a las aguas con las

que se alimentan estos animales y se riegan las plantas. Cantidades apreciables de talio fueron detectadas en aves de corral y animales de Lanmuchang en China, por ejemplo: de 7.2 mg kg^{-1} a 10.3 mg kg^{-1} en pollos, 3 mg kg^{-1} - 12.7 mg kg^{-1} en huevos y 0.1 mg kg^{-1} a 0.38 mg kg^{-1} en puercos.

Estudios previos reportados por este mismo autor en la misma área de estudio en 2004, (Xiao et al., 2004) muestran que también las plantas pueden bioacumular talio. Se reportan valores de 15 mg kg^{-1} - 495 mg kg^{-1} con base en peso seco para la col verde cultivada en esta área, mientras que para las zanahorias el valor reportado es de 22 mg kg^{-1} . Los valores obtenidos para otros cultivos son menores: en el caso del chile oscila en el intervalo de 0.8 mg kg^{-1} a 5.3 mg kg^{-1} , en el arroz de 1 a 5.2 mg kg^{-1} , para la col china los valores de talio están entre 0.87 mg kg^{-1} y 5.4 mg kg^{-1} mientras que para el maíz los valores reportados están en el rango de 0.78 mg kg^{-1} a 3.1 mg kg^{-1} . De acuerdo con el estudio de la dieta normalmente ingerida por los locales, teniendo en cuenta el consumo de estas plantas, tanto frescas (col china, col verde y chile) como las que son previamente secadas al aire (arroz y maíz) se procedió a calcular el consumo de talio diario. El valor medio de consumo de talio a través de los cultivos fue de 1.9 mg diarios por persona. La proporción calculada con base en el peso (teniendo como base un peso medio de 70 Kg) es de $27 \mu\text{g} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ en el área de Lanmuchang. Este valor es 50 veces superior al valor de ingestión de personas en aéreas donde este metal no está presente ($0.04 \text{ mg} \cdot \text{dia}^{-1}$). Esta evidencia apoya el hecho de que, en los suelos contaminados con talio, debido a la mineralización natural de este metal, el talio puede ser transferido al cuerpo humano a través de la cadena alimenticia (Xiao et al., 2004)

2.5. Estados de oxidación y solubilidad de compuestos los compuestos de talio.

El talio es un elemento metálico y su número atómico es 81. Este metal del bloque p, en su estado metálico (número de oxidación=0) es gris, blando y maleable, es parecido al estaño, pero se decolora expuesto al aire. Su configuración electrónica es $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$. De esta configuración se deduce que los estados de

oxidación más probables son: el Talio (I), donde el talio cede el electrón en el nivel $6p^1$ y el Talio (III) donde cede los 3 electrones ubicados en el nivel 6 quedándose como $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}$.

En los ambientes naturales el talio existe en ambos estados de oxidación [Tl(I) y Tl(III)], pero generalmente el Tl(I) forma los compuestos más estables y tiene características muy similares al potasio, el Tl(III) es muy similar al aluminio, tiene propiedades muy oxidantes y se convierte lentamente al estado monovalente. (Karbowaska et al., 2014).

Vink et al. (1993) obtuvieron un diagrama de especiación para el talio en condiciones “normales” de pH y Eh para los ambientes naturales. Como resultado de este estudio se obtuvo que: la especie iónica Tl (I) ocupa y domina casi todo el espacio del diagrama pH-Eh en el intervalo que se considera como normal. Estos autores también notaron que: las especies sólidas como el Tl_2O_3 , donde el talio está en su estado de oxidación Tl^{+3} y la cual se conoce como mineral de avicenita, sólo es estable bajo condiciones fuertemente alcalinas y oxidantes. La inclusión en el diagrama de pequeñas cantidades del ion S^{-2} mostró que es posible la formación del Tl_2S en condiciones fuertemente reductoras y alcalinas. La contribución del sulfuro de talio al diagrama de especiación se hace más importante a medida que aumenta la concentración de ambas especies (Tl^+ y S^{-2}). El hecho de que el Tl^+ domina la mayor parte del diagrama de especiación justifica que el talio se considere un elemento altamente móvil en las condiciones ambientales que normalmente se encuentran en los diferentes ambientes naturales como puede ser ríos, lagos, suelos y sedimentos. El diagrama final de especiación de Eh-pH obtenido en este estudio se muestra en la figura 2:

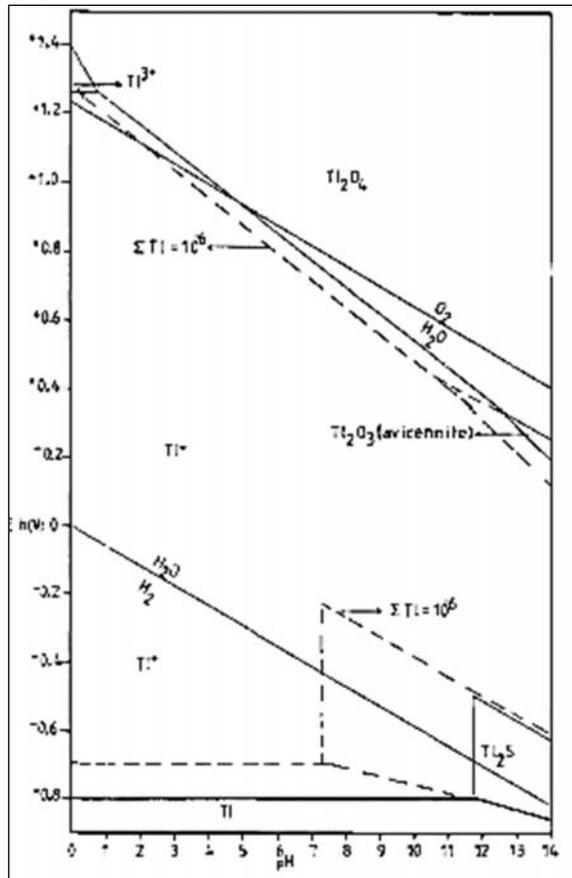


Figura 2. Diagrama de Pourbaix de talio en presencia de sulfuros (tomado de Vinik et al., 1993)

El proceso de oxidación de Tl^+ a Tl^{+3} puede ocurrir si las condiciones son favorables. Existe una gran afinidad de talio por los óxidos de manganeso. El enriquecimiento de los nódulos de manganeso en talio, donde las concentraciones de talio llegan a ser 10 veces superiores a las encontradas en los sedimentos marinos aledaños, confirman esta teoría (Marfunin, 1998).

El origen de este talio altamente relacionado con los óxidos de manganeso se cree que se deba a la oxidación de Tl^+ a Tl^{+3} . EL ion Tl^{+3} una vez formado puede adsorberse por atracciones electrostática a la superficie de los óxidos de manganeso o precipitar en la superficie del óxido de manganeso como Tl_2O_3 . Este mecanismo, aunque termodinámicamente posible puede resultar lento y ser necesario largos periodos de tiempo para que el óxido se forme. Por otra parte, los minerales de hierro no son capaces de oxidar al Tl^+ a Tl^{+3} (Jacobson et al., 2005).

2.6. Procesos químico-físicos que afectan la movilidad de los elementos traza en suelos y Jales mineros.

2.6.1. Composición del suelo

El suelo es la capa fina de material no consolidado que cubre la superficie de la tierra. Es la mayor reserva que suministra agua y nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas. Al mismo tiempo es el principal receptáculo para los desechos materiales, incluyendo humanos y animales. También es el principal medio en el que se degradan los desechos industriales, evitando así el regreso de materiales tóxicos a la cadena trófica y al agua potable (Essington, 2004).

El suelo está compuesto por 3 fases: La fase gaseosa, la fase líquida (solución del suelo) y la fase sólida (Sposito, 2008).

La fase gaseosa está constituida de los mismos componentes que la atmosfera (N_2 , CO_2 , O_2 y Ar). Pero las proporciones en que estos componentes se encuentran relativos unos a otros pueden variar en dependencia de los diferentes procesos que ocurren en el suelo. También se pueden encontrar pequeñas pero importantes cantidades de otros gases como: H_2 , NO, NO_2 , NH_3 , CH_4 y H_2S que se producen por la actividad microbiana en condiciones anaerobias.

La fase acuosa del suelo es la más relacionada con la movilidad de los elementos tóxicos, básicamente contiene una gran cantidad de especies disueltas como cationes metálicos, oxi-aniones de gran interés ambiental, aniones y especies neutras. Dentro de esta fase se transportan todos estos elementos haciendo posible la interacción con las diferentes fases sólidas.

La fase sólida del suelo está a su vez compuesta por diferentes fases: 1. La fase mineral (los compuestos inorgánicos), 2. El humus (que contiene los compuestos orgánicos) y 3. Los componentes bióticos (Sposito, 2008).

2.6.2. Movilidad de iones en el suelo.

Dentro de cada una de las fases del suelo anteriormente mencionadas (gaseosa, acuosa y sólida), un mismo elemento puede existir de diversas formas. Cada

forma de un elemento tiene características únicas que definen su movilidad, toxicidad y destino. Según sea la forma en la que se encuentra un elemento se definen sus capacidades de interactuar con las diferentes fases de los suelos. Esto quiere decir que: la especie química en la que se encuentra un elemento define su comportamiento en cada fase del suelo o la posibilidad de pasar de una fase del suelo a otra. En la figura 3 se presentan los diferentes procesos que ocurren dentro de las fases de suelo y entre las fases del suelo (Essington, 2004).

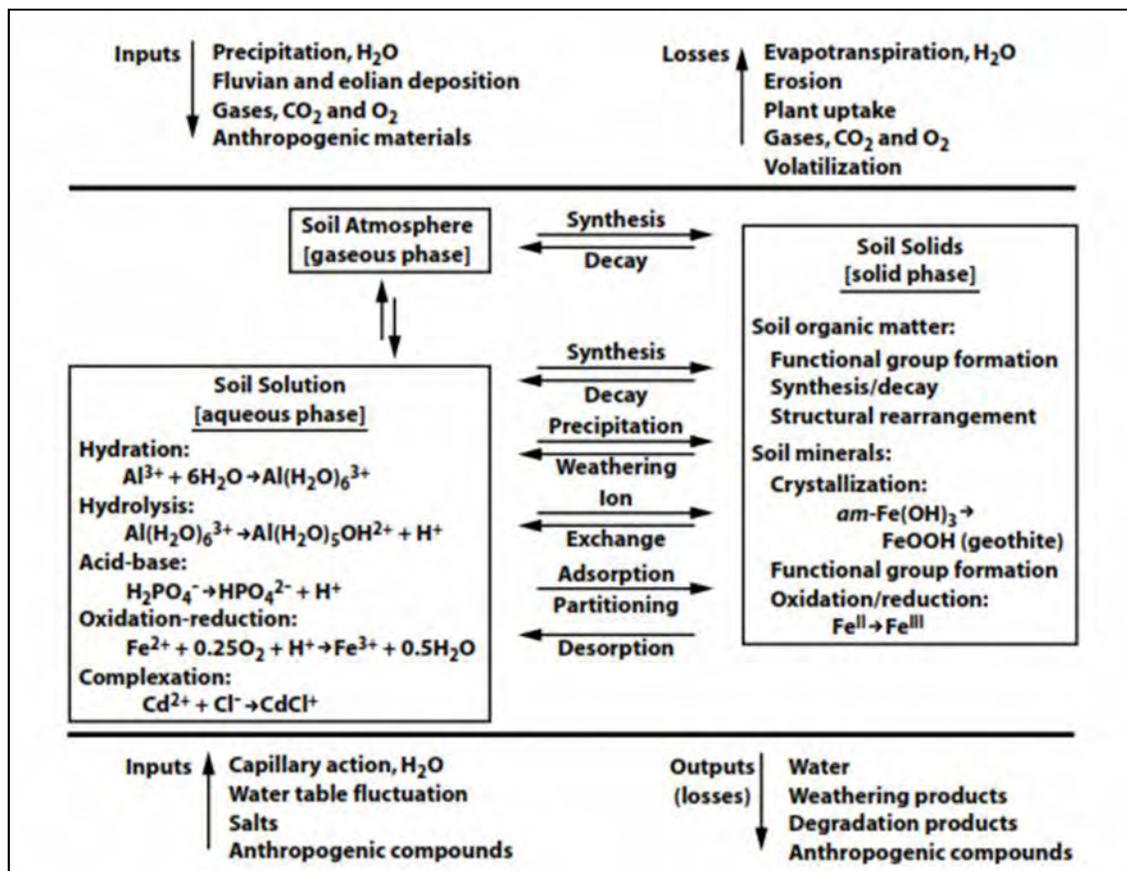


Figura 3. Principales reacciones que rigen la movilidad de los iones en el suelo y su interacción con los factores bióticos y abióticos (tomado de Essington M., 2003).

2.6.3. Movilidad de iones en función del pH.

El Talio muestra alta afinidad por los sólidos de suelos, de tal forma que desde valores de pH de 3 y mayores, se encuentra adsorbido (Lin y Nriagu, 1998, Yang et al., 2005).

El comportamiento general de los metales como Cd (II), Cu (II), Zn (II) y Ni(II) en suelos con respecto a los cambios de pH ha sido ampliamente descrito en la literatura (Berbcea et al.; 2011, Fernandez et al.; 2015, Liu et al.; 2016). Para el caso de estos metales, se ha reportado que a medida que el pH disminuye, estos metales se vuelven más disponibles. Los mecanismos descritos son diversos entre los que se encuentra que:

1. Los iones metálicos pasan de formas más inmóviles (como las enlazadas a carbonatos) a formas más accesibles como las intercambiables.
2. Al disminuir el pH aumentan las cargas en las superficies de los minerales y por lo tanto la sorción de iones cargados positivamente es mucho menor.

La sorción de los metales Zn, Pb, Cu, Cd, Tl (I) y Tl(III) en un óxido hidratado de hierro en función del pH se muestra en la siguiente figura.

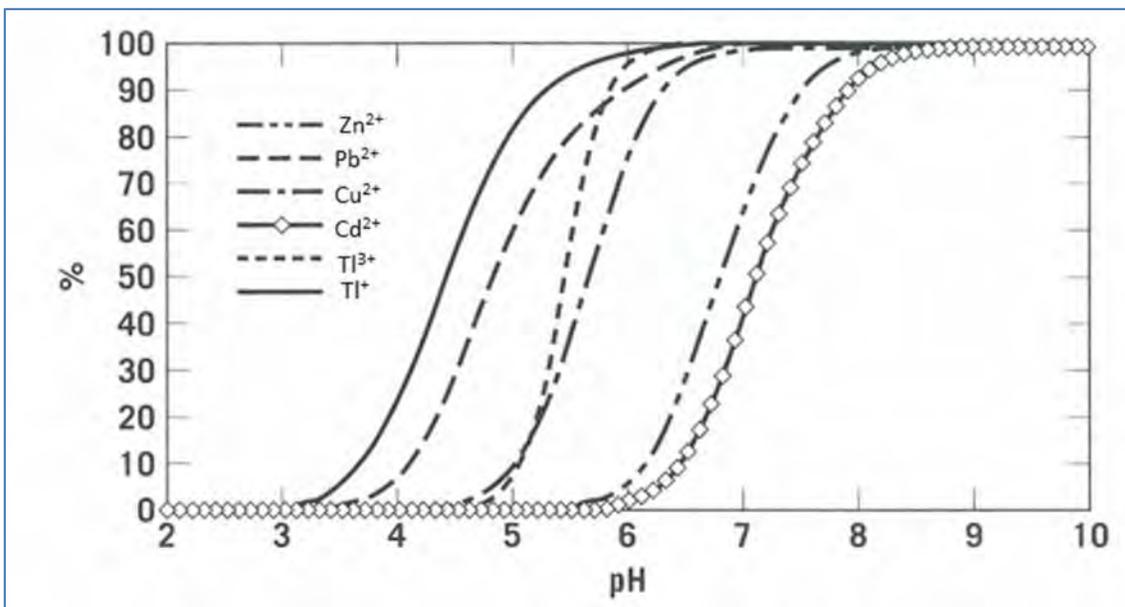


Figura 4. Comparación de la sorción de los cationes Zn(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Tl(I) y Tl(III) en un óxido de hierro hidratado usando el modelo de la doble capa.

En esta figura se puede comprobar que el Tl (I) comienza a sorberse en este mineral a partir de pH 3 y estará completamente sorbido a un pH cercano a 6.5. Por otra parte, el Tl(III) empieza a ser significativa a un pH de 4.6 y a un pH de 6.5 el Tl(III) estará completamente sorbido. Es importante destacar que la adsorción de Tl(I) ocurre en un intervalo de pH menor que los demás metales. Debido a que el valor de pKa para el Tl(I) en agua es 11.7 no se produce hidrólisis en soluciones ácidas para este catión (Lin y Nriagu., 1998).

2.7. Extracciones secuenciales y valores totales.

Los valores de concentraciones totales de los metales pesados en las matrices ambientales son una medida significativa pero insuficiente a la hora de valorar la movilidad y disponibilidad de los diferentes elementos tóxicos. Los factores determinantes en la disponibilidad de los elementos son:

- las formas químicas en que éstos se encuentran,
- el componente de la matriz a la que se encuentran asociados,
- la fortaleza de esta asociación y
- la posibilidad de que el componente de la matriz al que se encuentran asociado se solubilice y el elemento tóxico se libere al medio.

A partir de los criterios anteriormente expuestos se han establecido diferentes métodos para evaluar las fracciones de los elementos tóxicos y se han definido diferentes fracciones. Los métodos de extracción secuencial más ampliamente aceptados en la literatura científica (y modificaciones de éstos) son: el método Tessier et al. (1979) y el método descrito por el Buró Comunitario de Referencia (BCR) (Ure et al., 1993). A continuación, describiremos brevemente cada uno de ellos:

2.7.1. Método Tessier et al. (1979).

Este método de extracción secuencial define operacionalmente 5 fracciones en las que se presenta químicamente el elemento de interés, las cuales son:

1. Fracción intercambiable. La muestra se trata con una sal de magnesio ($MgCl_2$), la cantidad de metal pesado extraída en este paso refleja la cantidad que potencialmente puede liberarse al medio cuando cambia la composición iónica del agua en contacto con el sedimento.
2. Fracción enlazada a carbonatos. El residuo del tratamiento anterior es ahora tratado con una mezcla de acetato de sodio y ácido acético con un pH final ligeramente ácido. La cantidad extraída en este paso refleja la concentración de metal que se puede liberar cuando disminuye el pH en el medio y se disuelven los carbonatos.
3. Fracción enlazada a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso. El residuo proveniente de la extracción anterior es tratado con una mezcla de sulfito y citrato de sodio, como reductores químicos. La cantidad de metal liberado en este procedimiento se refiere a la que se encuentra asociada a los nódulos polimetálicos en los sedimentos marinos, los cuales bajo condiciones reductoras pueden reaccionar con otros componentes del suelo. En estas reacciones pueden liberarse los metales pesados asociados a estos componentes del suelo y los sedimentos.
4. Fracción asociada a la materia orgánica: esta fracción se define como la cantidad de metal pesado liberada cuando el residuo proveniente del tratamiento anterior se hace reaccionar con una mezcla de ácido nítrico y peróxido de hidrogeno. Durante esta etapa la materia orgánica es oxidada y los metales que se encuentran asociados a ella se disuelven y se pueden cuantificar. Es bien conocido que la materia orgánica en los sedimentos puede retener metales mediante la carga negativa de los grupos carboxílicos ($-COO^-$) que presentan los ácidos húmicos y fúlvicos. Bajo las condiciones fuertemente oxidantes que genera el peróxido de hidrógeno, esta materia orgánica es disuelta junto con los cationes asociados a ella.
5. Fracción residual. Una vez que las fracciones anteriores han sido eliminadas, sólo quedan los metales pesados que están formando parte de

las estructuras de los minerales primarios o secundarios. Éstos son liberados mediante la destrucción total de estas estructuras. Para lograr esta reacción es necesario disolver la fracción restante con una mezcla de ácidos fuertes (HClO_4 -HF). Bajo las condiciones normalmente encontradas en la naturaleza esta fracción no es liberada.

