

Posgrado en Ciencias de la Tierra



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Fraccionamiento Geoquímico de Zn, Cu, Fe, Pb y As en Sedimentos del Río Cacalotenango en el Distrito Minero de Taxco, Guerrero.

# T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: Maestra en Ciencias (Geoquímica)

PRESENTA

Ing. Geol. Azucena Dótor Almazán

Directora de Tesis: Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández

Comité Evaluador: Dr. Ramiro Rodríguez, Dra. Silke Cram Heydrich Dra. Araceli Peña, Dr. Oscar Talavera Mendoza

México. D.F.

Febrero, 2007



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

## DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo especialmente a mi esposo Seppe por el apoyo que me ha dado durante los cuatro que llevamos juntos y estos seis meses que llevamos de casados que han sido maravillosos, por su amor, su sonrisa, su paciencia (que creo la he llevado hasta el límite!), quiero dedicarte este proyecto que juntos logramos concluir, te amo.....

También lo dedico a mis papás, Teresa y Godofredo, por la gran ayuda que nos han brindado, por apoyarnos y enseñarnos a apoyarnos, los quiero mucho....

Lo dedico a mis hermanas Tere y Mago y a mis sobrinos consentidos Marlon y Alejandro que son la mayor alegría de mi vida. A Alexito por darnos una lección de vida y fortaleza, a Marloncito por su fuerza y el empuje que nos dio desde el momento en que supimos que vendría – que por cierto fui la primera en saberlo!–

•••••

A la vida que nos da la oportunidad de ser felices y de sufrir, de conocer personas maravillosas y vivir cosas que a veces vemos muy lejanas

> Al tiempo por darnos la oportunidad de que las heridas sanen y volvamos a creer en los sueños y tener ilusiones....

# AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría.

Al CONACyT por el apoyo económico realizado a través del proyecto SEMARNAT–2002–01–C01–00017 para la realización del trabajo de tesis

Al Sistema Nacional de Investigadores (SNI) por el apoyo económico otorgado a través de la colaboración como ayudante de investigador SNI nivel III.

Al posgrado de Ciencias de la Tierra del Instituto de Geofísica por haberme aceptado en su programa de maestría y contribuir así a mi desarrollo profesional.

Agradezco especialmente a la Dra. Ma. Aurora Armienta por su invaluable apoyo y amistad durante mi estancia en el laboratorio de Química Analítica y por su valiosa dirección durante el desarrollo del trabajo de tesis.

Al Dr. Oscar Talavera Mendoza por su amistad de todos estos años, sus comentarios y observaciones hechas al trabajo de tesis.

A los Doctores Ramiro Rodríguez, Araceli Peña y Silke Cram por sus sugerencias y observaciones al trabajo de tesis.

Muy especialmente agradezco a las químicas Alejandra Aguayo, Olivia Cruz, Nora Ceniceros y Aurelia Juárez por su amistad y apoyo durante todo este tiempo en que realicé la maestría.

A las secretarias del posgrado Mónica Salgado y Araceli Chaman por su gran ayuda en las cuestiones administrativas.

Agradezco también a mi amiga Flor Árcega (Flower) por la amistad que me ha brindado desde que nos conocimos y a ver que más nos toca!

A Iris, Ruth, Julia, Isabel, Erick, Mónica, Claudia, Alejandro Ramírez, por todos esos momentos divertidos que pasamos, por brindarme su aprecio, amistad y compañía.

A todas las personas que de alguna manera contribuyeron a la culminación de este proyecto.

Índice general						
Índice de figuras	Ι					
Índice de tablas						
Índice de gráficas	IV					
Dedicatoria						
Agradecimientos						
Resumen						
Capítulo 1. Generalidades						
INTRODUCCIÓN	1					
OBJETIVOS	3					
Objetivo General	3					
Objetivos Particulares	3					
HIPÓTESIS	3					
LOCALIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	4					
FISIOGRAFÍA	5					
CLIMA	5					
VEGETACIÓN	5					
HIPSOMETRÍA	5					
HIDROGRAFÍA						
Capítulo 2. Marco Geológico						
GEOLOGÍA DEL ÁREA	9					
ESTRATIGRAFÍA	9					
Esquisto Taxco y Roca Verde Taxco el Viejo	9					
Distribución	10					
Litología y Espesor Relaciones Estrationáficas	10					
Edad y Correlación	10					
Formación Morelos	11					

Distribución	11				
Litología y Espesor	11				
Relaciones Estratigráficas	12				
Edad y Correlación	12				
Formación Mexcala	12				
Distribución	13				
Litología y Espesor	13				
Relaciones Estratigráficas	13				
Edad y Correlación	14				
Grupo Balsas	14				
Distribución	14				
Litología y Espesor	15				
Relaciones Estratigráficas	15				
Edad y Correlación	15				
Formación Tilzapotla	16				
Distribución	16				
Litología y Espesor	16				
Relaciones Estratigráficas	16				
Edad y Correlación	17				
Capítulo 3. Metodología					
RECOLECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DE SEDIMENTOS	19				
DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS					
EXTRACCIÓN SECUENCIAL					
DIGESTIÓN TOTAL					
DIGESTIÓN PARCIAL ÁCIDA					
CONTROL DE CALIDAD	25				
Cobre y Hierro Totales	25				
Zinc, Plomo, Arsénico Totales	26				
Capítulo 4. Conceptos Teóricos					
PROCESO MINERO Y BENEFICIO DE MINERALES DE MENA	28				

Flotación Selectiva	29
Residuos Generados Durante los Procesos de Extracción y Ben	eficio 30
ESPECIACIÓN	31
Extracción Secuencial	32
METALES	34
Fuentes Naturales	35
Fuentes Antropogénicas	37
Solubilidad y movilidad de metales	38
BIODISPONIBILIDAD	39
Introducción de Metales hacia el hombre y la biota	39
Biodisponibilidad y Bioacumulación	40
TOXICOLOGÍA	42
Toxicología de los Metales	44
Zinc (Zn) Cobre (Cu) Hierro (Fe) Plomo (Pb) Arsénico (As)	45 46 47 49 51
NORMALIZACIÓN GEOQUÍMICA	53
Normalización Geoquímica Empleando Litio como Elemento	
Conservativo	57
ESTADÍSTICA MULTIVARIADA	59
Análisis de Agrupamiento o Cluster	59
Capítulo 5. Resultados y Discusión	
METALES TOTALES	62
Zinc (Zn)	63
Cobre (Cu)	64
Hierro (Fe)	64
riomo (rd) Arcónico (Ac)	00 67
Alseincu (AS)	0/

FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO	69
Zinc (Zn) muestras control	69
Zinc (Zn) muestras con influencia minera	70
Zinc (Zn) muestras río Taxco	72
Cobre (Cu) muestras control	73
Cobre (Cu) muestras con influencia minera	75
Cobre (Cu) muestras río Taxco	77
Hierro (Fe) muestras control	79
Hierro (Fe) muestras con influencia minera	80
Hierro (Fe) muestras río Taxco	82
Plomo (Pb) muestras control	84
Plomo (Pb) muestras con influencia minera	85
Plomo (Pb) muestras río Taxco	87
Arsénico (As) muestras control	88
Arsénico (As) muestras con influencia minera	90
Arsénico (As) muestras río Taxco	91
NORMALIZACIÓN GEOQUÍMICA (Li)	95
ANÁLISIS DE FACTORES	100
Capítulo 6. Conclusiones	103

# ANEXOS

BIBLIOGRAFÍA

## Fraccionamiento Geoquímico de Zn, Cu, Fe, Pb y As en Sedimentos del Río Cacalotenango en el Distrito Minero de Taxco, Guerrero.

#### Resumen

El río Cacalotenango, se ubica al suroeste de la ciudad de Taxco de Alarcón en el estado de Guerrero. A través de su trayecto se encuentran poblados, depósitos de jales y minas las cuales descargan sus drenajes directamente a su cauce. Estas descargas pueden afectar la salud de los pobladores que emplean el agua del río con fines domésticos y agrícolas.

El objetivo del presente estudio fue determinar las concentraciones totales y la asociación geoquímica del Zn, Cu, Fe, Pb y As hacia cada una de las fases de los sedimentos del río: Fracción lábil (FX1), Fracción asociada a carbonatos (FX2); Fracción asociada a oxihidróxidos de Fe/Mn (FX3); Fracción asociada a MO/sulfuros (FX4) y Fracción residual (FX5) para evaluar el potencial de afectación de los depósitos de jales hacia el entorno ambiental.

El fraccionamiento geoquímico y la determinación de las concentraciones totales se realizaron en sedimentos recolectados a lo largo del cauce del río Cacalotenango y en su unión con el río Taxco en el poblado de Taxco el Viejo durante la época de estiaje. Las concentraciones totales promedio obtenidas para los metales analizados (Zn, Cu, Fe, Pb y As) indicaron que superan entre 3676 y 0.27 veces los valores regionales de fondo establecidos para el área. El fraccionamiento geoquímico reveló que el Zn y Pb se asociaron principalmente a los carbonatos (FX2) mientras que, el Cu, Fe y As se asociaron principalmente a la fracción residual. Los datos fueron normalizados utilizando como trazador litogénico al Litio. Los resultados señalan que las concentraciones de Zn y Pb son derivadas principalmente de las actividades mineras, en el caso del Cu y Fe las concentraciones son esencialmente de origen natural, y el As procede de fuentes naturales y de procesos de movilización hacia fases más solubles (oxihidróxidos de Fe/Mn) que pueden

desarrollarse en los residuos mineros. Por último, se realizó el análisis estadístico de factores que sugieren que la mayoría de los metales presentes en la zona son de origen antropogénico a través del lavado de la cuenca en lluvias y post-lluvias, que existe una movilización hacia fases más solubles a través de procesos redox y/o posibles cambios de pH, y que puede haber una movilización de los metales por cambios en las condiciones hidrológicas y/o fisicoquímicas de la cuenca.

De lo anterior se puede concluir que existe una mineralización natural del área evidenciada por la concentración de metales que superan los valores de fondo en las muestras alejadas del área de influencia de las actividades mineras, que los residuos mineros son una fuente importante de metales y metaloides hacia los ríos Cacalotenango y Taxco, y que el Zn y el Pb son los metales que mayor riesgo ambiental representan por su movilidad al asociarse a la fase de carbonatos.

#### Capítulo 1. Generalidades

#### Introducción

A lo largo de la historia de la extracción de metales, la industria minera se ha convertido en una de las fuentes primarias de introducción de metales pesados hacia el medio ambiente (Razo *et al*, 2004). La obtención de metales económicamente redituables (e.g., Ag, Au, Cu, Cd, Zn) es responsable de impactos tales como cambios en el paisaje, destrucción de suelos agrícolas, contaminación de cuerpos de agua, contaminación del aire por transporte de partículas suspendidas. Otro de los problemas de la industria minera se refiere a las minas abandonadas, es decir, aquellos sitios mineros que han cesado toda actividad, sin que alguna medida de rehabilitación haya sido implementada para evitar la degradación del medio ambiente que lo circunda (da Silva *et al*, 2004).

La evaluación ambiental de los metales es esencial para conocer el grado de afectación que puedan tener hacia un compartimento específico del medio ambiente –agua, suelos, plantas. Los metales pueden estar presentes en fases acuosas, adsorbidos o asociados a la materia orgánica y/o como precipitados puros o mezclados (Pagnanelli, *et al*, 2004) que implican diferentes riesgos de afectación para el medio ambiente.

La extracción secuencial, es uno de los métodos más ampliamente usados en el estudio de la especiación elemental en sistemas como suelos y sedimentos (Dold, 2003) proporciona, además, información cualitativa sobre el comportamiento de los metales (Armienta *et al*, 1996). La solubilidad es una de las propiedades químicas más importantes para estimar el grado de movilidad que tendrá un metal (Armienta *et al*, 1996). Esto implica conocer también la forma química en que se encuentran los metales de interés. Deben tomarse en cuenta también parámetros físico-químicos (pH, temperatura, potencial REDOX, etc.), el tamaño de partícula y

el contenido de materia orgánica, que influyen en la movilidad de los metales que se encuentren en ellos.

La tradición minera en Taxco de Alarcón, Gro., se remonta a la época colonial y se ha caracterizado por la extracción de minerales que contienen plata. Actualmente las minas activas de la zona benefician minerales con leyes de 3.36% de Zn, 0.99% de Pb, 0.10% de Cu, y en menor proporción Ag (74 g/ton) y Au (0.29 g/ton) SECOFI, (1999). A través del tiempo, la recuperación de minerales de mena ha tenido gran importancia económica. Sin embargo, el problema principal de la industria minera es la generación de grandes cantidades de desechos sólidos que se confinan en presas de jales además de la acumulación de material de obras, escorias y lodos que con el paso del tiempo, se han ido depositando en lugares aledaños a los poblados y cuerpos de agua superficiales como el río Cacalotenango, o simplemente, se disponen al aire libre como relleno de barrancas.

El río Cacalotenango se extiende a través de los poblados de Santa Rosa, El Fraile, Dolores y se une río abajo con el río Taxco en el poblado de Taxco el Viejo. A través de dicho trayecto se encuentran cercanas a la periferia del río las minas y jales La Concha, los jales El Fraile, y la mina Jesús –las dos últimas inactivas. Estos residuos y la operación de las minas pueden constituir una fuente de liberación de metales y metaloides tóxicos hacia el entorno.

El presente proyecto se enfocará al estudio de la movilidad ambiental del Zn, Cu, Fe, Pb y As en el río Cacalotenango, por ser los metales asociados principalmente a la minería de Ag–Au (da Silva *et al*, 2004). Para ello, se realizará el fraccionamiento geoquímico en sedimentos superficiales (3cm *c.a*) del río Cacalotenango de acuerdo con Loring y Rantala, (1992). Las técnicas a emplear para el análisis de estos metales serán: Absorción Atómica por Flama (FAAS) y Horno de Grafito por ser las técnicas más ampliamente utilizadas en los estudios ambientales. El fraccionamiento geoquímico permitirá no solo conocer la concentración total de Zn, Cu, Fe, Pb y As considerados metales de alta toxicidad y gran movilidad en el medio ambiente (Fellenberg, 1999); y de alto riesgo para los humanos y animales (Warren y Alloway, 2003), sino también la asociación geoquímica que presentan.

## Objetivos

## **Objetivo** General

Determinar la concentración total y especiación del zinc (Zn), cobre (Cu), fierro (Fe), plomo (Pb) y arsénico (As), en sedimentos del río Cacalotenango, con el fin de evaluar su movilidad y disponibilidad ambiental, así como determinar la influencia de los jales y de la actividad minera en general hacia el río Cacalotenango.

## **Objetivos** Particulares

- Determinar las concentraciones totales de Zn, Cu, Fe, Pb y As en muestras de sedimentos recolectadas a lo largo del cauce del río Cacalotenango.
- Determinar la asociación geoquímica que presentan el Zn, Cu, Fe, Pb y As en los sedimentos del río Cacalotenango para evaluar la disponibilidad ambiental de dichos metales.
- Determinar la influencia que tienen los desechos mineros sobre el río Cacalotenango.
- Determinar el aporte de metales que tiene el río Cacalotenango al río Taxco en el punto de unión de ambos ríos.

# Hipótesis

• Las concentraciones totales y las obtenidas en el fraccionamiento reflejarán los orígenes (natural o antropogénico) de los metales en los sedimentos.

- Las mayores concentraciones de metales totales y las obtenidas en el fraccionamiento se localizaran en los puntos cercanos a las descargas de las minas y los depósitos de jales.
- Se encontrarán diferencias en la movilidad de los metales en los sedimentos en función de su origen (litogénico o derivado de las actividades mineras) y características químicas de cada elemento (movilidad, especiación, solubilidad).
- La presencia de calizas en el entorno de algunos puntos de muestreo contribuirá a amortiguar el pH manteniéndolo cercano a valores neutrales lo cual disminuirá la proporción de metales en las fracciones con mayor movilidad de los sedimentos.
- La mayor concentración de metales se agrupará en la fase menos móvil (fracción residual) de los sedimentos debido a que el principal origen de estos se deriva de la mineralización del área.

#### Localización del área de Estudio

El área de estudio se encuentra localizada al Norte del estado de Guerrero delimitada por los paralelos 18º 30' y 18º 35' de latitud norte y los meridianos 99º 32'30" y 99º 40' de longitud oeste. Se puede tener acceso a través de las carreteras pavimentadas México–Cuernavaca (cuota o libre). Al sur de la ciudad de Taxco, aproximadamente a 9 km se encuentra un entronque del cual se desprende un camino a partir del cual se tiene acceso al río Cacalotenango (área de estudio) localizado a 6 km de dicho camino.

El río Cacalotenango tiene su origen al Sur-Oeste, en el poblado homónimo, de la región de Taxco de Alarcón (Fig. 5). Se extiende a través de los poblados de Santa Rosa, El Fraile, Dolores y se une aguas abajo con el río Taxco en el poblado de Taxco el Viejo. A través de dicho trayecto se encuentran cercanos al cauce del río la mina y jales La Concha, los jales El Fraile y la mina Jesús.

#### Fisiografía

Fisiográficamente el área de estudio se encuentra en la provincia nombrada como Depresión Intermontana, al sur del Cinturón Volcánico Transversal y dentro de la subprovincia 14.3 denominada Sierras y Valles de Morelos–Guerrero (Lugo y Córdova, 1992).

#### Clima

El clima dominante en el área de Taxco de Alarcón es cálido subhúmedo con lluvias en verano (INEGI., 1999). La época de lluvias comienza a partir del mes de mayo y concluye a mediados del mes de octubre, con una precipitación anual promedio de 325.7 mm. La época de estiaje, abarca los meses de noviembre a abril y, la precipitación promedio es de 18.2 mm en esta época de acuerdo con el Servicio Meteorológico Nacional (www.smn.cna.gob.mx).

#### Vegetación

La vegetación está controlada por el tipo de suelo y clima que rige cada zona. En las zonas altas o templadas se presentan bosques de coníferas (pino, pino–encino, pino–oyamel, encino y juníperus) que van de los cinco hasta treinta metros de altura. En las zonas de pie de monte y clima semicálido la vegetación está compuesta por selva baja caducifolia (menos de 15 metros de altura). En las zonas bajas y cálidas la vegetación que predomina es la selva mediana subcaducifolia y subperenifolia, palmar, sabana y manglar (SECOFI, 1999).