2.7.2. Procedimiento de extracción propuesto por el Community Bureau of Reference (Ure et al.,1993).

Este procedimiento fue diseñado posteriormente al propuesto por Tessier et al. (1979), y a diferencia de éste consta sólo de 3 extracciones secuenciales. Las definiciones empleadas para las diferentes fracciones son muy similares a las de Tessier et al. (1979), pero las fracciones 1 y 2 descritas anteriormente, ahora en el procedimiento descrito por la BCR se extraen conjuntamente en una sola fracción.

1. Fracción soluble en ácido/intercambiable. La muestra es tratada con una solución de ácido acético 0.11 M durante 5 horas y posteriormente filtrada y centrifugada. Esta fracción refleja tanto la fracción soluble en ácidos (unida a carbonatos) como los iones débilmente sorbidos mediante interacciones electrostáticas que pueden intercambiarse por protones en las superficies de los minerales.

2. Fracción enlazada a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso. Al igual que el método de Tessier et al., (1979), esta fracción se refiere a los compuestos que se liberan cuando los óxidos de hierro y manganeso (menos cristalinos) son solubilizados.

3. Fracción asociada a la materia orgánica. El residuo del proceso anterior es tratado con una mezcla de peróxido de hidrogeno y acetato de amonio. La materia orgánica y los sulfuros son disueltos por oxidación y los metales asociados a estas fracciones liberados y pueden ser cuantificados.

4. Finalmente se analiza la fracción residual asociada a los minerales primarios y secundarios donde los minerales pueden estar ocluidos en las estructuras de los aluminosilicatos.

2.7.3. Aplicaciones de los procedimientos de extracciones secuenciales para talio en el caso de muestras de suelos.

Los procedimientos anteriormente descritos fueron elaborados teniendo en cuenta estudios interlaboratorios desarrollados con materiales certificados de referencia de sedimentos marinos. Sin embargo, se han sugerido variaciones de estos métodos que han permitido aplicar estas extracciones secuenciales a muestras de suelos, lo que ha servido para obtener una mayor información acerca del comportamiento geoquímico que experimentan los metales pesados en suelos. En este sentido, el procedimiento que se ha modificado y finalmente se ha aplicado a muestras de suelos ha sido el originalmente propuesto por Ure et al. (1993).

En el caso del talio este procedimiento (Rauret., 2000) ha sido ampliamente utilizado en la caracterización de: residuos de mina y suelos contaminados con residuos (Vanek et al., 2013, Gómez-Gonzalez et al., 2015).

Según Jakubowska et al. (2007) la movilidad del talio puede ser evaluada por una extracción secuencial del suelo. Estos autores emplearon un procedimiento secuencial de acuerdo con Ure et al., (1993) pero sugirieron y aplicaron también una extracción empleando solamente agua como agente extractor. De acuerdo con estos autores esta primera extracción, antes del procedimiento BCR establecido, brinda una información que se ajusta mejor a la determinación de la movilidad del Talio.

Basado en el estudio anteriormente citado (Jakubowska et al., 2007 y 2014) aplicaron una extracción similar (incluyendo la fracción soluble en agua) en muestras extraídas durante las diferentes etapas del proceso de minería, de una mena de Zinc y Plomo.

2.8. Evaluación de Geo-disponibilidad de Talio.

La norma oficial mexicana (NORMA OFICIAL MEXICANA NOM 147-SEMARNAT/SSA1-2004.) establece un procedimiento para determinar fracción geodisponible, que en este documento se le denomina “soluble”, corresponde a iones solubles y/o partículas de tamaño pequeño que pueden moverse a través de

los poros del suelo y subsuelo, y representar un riesgo potencial para los cuerpos de agua y por lo tanto al medio ambiente. Este procedimiento, así como el valor de referencia que en él aparece como límite máximo permisible de talio soluble ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) se refiere a muestras de suelos de uso urbano e industrial.

Sin embargo, en el caso del procedimiento descrito en: Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT 2003, que se ocupa de evaluar las concentraciones solubles en jales (residuos mineros) no se reporta un valor de referencia para el Talio en muestras de este tipo de sólidos.

Ambas normas sugieren como procedimiento de extracción el que fue originalmente normalizado por la American Society for Testing Materials (ASTM D-3987-06), en este procedimiento la muestra es extraída con un agua cuyo pH es regulado a 5.5 por adición de CO_2 . En este caso, 1 gramo de la muestra es puesta en agitación con 20 mL de esta solución de CO_2 en agua durante 18 ± 0.25 horas a temperatura ambiente. Luego de este periodo de extracción la solución sobrenadante es separada por centrifugación y filtración, quedando así lista para ser cuantificada. Este método simula escenarios donde la muestra de suelo o jal es puesto en contacto con agua de lluvia en equilibrio con la atmósfera.

2.9. Métodos de cuantificación de Talio.

El talio como es un metal pesado puede ser cuantificado por los métodos clásicos de la química analítica (espectrofotometría de Absorción atómica, Métodos electroquímicos, Espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente). A la hora de cuantificar el talio en muestras ambientales se presentan varios inconvenientes: Las concentraciones de talio en muestras ambientales son muy bajas, generalmente menores a 1 mg kg^{-1} , por lo que se requiere un método de detección extremadamente sensible, el talio es muy susceptible a interferencias en mayores concentraciones, (por ejemplo: plomo, cobre y cadmio, entre otros). Con el actual desarrollo de técnicas robustas y suficientemente sensibles como la espectrometría de masas usando como fuente de ionización el plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-MS), se ha logrado cuantificar bajos niveles de talio en presencia de agentes interferentes.

2.9.1. Métodos electroquímicos.

Los métodos electroquímicos de análisis tienen ciertas ventajas sobre los otros métodos analíticos. Estos métodos permiten la determinación de los diferentes estados de oxidación de un elemento en solución, no sólo la concentración total del elemento. Las técnicas electroanalíticas son capaces de producir límites de detección excepcionalmente bajos. Otra importante ventaja es su relativo costo bajo, respecto a otras técnicas.

Jacobson et al. (2005) realizó experimentos de absorción de talio en diferentes muestras tanto naturales como sintéticas, Luego del periodo de incubación de una solución sintética de talio con las muestras de suelos naturales y muestras de minerales sintéticos, el talio que quedó en solución fue cuantificado por polarografía diferencial de pulso. En este caso debido a la naturaleza de las muestras y de la solución sintética (libres de otros metales pesados) no se presentaron fenómenos de interferencia en la determinación de Talio.

Lukaszewski y Zembruski (1992) propusieron la determinación de talio en muestras de suelos usando la voltametría de redisolución anódica, pero para eliminar las interferencias de hierro y plomo emplearon una técnica de inyección en flujo y utilizaron el EDTA como acomplejante. El EDTA forma un complejo con el plomo, el complejo EDTA-Pb se reduce a potenciales menores que el Pb^{+2} . Esto evita las interferencias en la determinación del talio cuyo potencial de reducción es muy cercano al del Pb^{+2} . Para el caso de este estudio el límite de detección obtenido empleando esta técnica fue de 100 ng L^{-1} . El uso del EDTA como acomplejante provoca además que el complejo EDTA-Cu se desplace a potenciales menores llegando a interferir con la determinación del talio.

Otros autores (Lis et al., 2003 Jakubowska et al., 2007, Karbowska et al., 2013) emplearon variantes de esta técnica para lograr un límite de detección aún menor, emplearon además de un sistema de inyección en flujo, un electrodo de trabajo de mercurio generado por la deposición de una película de mercurio en una resina epóxica impregnada en grafito. Bajo estas condiciones el límite de detección

logrado fue de 50 pg L^{-1} , lográndose cuantificar el talio en presencia de concentraciones de plomo 1 000 veces mayores.

2.9.2. Métodos espectrofotométricos.

Otros autores sugieren el uso de la espectrofotometría de absorción atómica como una técnica factible para la determinación de talio en muestras de suelos, aguas y sedimentos.

Wong et al. (1999) cuantificaron talio total en muestras de una presa de jales mineros, en aguas de una corriente superficial que atraviesa dicha presa de jales y suelos de los alrededores usando espectrofotometría de absorción atómica, en este caso se empleó un horno de grafito.

Jacobson et al. (2005) además de emplear un método polarográfico para la determinación de talio lábil, emplearon la espectrofotometría de absorción atómica para la cuantificación de concentraciones de talio total.

Los métodos espectrofotométricos para la determinación de talio, si bien son menos sensibles a las interferencias, presentan límites de detección mayores ($41 \mu\text{g kg}^{-1}$) a los obtenidos por los métodos electroquímicos ($1 \mu\text{g kg}^{-1}$) (Jacobson et al., 2005). Debido a esto los métodos espectrofotométricos son generalmente usados en las determinaciones de talio total en muestras de suelos.

2.9.3. Espectrometría de Masas con plasma acoplado inductivamente como fuente de ionización (ICP-MS).

El acoplamiento entre dos técnicas analíticas previamente establecidas (espectrometría de masas y plasma acoplado por inducción) y la comercialización de estos equipos, tiene ya más de 30 años de existencia. Esta técnica es capaz de cuantificar virtualmente todos los elementos de la tabla periódica (Thomas, 2013).

En el caso del talio esta técnica ha sido empleada fundamentalmente cuando se trata de procedimientos de extracción secuencial (Yang et al., 2005, Vanek et al., 2013). El análisis por ICP-MS es más factible para las extracciones secuenciales ya que las fracciones que extraen menos cantidad de este metal

pueden contener concentraciones del orden de ng L^{-1} . Estas fracciones son de forma general las más móviles y por lo tanto son objeto actual de investigación en muestras de suelos, residuos minero-metalúrgicos y suelos contaminados con estos residuos.

Xiao et al. (2004) aplicaron esta técnica en la determinación de talio total en muestras de rocas, aguas y plantas de la región de Lanmuchang (región minera de talio). Para este método los límites de detección reportados fueron de 0.02 mg kg^{-1} en rocas, $0.005 \mu\text{g.L}^{-1}$ en aguas y 0.2 mg kg^{-1} en plantas.

Por otra parte, Yang et al. (2005), reportan los límites de detección del procedimiento de extracción secuencial aplicado a muestras de escoria de una planta de ácido sulfúrico. Esta planta emplea un mineral de pirita rica en talio como materia prima, se encontraron cantidades significativas de talio en las muestras de suelo de esta planta. En este caso se reportan los límites de detección para cada fracción de la extracción secuencial según el procedimiento establecido por Ure et al. (1993): 1. intercambiables/solubles en ácido ($0.17 \mu\text{g.Kg}^{-1}$) 2. Asociada a óxido/hidróxidos de hierro y Manganeseo ($0.36 \mu\text{g.Kg}^{-1}$) 3. asociada a materia orgánica y sulfuros ($1.18 \mu\text{g.Kg}^{-1}$) y 4. La fracción en minerales primarios y secundarios ($9.6 \mu\text{g.Kg}^{-1}$).

Más recientemente Vanek et al. (2013) también realizaron un análisis secuencial, pero a muestras de suelos en áreas rurales impactadas por la actividad de una planta de fundición de concentrados de zinc, plomo y plata. Los límites de detección no fueron reportados en este estudio.

2.10. Valores de referencia para Talio.

Existe una creciente tendencia hacia la normalización universal de un valor de concentración de referencia para cada matriz donde el talio puede presentarse como contaminante (suelos, aguas naturales, agua potable). A pesar de lo anterior, aun no existe unanimidad en cuanto el valor de referencia propuesto a nivel internacional.

La Agencia para la Protección Medioambiental de Estados Unidos de América (USEPA, 1995) sugiere que el valor de referencia en agua potable para el talio debe ser de $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Mientras que la Agencia Gubernamental China (GAQSIQ,2002) sugiere un límite considerablemente más bajo ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$), también en aguas potables.

Por su parte el organismo rector de calidad del medio ambiente de Canadá (CCME, 2003) establece en $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ como el valor de referencia para cuerpos de agua dulce.

En cuanto a suelos, Kabata-Pendias (2011) sugiere un valor límite de 1 mg kg^{-1} de talio, para suelos cuyo uso se destina a la agricultura. Este mismo valor de referencia es también asumido para los suelos de uso agrícola en Canadá (CCME, 2003).

Para el caso de las plantas para el consumo humano Kabata-Pendias (2011) establece un valor de 0.05 mg kg^{-1} como valor de referencia.

En el caso específico de México, la norma mexicana para el agua de consumo humano (NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994) no refleja un valor de referencia para el contenido de talio en agua potable.

La norma mexicana para suelos NORMA OFICIAL MEXICANA NOM 147-SEMARNAT/SSA1-2004, refleja un valor (5.2 mg kg^{-1}) de contenido máximo permisible para Talio en suelos de uso agrícola, residencial y comercial, el cual es significativamente mayor a los reportados para otras regiones (CCME, 2003,Kabata-Pendias , 2011). Esta norma mexicana propone un valor de 67 mg kg^{-1} para el suelo de uso industrial (NORMA OFICIAL MEXICANA NOM 147-SEMARNAT/SSA1-2004).

3. Materiales y Métodos.

3.1. Zonas de muestreo.

A continuación se describen las zonas estudiadas y la ubicación de los puntos donde se tomaron las muestras de suelos influidos por la actividad minera, jales mineros y suelos contaminados con residuos mineros.

3.1.1. Suelos de Mina y Polvo de calle del poblado, la Colorada, Sonora.

La mina La Colorada está localizada dentro del desierto de Sonora, aproximadamente 50 km al sureste de Hermosillo, la Capital del Estado de Sonora en México. Se desconocen los datos precisos acerca del inicio de las operaciones mineras, pero se dice que fueron los jesuitas que los años 1640's cuando llegaron a la localidad. Desde esas fechas se ha venido explotando de forma intermitente, teniendo su máximo apogeo entre 1890 y 1900 cuando La Colorada contaba con 30 000 habitantes. Con la revolución mexicana y la crisis financiera, Crestón Colorada Mining Co., empresa que se ocupaba de la explotación en esa época, tuvo que cerrar las operaciones (Peralta, 2003).

En los años 1980's se creó la empresa estatal "Minerales La Colorada", con la finalidad de explotar esta zona minera. Entre 1989 y 1990, Minerales de Sotula, empezó una nueva etapa de exploraciones, siendo hasta principios de 1992 cuando Exploraciones "El Dorado" entró en las negociaciones adquiriendo la propiedad y desarrollando programas que permitieron comenzar una nueva etapa de operaciones minero-metalúrgicas en noviembre de 1993 (Peralta , 2003).

En 2009 la empresa canadiense Argonaut Gold Inc. adquirió esta zona minera con fines de explotación, según los reportes de esta empresa en el 2011 las reservas del yacimiento se estimaron en aproximadamente 17.29 toneladas de oro y 144.6 toneladas de plata. La riqueza del yacimiento estimada fue de 0.66 gramos de oro por tonelada y de 8.7 gramos de plata por tonelada.

Los minerales de sulfuro son entre un 1 y un 3% en volumen de las áreas mineralizadas, en esta porción de sulfuros de la mena, los minerales presentes son: la pirita (FeS_2), la galena (PbS), la esfalerita (ZnS), en menor proporción la calcopirita (CuFeS_2) y la tetraedrita ($\text{Cu, Fe}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). A nivel de trazas se puede encontrar; la calcosita (Cu_2S) y la covelina (CuS). Otros minerales también abundantes en las menas son: el Cuarzo (SiO_2), la Hematita roja (Fe_2O_3), la Calcita (CaCO_3), la siderita (FeCO_3) y los ametistos (SiO_2) (Argonaut Gold Inc. Technical Report, 2011).

3.1.1.1. Hidrología.

La colorada se encuentra ubicada dentro de la región hidrológica que esta conformada por las cuencas de los ríos Mayo, Mátepe, Sonora y Bacoachi, sumando una superficie de 137 504 km^2 . La mina se localiza en el parteaguas de las cuencas de los ríos Sonora y Mátepe (Peralta, 2003) (Fig. 1).

3.1.1.2. Clima

Su principal clima es el seco semicálido; con lluvias en verano y sin cambio térmico invernal bien definido. La temperatura media anual es de 18.5 °C, la máxima se registra en el mes de junio (45 °C) y la mínima se registra en febrero (2 °C). El régimen de lluvias se registra en el verano, contando con una precipitación media de 349.7 milímetros (INEGI, 2009).

3.1.1.3. Polvos de la calle y suelos de la mina.

Se tomaron un total de 9 muestras de los suelos de la mina en un radio máximo de 5 kilómetros. En la parte central del área donde se tomaron las muestras de suelos de la mina se ubican el poblado de la Colorada y la zona donde se procesan los materiales una vez extraídos. El procesamiento de los materiales ocurre por lixiviación con cianuro. En este proceso los minerales son molidos y dispuestos en unas pilas de de 70 m x 200 m x 6 m (ancho x largo x altura). En estas pilas se realiza un proceso de lixiviación continua con una solución de cianuro de sodio. El líquido lixiviado está enriquecido en oro y es enviado a la planta de procesamiento

para la extracción del oro de la solución. Luego de ser sometido a sucesivas lixiviaciones el residuo es dispuesto en zonas cercanas al poblado. Las coordenadas de los puntos donde se tomaron las muestras se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Coordenadas de muestreo en los suelos de la mina "La Colorada".

Muestra	Coordenadas Este	Coordenadas Norte	Tipo de muestra
01 Co	541275	3186252	Polvo de la calle
02 Co	541035	3186213	Polvo de la calle
04 Co	540794	3186214	Polvo de la calle
05 Co	541012	3186487	Polvo de la calle
07 Co	540803	3186403	Polvo de la calle
08 Co	541204	3186535	Polvo de la calle
09 Co	541025	3186355	Polvo de la calle
14 Co	542845	3189032	Suelos de la Mina "La Colorada"
15 Co	545929	3186447	Suelos de la Mina "La Colorada"
16 Co	539168	3189902	Suelos de la Mina "La Colorada"
17 Co	538775	3191190	Suelos de la Mina "La Colorada"
17 aCo	541139	3180971	Suelos de la Mina "La Colorada"
17 bCo	541215	3183310	Suelos de la Mina "La Colorada"
17 cCo	541148	3184511	Suelos de la Mina "La Colorada"
18 Co	536004	3186679	Suelos de la Mina "La Colorada"
19 Co	537560	3181481	Suelos de la Mina "La Colorada"

En la figura 5 se muestra la localización de los puntos de muestreo en la zona.