#### Hipsometría

La geomorfología del área se caracteriza por rasgos abruptos, con peñascos y cantiles en la parte norte del área, mientras que la parte central y sur está caracterizada por lomeríos. Las alturas en el área oscilan entre 1300 y 2100 msnm. Dichos rasgos geomorfológicos están condicionados por el tipo de litología. Hacia el norte encontramos rocas volcánicas que forman sierras con relieves abruptos

(acantilados). Hacia la parte central y sur encontramos rocas sedimentarias que forman principalmente lomeríos alargados con suaves relieves redondeados (Fig. 1).

## Hidrografía

La hidrografía, al igual que la geomorfología del área, se encuentra controlada por la litología del área. El drenaje desarrollado en las rocas volcánicas (riolitas) es de tipo rectangular-angular condicionado por el sistema de fracturamiento interno de las rocas (diaclasamiento) que sufren al enfriarse. Las calizas, presentan una red subdendrítica espaciada a errática controlada por la permeabilidad de estas rocas y por su capacidad de desarrollar estructuras kársticas. Por otro lado, las lutitas y areniscas presentan un drenaje dendrítico abundante condicionado por la poca o nula permeabilidad que caracteriza a estas rocas (Fig. 2).



Fig.1. Mapa hipsométrico del área de estudio (Castro De Dios, 2002).



Fig.2. Mapa Hidrográfico del área de estudio. El drenaje de la zona esta definido por los tipos de rocas que afloran en los alrededores del área (Castro De Dios, 2002).

## Capítulo 2. Marco Geológico

## Geología del Área

Geológicamente el área de estudio se encuentra dentro del Terreno Mixteca (Fig. 3) y se ubica dentro de la provincia geológica denominada Plataforma Guerrero-Morelos (Campa y Coney, 1983).

#### Estratigrafía

Dentro del área de estudio afloran cinco unidades litológicas que se pueden apreciar en la figura 1 y de manera sintética se presentan en la columna estratigráfica (Fig.6) propuesta por Campa y Ramírez (1979). A continuación se describen cada una de las unidades litológicas así como las relaciones existentes entre cada una de ellas comenzando de la más antigua a la más reciente.

#### Esquisto Taxco y Roca Verde Taxco Viejo

El nombre de Esquisto Taxco y Roca Verde Taxco Viejo fue propuesto por Fries (1960) y la define de la siguiente manera: "el nombre de Esquisto Taxco se propone para las rocas aflorantes al oriente y sureste de la ciudad de Taxco, donde dichas rocas han quedado al descubierto por la erosión. Además, asoman también al oriente de Taxco el Viejo en un área casi del doble de la ciudad de Taxco". Posteriormente De Cserna *et al* (1978) y De Cserna y Fríes (1981), señalan que estas rocas pertenecen a dos secuencias metamórficas distintas y de edades diferentes. Campa y Ramírez (1979), realizan secciones estructurales y estudios petrográficos a detalle y sugieren que las secuencias descritas por Fríes (1960) conforman una sola unidad y la Roca Verde Taxco Viejo constituye los niveles estructuralmente más bajos y las rocas originalmente definidas como Esquisto Taxco constituyen los niveles superiores.

## Distribución

El afloramiento del Esquisto Taxco se reconoce en la ciudad de Taxco sobre la carretera federal México-Acapulco y el afloramiento tipo de la Roca Verde Taxco Viejo se ubica en la Barranca Honda o Cañada de los Aguacates al oriente del poblado de Taxco el Viejo (Fig.1).

## Litología y Espesor

El Esquisto Taxco está constituido por esquistos sericíticos crenulados de color gris, compuestos de cuarzo, feldespato y sericita, mientras que la Roca Verde Taxco Viejo se encuentra conformada por una interestratificación de tobas, brechas y lavas. Ambas litologías se encuentran significativamente deformadas y milonitizadas. Clásicamente, estas rocas han sido interpretadas como secuencias afectadas principalmente por metamorfismo dinamotérmico en facies de esquistos verdes (Fries, 1960; Campa, 1974; Campa y Ramírez 1979). El espesor de la secuencia completa se desconoce debido a que la base no aflora y la parte aflorante estuvo expuesta a los procesos de erosión. Sin embargo, se ha deducido que el espesor podría variar entre 500 y 600 metros (Fig.6).

## Relaciones Estratigráficas

Las unidades descritas (cf. supra) constituyen los niveles estratigráficos más bajos de la región y la mayoría de sus relaciones estratigráficas originales se encuentran afectadas por procesos tectónicos. Se encuentran en contacto vertical con las calizas (Cz) de la Formación Morelos y con las lutitas y areniscas (lut–arn) de la formación Mexcala. En la parte norte, el Esquisto Taxco–Roca Verde Taxco Viejo subyace discordantemente a las capas rojas del Grupo Balsas y a las riolitas de la Formación Tilzapotla. En el poblado de Taxco el Viejo, la unidad se encuentra cabalgando en dirección Este–Noreste a las calizas de la Formación Morelos.

## Edad y Correlación

El Esquisto Taxco-Roca Verde Taxco Viejo ha sido datado a través de métodos isotópicos como el U-Pb (De Cserna *et al*, 1978) y se emplearon en muchas ocasiones las relaciones estratigráficas y/o correlaciones para establecer su edad (Fries, 1960; Campa *et al*, 1979 y Campa y Ramírez, 1979). No fue sino hasta el 2004 que la edad del Esquisto Taxco-Roca Verde Taxco Viejo fue asignada en 134 m.a a través de la datación de zircones por el método de U/Pb (Campa *et al*, 2004).

#### Formación Morelos

El nombre de Formación Morelos fue propuesto por Fríes (1960) para definir una potente sucesión de calizas y dolomías aflorando en los estados de Morelos, México y Guerrero. No se ha encontrado una localidad tipo debido a que la base de la formación no se encuentra expuesta en el lugar donde la unidad tiene su mayor espesor.

#### Distribución

La formación Morelos aflora en la parte oriental y suroccidental del área de estudio además de encontrarse un pequeño afloramiento en la parte noreste (Fig.1).

#### Litología y Espesor

La Fm. Morelos esta constituida principalmente por una sucesión de capas de calizas y dolomías interestratificadas con cantidades variables de pedernal en forma de nódulos, lentes, granos y fragmentos de fósiles. También está conformada por bancos de calizas arrecifales. El color de esta formación cambia marcadamente de una capa a otra, variando de gris cremoso claro a gris oscuro. El espesor de los estratos, gruesos generalmente, varía entre 20 cm y 1 m. Por otro lado, el espesor del miembro carbonatado se estima que es de 1130 a 1430 m de espesor máximo reportado por Tarango (1973), espesor mucho mayor al reportado originalmente –900m– por Fríes (1960) para la misma secuencia (Fig6).