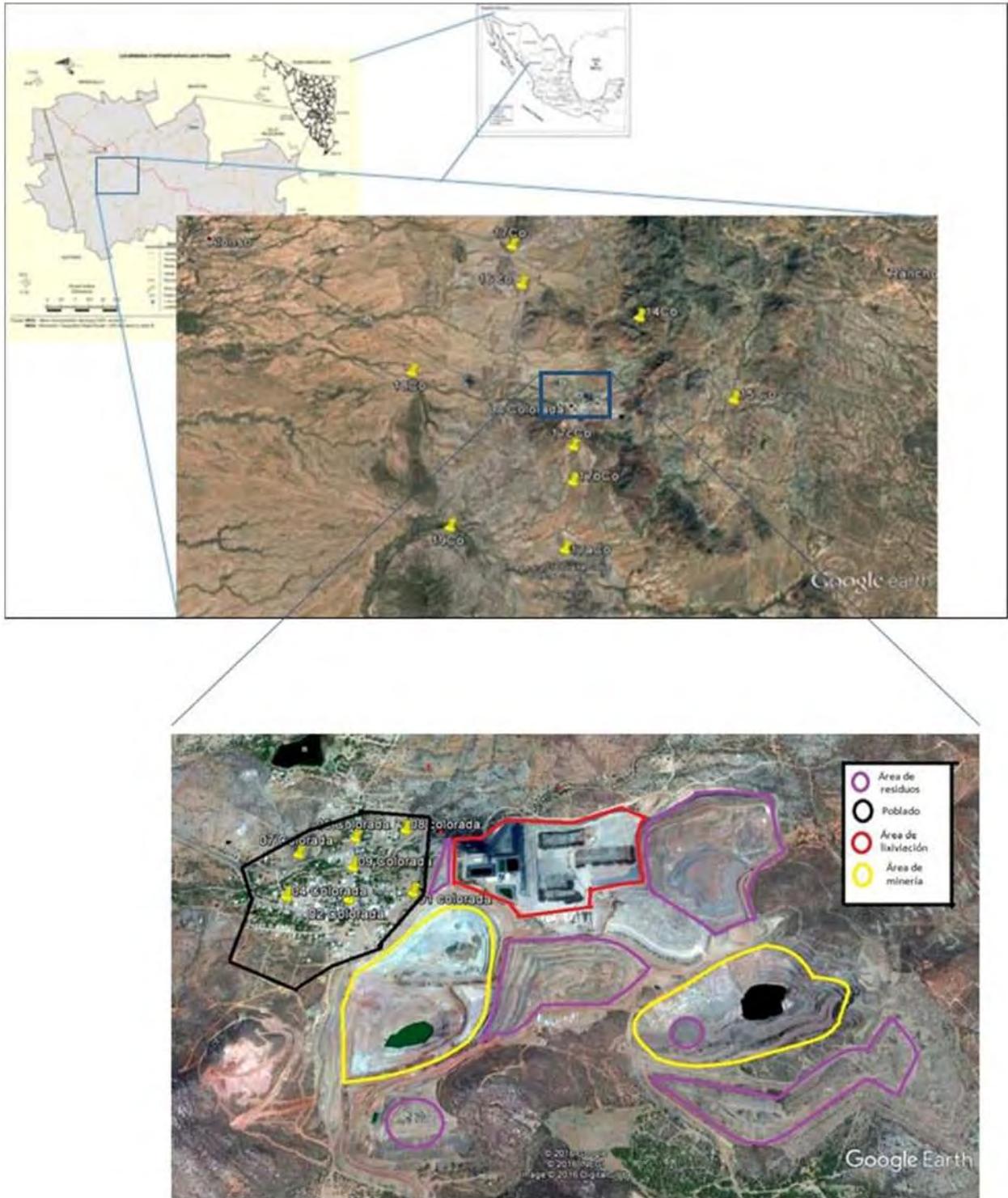


Figura 5. Mapa de localización de las estaciones de muestreo en la mina y poblado La Colorada

3.1.2. Residuos metalúrgicos y suelos contaminados de San Luis Potosí.

Las actividades mineras en esta zona comenzaron en abril de 1892, con las operaciones de la Planta de Plomo con el nombre de Compañía Metalúrgica. La Planta se abastecía de minerales de plomo de Sierra Mojada, Charcas, Matehuala y San Pedro, mientras que Catorce, Zacatecas, Guanajuato y Pachuca suministraban los minerales de silicio; el carbón y el coque provenían de Europa. La Planta de plomo suspendió sus actividades en 1918 como consecuencia de las difíciles condiciones sociales y económicas derivadas del movimiento revolucionario de 1910. En el periodo comprendido entre 1923 y 1926 se construyó una nueva Planta de Plomo, así como una Planta de Cobre y otra de Arsénico.

La Planta de Cobre participó en la obtención de cobre que contenía 96.5 % del metal de interés. La extracción del metal se realizaba mediante un proceso pirometalúrgico que utilizaba como materia prima concentrados de cobre, de hierro, subproductos metalúrgicos propios de la Planta, así como minerales cobrizos, silicosos y calizos de otras fundiciones.

Con relación a la Planta de Arsénico, su actividad consistió en la obtención de arsénico (trióxido de arsénico) con pureza del 99 %, partiendo principalmente de los polvos recuperados en el proceso de Cu (30 % óxido arsenioso), aunque también se utilizaban concentrados de hierro y subproductos generados en el mismo proceso, tales como polvos y calcinados de la tostación.

Los principales residuos que se generaron en ambas Plantas fueron escorias vítreas y emisiones atmosféricas. Existen dos depósitos de escorias al sur de las antiguas instalaciones de la Planta de Cobre, las cuales forman montículos de material compacto, uno corresponde a los residuos vitrificados que se obtuvieron en los hornos de la antigua planta de plomo que operó hasta 1952, el otro son las escorias de la Planta de cobre.

En ese mismo periodo (1923-1926) se construyó una Planta de Ácido Sulfúrico. En 1947 se produce el cierre de la Planta de Plomo. Posteriormente en 1982 se cierra

la Planta de Ácido Sulfúrico, en este mismo año se inaugura la Refinería Electrolítica de Zinc, al norte de las instalaciones de la Platas de Cobre y Arsénico. Finalmente, en 2010 se termina la actividad de las plantas de Cobre y Arsénico.

3.1.2.1. Hidrología

La zona de estudio se encuentra en la región Hidrológica RH37G, es una cuenca endorreica, los cuerpos de agua principales son: la presa San José, la cañada de los lobos y el río el Potosino. Existen otros cuerpos de aguas, pero en general son intermitentes y escasos.

3.1.2.2. Clima

La temperatura media varía entre 13 y 21 °C. Las temperaturas más elevadas se presentan en los meses de mayo y septiembre con valores entre 18 y 21 °C, mientras que las más bajas (13 –20 °C) se presentan entre los meses de octubre y marzo. La precipitación pluvial máxima se presenta entre mayo y octubre con 36 a 70 mm, mientras que en la temporada de estiaje se reportan de 4 a 20 mm entre los meses de noviembre y marzo.

Las coordenadas de las muestras de suelos y residuos tomados en esta zona se muestran en la tabla 2, las coordenadas están indicadas en el sistema de coordenadas universal transversal de Mercator (UTM):

Tabla 2. Coordenadas de las estaciones de muestreo San Luis Potosí.

Muestra	Coordenadas Este	Coordenadas Norte	Tipo de muestra
SLP 01	290700	2453698	Suelo contaminado con residuos
SLP 02	290751	2452152	Suelo contaminado con residuos
SLP 03	291052	2451852	Suelo contaminado con residuos
SLP 04	291351	2452250	Suelo contaminado con residuos
SLP 05	290652	2451450	Suelo contaminado con residuos
SLP 06	290548	2451952	Suelo contaminado con residuos
SLP 07	290749	2451749	Suelo contaminado con residuos
SLP 08	291352	2451851	Suelo contaminado con residuos
SLP 09	290450	2451650	Residuo metalúrgico

En la figura 6 se muestran las localizaciones de las estaciones de muestreo alrededor de la zona industrial y los residuos.

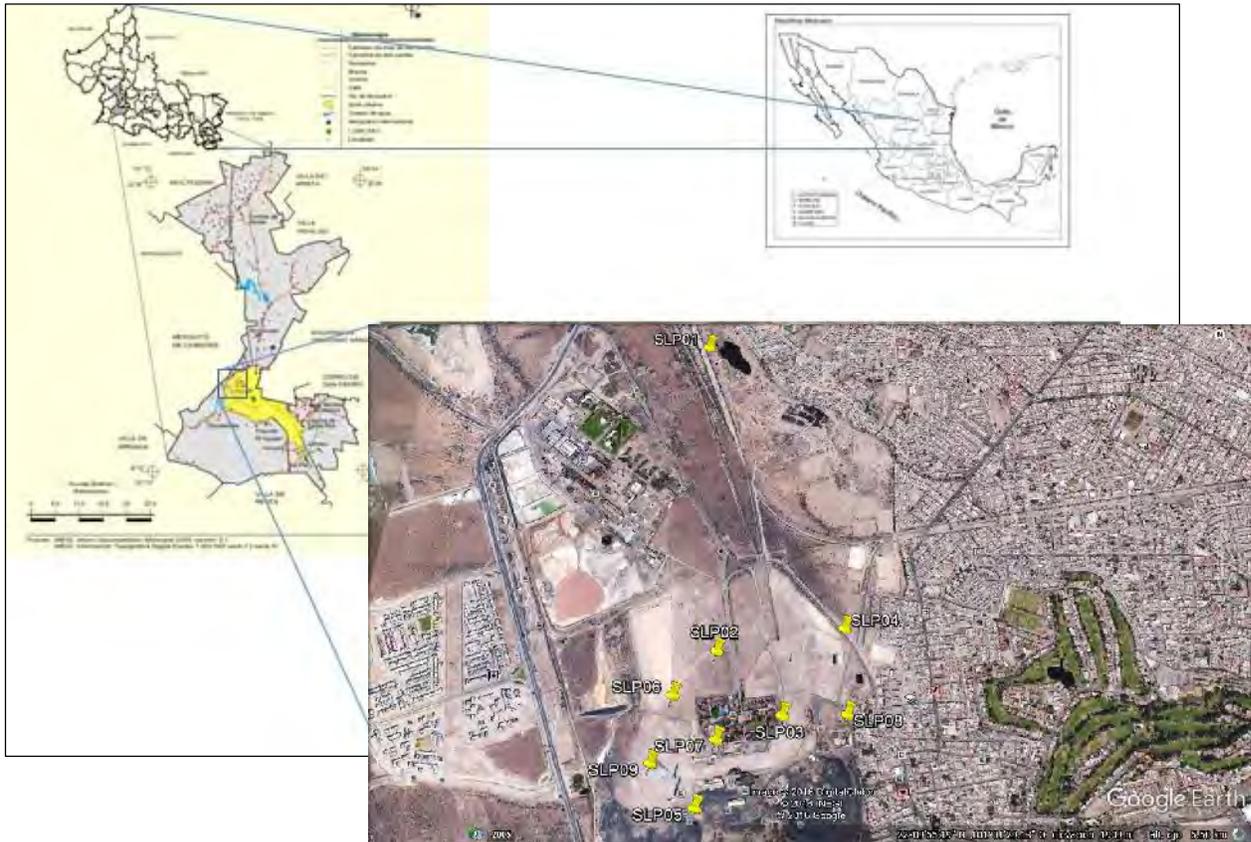


Figura 6 Mapa de localización de las estaciones de muestreo en la zona de San Luis Potosí.

3.1.3. Presa de Jales mineros de EL Tecolote, Sonora.

La mina El Tecolote, está localizada dentro del desierto de Sonora, aproximadamente 130 km al noreste de Hermosillo, la Capital del Estado de Sonora en México. La presa de jales donde se depositaron los residuos del material procesado en dicha mina está situada en el municipio "Pitiquito" en las cercanías del pueblo Félix Gómez y contiene los jales que se produjeron hasta 1988 cuando cesó la actividad minera. Según estudios previos el mineral que se procesaba en esta planta contenía originalmente $60 \text{ g de Ag ton}^{-1}$, 2 % Cu y 7.6 % Zn. La masa total de este depósito era de unas 850 000 toneladas de mineral. Los minerales más abundantes en la mena eran: schelita (CaWO_4), pirita (FeS_2);

calcopirita (CuFeS_2); molibdenita (MoS_2); esfalerita ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$); galena (PbS); pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$); marcasita (pirita dimorfa FeS_2), cubanita (CuFe_2S_3) mackinauita ($(\text{Fe,Ni})_{(1+x)}\text{S}$), bismuto nativo (Bi) y bismutinita (Bi_2S_3). En esta zona la minería se realizó de manera subterránea y posteriormente se procesó el material extraído por flotación.

Los residuos generados luego del proceso de flotación (jales) fueron depuestos directamente sobre rocas calcáreas, lo que puede facilitar el proceso infiltración de los lixiviados proveniente de estos jales. Estos jales se encuentran dentro de una cuenca tributaria al río Bacoachi, uno de los principales suministros de agua en Sonora. (Pérez-Segura y Echávarri-Pérez, 1978; Ochoa Landin et al., 2011).

3.1.3.1. Clima

El clima de la región es semiárido con una temperatura promedio anual de $18.8 \pm 2^\circ \text{C}$ con un mínimo de 17.5°C y un máximo de 30°C . Como consecuencia no existen corrientes de agua permanentes cerca de la presa de jales o en el valle (INEGI, 2009).

3.1.3.2. Hidrología.

La media anual de precipitaciones es de 304.2 mm, y es fuertemente estacional. La mayoría de las precipitaciones ocurren durante los meses de verano (de julio a septiembre ocurre el 62.49 % de la precipitación anual), con los valores máximos en Agosto (83.3 mm), típicamente en forma de pequeñas tormentas torrenciales (INEGI, 2009).

La tabla 3 muestra los datos correspondientes al perfil de muestras de los diferentes horizontes, las coordenadas están indicadas en el sistema de coordenadas universal transversal de Mercator (UTM):

Tabla 3. Relación de los diferentes horizontes en el perfil de jales de "El Tecolote". Las coordenadas del punto de muestreo son 448464m Este y 3306961m Norte.

Muestra	Profundidad
TJ 11	0-25 cm
TJ 10	25-50 cm
TJ 09	50-75 cm
TJ08	75-100 cm

Muestra	Profundidad
TJ 07	100-125 cm
TJ 06	125-150 cm
TJ 05	150-175 cm
TJ 04	175-200 cm
TJ 03	200-225 cm
TJ 02	225-250 cm
TJ 01	250-275 cm

La ubicación de la presa de jales mineros y la posición donde se tomó el perfil de profundidad de diferentes horizontes se muestra en la figura 7:

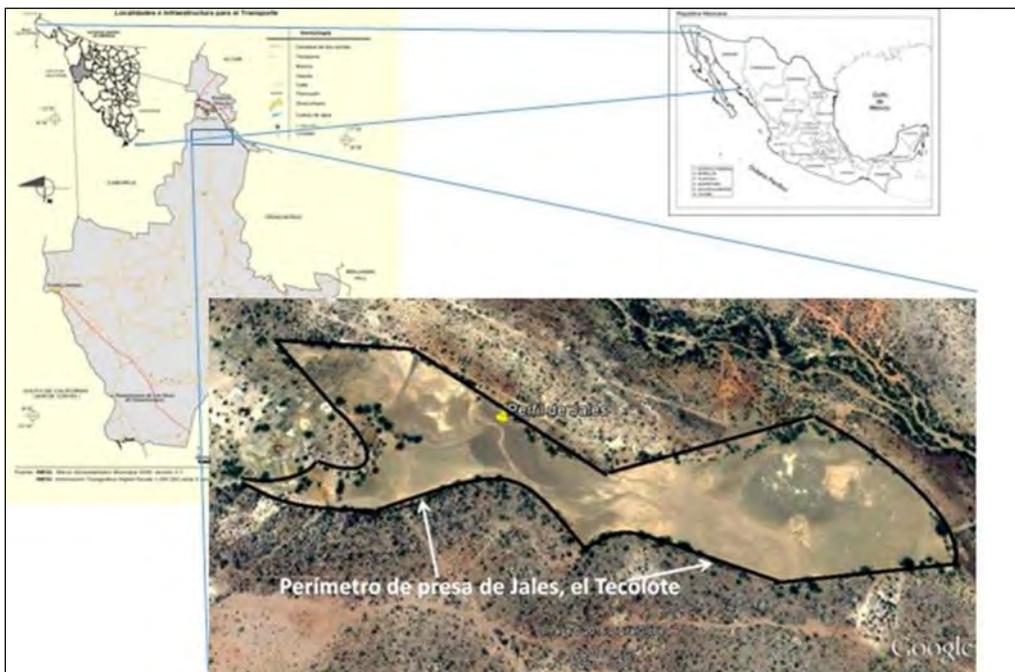


Figura 7. Mapa de localización del punto donde se tomó el perfil de diferentes horizontes de jales en la zona del Tecolote.

3.2. Tratamiento de las muestras.

3.2.1. Caracterización de las muestras.

3.2.1.1. Medición de pH.

El pH fue determinado con un potenciómetro Denver Instrument ultrabasic UB-10, para la calibración se usaron disoluciones estándar con pH de 4, 7 y 10 cuya

marca es HANNA Instruments. La conductividad eléctrica (CE) fue determinada con un equipo OAKTON CON 700, se usó una disolución de $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ de la marca HANNA Instruments HI 7031 para la calibración del equipo.

Para determinar el pH y la CE se prepararon suspensiones de las muestras homogéneas tamizadas por malla 10 (menores a 2 mm), en una relación sólido/agua de 1:5, en agitación por una hora. Luego se dejó reposar la suspensión durante una hora. Posteriormente se realizó la medición (ISO 10390, 2005).

3.2.1.2. Fluorescencia de Rayos X.

Los análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) se realizaron en un equipo Thermo Scientific Niton FXL FM-XRF Analyzer, en modo suelo. Empleando un total de 3 filtros para reducir la radiación que normalmente contribuye a la señal de fondo. Con cada filtro se realizaron tres lecturas en tres puntos de la muestra, con un tiempo de análisis de 30 segundos por filtro. Esto se realiza con el objetivo de aumentar la sensibilidad.

Para llevar un control de calidad fueron medidas la precisión y exactitud con estándares certificados (SiO_2 , Montana-2710a, GBW, Till).

La siguiente tabla 4 relaciona los límites de detección especificados por el fabricante para cada elemento:

Tabla 4. Límites de detección para la técnica de fluorescencia de Rayos X.

Elemento	Ca	Fe	Mn	As
Límite de detección (mg kg^{-1})	12	20	30	2
Elemento	Cd	Cu	Pb	Zn
Límite de detección (mg kg^{-1})	5	7	3	5

3.2.1.3. Difracción de Rayos X (DRX).

Los difractogramas se obtuvieron en un Difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Ni y tubo de cobre de foco fino. Las muestras se analizaron utilizando un porta-muestras sin fondo (zero background holder). La medición se realizó en el

intervalo angular 2θ de 4° a 70° en escaneo por pasos de 0.003° (2θ) y un tiempo de integración de 40 segundos por paso.

3.2.2. Extracción con agua meteórica.

Las muestras de residuos mineros (jales), suelos y residuos metalúrgicos fueron tamizadas por una malla de diámetro de $250\ \mu\text{m}$; de la fracción colectada se pesaron 2 g, los cuales se agitaron durante una hora en una zaranda a 200 revoluciones por minuto con 40 mL de agua mili-Q de conductividad menor a $18.2\ \text{M}\Omega\ \text{cm}^{-1}$. Luego de la agitación las muestras fueron centrifugadas a 5 000 rpm durante 15 minutos para ser posteriormente filtradas por membranas de $0.05\ \mu\text{m}$ de poro y el filtrado fue analizado por ICP-MS.

3.2.3. Determinación de Talio total.

Se pesó 0.2 g de cada muestra sólida y se adicionó 8 mL de agua regia y 2 mL de HF grado ultra-puro. Las muestras se dejaron en pre-digestión toda la noche bajo la campana de extracción.

Posteriormente se llevó a cabo la digestión asistida por el microondas, se empleó el siguiente programa:

1. Etapa de rampa durante 15 min a 1 500 W y 190°C
2. Etapa de mantenimiento durante 20 min a 1 500 W y 190°C

Una vez terminado el programa, las muestras se enfriaron y vertieron a vasos de teflón de 100 mL. Se evaporó hasta sequedad, se adicionó dos veces 2 mL de HCl con sus respectivas evaporaciones y aforaron a 50 mL con HNO_3 al 2 %. Se filtraron, etiquetaron y almacenaron a 4°C hasta su posterior análisis.

Por cada 10 muestras se digirió un Material de Referencia Certificado (MRC) 2709a Soil San Joaquín del National Institute of Standards & Technology (NIST), además de un blanco de ácidos.

3.2.4. Extracción con cloruro de potasio 1 M.

Dadas las semejanzas químicas entre los iones de Talio (Tl^+) y el potasio (K^+) en cuanto a carga y radio iónico cuando ambos están hexa-coordinados [$r_{\text{iónico}}$

(Ti^+)=1.55 Å, $r_{\text{iónico}}(\text{K}^+)= 1.40 \text{ Å}$ (Peter and Viraraghavan, 2005)], el $\text{Ti}(\text{I})$ se puede encontrar sustituyendo al potasio isomórficamente en arcillas y otros minerales potásicos (e.g., K-jarositas). A partir de este hecho, nosotros planteamos la hipótesis de que empleando una solución de KCl en alta concentración se pudiera extraer en gran proporción $\text{Ti}(\text{I})$ presente en dichos minerales.

Dado que este método de extracción se plantea por primera vez, surgió la necesidad de determinar el tiempo óptimo en el que el K^+ logra extraer la mayor cantidad de Ti^+ . Para determinar el tiempo óptimo se pusieron en agitación 7 muestras (6 de suelos y 1 de jales) con 1 M KCl en una proporción sólido/líquido de 1g /20 mL de KCl. Se filtraron por membranas de 0.05 μm de poro y se analizaron los filtrados luego de 2, 8, 12, 24, 48 y 72 horas de extracción, por Voltamperometría de Redisolución Anódica (descrito en detalle más abajo). En total se realizaron 42 análisis: 7 muestras extraídas en 6 horarios diferentes. El KCl empleado en la preparación de la solución extractora fue de JT Baker y de grado Ultrapure Bioreagent.

3.2.5. Posible efecto del KCl sobre la solubilidad de los minerales presentes.

La adicción de una alta concentración de KCl (1 M) representa un aumento significativo en la fuerza iónica de la solución, con respecto a la extracción sólo con agua meteórica. La fuerza iónica (I) se calcula como:

$$I = \frac{1}{2} \sum CZ^2$$

Donde C es la concentración de cada ion y Z su carga electrostática. Por lo que para el caso de una sal como el KCl o NaNO_3 , el aumento de fuerza iónica sería:

$$I = \frac{1}{2} \sum CZ^2 = \frac{1}{2} [1 (+1)^2 + 1 (-1)^2] = 1$$

Implicando un aumento en 1 de una unidad.

De acuerdo con la teoría de Debye-Hückel el coeficiente de actividad disminuye alejándose del comportamiento ideal ($\gamma=1$) a medida que aumentan las concentraciones de iones en la solución. Por lo que un aumento en la concentración de iones K^+ y Cl^- disminuiría el coeficiente de la actividad de los restantes iones.

Tomando como ejemplo un mineral sencillo de baja solubilidad como la calcita ($CaCO_3$) la constante de producto de solubilidad (K_{ps}) se define según:

$$K_{ps} = \gamma_{Ca} Ca^{+2} \gamma_{CO_3} [(CO_3)^{-2}]$$

De acuerdo con la expresión anterior para satisfacer el valor constante de la K_{ps} , una disminución de los coeficientes de actividad γ_K y γ_{Cl} traería como consecuencia un aumento en las concentraciones disueltas de Ca^{+2} y $(CO_3)^{-2}$. Por lo tanto, es necesario examinar la contribución del aumento de la fuerza iónica en el aumento de la solubilidad de los minerales, y el potencial del talio proveniente de esta solubilidad para discriminarlo del intercambio con el K^+ , que es el que nos interesa. Para esto se procedió a realizar la extracción con una sal que proporcionara la misma fuerza iónica, $NaNO_3$, pero que no contuviera ni K^+ ni Cl^- . De este modo pudimos comparar los valores obtenidos por ambas extracciones y evaluar la eficiencia del intercambio de Tl por K^+ .

3.3. Métodos de cuantificación.

3.3.1. Polarografía: Voltamperometría de Redisolución Anódica.

Para el análisis electroquímico se empleó un polarógrafo Metrohm 797. El modo de determinación fue de Redisolución Anódica. En esta variante de la polarografía en un primer paso el analito de interés (Tl^+) es depositado en el electrodo de trabajo para lo que se aplica un potencial constante (-700 mV) respecto al electrodo de referencia mientras la solución se agita constantemente. Luego de este paso existe un tiempo de espera en el cual el metal se distribuye homogéneamente por la superficie de la gota de mercurio y finalmente se varía el potencial de electrodo a una velocidad constante y el analito se re-disuelve nuevamente. Durante el paso

de redisolución la corriente se registra y se mide como la señal analítica proporcional a la concentración.

Para reducir las interferencias causadas por los metales que son co-extraídos en los diferentes procesos se empleó una sal disódica de EDTA. El EDTA forma un complejo con los cationes de plomo (principal interferente para talio), el cual en el proceso de redisolución se oxida a potenciales más negativos que el plomo como especie sola, por lo que la interferencia sobre la señal del Talio es menor. Los potenciales de reducción de los complejos formados son menores a los de los iones metálicos libres, y el Tl(I) no forma complejos con el EDTA, por lo que este desplazamiento puede ayudar a reducir las interferencias. Primeramente, se empleó 0.1 mL de una solución de 0.1 M de EDTA, en los casos que esta cantidad no fuera suficiente se empleó hasta 1 mL de una solución 0.2 M de EDTA.

Las condiciones del análisis polarográfico se resumen en la tabla 5:

Tabla 5. Condiciones de trabajo en polarografía de redisolución anódica.

Electrodo de trabajo	Electrodo colgante de gota de mercurio
Potencial de deposición	-700 mV
Tiempo de deposición	60 segundos
Amplitud del pulso	50 mV
Potencial de partida del barrido	-700 mV
Potencial final de barrido	-250 mV
Potencial de determinación	-430 mV

Como buffer de pH 4.6 se empleó una solución de $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 2 \text{ mol/L}$ / $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol/L}$, la cual se preparó mezclando 113.6 mL de ácido acético y 74.6 mL de amoníaco y llevando a 1 litro la solución, según lo recomendado por Metrohm.

Para la preparación de las soluciones se empleó una sal de Talio (TlNO_3) de pureza 99.999 % marca Aldrich. En la preparación de la solución buffer se emplearon amoníaco (22 %) y ácido acético (99 %) ambos J.T. Baker de grado ultrapuro. Para análisis de exactitud se empleó un material de referencia certificado de Fluka Analytical de concentración $9\,997 \text{ mg kg}^{-1} \pm 20 \text{ mg kg}^{-1}$ de talio

como T(l), el cual fue diluido hasta un valor interpolable en intervalo de la curva de calibración empleada.

Para reducir las interferencias causadas por la presencia de plomo en estas determinaciones se emplea una sal de EDTA, la cual forma un complejo altamente estable con plomo, pero no con talio. La señal del complejo formado (Pb-EDTA) se produce a potenciales menores a la señal correspondiente al plomo libre. En el caso de las muestras extraídas con agua fue suficiente emplear 0.1 mL de una solución de concentración de EDTA de 0.1 M. Para las muestras extraídas con KCl, donde además también se extraen cantidades mayores de plomo, fue necesario aumentar tanto la concentración de la solución de EDTA como el volumen de solución. Finalmente se adoptó como volumen máximo 1 mL y la concentración máxima posible a emplear fue 0.201 M debido a la solubilidad del EDTA.

Por otra parte, un aumento de EDTA provoca un desplazamiento de la señal de cobre (que originalmente está a potenciales de reducción mayores que el talio) hacia potenciales mas reductores. De este modo, un aumento en la concentración o cantidad de EDTA puede aumentar las interferencias del cobre sobre el talio.

Es por esto que la cantidad de EDTA se limitó a 1 mL como máximo, para las muestras extraídas con KCl.

Se determinaron los límites de detección (L.D.) de cada técnica (extracción con KCl, extracción con NaNO_3 y extracción con agua meteórica) empleando la lectura correspondiente a 20 blancos, determinado el valor medio y la desviación estándar de estas mediciones. Los límites se determinaron según (IUPAC, 1997):

$$L.D = \bar{x} + 3S_{bl}$$

Donde S_{bl} representa el valor de la desviación estándar de las 20 lecturas del blanco y \bar{x} representa el valor medio de las 20 lecturas del blanco

Los valores determinados se reportan en la siguiente tabla 6

Tabla 6. Límites de detección determinados para voltamperometría de redisolución anódica empleando agua meteórica, KCl y NaNO₃ como extractantes.

	0.1mL 0.1 M EDTA con H ₂ O pH 5.6	1mL 0.2 M EDTA en KCl 1 M	1mL 0.2 M EDTA en NaNO ₃ 1 M
L.D.	0.18 µg L ⁻¹	1.39 µg L ⁻¹	1.89 µg L ⁻¹

3.3.2. Espectrometría de masas con fuente de Plasma inductivamente acoplado.

Todas las mediciones de las extracciones con agua meteórica y las determinaciones de talio total se realizaron por el método Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (por sus siglas en ingles ICP-MS), modelo iCAP Qc de la marca Thermo Scientific, en el Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica de la UNAM. El instrumento fue optimizado previamente al análisis de las muestras, con una solución certificada acuosa de la marca High Purity Standards (ICP-MS-B), la cual contiene un amplio intervalo de masas (Li, Co, In, Ba, Bi, Ce y U de 1µg/L respectivamente). La curva de calibración se realizó con 11 puntos (0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 100 µg L⁻¹ de TI), a partir de una solución madre monoelemental de TI.

La desviación instrumental se corrigió con el estándar interno de Indio (In de 10 µg L⁻¹). Los límites de detección del TI se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$L.D. = \frac{3(SD \text{ int } BCO)(conc \text{ STD})}{(int \text{ STD} - prom \text{ int } BCO)}$$

Dónde:

SD int BCO – Desviación estándar de la intensidad del blanco (de 10 mediciones)

conc STD – Concentración de la solución estándar interno de indio

int STD – Intensidad de la solución estándar interno de indio

prom int BCO – Promedio de la intensidad del blanco (de 10 mediciones)

El límite de detección calculado de TI fue de 0.001 µg.L⁻¹

4. Resultados y Discusión.

4.1. Caracterización general

4.1.1. Resultados de pH y Conductividad Eléctrica.

El pH determina en gran medida el comportamiento de los metales en el medio ambiente y muchos factores pueden determinar el aporte o consumo de protones en un suelo, dándole un carácter ácido o alcalino, incluyendo: la lluvia, el uso de fertilizantes, la actividad de las raíces de las plantas y la meteorización de minerales primarios y secundarios.

4.1.1.1. Suelos de poblado y de la mina “La Colorada”

Los valores de pH y conductividad eléctrica determinados para las muestras de los polvos de la calle del poblado y los suelos de la mina “La Colorada” se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Valores de pH y conductividad eléctrica determinados en polvos de la calle del poblado y suelos de la mina "La Colorada".

La Colorada			
	Número de muestra	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Poblado	01 Co	8.36	412
	02 Co	7.71	746
	04 Co	8.09	610
	05 Co	7.96	798
	07 Co	8.25	582
	08 Co	7.64	1042
	09 Co	8.16	678
	<i>Mínimo</i>	7.64	412
	<i>Máximo</i>	8.36	1042
	<i>Media</i>	8.02	695
	<i>Des. Est.</i>	0.3	197

Tabla 7. Valores de pH y conductividad eléctrica determinados en polvos de la calle del poblado y suelos de la mina "La Colorada". (Continuación)

Número de muestra	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
14 Co	6.51	59
15 Co	7.27	31.9
16 Co	6.11	43.2
17 Co	8.47	68.4
17a Co	8.4	95.8
17b Co	7.9	57.9
17c Co	8.27	86
18 Co	8.63	75.5
19 Co	8.81	67.1
<i>Mínimo</i>	6.11	31.9
<i>Máximo</i>	8.81	95.8
<i>Media</i>	7.82	65
<i>Desv Est.</i>	1	20

El valor promedio de pH de los polvos de los suelos del poblado fue de 8.02 y el de suelos de mina de 7.81, ambos sistemas se caracterizan como suelos medianamente alcalinos (NOM-021-RECNAT-2000). A pesar de que los valores de pH son muy similares, la conductividad eléctrica del poblado es de $695.42 \mu\text{S cm}^{-1}$ (valor medio), y de los suelos de la mina es de 64.97 (valor medio) $\mu\text{S.cm}^{-1}$, resultan muy diferentes, siendo los primeros 10 veces mayores. Por lo que esperamos que existan diferencias significativas en la composición entre estos dos grupos de muestras y en el comportamiento geoquímico del Talio.

4.1.1.2. Presa de Jales "El Tecolote".

Para el perfil de jales muestreados en "El Tecolote" el valor medio de pH es de 8.21 con una desviación muy pequeña (tabla 9). Esto los clasifica como suelos medianamente alcalinos (NOM-021-RECNAT-2000). Las minas de las cuales provienen estos jales mineros procesaba originalmente minerales que contenían en su mayoría pirita (FeS_2); calcopirita (CuFeS_2); molibdenita (MoS_2); esfalerita [$(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$]; galena (PbS); pirrotita [$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$]; marcasita (pirita dimorfa FeS_2);

cubanita (CuFe_2S_3) (Pérez-Segura y Echávarri-Pérez, 1978; Ochoa Landin et al., 2011)

Por la gran cantidad de minerales de sulfuro se espera una alta generación de protones debido a su oxidación. Los valores de pH alcalinos sugieren que existen en los jales, minerales neutralizantes de carbonatos de calcio y/o aluminosilicatos primarios.

Tabla 8. Valores de pH y conductividad eléctrica determinados en la presa de jales "El tecolote".

Jales el Tecolote		
Muestra	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
TJ-01	7.95	1 160
TJ-02	8.31	2 330
TJ-03	8.05	2 480
TJ-04	8.57	2 650
TJ-05	7.9	2 600
TJ-06	8.27	2 660
TJ-07	8.63	2 910
TJ-08	8.39	2 490
TJ-09	8.55	3 500
TJ-10	7.82	2 260
TJ-11	7.93	2 120
mínimo	7.8	1 160
Máximo	8.6	3 500
mediana	8.27	2 490

Las condiciones alcalinas predicen muy baja movilidad de los metales pesados, incluyendo al talio.

La conductividad eléctrica no presenta grandes variaciones. Los valores aquí encontrados son similares a los reportados para jales de zonas inactivas estudiados en la República Mexicana en los estados de Zacatecas y Guerrero (Arredondo, 2010).

4.1.1.3 San Luis Potosí

La tabla 9 muestra los valores de pH y conductividad eléctrica determinados en los suelos de la zona industrial de San Luis Potosí. EL valor de la mediana de pH para esta zona es de 6.2, con un intervalo entre 4.8 y 6.8, a excepción de uno de ellos de pH=10. Estos valores clasifican a los suelos como moderadamente ácidos (NOM-021-RECNAT-2000), lo que puede deberse a que es una zona industrial donde se produce ácido sulfúrico a partir de pirita con la formación de SO₂ como intermediario y este proceso genera lluvias ácidas en las cercanías de la zona (Yang et al.; 2005). Por lo que a excepción de la muestra SLP 06 (pH 10), la cual se considera un residuo alcalino, las restantes zonas se pueden considerar influidas por la precipitación de lluvias ácidas.

Tabla 9. Valores de pH y conductividad eléctrica determinados en suelos de la zona industrial de San Luis Potosí.

San Luis de Potosí		
Muestra	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
SLP 01	6.8	710
SLP 02	4.8	1 000
SLP 03	5.7	310
SLP 04	5.3	1 700
SLP 05	6.6	290
SLP 06	10	20 000
SLP 07	6.2	2 400
SLP 08	6.8	200
SLP 09	6	5 400
<i>mínimo</i>	<i>4.8</i>	<i>200</i>
<i>máximo</i>	<i>10</i>	<i>20,000</i>
<i>Mediana</i>	<i>6.2</i>	<i>1 000</i>

La ligera acidez de los suelos permitiría la movilización de metales como Cd(II), Cu(II), Zn(II) y Ni(II), pero no es lo suficientemente baja para que el Talio presente se encuentre altamente móvil.

La conductividad eléctrica de los suelos es elevada y muy variable, que no correlaciona con el pH. Esto sugiere que las sales que contribuyen son de diferentes orígenes y concentraciones.

4.1.2. Componentes Mayoritarios.

4.1.2.1. La Colorada.

Los resultados del análisis de elementos totales por Fluorescencia de Rayos X para las muestras de "La Colorada" se muestran en la tabla 10 (polvos de las calles del poblado) y en la tabla 11 (suelos de la mina).

Tabla 10. Concentraciones totales de elementos mayoritarios y elementos traza en los polvos de la calle del poblado "La Colorada".

	numero de muestra	Ca	Fe	Mn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
		% en masa			mg kg ⁻¹				
Polvos de la Calle	01 Co	4.66	3.13	0.15	42.5	< L.D.	132.3	542.71	667.14
	02 Co	4.77	5.17	0.22	32.27	< L.D.	213.99	586.77	1 074.4
	04 Co	3.95	6.06	0.35	38.05	< L.D.	230.66	1 115.26	1 855.39
	05 Co	3.68	3	0.35	24.22	< L.D.	213.46	1 148.22	1 553.71
	08 Co	4.74	3.7	0.18	44.82	< L.D.	140.74	850.21	939.01
	09 Co	3.21	3.24	0.11	23.62	< L.D.	119.59	639.6	515.68
	<i>Mínimo</i>	3.21	3	0.11	23.62	< L.D.	119.59	542.71	515.68
	<i>Máximo</i>	4.77	6.06	0.35	44.82	< L.D.	230.66	1 148.22	1 855.39
	<i>Mediana</i>	4.305	3.47	0.2	35.16	< L.D.	177.1	744.905	1 006.71

< L.D menor que el límite de detección.

Tabla 11. Concentraciones totales de elementos mayoritarios y elementos traza de los suelos de la mina "La Colorada".

	número de muestra	Ca	Fe	Mn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
		% en masa			mg kg ⁻¹				
Suelos de la mina	14 Co	1.26	3.5	0.07	19.87	< L.D.	41.99	20.79	102
	15 Co	0.88	2.33	0.11	7.57	< L.D.	47.45	41.4	90
	16 Co	0.93	4.13	0.11	14.29	< L.D.	47.21	58.3	150
	17 Co	0.74	3.09	0.1	15.12	< L.D.	44.46	33.88	117
	19 Co	3.6	4.99	0.13	17.02	< L.D.	78.7	55	149

	Mínimo	0.74	2.33	0.07	7.57	< L.D.	41.99	20.79	90
	Maximo	3.6	4.99	0.13	19.87	< L.D.	78.7	58.3	150
	Mediana	0.93	3.5	0.11	15.12	< L.D.	47.21	41.4	117

Los contenidos de calcio, manganeso, arsénico, cobre, plomo y zinc en los polvos de las calles del poblado resultan significativamente mayores a los de suelos de la mina, en todos los elementos analizados. Se piensa que el origen de un valor mayor en las zonas del poblado se deba a que: las muestras de los suelos de la mina fueron tomadas a una distancia entre 2 y 5.75 km (como se puede ver en el mapa con la ubicación de los puntos, en la figura 5), del poblado “La Colorada”, el cual se encuentra adyacente a la zona donde se trabaja los minerales extraídos.

Las elevadas concentraciones de metales como Cu, Pb y Zn pueden relacionarse con la presencia de los residuos de la mina (Lo et al., 2010, Karimi et al., 2010).