#### Relaciones Estratigráficas

En el área de estudio, la Fm. Morelos tiene relaciones estratigráficas muy variadas con respecto a las demás litologías existentes. Sobre el río Taxco, por ejemplo, las calizas se encuentran en contacto tectónico vertical con las rocas metamórficas Esquisto Taxco-Roca Verde Taxco Viejo, mientras que en el poblado de Taxco el Viejo la Fm. Morelos está siendo cabalgada hacia el oriente por la Roca Verde Taxco Viejo. Hacia la parte oriental del área dicha formación subyace de forma concordante a la Fm. Mexcala, mientras que en el borde suroccidental, la Fm. Morelos cabalga hacia el oriente a la Fm. Mexcala. Por otro lado, en el poblado de Tehuilotepec, la Fm. Morelos subyace de forma discordante a las rocas del Grupo Balsas y de la Fm. Tilzapotla. En la parte central del área, la caliza se encuentra en contacto tectónico vertical con la Fm. Mexcala.

#### Edad y Correlación

La edad de la Fm. Morelos es Albiano-Cenomaniano determinada a través del estudio de microfósiles como la *Nomoloculina heim, dictyocumus sunnilandesis,* y macrofósiles como la *Acteonella, Toucasia y Nerinea* (Fríes, 1960) –Fig.6.

La Fm. Morelos ha sido correlacionada con rocas de la misma facies y edad distribuidas desde la frontera septentrional hasta el límite de Guatemala en el sureste. Las formaciones que se correlacionan con la Fm. Morelos son: la caliza El Doctor en el estado de Querétaro, El Abra de la Plataforma de Orizaba, las calizas Teposcolula en el estado de Oaxaca y las calizas de la Sierra Madre de Chiapas.

#### Formación Mexcala

El nombre para la Formación Mexcala fue propuesto por Fríes (1960) y describe una sucesión de capas interestratificadas de areniscas, limolitas y lutitas calcáreas con escasos lentes de caliza clástica, que sobreyace a la Fm. Morelos. El nombre de la Fm. Mexcala hace referencia tanto al poblado Mezcala como al Río Balsas en donde se encuentra la localidad tipo.

#### Distribución

Estas rocas se encuentras aflorando en la parte central del área de estudio y representa la unidad con la mayor extensión dentro del área. La Fm. Mexcala aflora en fajas sinclinales en distintas partes de la región y se encuentra bien expuesta al suroeste de la ciudad de Taxco (Fig.1).

#### Litología y Espesor

La litología de la Fm. Mexcala es variable tanto lateral como verticalmente, se encuentra constituida por una secuencia rítmica de lutitas y areniscas. La parte basal es, casi en su totalidad, de naturaleza calcárea y puede consistir de capas de calizas arcillosas o de limolitas calcáreas que miden apenas unos metros de espesor. Sobre la caliza basal, existen capas interestratificadas de arenisca, limolita calcárea y en menores cantidades areniscas. Hacia arriba en la sucesión, los interestratos de arenisca o subgrauvaca aumentan en número y aparecen también capas de conglomerados de grano fino. Las capas clásticas varían desde unos pocos centímetros de espesor hasta aproximadamente un metro para las areniscas, mientras que los niveles de lutitas varían entre 5 cm y 30 cm de espesor. Campa (1976) reportó un espesor de 500 m para el valle de Taxco (Fig.6).

#### Relaciones Estratigráficas

Las relaciones de esta unidad con el resto de las litologías son muy variadas. En la ciudad de Taxco, por ejemplo, la Fm. Mexcala se encuentra en contacto tectónico por falla normal con el Esquisto Taxco–Roca Verde Taxco Viejo, mientras que al suroriente del poblado de Taxco el Viejo esta unidad sobreyace de forma concordante y transicional a las calizas de la Fm. Morelos. Hacia la parte suroccidental del área, la Fm. Mexcala es cabalgada al oriente por la Fm. Morelos,

mientras que hacia el norte del área, la Fm. Mexcala subyace en contacto discordante a los conglomerados del Grupo Balsas.

## Edad y Correlación

La edad asignada originalmente a la Fm. Mexcala es del Cretácico Tardío (Turroniano-Senoniano) –Fríes, 1960– con base en la determinación del contenido faunístico. Estudios paleontológicos realizados por Estrada (1994) sugieren que en algunas localidades la edad de la formación pudiera ser del Cenomaniano Temprano (Fig.6). La edad más reciente que se ha reportado para la Fm. Mexcala con base en el hallazgo de un Inocerámidos (*Mollusca Bivalvia*) es del Turroniano de acuerdo con Garibay *et al*, (1998).

Campa y Ramírez (1979) correlacionaron cronoestratigráficamente la parte inferior de la Fm. Mexcala con la Fm. Agua Nueva, Fm. Soyatal en el estado de Hidalgo y con la Fm. Cuautla en el estado de Morelos. La parte superior ha sido correlacionada con las Formaciones San Felipe y Necoxtla de las cuencas Tampico-Misantla, así como, con la parte superior de la Fm. Malpaso en Huetamo, Michoacán.

## Grupo Balsas

El nombre de Grupo Balsas fue propuesto por Fríes (1960) para un grupo de rocas que comprende una gran variedad de litologías locales con espesores variables, conocidas como capas rojas continentales, que se encuentran presentes en la cuenca hidrológica del río Mezcala-Balsas.

# Distribución

El Grupo Balsas aflora en la parte centro-norte del área de estudio. Su distribución es restringida y se encuentra en forma de una franja con dirección Este-Oeste al norte de la ciudad de Taxco (Fig.1).

#### Litología y Espesor

Este grupo está constituido por rocas como evaporitas, conglomerados de grano grueso, sedimentos terrígenos continentales, tobas y corrientes lávicas en estratos que varían en espesor desde algunos centímetros (limolitas principalmente) hasta varios metros, principalmente en los conglomerados. El espesor en general del Grupo Balsas es muy variable y se ha estimado un espesor de unos 500 m, dada su naturaleza de relleno de valles y fosas Campa y Ramírez, 1979 (Fig. 6).

#### Relaciones Estratigráficas

Esta unidad sobreyace de manera discordante a las rocas del Esquisto Taxco-Roca Verde Taxco Viejo, al igual que a las formaciones Morelos y Mexcala. Por otro lado, subyace de manera discordante a la Formación Tilzapotla.

#### Edad y Correlación

La edad del Grupo Balsas ha sido inferida debido a que no se han encontrado fósiles que pudieran ayudar a establecer su edad. Sin embargo, se le a asignado una edad a través de correlaciones estratigráficas con los conglomerados rojos en la región de Guanajuato que han sido datados y arrojan una edad del Terciario Medio (Eoceno Tardío–Oligoceno Temprano) de acuerdo con Edwards (1965) y Fríes *et al*, (1955). Por otro lado, Campa y Ramírez (1979) amplían la edad del Grupo Balsas hasta el Terciario Superior (Mioceno Medio). Las dataciones geocronológicas de K–Ar realizadas por Morán *et al* (2000) sobre la Riolita Tilzapotla arrojan una edad que abarca del Terciario Medio Superior (Oligoceno Temprano–Oligoceno Medio) –unidad inferior 31–32 m.a, unidad superior 35.5–38 m.a– de acuerdo con esto se puede sugerir que la edad del Grupo Balsas abarca desde Paleoceno, pudiendo llegar hasta el Eoceno (Fig.6)

## Formación Tilzapotla

El nombre de Riolita Tilzapotla fue propuesto por Fríes (1960) para los extensos afloramientos de brecha tobácea riolítica situados en las cercanías del poblado de Tilzapotla ubicado al sur del Lago de Tequesquitengo y del Río Amacuzac.

# Distribución

La Riolita Tilzapotla aflora al norte del área de estudio y ocupa una mayor extensión con respecto a las otras litologías pero puede ser comparable en extensión con la Fm. Mexcala. Esta unidad sobreyace a todas las demás unidades litológicas del área (Fig.1).

## Litología y Espesor

La Riolita Tilzapotla consiste principalmente de lavas riolíticas-dacíticas que presentan texturas fluidales, esferulíticas y porfídicas de color rosado, así como, tobas y lahares asociados a depósitos ignimbríticos. La pseudoestratificación que presenta varía de muy gruesa a masiva que difícilmente se distingue a nivel de afloramiento. Las riolitas son generalmente porfídicas con fenocristales de cuarzo y sanidino. Las rocas de la formación, en general, se caracterizan por su pseudoestratificación gruesa.

El espesor máximo de la unidad cerca de Tilzapotla es del orden de 250 m hasta 500 m (Campa y Ramírez, 1979).

## Relaciones Estratigráficas

La Fm. Tilzapotla, sobreyace de manera discordante a las capas rojas del Grupo Balsas en la parte norte de Taxco y a las calizas de la Fm. Morelos.

# Edad y Correlación

Los estudios radiométricos realizados en zircones encontrados en la Fm. Tilzapotla arrojan una edad del Terciario Medio Superior (Oligoceno Superior) de acuerdo con Fríes, (1960). Sin embargo, al considerar la estrecha relación con los afloramientos de la Sierra Madre Occidental, que constituye la misma provincia magmática, y los estudios radiométricos amplían la edad de la Fm. Tilzapotla hasta el Terciario Tardío (Mioceno Medio) Mc Dowell, (1972); Campa y Ramírez, (1979). Morán *et al*, (2000) realizó dataciones radiométricas por el método K–Ar en las riolitas e ignimbritas que arrojaron una edad de 31–38 m.a, confirmando su edad Terciario Medio Superior (Oligocénica) – figura 4.



Fig. 3. Terrenos tectonoestratigráficos del sur de México (Monografía Geológico Minera del Estado de Guerrero. SECOF, 1999I).

	Oligo ceno		150 m	VVVVVVV	Formación Tilzapotla Ignimbritas, vitrófidos brecha volcánica y riolitas
TERCIARIO	Eoceno		500 a 800 m		Formación Balsas Conglomerados, brechas, limolitas
MESOZOICO	ico	Ico Turoniano-Senoniano 1220 m		Formación Mexcala Areniscas, lutitas, margas, calizas	
	Cretác	Albiano-Cenomaniano	1200 m		Formación Morelos Calizas arrecifales y subarrecifales, dolomias, margas, pedernal
	Jurásico ?		500 a 600 m	1 MI MA MI MA 1 MI MI 1 MI MI NA NA	Esquisto Taxco-Roca Verde Taxco Viejo Milonitas, esquistos de sericita, meta-andesita, meta-riolita, cuarzita.
					Escala 1:20 000
					0 500 1000

Fig.4. Columna estratigráfica, tomada de Campa y Ramírez (1979).

## Capítulo 3. Metodología

## Recolección y Almacenamiento de Sedimentos

Con el desarrollo del presente estudio se espera conocer que tan significante es la influencia de los jales mineros y las actividades de las minas ubicadas a lo largo del cauce del río Cacalotenango en la concentración de metales y fraccionamiento geoquímico en los sedimentos. De acuerdo con lo anterior se consideró pertinente la recolección de muestras de sedimentos en el cauce del río en zonas no influidas por las actividades mineras así como en zonas cercanas a los depósitos de jales y minas.

Se realizó un solo muestreo en época de estiaje sobre los bancos de sedimentos ubicados en la periferia del río Cacalotenango y en su unión con el río Taxco obteniéndose un total de once muestras las cuales fueron colectadas de acuerdo con Loring y Rantala (1992). Se tomaron los primeros 3 cm de la columna de sedimentos con ayuda de una pala plástica y se recolectaron en bolsas de plástico. La toma de muestra se realizó marcando un punto central y recolectando los sedimentos alrededor de este para la obtención de una muestra compuesta (muestreo radial). El número de núcleos obtenidos fue de cuatro para cada estación de muestreo. Una vez en el laboratorio se secaron a temperatura ambiente, se cuartearon y tamizaron por malla no. 18 para recuperar la fracción <2mm.

## Descripción de las Muestras

La tabla 1 contiene la descripción de cada una de las muestras obtenidas en los ríos Cacalotenango y Taxco. Se especifica tanto su ubicación en el mapa como en cada río, así también, se señala la litología aflorante en cada uno de los puntos de muestreo. La figura 5 contiene la ubicación de las muestras así como del área del estudio.