Por este método (fluorescencia de rayos X) no es posible identificar concentraciones de talio total debido a su alto límite de detección. Para esto debemos realizar una digestión total de las muestras en horno de microondas y realizar la determinación analítica por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, pero, esperamos un comportamiento similar al encontrado para los metales traza, con mayores concentraciones en la zona del poblado.

La tabla 12 muestra un análisis de correlaciones de las concentraciones totales de todas las muestras de la Colorada (polvo de la calle y suelos de la mina). No se incluye el cadmio ya que en todas las muestras se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica de fluorescencia de rayos X.

Tabla 12. Coeficientes de correlación entre los valores de concentraciones totales para los polvos de la calle del poblado “La Colorada”.

Metal	Calcio	Hierro	Manganeso	Arsénico	Cobre	Plomo	Zinc
Calcio	1	0.44 ^{n.s.}	0.59 ^{n.s.}	0.85²	0.80²	0.73¹	0.68¹
Hierro		1	0.41 ^{n.s.}	0.34 ^{n.s.}	0.49 ^{n.s.}	0.18 ^{n.s.}	0.44 ^{n.s.}
Manganeso			1	0.48 ^{n.s.}	0.92²	0.24 ^{n.s.}	0.97²

Arsénico				1	0.68¹	0.59 ^{n.s.}	0.66¹
Cobre					1	0.55 ^{n.s.}	0.96²
Plomo						1	0.35 ^{n.s.}
Zinc							1

n.s.: Correlación no significativa.

¹: *Correlación significativa para un nivel de $r=0.05$*

²: *Correlación significativa para un nivel de $r=0.01$*

Las altas correlaciones entre prácticamente todos los metales confirman su probable origen común en la planta de procesamiento de los minerales “La Colorada”. Sólo el hierro muestra correlaciones considerablemente menores.

Compararemos los valores obtenidos en el presente estudio con aquellos que dicta la regulación mexicana actual (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) (Tabla 13), los polvos del poblado con aquellos de uso residencial y los de la mina con los de uso industrial.

Tabla 13. Valores máximos permisibles establecidos en la norma mexicana.

	<i>Uso agrícola/residencial /comercial(mg kg⁻¹)</i>	<i>Uso industrial(mg kg⁻¹)</i>
Cadmio	37	450
Arsénico	22	260
Plomo	400	800
Cobre	n.r.	n.r.
Zinc	n.r.	n.r.

n.r. no regulados

Los polvos de los suelos del pueblo de la colorada sobrepasan los valores de referencia para el Arsénico y el Plomo en todas las muestras. Mientras que los suelos de la mina se encuentran todos dentro de los valores establecidos para uso industrial.

4.1.2.2. Presa de Jales “El Tecolote”

La tabla 14 muestra los resultados de contenidos totales por Fluorescencia de Rayos X para el perfil de muestras colectadas en la presa de Jales “el Tecolote”.

Tabla 14. Concentraciones totales de elementos mayoritarios y elementos traza del perfil de jales “El Tecolote”.

	Ca	Fe	Mn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
muestra	% en Masa			mg kg ⁻¹				
TJ 01	13.1	11.6	1.2	31	170	4 125	482	31 823
TJ 02	13.3	9.5	1.1	27	180	3 662	383	30 644
TJ 03	11.2	10.6	1.1	28	311	5 190	268	56 447
TJ 04	14.2	8.5	1	21	68	1 532	136	15 608
TJ 05	10.9	11.5	1.2	33	228	8 218	673	66 734
TJ 06	13.8	10.3	0.9	52	199	2 933	840	31 962
TJ 07	15	8.1	0.9	25	116	1 625	306	18 621
TJ 08	12.8	13.5	1.1	55	140	3 559	788	25 923
TJ 09	14.4	9	0.8	39	188	3 767	450	34 263
TJ 10	13.1	14	1.5	30	285	5 202	345	59 344
TJ 11	12.2	14.6	1.2	71	178	9 068	1 059	57 896
Mínimo	10.9	8.1	0.8	21	68	1 532	136	15 608
Máximo	15	14.6	1.5	71	311	9 068	1 059	66 734
Mediana	13.1	10.6	1.1	31	180	3 767	450	31 962

Para este grupo de muestras destaca la presencia de concentraciones superiores de Ca²⁺ (entre un 10.9 y 15 % en masa) respecto a los sistemas anteriormente caracterizados (“La Colorada” y “San Luis Potosí”). Las altas concentraciones de calcio pueden deberse al uso de minerales de [CaO y Ca(OH)₂] con el fin de neutralizar el drenaje ácido que pudieran generar estos residuos ricos en pirita, o a concentraciones naturales de carbonato de calcio. Este hecho se corrobora además por un coeficiente de correlación significativo de pH con las concentraciones de Calcio (r=0.76 para =0.01)

De forma general las altas concentraciones totales de los elementos aquí analizados se pueden relacionar directamente con los contenidos originales del material que se extraía y que luego de ser tratado se depositaba como jal. Estos minerales originalmente eran: pirita (FeS₂); calcopirita (CuFeS₂); esfalerita (Zn,Fe)S; galena (PbS); pirrotita Fe_(1-x)S; marcasita pirita dimorfa (FeS₂); y cubanita (CuFe₂S₃).

Los valores de los coeficientes de correlación para los componentes mayoritarios se presentan a continuación en la tabla 15.

Tabla 15. Coeficientes de correlación para las muestras de la presa de jales el Tecolote.

Metal	Ca	Fe	Mn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Calcio	1	-0.56 ^{n.s.}	-0.54 ^{n.s.}	-0.20 ^{n.s.}	-0.63¹	-0.79¹	-0.37 ^{n.s.}	-0.81²
Hierro		1	0.762	0.63¹	0.39 ^{n.s.}	0.69¹	0.621	0.61¹
Manganeso			1	0.02 ^{n.s.}	0.48 ^{n.s.}	0.54 ^{n.s.}	0.07 ^{n.s.}	0.621
Arsénico				1	-0.01 ^{n.s.}	0.49 ^{n.s.}	0.94²	0.23 ^{n.s.}
Cobre					1	0.51 ^{n.s.}	0.34 ^{n.s.}	0.81¹
Cadmio						1	0.58 ^{n.s.}	0.892
Plomo							1	0.31 ^{n.s.}
Zinc								1

¹ correlación significativa para $\alpha=0.05$

² correlación significativa para $\alpha=0.01$

n.s No significativa

4.1.2.3. San Luis Potosí

La tabla 16 muestra los resultados de elementos totales por Fluorescencia de Rayos X para las muestras colectadas en el suelo de la zona industrial de San Luis Potosí.

Tabla 16. Concentraciones totales de elementos mayoritarios y elementos traza de los suelos de la zona industrial de "San Luis Potosí".

numero de muestra	Ca	Fe	Mn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
	% en masa			mg kg ⁻¹				
SLP 01	0.51	2	0.044	707	178	754	990	5 867
SLP 02	0.51	4	0.051	10 124	247	1 767	10 411	2 758
SLP 03	0.69	6.9	0.047	6 163	343	19 291	10 062	6 439
SLP 04	1.1	3.6	0.14	35 544	541	2 724	7 387	4 663
SLP 05	1.4	5.3	0.076	12 227	1 212	17 092	10 939	8 478
SLP 06	2.8	11	0.52	47 632	2 259	22 086	30 737	102 747
SLP 07	1.4	12	0.16	18 561	3 257	40 654	17 811	29 225
SLP 08	0.61	2.3	0.026	1 702	63	5 388	3 133	1 770
SLP 09	0.79	8	<0.01	254 902	35 638	47 606	217 522	266 628

Mínimo	0.51	2	0.026	707	63	754	990	1 770
Máximo	2.8	12	0.52	63 6838	35 638	47 606	217 522	266 628
Mediana	0.79	5.3	0.0635	12 227	541	17 092	10 411	6439

Los coeficientes de correlación entre estos elementos se muestran en la siguiente tabla 17, la cual muestra que de forma similar a las muestras de “La Colorada”, existen fuertes correlaciones entre prácticamente todos los metales mayoritarios y los elementos traza aquí analizados, sugiriendo un origen común. Debido a las grandes diferencias en la composición de la muestra SLP 09 respecto al resto de las muestras, esta muestra no se incluyó en el análisis de correlaciones.

Tabla 17. Coeficientes de correlación entre los valores de concentraciones totales para los suelos de la zona industrial de “San Luis Potosí”

Metal	Ca	Fe	Mn	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Calcio	1	0.12 ^{n.s.}	0.92²	0.85²	0.72¹	0.53	0.912	0.93²
Hierro		1	0.16 ^{n.s.}	-0.7 ^{n.s.}	0.16 ^{n.s.}	0.25 ^{n.s.}	0.10 ^{n.s.}	0.16 ^{n.s.}
Manganeso			1	0.73¹	0.63 ^{n.s.}	0.45 ^{n.s.}	0.92²	0.99²
Arsénico				1	0.53 ^{n.s.}	0.27 ^{n.s.}	0.77¹	0.76¹
Cadmio					1	0.90²	0.771	0.64 ^{n.s.}
Cobre						1	0.64 ^{n.s.}	0.46 ^{n.s.}
Plomo							1	0.92²
Zinc								1

¹ correlación significativa para $\alpha=0.05$

² correlación significativa para $\alpha=0.01$

n.s No significativa

La comparación con la norma mexicana actual (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) para suelos de uso industrial (Tabla 14) muestra que casi la totalidad de las muestras sobrepasa los valores permitidos.

4.2. Concentraciones totales y extracciones de talio.

En las siguientes secciones discutiremos los valores de concentraciones totales obtenidos por digestión total de las muestras y extracciones realizadas con agua

meteórica, cloruro de potasio y nitrato de sodio. También discutiremos y analizaremos el empleo de la nanofiltración en lugar de la microfiltración.

4.2.1. Evaluación de filtración por membranas de diferentes tamaños de poro.

Para evaluar el procedimiento de filtración se usaron 2 filtros de tamaño de poro diferentes: el primero de 0.45 μm (indicada en el procedimiento de la norma mexicana), correspondiente a microfiltración, y el segundo de 0.05 μm , correspondiente a nanofiltración. Con este último se pretende eliminar al máximo la parte coloidal y minimizar así las posibles interferencias en la determinación de talio. Se procesaron 2 muestras (un suelo (19 Co) y un jal minero (TJ-04)) empleando 2 procedimientos de extracción: el primero correspondiente a 16 horas con agua meteórica (pH =5.6) y el segundo, sucesivo a la extracción con agua meteórica, extrayendo la muestra durante 48 horas con una solución de KCl 1 M. Las muestras extraídas con agua meteórica se analizaron por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), mientras que las muestras extraídas con cloruro de potasio se analizaron por voltametría de redisolución anódica (ASV). Cada muestra se ensayó por triplicado y en la siguiente tabla se reportan la media \pm la desviación estándar.

Tabla 18. Tabla de concentraciones de talio obtenidas para extracciones con agua y KCl 1 M, empleando filtros de diferentes tamaños de poro.

Muestra	Concentración de Talio ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	
	Filtro 0.45 μm	Filtro 0.05 μm
Jal TJ-04 extraído con Agua	1.65 \pm 0.25	1.51 \pm 0.10
Suelo 19 Co extraído con Agua	0.55 \pm 0.05	0.39 \pm 0.02
Jal TJ-04 extraído con KCl	8.20 \pm 1.36	7.61 \pm 0.42
Suelo 19 Co extraído con KCl	4.43 \pm 0.42	3.6 \pm 0.20

La comparación se puede observar mejor gráficamente en la figura 10

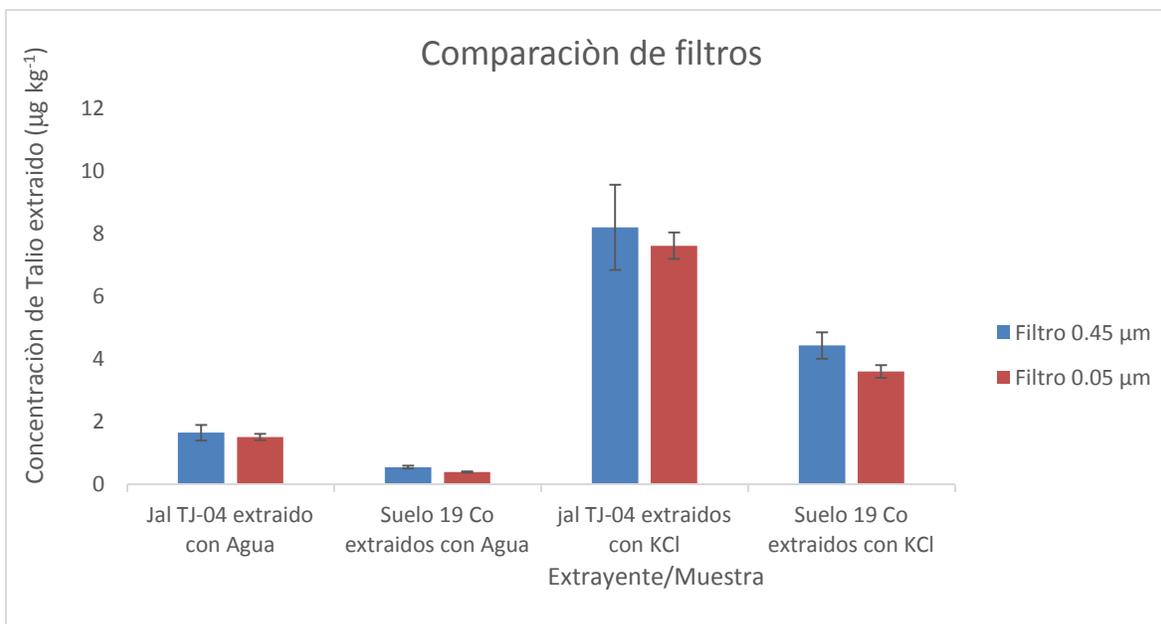


Figura 8. Gráfico de comparación de los valores de talio obtenidos empleando el mismo procedimiento de extracción, pero diferentes tamaños de poro en la filtración.

Se aprecia en la tabla 18 y en la Fig. 8 que, aunque los promedios no son estadísticamente diferentes entre ambas membranas de filtración, los valores de muestras filtradas por 0.05 µm ofrecen dispersiones considerablemente menores. Por lo tanto, decidimos emplear filtros de 0.05 µm para todas las extracciones subsiguientes.

4.2.2. Concentraciones de talio total.

La determinación de concentraciones totales en los estudios de geoquímica nos sirve para conocer el valor de la fuente total, de la cual se derivarán las diferentes fracciones (soluble, fácilmente intercambiable/solubilizable, intercambiable por K⁺ y otras). Sin embargo, sólo fue posible determinar las concentraciones totales de talio de las muestras de San Luis Potosí y de la Colorada, pero no de los jales de El Tecolote, debido a las interferencias de los iones mayoritarios presentes en concentraciones muy superiores que en las otras dos zonas. Las concentraciones promedio de Ca, Fe y Mn totales en El Tecolote fueron casi una orden de magnitud mayores, de 13, 12 y 1 %, respectivamente (Tabla 10), en comparación con las de La Colorada de 1-4, 4%, y 0.1-0.2 % (Tablas 11 y 12), respectivamente; y en SLP, de 1, 6 y 0.1% (Tabla 16), respectivamente. Este aumento tan alto de

elementos mayores impidió el análisis de TI total tanto por voltametría de redisolución anódica (ASV) como por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). La espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) no detectó al TI total presente, con lo cual sabemos por lo menos que éste se encuentra por debajo de sus límites de detección (10 mg kg^{-1}).

La norma mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) define como límites de TI total para suelos no contaminados un valor de 5.2 mg kg^{-1} para zonas residenciales y de uso agrícola, y un valor de 67 mg kg^{-1} para uso industrial. Sin embargo, otros estudios utilizan valores menores a partir de los cuales clasifican a los suelos como contaminados con talio (Kabata-Pendias, 2011; CCME, 2003; USEPA, 1995)

4.2.2.1. Muestras de polvos de la calle del poblado “La Colorada” y suelos de la mina.

Las concentraciones de talio total de los polvos de la calle del poblado la colorada son significativamente superiores a los encontrados para los suelos de la mina (Tabla 19). Aunque todos están por debajo del valor de referencia para suelos de uso residencial e industrial.

Tabla 19. Valores de talio total obtenidos en muestras de polvo de la calle del poblado y suelos de la mina "La Colorada".

número de muestra	Talio Total (mg kg^{-1})	número de muestra	Talio Total (mg kg^{-1})
Polvos de la Calle		Suelos de la mina	
01 Co	1.25	14 Co	0.59
02 Co	1.16	15 Co	0.71
04 co	1.36	16 Co	0.9
05 Co	1.32	17 Co	0.84
07 Co	1.3	17b Co	0.7
08 Co	1.13	17c Co	0.43
09 Co	1.23	18 Co	0.61
		19 Co	0.48
Mínimo	1.13	mínimo	0.43
Máximo	1.36	máximo	0.9

Mediana	1.25	mediana	0.655
----------------	------	----------------	-------

Para estas muestras el talio total no mostró ninguna correlación significativa respecto a los demás componentes mayoritarios totales determinados por fluorescencia de rayos X. Podemos decir que su comportamiento geoquímico se diferencia de los demás compuestos potencialmente tóxicos.

4.2.2.2 San Luis Potosí.

Las concentraciones de talio total determinados para esta área se muestran en la tabla 20.

Tabla 20. Valores de talio total determinados en las muestras de suelos de San Luis Potosí.

número de muestra	Talio Total (mg.kg ⁻¹)
SLP 01	4.12
SLP 02	4.22
SLP 03	1.56
SLP 04	3.08
SLP 05	2.83
SLP 06	11.9
SLP 07	3.25
SLP 08	7.11
SLP 09	46.66
Mínimo	1.56
Máximo	46.66
Mediana	4.12

Estos valores son muy superiores a los encontrados para los demás sistemas analizados en el presente estudio y en el caso de la muestra SLP 09 el valor encontrado es muy superior al resto de las muestras. Ninguna muestra sobrepasa el valor de referencia establecido por la norma mexicana 147 (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) para suelos de uso industrial, aunque todos están por arriba de los límites para suelos que se destinarán a actividad agrícola.

Estos valores son comparables con los encontrados por Yang et al. (2005) para suelos de un área cercana a una planta de ácido sulfúrico donde se emplea piritita como materia prima (4.99 mg kg^{-1} a 15.4 mg kg^{-1})

El valor de Talio total de las muestras de San Luis Potosí correlacionó positivamente con los contenidos totales de Mn ($r=0.82$) y Zn ($r=0.81$). En todos los casos el nivel de significación de la correlación fue del 95 % y no se tuvo en cuenta los resultados de la muestra SLP 09 cuyo valor se aleja mucho de los restantes. Este hecho confirma el origen común de estos metales.

4.2.3. Concentraciones de Talio Soluble.

Se determinó en todas las muestras la concentración de talio geodisponible, el cual constituye la fracción más móvil que se puede lixiviar más fácilmente a partir de los suelos, jales y suelos contaminados con residuos mineros.

4.2.3.1. "La Colorada"

Las concentraciones de talio soluble para las muestras de los polvos de la calle del poblado y los suelos de la mina se muestran en la figura 9.

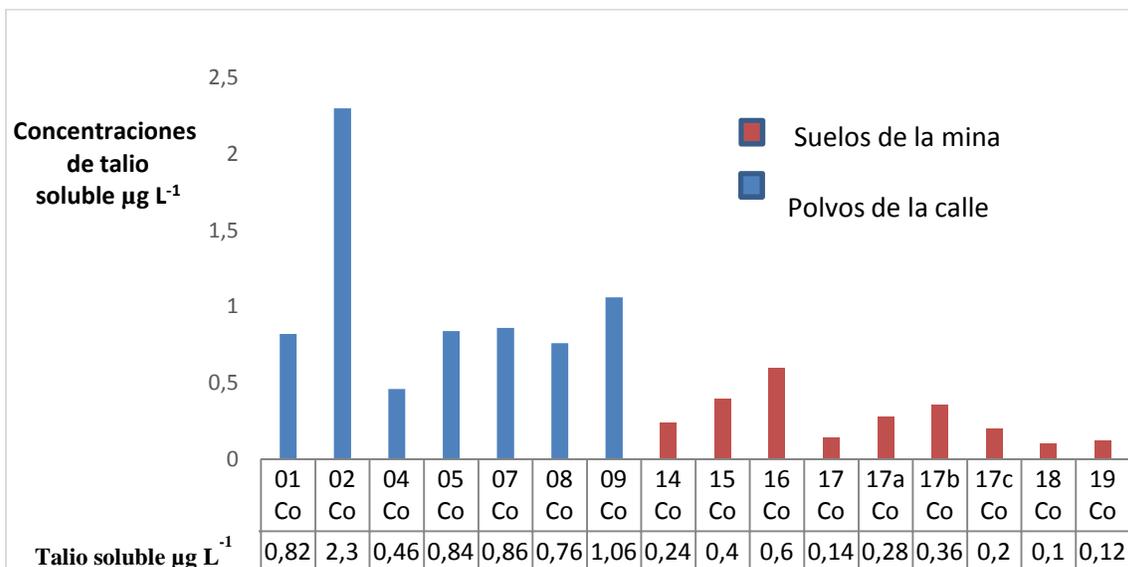


Figura 9. Valores de talio soluble para los polvos de la calle del poblado y suelos de la mina "La Colorada". Relación sólido: agua = 1:20.

Las concentraciones de TI soluble en los suelos del poblado (identificadas en la Figura 9, con las barras azules) son significativamente superiores a las de suelos de la mina (barras rojas en la Figura 9), de forma similar a lo encontrado para las concentraciones totales de todos los elementos. La mayor concentración de talio soluble en los polvos de la calle, evidencia la influencia de la actividad minera y los residuos generados, respecto a los materiales que no han sido tratados como los suelos de la mina. Estos valores se encuentran por debajo de lo establecido en la norma oficial mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004), pero cercanos o por encima a los valores establecidos para aguas potables (0.1 a 2 $\mu\text{g/L}$).

4.2.3.2. El Tecolote.

La figura 10 muestra las concentraciones de talio soluble detectadas en el perfil de la presa de jales de "El Tecolote".

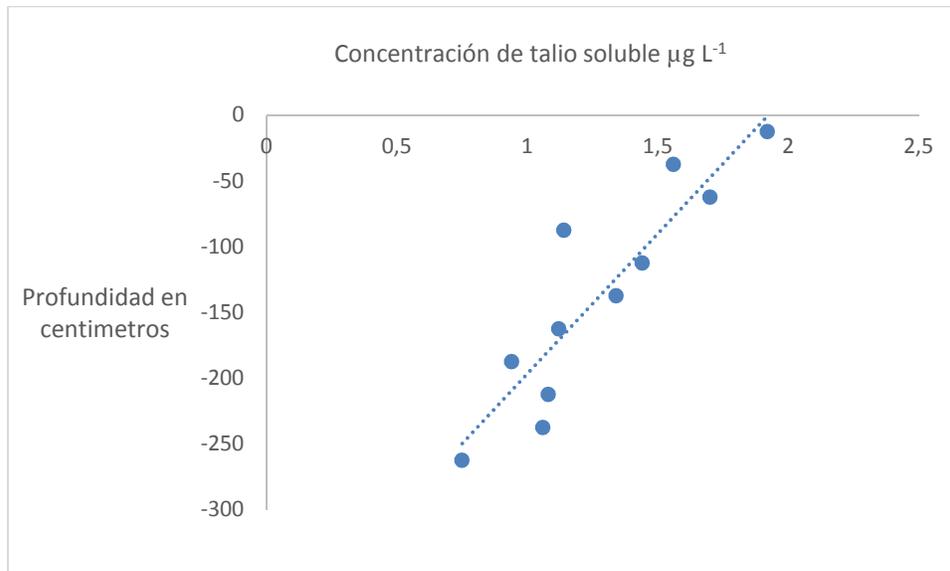


Figura 10. Valores de talio soluble para las muestras del perfil de la presa de jales "El Tecolote". Relación sólido: agua = 1:20.

Estas concentraciones resultan similares a las reportadas por Karbowaska et al. (2009) en este tipo de residuos mineros. Comparándolas con el valor de referencia

en la norma oficial mexicana 147 (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) vemos que ninguna concentración lo sobrepasa, pero sí son superiores o se acercan a los valores permitidos en aguas potables (0.1-2 µg/L).

Es clara la ligera tendencia de disminución en la concentración de TI soluble con la profundidad (de TJ-11 a TJ-01), y esto se relaciona con la disminución de meteorización encontrada por DRX (sección 4.3.3) en la secuencia de muestras TJ-06, TJ-04 y TJ01, donde las muestras que se han visto más afectadas por la acción del agua y el oxígeno, y por lo tanto en las que los minerales primarios se han solubilizado en mayor proporción también presentan mayor proporción de talio soluble.

La línea de tendencia de la profundidad en función de la concentración se describe con la ecuación:

$$\text{Profundidad cm} = 213.1(\text{cm} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{L}) * \text{Concentración}(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) - 409.3 \text{ cm}$$

Con un coeficiente de correlación de 0.89 para un nivel de significación de 0.01 %.

Por lo que suponiendo que este comportamiento continuara de forma similar por debajo de la zona muestreada, los valores de talio serían detectables hasta una profundidad de 4.09 metros, donde, según la ecuación anterior, la concentración se hace nula. Para evaluar los límites en aguas potables, se puede calcular que a una profundidad de 388 cm se alcanza el valor de 0.1 µg L⁻¹, que es el límite establecido en China (GAQSIQ., 2002). Con esto se puede concluir que, si hubiera un cuerpo de agua subterránea a una profundidad menor a 388 m, se contaminaría con TI, haciéndola no potable. Esto alerta sobre posibles aplicaciones en las otras zonas de estudio, en que pudieran existir relaciones similares con la profundidad.

Por otro lado, se vislumbra que el peligro más latente de estos polvos de jales está en su transporte eólico, por la respiración directa y la entrada de la fracción soluble de TI determinada a los pulmones y de ahí al torrente sanguíneo.

4.2.3.3 San Luis Potosí.

Las concentraciones en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de talio soluble para las 9 muestras de San Luis Potosí se muestran en forma de gráfico en la siguiente figura 11.

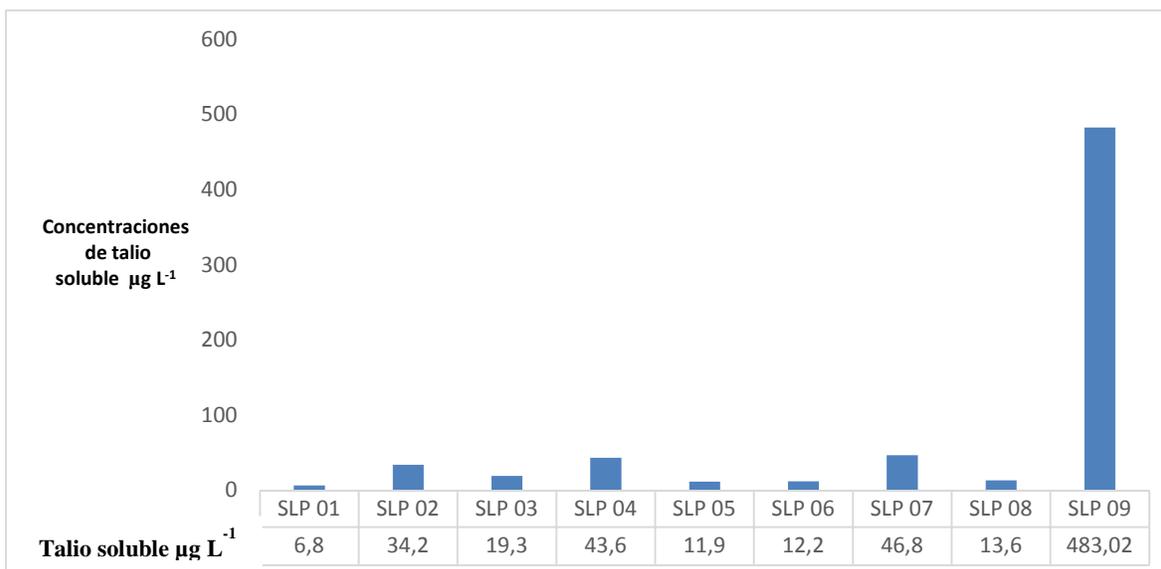


Figura 11. Valores de talio soluble para las muestras de suelo de la zona industrial de San Luis Potosí. Relación sólido: agua = 1:20.

Comparando estos resultados con la norma oficial mexicana 147 (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) la cual establece un valor de $20\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$ como valor máximo permisible para los elementos en forma soluble para suelos, tenemos que: un total de 4 muestras (SLP02, SLP04, SLP07 y SLP09) de las 9 analizadas, están por encima del valor de referencia para talio. Destaca la muestra SLP 09 por su valor de más de una orden de magnitud con respecto al resto.

En el momento en que fueron tomadas estas muestras, en esta área funcionaba una planta de refinación de cobre, arsénico y plomo a partir de minerales de sulfuro por procesos pirometalúrgicos (refinación y obtención de metales a altas temperaturas). Es conocido que los compuestos de talio tienden a volatilizarse cuando son sometidos a altas temperaturas (Vanek et al., 2013). Las plantas de refinación normalmente tienen en sus chimeneas filtros para evitar la dispersión por sublimación de elementos potencialmente tóxicos. La presencia de talio en los

residuos sugiere que una proporción de éste no es retenido por los filtros de las chimeneas de las plantas metalúrgicas y escapan contaminando los suelos aledaños (Vanek et al., 2013).

4.2.4. Extracción con cloruro de potasio 1 M.

Dado que se ha reportado que el talio sustituye al potasio asociado a aluminosilicatos y a jarositas, investigamos qué tan eficiente sería una solución con alta concentración de iones K^+ para extraer al talio presente en estas posiciones. Aunque el mecanismo de enlace del potasio en arcillas y micas se describe como “fijación”, esto se refiere a formación de complejos de tipo de esfera interna que no son fácilmente intercambiables por otros cationes alcalinos o alcalino-térreos, pero la posición del potasio no se encuentra dentro de la hoja o lámina estructural, sino en la zona de intercapas o interlaminar, por lo tanto, otro catión de relación carga/radio similar y que pueda ser enlazado con afinidad parecida podría en principio desplazar al potasio. Esto aplica para el talio, pero también para otros metales pesados como el plomo, por ejemplo, y para el mecanismo inverso.

Dado que el método constituye una nueva propuesta de extracción, decidimos fijar la proporción líquido/sólido en 20 mL de extractante (KCl 1 M) por gramo de sólido (igual a la extracción con agua meteórica) y estudiar el tiempo óptimo. Para determinar el tiempo en que se alcanza la máxima eficiencia del proceso de extracción extrajimos en agitación durante diferentes periodos de tiempo (2, 8, 12 horas, 24, 48 y 72 horas). Luego de este tiempo las muestras se centrifugaron y se filtraron por membranas de tamaño de poro de $0.05 \mu\text{m}$. Las concentraciones de talio presente en los extractos acuosos fueron cuantificadas por polarografía de redisolución anódica.

4.2.4.1. Determinación de tiempo óptimo.

La tabla 21 muestra las concentraciones extraídas de talio a diferentes tiempos empleando KCl 1 M en muestras de jales mineros y suelos. Para este estudio se

escogieron muestras que previamente se conocía que contenían cantidades significativas de talio asociadas a aluminosilicatos. Esto se sabía a partir de extracciones secuenciales hechas en el laboratorio.

Tabla 21. Concentraciones de talio extraídos (mg kg^{-1}) con KCl 1 M en relación sólido/líquido 1/20 a diferentes tiempos de extracción en diferentes muestras de suelos y jales mineros.

	14 Co	15 Co	16 Co	17 Co	18 Co	19 Co	TJ-04
Tiempo (horas)	Talio extraído con KCl 1 M						
2	< L.D.	0.028	0.025	0.012	0.004	0.044	0.085
8	0.030	0.080	0.052	0.076	0.030	0.054	0.210
12	0.031	0.095	0.068	0.081	0.061	0.061	0.280
24	0.035	0.129	0.091	0.092	0.069	0.088	0.390
48	0.042	0.135	0.099	0.107	0.087	0.092	0.485
72	0.043	0.133	0.096	0.107	0.089	0.099	0.490

L.D. = límite de detección = $0.00027 \text{ mg kg}^{-1}$.

A partir de los datos obtenidos se obtuvieron las siguientes gráficas de concentración extraída en función del tiempo de extracción (figura 12).

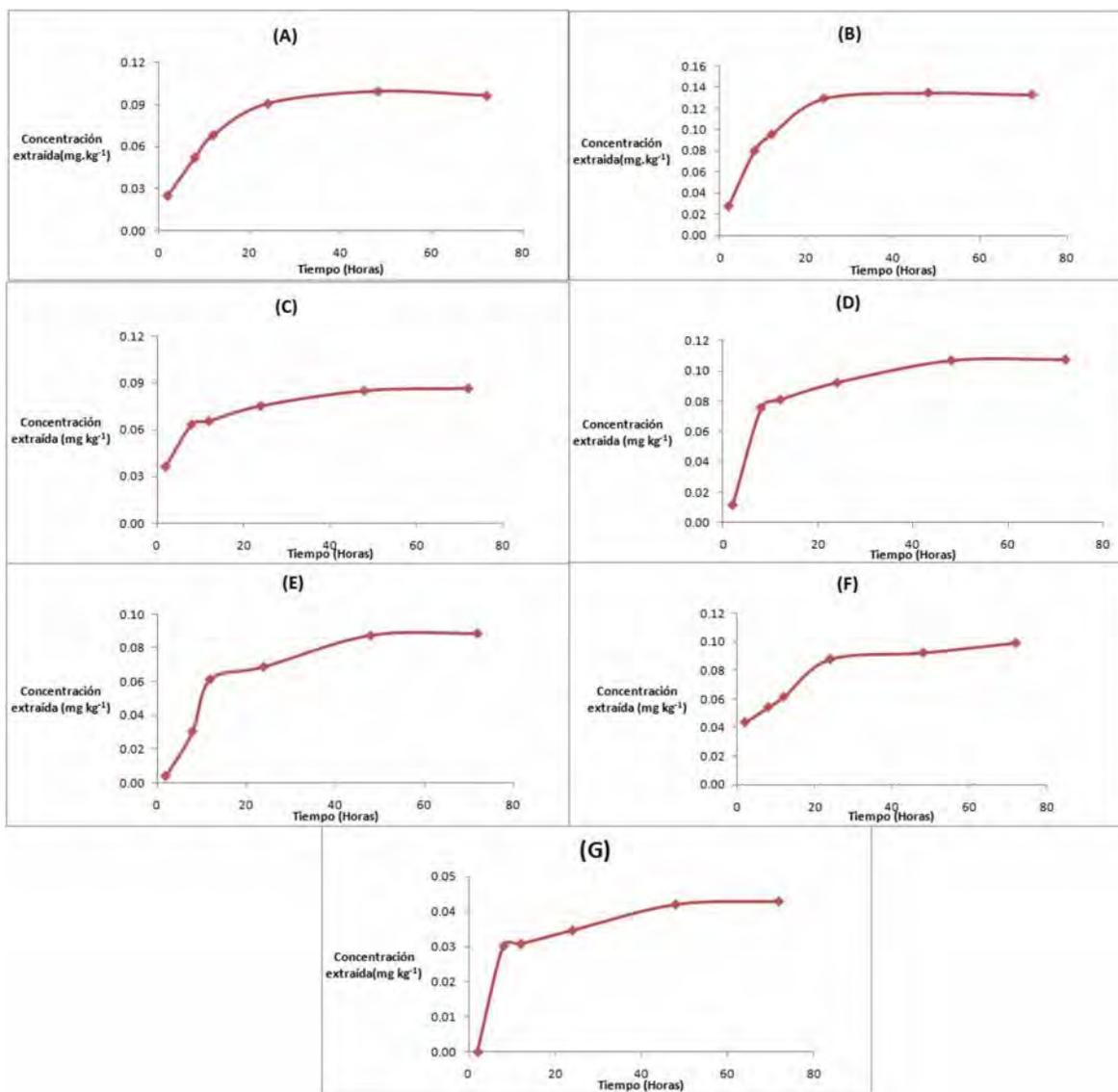


Figura 12. Curvas de concentración de talio extraído en relación 1g de sólido/20 ml de KCl 1 M, en función del tiempo de extracción. Muestras (A) 16 Co, (B) 15 Co, (C) TJ-04, (D) 17 Co, (E) 18 Co, (F) 19 Co, y (G) 14 Co.

Se puede apreciar que después de 48 horas la cantidad extraída se mantiene constante, por lo que se decidió definir este tiempo (48 horas) de extracción en el método general propuesto. Aunque para algunas muestras parece ser que la condición de equilibrio se alcanza desde las 24 horas.

4.2.5. Extracción con nitrato de sodio 1 M.

Una vez definido este tiempo de extracción se incluyó una prueba de extracción adicional independiente usando NaNO₃ 1 M, para corregir la extracción con KCl

por el TI fácilmente intercambiable y por la influencia puramente de la fuerza iónica en la solubilidad de minerales de TI. La comparación entre los valores obtenidos por ambos métodos de extracción se discute a continuación.