Tipo de muestra	Punto en el mapa	Clave	Ubicación	Formación Litológica	Observaciones
stras trol	1	RCA	Río Cacalotenango	Riolita Tilzapotla	Muestras ubicadas fuera del área
Aue con	2	RCA		Mexcala	mineras
2 -	5	RLC	Río La Concha	Mexcala/Morelos	
	3	RLC	Río La Concha	Mexcala	Corresponden a los puntos del cauce en donde se suman las
в	6	RCA			
ner	8	RCA			descargas hacia el río
on influencia mi	10	RCA	Río Cacalotenango		Cacalotenango por la mina La Concha y/o por los lixiviados o partículas erosionadas de los jales el Fraile así como la suma de estas contribuciones antes de unirse los ríos Cacalotenango y Taxco.
as c	4	RLC	Río La Concha	2	Muestras características de la
Muestra	9	RCA	Río Cacalotenango	Mexcala	aportación de metales hacia el río Cacalotenango a través de la mina La Concha (activa) y la mina Jesús (inactiva).
Muestras río Taxco		RTX	Río Taxco	Esquisto Taxco- Roca Verde Taxco Viejo/ Mexcala/Morelos	Muestras recolectadas con el fin de conocer si el aporte de metales hechos por el río Cacalotenango al río Taxco en el momento en que se
	12	RTX	Río Taxco después de su unión con el río Cacalotenango	Morelos	unen es significativo o no, puesto que, a lo largo del cauce del río Taxco existen también jales y minas activas además de funcionar como drenaje municipal.

Tabla 1. Descripción de las muestras de sedimentos obtenidas en el cauce de los ríos Cacalotenango y Taxco.



Fig.5. Ubicación de la zona de estudio y muestras obtenidas a lo largo del cauce del río Cacalotenango y en su unión con el Río Taxco.

#### **Extracción Secuencial**

Se realizó el fraccionamiento geoquímico de acuerdo con Villaescusa (1996) modificando las condiciones de extracción para las fracciones intercambiable y residual de acuerdo con Kersten y Förstner (1986) y Loring y Rantala (1992), respectivamente. Se definieron las fracciones FX1 (Intercambiable), FX2 (Carbonatos), FX3 (Oxihidróxidos de Fe y Mn), FX4 (Materia Orgánica/Sulfuros), FX5 (Litogénica) y se analizaron para Zn, Cu, Fe, Pb y As. El procedimiento del método se describe a continuación:

- FX1. Se pesó aproximadamente 1 g de cada una de las muestras y se les agregó 20 mL de Acetato de Amonio (NH<sub>4</sub>OAC) 1 M a pH= 7; las muestras se agitaron continuamente durante 1h. Posteriormente, se centrifugó a aproximadamente 10,000 rpm por alrededor de 15 min y el sobrenadante se aforó a 50 mL con HNO<sub>3</sub> 5% v/v.
- FX2. El residuo de la fracción anterior se extrajo con 20 mL de un amortiguador de NaOAc/HOAc 1 M a pH= 5 y se agitaron durante 5 h. Se centrifugó la muestra y se aforó el sobrenadante a 50 mL con HNO<sub>3</sub> 5% v/v.
- FX3. Al residuo de FX2 se le agregaron 20 ml de Clorhidrato de Hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH.HCl) 0.04 M en HOAc al 25% v/v. La muestra se calentó a aproximadamente 80° C evaporándose casi hasta sequedad y agitando ocasionalmente. Posteriormente se agregaron 20 ml de HNO<sub>3</sub> 5% v/v para centrifugar el residuo y después de recuperar el sobrenadante se aforó a 50 ml con HNO<sub>3</sub> 5% v/v.
- FX4. Una vez realizada la extracción de FX3, al residuo se le agregó muy lentamente 10 mL de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 30% y pH= 2 ajustado con HNO<sub>3</sub> concentrado. Esta operación se repitió dos veces por lo que el volumen final agregado fue 20 mL. La muestra se calentó y evaporó casi hasta sequedad y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Enseguida se agregaron 20 mL de Acetato de Amonio (NH<sub>4</sub>OAc) 3.2 M en HNO<sub>3</sub> al 20% y

se agitó durante 30 min a temperatura ambiente y finalmente se aforó a 50 mL con agua desionizada.

FX5. La fracción residual se trato de la forma en que se describe en el apartado de Digestión Total.

Para el análisis de las muestras tratadas se empleó un equipo de Absorción atómica Perkin Elmer modelo AAnalyst 100 equipado con una lámpara de cátodo hueco del elemento a analizar (Zn, Pb, Cu y Fe). Se empleó un Horno de Grafito de la misma marca, modelo HGA 850, para el análisis de As.

#### **Digestión Total**

El Cobre y Fierro totales se determinaron mediante digestión ácida total de acuerdo con Loring y Rantala (1992), siguiendo el procedimiento que a continuación se describe.

- Se pesó aproximadamente 0.3 g de cada una de las muestras control (RCA1, RCA2 y RLC5) con la finalidad de detectar los metales de interés puesto que estas muestras se ubican en zonas donde no hay influencia minera y la concentración de metales es menor que en el resto de las muestras.
- De las muestras consideradas con influencia minera (RLC3, RLC4, RCA6, RCA8, RCA9, RCA10, RTX11, RTX12) se pesó aproximadamente 0.1 g de la fracción <2mm.</p>
- Como control de calidad se utilizó un cuadruplicado del estándar Buffalo River Sediment (NIST) del cual se pesó aproximadamente 0.1g, además de un blanco de digestión.
- La digestión se realizó en horno de microondas marca CEM modelo MDS2000 empleando HF y agua regia invertida (HNO<sub>3</sub>:HCl 3:1 v/v).
- Se agregaron muy lentamente 2 mL de agua regia invertida más 12 mL de HF a las muestras y posteriormente se introdujeron al horno de microondas

(*cf. supra*), bajo las siguientes condiciones: Tiempo 45 min, Fan cero (0), Presión 90 PSI.

- El residuo obtenido se recuperó en un tubo de centrífuga al cual se le agregó previamente 11.2 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para estabilizar la solución y 10 mL de agua desionizada.
- Finalmente, se aforó a 50 mL con agua desionizada y,
- La solución obtenida se analizó por FAAS.