La tabla 22 muestra las concentraciones extraídas por ambas soluciones en 48 horas de agitación para todas las muestras investigadas

Tabla 22. Concentraciones (mg kg^{-1}) de talio extraído con KCl 1 M, NaNO_3 1 M y la diferencia entre ambos (en posiciones de “fijación” de K^+) para un tiempo de extracción de 48 horas en todas las muestras (polvos de la calle del poblado y la mina “La Colorada”), suelos de la zona industrial de San Luis Potosí y jales mineros “el Tecolote”.

número de muestra	Extraíble con KCl 1 M (mg kg^{-1})	Extraíble con NaNO_3 1 M (mg kg^{-1})	En posiciones de fijación de K^+ (mg kg^{-1})
SLP 01	0.58	0.10	0.48
SLP 02	1.2	0.23	0.97
SLP 03	1.32	0.38	0.94
SLP 04	2.35	1.36	0.99
SLP 05	1.19	0.45	0.74
SLP 06	0.92	0.34	0.58
SLP 07	1.79	0.64	1.15
SLP 08	1.18	0.37	0.81
SLP 09	11.49	2.46	9.03
TJ-01	0.29	0.06	0.23
TJ-02	0.53	0.10	0.43
TJ-03	0.23	0.06	0.17
TJ-04	0.49	0.14	0.36
TJ-05	0.74	0.20	0.54
TJ-06	0.54	0.16	0.38
TJ-07	0.687	0.15	0.54
TJ-08	0.789	0.26	0.53
TJ-09	0.66	0.17	0.49
TJ-10	0.36	0.07	0.29
TJ-11	0.59	0.12	0.47
01 Co	0.17	0.09	0.08
02 Co	0.19	0.08	0.11
04 Co	0.21	0.08	0.13
05 Co	0.17	0.08	0.09
07 Co	0.18	0.09	0.09
08 Co	0.22	0.09	0.13
09 Co	0.17	0.07	0.1

número de muestra	Extraíble con KCl 1 M (mg kg ⁻¹)	Extraíble con NaNO ₃ 1 M (mg kg ⁻¹)	En posiciones de fijación de K ⁺ (mg kg ⁻¹)
14 Co	0.04	0.01	0.03
15 Co	0.12	0.05	0.07
16 Co	0.1	0.03	0.07
17 Co	0.11	0.03	0.08
17a Co	0.1	0.03	0.07
17b Co	0.04	0.01	0.03
17c Co	0.06	0.01	0.05
18 Co	0.08	0.04	0.04
19 Co	0.09	0.04	0.05

Para facilitar la comprensión de los datos anteriormente presentados (tabla 22) se construyen gráficos (figura 13) donde la altura total de las barras representa el talio extraído con KCl, la parte anaranjada el extraído con NaNO₃ y la parte gris la resta entre ambas. La parte gris es el valor atribuible exclusivamente al talio intercambiado por K⁺ en posiciones de “fijación” (complejos de esfera interna)

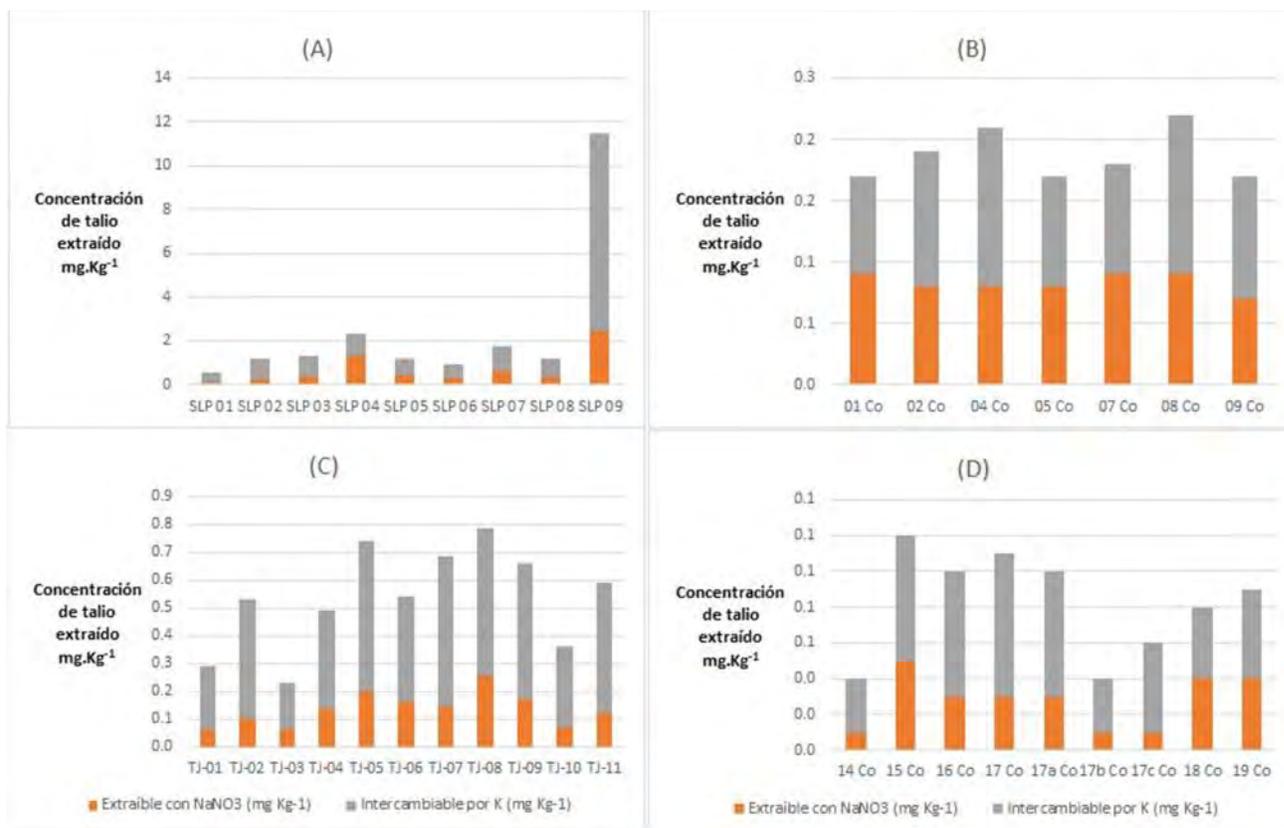


Figura 13. Comparación entre el talio extraído con KCl y con NaNO₃. La altura total de las barras representa la extracción con KCl 1 M, la parte anaranjada la cantidad extraída con NaNO₃ 1 M, y la parte gris la resta entre ambas. (A) muestras de San Luis Potosí, (B) muestras de polvos de la calle del poblado “La colorada”, (C) muestras del perfil de jales de “El Tecolote”, (D) muestras de los suelos de la mina “La Colorada”

Se puede observar que, en los polvos de los suelos del Poblado de la Colorada, de las concentraciones de TI extraídas con KCl, aproximadamente la mitad corresponden a aquellas fácilmente intercambiable/solubles (extraídas con NaNO₃), y esto mismo se observa en tres de las muestras de suelos de la mina (15Co, 18Co, y 19Co) y en SLP04. En las demás muestras estos porcentajes son bastante menores y por tanto sugieren que (1) la mayor parte del TI(I) intercambiable lo es de posiciones de aluminosilicatos (feldespatos, micas, illita, y quizá jarositas) en las cuales normalmente existe “fijación” de K⁺ (complejos de esfera interna); y (2) la minoría del TI(I) intercambiable ocurre en posiciones fácilmente intercambiables (complejos de esfera externa) y/o solubilizable por fuerza iónica.

4.3. Fases minerales.

Como parte de la caracterización de los minerales a los cuales se puede encontrar asociado el talio, analizamos por difracción de Rayos X las muestras más representativas de los diferentes sistemas estudiados.

Los minerales que pueden retener TI(I) por sustitución del K⁺, dada su similitud de carga/radio ($r_{\text{iónico TI}^+}=1.55 \text{ \AA}$ y $r_{\text{iónico K}^+}=1.40 \text{ \AA}$), son los minerales primarios como feldespatos potásicos y micas, o secundarios como illita y jarosita.

4.3.1. Polvos de los suelos del poblado “La Colorada”.

Se detecta en todas las muestras la presencia de altos contenidos de cuarzo, como mineral predominante (Fig. 14). El análisis semicuantitativo muestra además

altos contenidos de minerales de los grupos de feldespatos potásico (tipo microclina) y micas (tipo muscovita e illita). Estos minerales de aluminosilicatos pueden ser los responsables de una gran proporción de la retención de talio, el cual se extrajo con KCl 1 M. Otras fases minerales identificadas por esta técnica fueron: Plagioclasas de composición intermedia $[(Na,Ca)(Si, Al)_3O_8]$, Mimetita $[Pb_5(Cl(AsO_4)_3)]$, Copiapita $[Fe^{+2}(Fe^{3+})_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O]$ y Caolinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$.

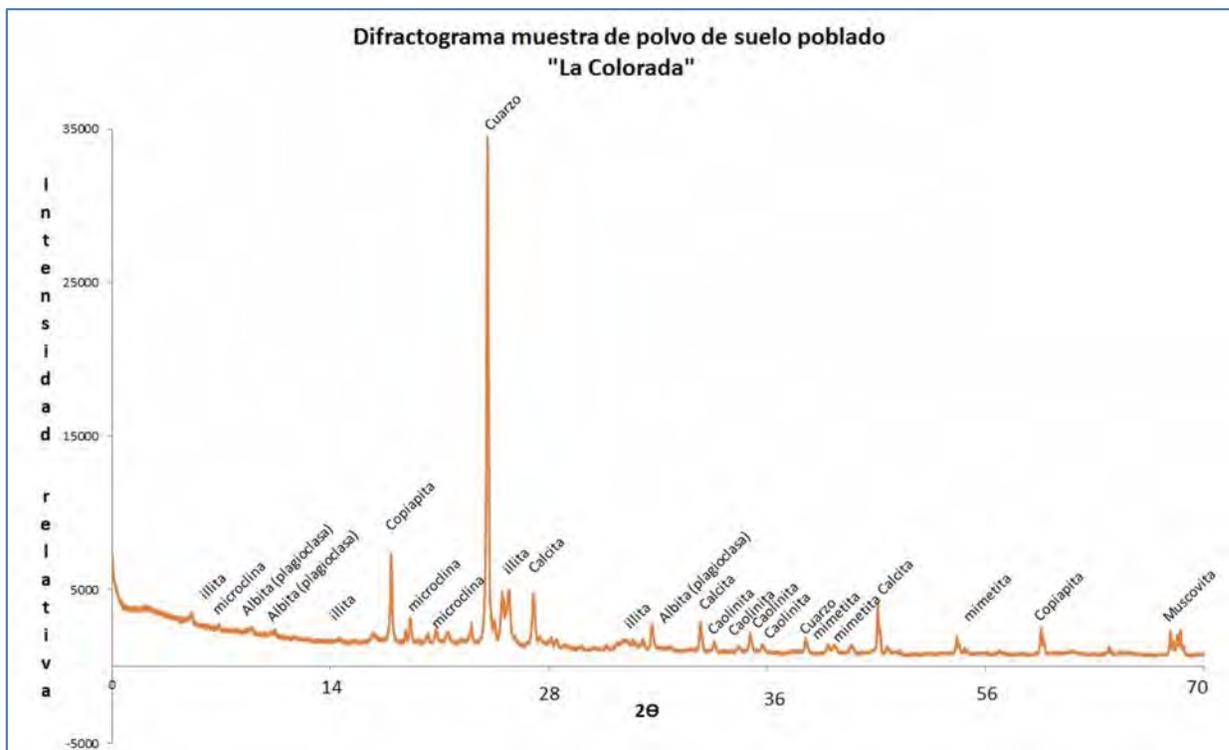


Figura 14. Diffractograma de la muestra 03 colorada correspondiente a polvos de la calle del poblado.

4.3.2 Suelos de la mina “La Colorada”.

La composición mineralógica de las muestras de los suelos de la mina es muy similar a los polvos encontrados en la calle del poblado (Fig. 15). Siendo el cuarzo

la fase predominante en todos los difractogramas. Las diferencias más significativas entre ambos conjuntos de muestras son: la presencia de pirita en los suelos de la mina, mineral que no se encuentra en los polvos de la calle; y la presencia en los polvos de la calle de minerales como: mimetita (mineral secundario de plomo), copiapita, coquimbita (minerales secundarios de hierro), yeso (mineral secundario de calcio) y calcita. Estos polvos provienen de la deposición del material que se maneja en la mina y se transporta por el viento. El tratamiento que recibe el material que proviene de la mina durante la extracción del oro, pudiera ser el que origine los cambios en los minerales primarios con la consiguiente generación del material secundario.

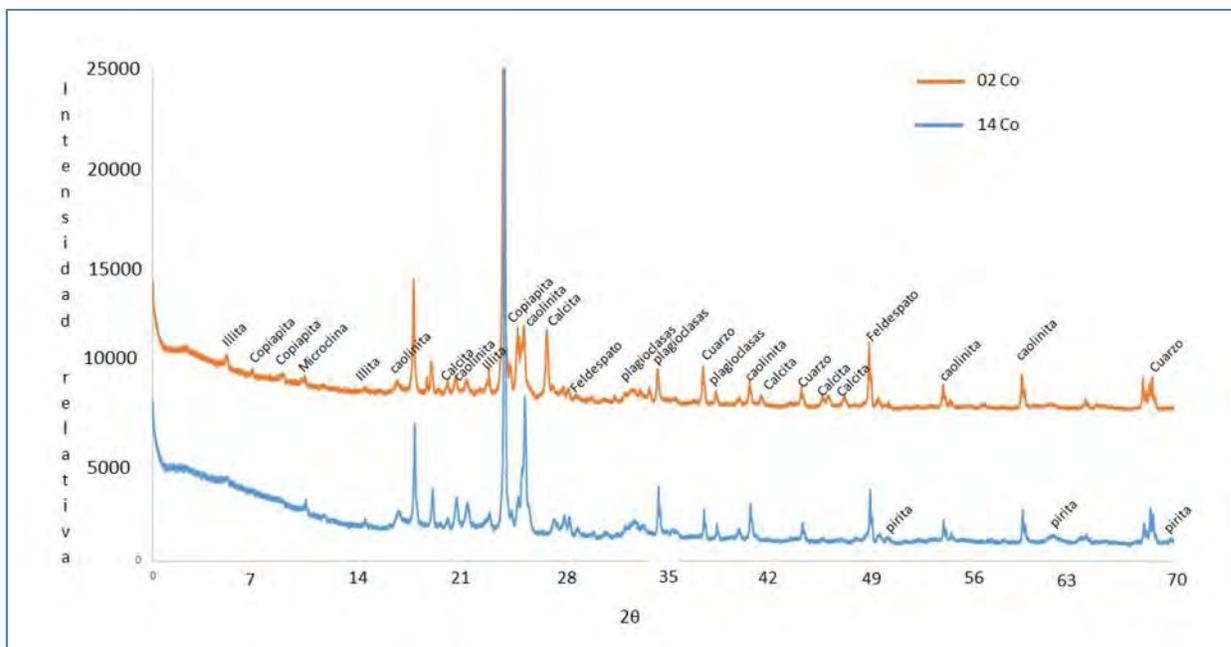


Figura 15. Comparación entre los difractogramas de las muestras de los polvos de la calle y los suelos de la mina.

4.3.3. Jales de “El Tecolote”.

La figura 16 muestra los difractogramas obtenidos para tres muestras representativas del perfil de jales en el Tecolote.

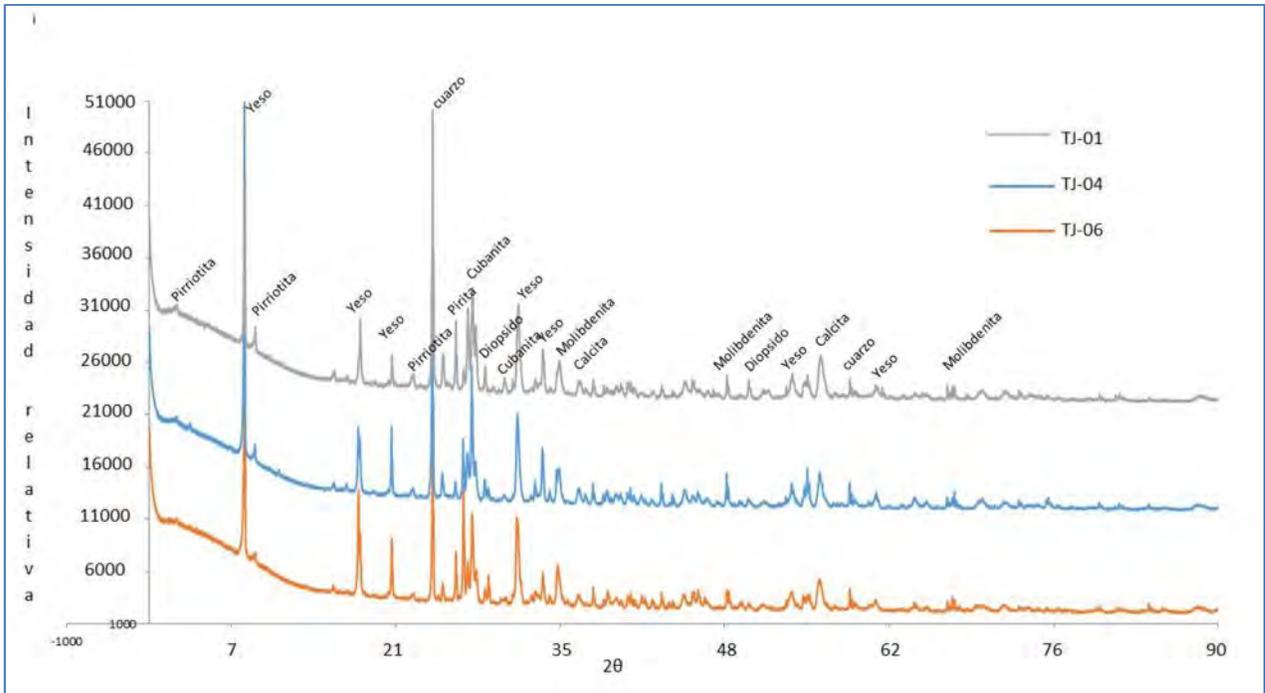
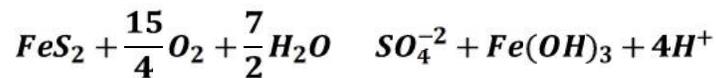
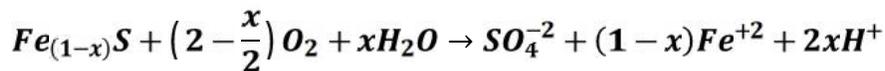


Figura 16. Difractogramas correspondientes a los jales de "El Tecolote".

Su composición mineralógica a través del perfil es constante y consiste en minerales primarios de sulfuros de hierro, cobre y molibdeno como Pirita (FeS_2), Pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ($x = 0 - 0,2$), Cubanita (CuFe_2S_3) y Molibdenita: MoS_2 . Además de Cuarzo y piroxeno tipo diópsido. Como minerales secundarios presenta yeso y calcita. Del intemperismo químico de los sulfuros se producen minerales secundarios de sulfatos como el yeso. En el caso de la Pirita (FeS_2) y la Pirrotita [$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ($x = 0 - 0,2$)], las reacciones de oxidación se pueden plantear de la siguiente manera:



Los sulfatos productos de estas reacciones pueden precipitar con el Ca^{+2} de la calcita, que alcanza un 14% en masa como se determinó por fluorescencia de rayos X, formándose así el yeso encontrado (Moncur et al., 2009).

Recordando que estas muestras constituyen la sección de un perfil de jales donde la muestra TJ-01 corresponde a la muestra más profunda y la muestra TJ-06 a la que se encuentra más cercana a la superficie. Vemos que en el difractograma las señales correspondientes a minerales primarios como la Pirrotita disminuye a medida que nos movemos en la dirección ascendente (de TJ-01 a TJ-06). Mientras que las señales correspondientes a minerales secundarios como el yeso aumentan también en sentido ascendente.

El carácter calcófilo (afinidad por los sulfuros) del talio es bien conocido (Sune et al., 2014). Por lo que de estar presente el talio aquí debe estar asociado a los minerales de sulfuros que son muy abundantes o a minerales de arcillas o jarositas que no han podido ser identificados por difracción de rayos X debido al límite de detección de esta técnica. Con base en esto podemos plantear que donde hay más meteorización también tenemos más talio soluble. Por lo que las pequeñas cantidades de talio que solubilizan durante la meteorización no migran, sino que se mantienen sorbidos en los minerales de su entorno.

4.3.4. Suelos contaminados con residuos de la zona metalúrgica “San Luis Potosí”.

En las muestras analizadas de San Luis Potosí la composición mineralógica es muy variada. En todos los difractogramas son componentes mayoritarios los minerales primarios como cuarzos, feldespatos y plagioclasas, éste es el caso de las muestras SLP 01, SLP 02 y SLP 08 (Figura. 17). Sin embargo, en las muestras como la SLP 04, SLP 05 y SLP 03 destaca la presencia de minerales secundarios como illita, yeso, jarosita y caolinita como componentes minoritarios.

En la figura 19 se muestran los difractogramas correspondientes a la muestra SLP 03 (color café) y la muestra SLP 08 (color azul).

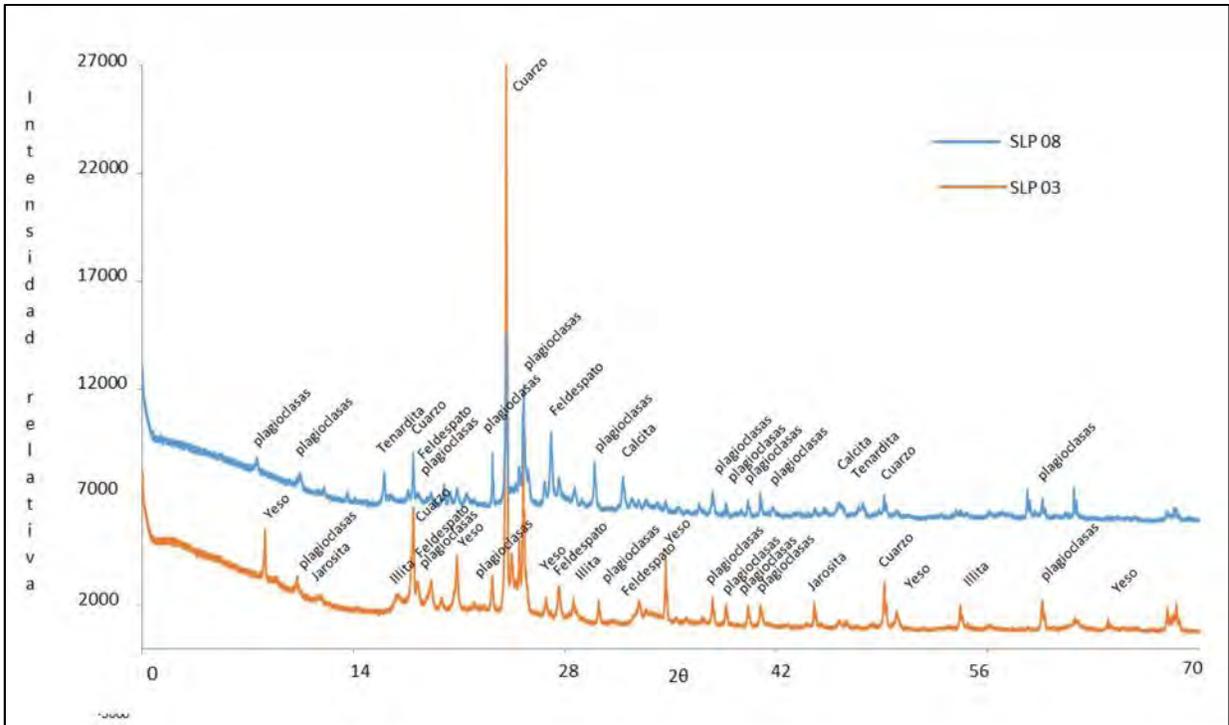


Figura 17. Difractograma de las muestras SLP 03 y SLP 08 de los suelos de la Zona industrial de San Luis Potosí.

En el caso de la muestra SLP 03 se observan señales correspondientes a minerales secundarios (yeso, jarosita e illita) que no se observan en la muestra SLP 08 donde, a diferencia de la SLP 03, se observa tenardita (Na_2SO_4). Los minerales secundarios como la jarosita y la illita tienen un reconocido papel en la retención del talio (Jacobson et al., 2005, Vanek et al., 2009).

Contribución de las diferentes extracciones de talio al talio total.

Con los valores obtenidos para talio total, talio fácilmente intercambiable/soluble y talio en posiciones de fijación de K; hallamos los valores porcentuales que representa cada fracción del total para poder comparar mejor las zonas estudiadas. Los gráficos obtenidos de los porcentajes de cada fracción se representan a continuación en la figura 18.

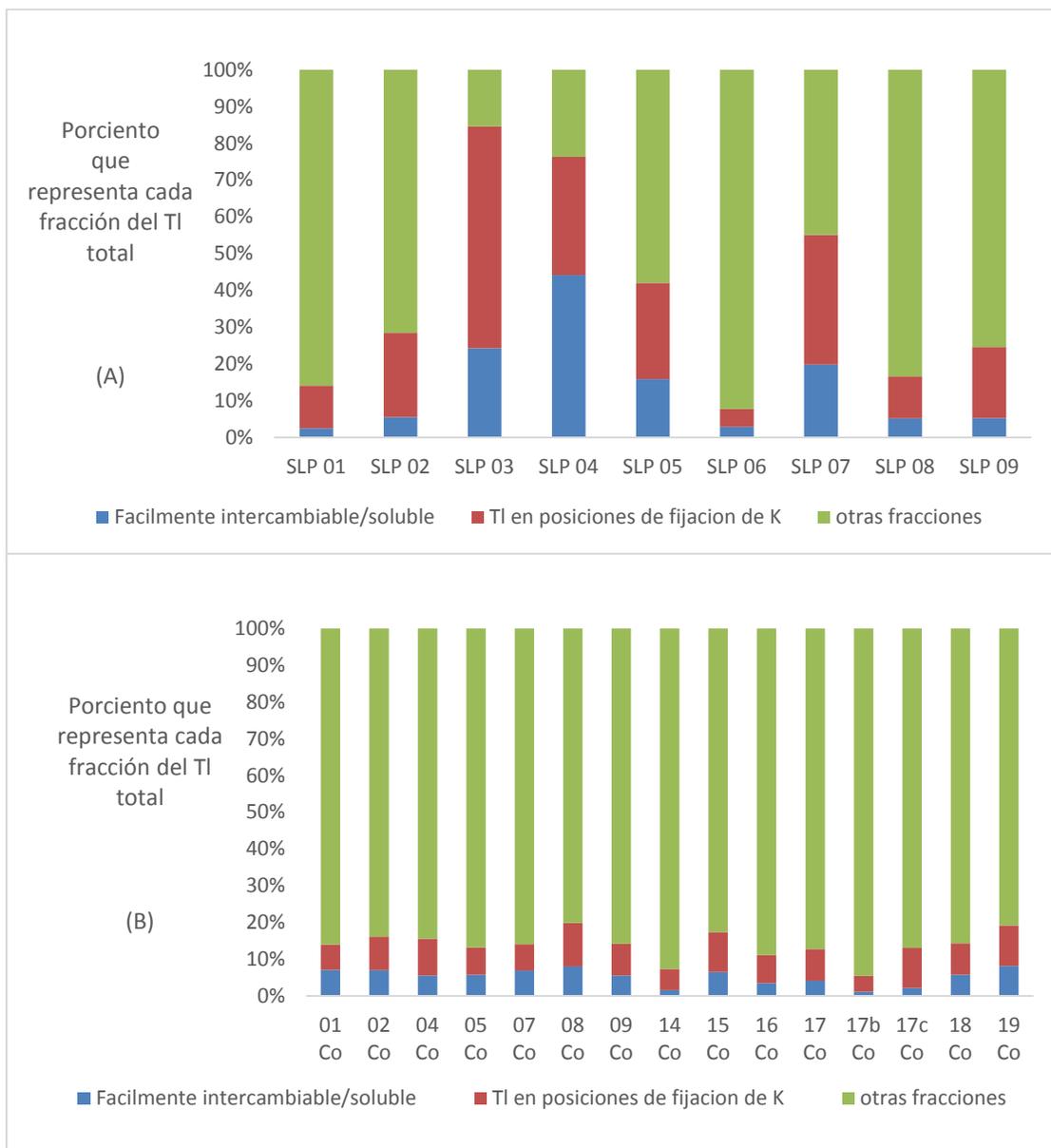


Figura 18. Contribución de las diferentes fracciones al valor de talio total para: (A) San Luis Potosí, (B) Polvos de la calle y suelos de la mina "La Colorada".

La variabilidad en los porcentos de cada fracción es mucho mayor en las muestras de San Luis Potosí. En las muestras de esta área el talio en posiciones de fijación de potasio tiene los valores más altos (en SPL 03 representa un 60 % del TI total) y también los menores valores (SLP 06). Esta área presenta también una alta variabilidad en la composición mineralógica. La muestra SLP 03 destaca por la presencia de feldespatos potásicos, jarositas y micas, minerales que pueden contener Tl^+ en su estructura en posiciones de K^+ .

Las muestras de “La Colorada” muestran resultados más homogéneos en cuanto a la distribución de las diferentes fracciones. El mayor valor se encuentra en la muestra 07 Co (12 %) perteneciente a los polvos de la calle del poblado, mientras que el valor más bajo se detectó en la muestra 17b (5 %) perteneciente a los suelos de la mina.

5. Conclusiones

Las muestras de las zonas mineras de “La Colorada” y de “El Tecolote” presentan valores de pH medianamente alcalinos, mientras que los valores de pH de la zona metalúrgica de San Luis Potosí son moderadamente ácidos, pero no lo suficientemente bajos para que se presente una proporción significativa del talio en forma soluble.

Los valores de concentraciones totales de cadmio, arsénico y plomo analizados en la zona industrial de San Luis Potosí y en los polvos de la calle del poblado “la Colorada” sobrepasan los límites permisibles para zonas de uso industrial y residencial, respectivamente.

Con respecto al talio total se encontró que sólo una muestra (SLP 09) sobrepasa los límites permisibles establecidos en la legislación mexicana. Sin embargo, 4 muestras de la zona de SLP sobrepasan los valores de TI geodisponible de la misma norma. Por lo tanto, existe un riesgo ambiental por contaminación con elementos potencialmente tóxicos en la zona industrial de San Luis Potosí y en los polvos de la calle del poblado “La Colorada”.

Los valores de talio soluble en la presa de jales de “El Tecolote” muestran una tendencia a la disminución con el aumento de la profundidad. De mantenerse esta tendencia, los valores de talio soluble serían detectables hasta 4.09 metros de profundidad.

Los valores de talio soluble de San Luis Potosí y la presa de jales “El Tecolote” demuestran la importancia de los residuos minero-metalúrgicos como fuentes potenciales de contaminación por talio en los cuerpos acuáticos.

Se diseñó y aplicó un método para la extracción de talio por intercambio con potasio. Se determinó que el tiempo óptimo de extracción es de 48 horas, para una relación sólido: líquido 1:20. Con este método se pudo extraer entre un 5 y un 60 % del talio total como talio en posiciones de fijación de K, dependiendo de la composición mineralógica de la muestra.

Del total de TI(I) intercambiable por K^+ , la mitad o menos corresponde a TI(I) fácilmente intercambiable y el resto a TI(I) en posiciones de "fijación" de K^+ , asociadas muy probablemente a feldespatos, micas, y/o illita.

Al comparar las concentraciones de talio soluble, Talio extraído con KCl y Talio Total, en los diferentes sistemas estudiados obtenemos el siguiente orden decreciente en concentraciones: suelos impactados por residuos metalúrgicos de San Luis Potosí > jales mineros de "El Tecolote" > suelos de poblado "La Colorada" > suelos de la Mina "La Colorada".

6. Bibliografía.

Akcil A., Koldas S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139-1145.

Berbecea A., Radulov I., Sala F., Crista F., Lato A. (2011). "Interrelation between metal availability, soil pH and mineral fertilization". *Research Journal of Agricultural Science*, Vol. 43 (3), 19-22.

CCME (2003) Canadian Environmental Quality Guidelines Canadian Council of Ministers of the Environment, 2003. Regulations.

Concas A., Ardau C., Cristini A., Zuddas P., Cao G. (2006). Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. *Chemosphere*. Vol. 63, 244–253.

ASTM D3987-06, Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006, www.astm.org

Daiyan C, Guanxin W., Zhenxi Z., Yuming C. (2003). Lanmuchangite, a New Thallium (Hydrous, sulfate) from Lanmuchang, Guizhou, Province, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, Vol. 22 [22]. 186-192.

Duchesne, J.C., Rouhart, A., Schoumacher, C., Dillen, H., (1983). Thallium, nickel, cobalt and other trace elements in iron sulfides from Belgian lead–zinc vein deposits. *Mineral Deposita*. 18, 303–313.

Essington M. (2005). Soil and water chemistry. An integrative approach. The chemistry of soils, Oxford University Press, segunda edición.

E.P.A. (1995) National Primary Drinking Regulation. Thallium. Unites States Environmental protection Agency EPA 811-F-95.

Fanfani L., Zuddas P. Chessa. A. (1997). Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *Journal of Geochemical Exploration*. 58, 240-248.

Fernández M. • Soulages O. • Acebal S. • Rueda E. Torres Sanchez. R (2015). Sorption of Zn(II) and Cu(II) by four Argentinean soils as affected by pH, oxides, organic matter and clay content. *Environmental Earth Science*. 74. 4201–4214.

GAQSIQ. (2002) State Environment Protection Administration of PR China & General Administration for Quality Supervision, Inspection and Quarantine.

- Gomez-Gonzalez M. A., Garcia-Guinea J., Laborda F., Garrido F., (2015) Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain). *Science of the Total Environment* 536, 268–278.
- Hayes S. M., Root R. A., Perdrial N., M. Maier R., Chorover J. (2014). Surficial Weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 141, 240–257.
- Hulshof A.H. and Mc Donald A. S. (1998) Dispersion of tailing from the Sterling Zn-Pb-Cu mine site Cape Breton Island Nova Scotia, *Atlantic Geolog.* 34 ,159-170.
- INEGI (2009a). Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. La Colorada, Sonora. Clave geoestadística 26021.
- INEGI (2009b). Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. Pitiquito, Sonora. Clave geoestadística 26047.
- ISO (2005). International Standard Organization. Method 10390:2005. Soil quality-determination of pH.
- Jacobson A.R., McBride M.B., Baveye P, Steenhuis TS. (2005); Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of Total Environment* 345, 191-205.
- Kabata-Pendias A. (2011). Trace elements in soils and plants. 4th ed. Taylor and Francis Group, LLC. Boca Ratón.
- Karbowaska B., Zembrzuski W. Jakubowaska, M. Wojtkowiak. T. Pasieczna a. Lukaszewski Z. (2014). “Translocation and mobility of thallium from Zinc-Lead ores”. *Journal of Geochemical Exploration* 143, 127-135.
- Lis J., Pasieczna A., Karbowska B., Zembrzuski W., Lukaszewski Z. (2003), Thallium in Soils and Stream Sediments of a Zn–Pb Mining and Smelting Area. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (20), 4569–4572
- Lottermoser G. B. (2010). Mine waste: characterization, treatment and Environmental Impact. 3rd edition. Springer. Chapter 4.
- Lukaszewski Z, Zembrzuski W. (1992) Determination of thallium in soils by flow-injection-differential pulse anodic stripping voltammetry. *Talanta*. 39[3], 221-227.
- Marfunin, A. S. (1998).”Advanced Mineralogy Volume 3: Mineral Matter in Space, Mantle, Ocean Floor, Biosphere, Environmental Management, and Jewelry”.

Metrohm (1993). Application Bulletin 74/3 e Voltammetric analysis methods for Tl, Sb, Bi, Fe, Cu and V.

Moncur M.C., Jambor J.L., Ptacek C.J., Blowes D.W. (2009). Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Applied Geochemistry* 24, 2362–2373.

NOM-127-SSA1-1994 (1994) Norma oficial mexicana, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano -límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación, México, Distrito Federal, México.

NOM-021-RECNAT-(2000), Norma Oficial Mexicana que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación, México, Distrito Federal, México.

NOM-141-SEMARNAT, (2004). Norma Oficial Mexicana, que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción y operación y post-operación de la presa de jales. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación, México, Distrito Federal, México.

NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (2007.) Norma Oficial Mexicana, 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. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación, México, Distrito Federal, México

Nriagu JO, editor. (1998). Thallium in the environment speciation of thallium in natural waters. New York Wiley-Interscience Publisher. 34– 96.

Ochoa-Landín, Lucas; Pérez-Segura, Efrén; Del Río-Salas, Rafael; y Valencia-Moreno, Martín, 2011, Depósitos minerales de Sonora, México, in Calmus, Thierry, ed., Panorama de la geología de Sonora, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Boletín 118, cap. 9, 299–331.

Peralta M. R. (2003) "Procedimineto para el cierre de minas de oro a cielo abierto, en el estado de Sonora según las leyes y normas ambientales establecidas." Tesis presentada para obtener el titulo de ingeniero minero . Hermosillo Sonora, julio

2003. Universidad de Sonora, División de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Civil y Minas.

Pérez-Segura, Efrén, y Echávarri-Pérez, Ariel, 1978, Estudio mineralógico de la mina El Tecolote, municipio de Félix Gómez, Sonora: Universidad de Sonora, Boletín del Departamento de Geología, 2, 106–118.

Peter J. and Viraraghavan A. (2005). Thallium a review of public health and environmental concerns. *Environment International*. 31, 493-501.

Pyeong-Koo L., Sang-Hoon C., Min-Ju K., Ho Young J. (2012). Sequential extraction and leaching characteristics of heavy metals in abandoned tungsten mine tailings sediments. *Environ Earth Sci*. 66, 1909–1923.

Sune G. N., Shimizu N., Cin T. L., Mark D. Behn. (2014) "Chalcophile behavior of thallium during MORB melting and implications for the sulfur content of the mantle". *An Agu Journal*. 41, 1189-1198.

Sungur A., Soylak M., Hozca H. (2014). "Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability". *Chemical speciation and bioavailability*. 26, 219-230.

Roussel C., Neel C., Bril H. (2000). Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailing. *The Science of the Total Environment*. 263, 209-219.

Rauret G., López-Sánchez J. Sahuquillo A, Barahona E., Lachica M., Ure A. M., Davidson C. M., Gómez A., Lueck D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntaub H. and Quevauvilleri. (2000). Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *P. J. Environmental Monitoring*. 2, 228-233.

Satoh, T. (2009) "Environmental toxicology and human health. Vol. I. Encyclopedia of Live Support Systems. United Nations Educational Scientific and Cultural Organizations." ISBN: 978-1-84826-251-5.

Stryhas, B., Orozco A., Taylor, R. J., Kappes P.E. (2011). NI 43-101. Technical Report on Resources La Colorada Project, Sonora, Mexico. Report Date: December 8, 2011. Report Prepared for Argonaut Gold Inc. Report Prepared by SRK Consulting (U.S.).

Tessier A., Campbell G. C., M. Bisson (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". *Analytical Chemistry*. 51(7), 844–885.

Thomas R. (2013). *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, Third Edition, edited by CDR Press.

Ure A. M., Quevauviller P., Muntau. H., Griepink B. (1993); Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 51(1–4), 135-151.

Van k A., Chrastný V., Komárek M., Penížek V., Teper L., Cabala J., O. Drábek (2013). Geochemical position of thallium in soils from a smelter-impacted area. *Journal of Geochemical Exploration*. 124, 176–182

Vink B.W. (1993). The behavior of thallium in the (sub) surface environment in terms of Eh and pH. *Chemical Geology*. 109, (1–4), 119–123.

Wong H.K.T., Gauthier A., Nriagu J.O. (1999). Dispersion and toxicity of metals from abandoned gold mine tailings at Goldenville, Nova Scotia, Canada. *The Science of the Total Environment*. 228, 35-47.

Xiao T., Yang F., Li S., Zheng B., Ning Z. (2012). Thallium pollution in China: a geo-environmental perspective. *Science of the Total Environment*. 421-422, 51-58.

Xiao T., Guha J., Boyle D., Liu C.Q., Zheng B., Wilson G.C., Rouleau A., (2004) Naturally occurring thallium: a hidden geo-environmental health hazard? *J. Environ Int*. 30 (4), 501-507.

Yang C., Chen Y., Peng P., Li C., Chang X., Xie C. (2005). Contribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Science of the Total Environment*. 341, 159–172.

Yao-guang G., Peng H., Wu-gang Z., Xue-wu Y., Feng-xia F., Huan-li W., Jian-she L., Zhao-Hui W. (2013). Leaching of heavy metals from Dexing copper mine tailings pond *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 23; 3068-3075.

Yu H., Liu C., Zhu J., Li F., Deng D, Wang Q., Liu C. (2016)" Cadmium availability in rice paddy fields from a mining area: The effects of soil properties highlighting iron fractions and pH value". *Environmental Pollution*. 209, 38-45.