## Digestión Parcial Ácida

Únicamente el Zinc, Plomo y Arsénico total, se determinaron mediante digestión parcial ácida empleando Agua Regia Invertida (HNO<sub>3</sub>:HCl 3:1 v/v). Lo anterior debido a que el ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), empleado para eliminar las interferencias producidas por el ácido fluorhídrico, interfiere en el análisis de estos metales puesto que el Boro absorbe en el intervalo de 249.7 a 208.9 nm y dicho intervalo se encuentra muy cercano a las longitudes de onda utilizadas en el análisis de Zn, Pb y As, por lo que se decidió emplear la digestión parcial ácida para su análisis. La metodología empleada se describe a continuación:

- Se pesaron aproximadamente 0.3 g de las muestras RCA1, RC2 y RLC5 y 0.1 g de las muestras RLC3, RLC4, RCA6, RCA8, RCA9, RCA10, RTX11 y RTX12. Las muestras RCA1, RCA2 y RLC5 corresponden a las muestras control cuyas concentraciones de metales son inferiores al resto de las muestras por lo que es necesario emplear una mayor cantidad para el análisis de Zn, Pb y As.
- A las muestras ya pesadas se les agregó 14 ml de agua regia invertida (HNO<sub>3</sub>:HCl 3:1 v/v) y se digirieron en un horno de microondas marca CEM modelo MDS2000, bajo las siguientes condiciones: Tiempo 45 min, Fan cero(0), Presión 90 PSI.

- La solución obtenida se dejo enfriar por alrededor de 1h y posteriormente se filtró utilizando Filtros Wathman No.1 y se aforó a 50 ml con agua desionizada.
- La solución final se analizó con un equipo de Absorción Atómica modelo AAnalyst 100 marca Perkin Elmer y por Horno de Grafito modelo HGA 850 de la misma marca.

#### Control de Calidad

Se llevó a cabo el control de calidad durante los procedimientos y análisis de los metales totales conforme a lo siguiente: se seleccionaron los estándares Buffalo River Sediment (clase NIST no. 8704) y Montana Soil (clase NIST no. 2710) de acuerdo a las concentraciones de Zn, Cu, Fe, Pb y As que se aproximaran más a las presentes en el área de estudio. La metodología empleada en su preparación fue similar a la descrita en el apartado de digestión parcial y total variando únicamente la cantidad de estándar empleado (0.5 g para el estándar Buffalo River Sediment y 0.1 g para el estándar Montana Soil), lo cual se debió a la diferencia en concentración de cada uno de los metales contenidos en los estándares (tablas 2 y 3).

#### Cobre y Hierro Totales

El cobre y hierro totales, fueron determinados a partir de la digestión total de los sedimentos obtenidos en el río Cacalotenango. Se realizaron cuatro réplicas en cada una de las determinaciones de Cu y Fe totales. El estándar Buffalo River Sediment 8704 (NIST) es representativo de sedimentos contaminados; las concentraciones certificadas de los elementos de interés, así como de algunos de los elementos que contiene dicho estándar se presentan en la tabla 2.
Buffalo River Sediment			
Elemento	Conc. Certificada (mg/kg)		
Zn	$408 \pm 15$		
Cu	99		
Fe (%)	$3.97 \pm 0.10$		
Cd	$2.94 \pm 0.29$		
Pb	$150 \pm 17$		
As	17		
V	$94.6 \pm 4.0$		
Li	50		
Ni	$42.9 \pm 3.7$		
Cr	121.9± 3.8		
Al	$6.10 \pm 0.18$		

Tabla 2. Concentraciones certificadas de los elementos presentes en el estándar Buffalo River. Los elementos en negrita corresponden a los analizados en este estudio.

## Zinc, Plomo, Arsénico Totales

A diferencia del Cu y Fe totales, el Zinc, Plomo y Arsénico total fueron obtenidos por el método de digestión parcial descrito. Para el análisis de estos metales se emplearon los estándares Montana Soil y Buffalo River Sediment. En el caso del Zn, se realizaron siete réplicas del estándar Buffalo River; en el caso del Pb se realizaron siete réplicas para ambos estándares; y para el Arsénico, se realizaron únicamente cinco réplicas para el estándar Montana Soil por ser el estándar que presentó los mejores resultados en la recuperación de este metal. El estándar Montana Soil (2710) Highly Elevated Trace Element Concentrations es representativo de suelos altamente contaminados y las concentraciones certificadas de los elementos determinados en este trabajo y de algunos otros elementos que contiene el estándar se presentan en la tabla 3.

Montana Soil Highly Trace Element			
Elemento	Conc. Certificada (mg/kg)		
Zn	6952 ± 91		
Cu	$2950 \pm 130$		
Fe (%)	$3.38 \pm 10$		
Cd	$21.8 \pm 0.2$		
Pb	$5532 \pm 80$		
As	626 ± 38		
V	$76.6 \pm 2.3$		
Ag	$35.3 \pm 1.5$		
Hg	$32.6 \pm 1.8$		
Ni	$14.3 \pm 1.0$		

Tabla 3. Concentraciones certificadas de los elementos presentes en el estándar Montana Soil (NIST). Los elementos en negrita corresponden a los analizados en este estudio.

Los resultados obtenidos del control de calidad se presentan en el capítulo de anexos.

## Capítulo 4. Conceptos Teóricos

#### Proceso Minero y Beneficio de Minerales de Mena

Los procesos mineros, incluyen pasos como la extracción y beneficio durante la producción. Por un lado, la extracción remueve el mineral de la tierra o suelo, mientras que, el beneficio concentra el valor del metal en minerales de los cuales remueven los constituyentes no requeridos. Otras etapas previas que se incluyen en los procesos mineros son la prospección y exploración que darán paso a las etapas ya mencionadas de explotación o extracción y beneficio (USEPA<sup>1</sup>, 1995).

*Prospección*. Es la búsqueda de zonas geológicas susceptibles de explotación sobre zonas en las que se presume existe un yacimiento minero (vetas, diseminados, etc.) a través de estudios de campo, del empleo de métodos geofísicos – gravimetría, densitometría– y del estudio geológico del área de interés.

*Exploración*. Es la operación que se realiza para hacer posible la explotación del mineral contenido en un yacimiento. Incluye la evaluación física del área determinada a través de la prospección. En esta etapa se pueden realizar acciones de barrenación, obras y perforaciones directas con el fin de determinar el valor económico del yacimiento encontrado, además, incluye la apertura de caminos e instalación de campamentos.

*Explotación*. Es la actividad de extracción de los minerales contenidos en un yacimiento en donde existe una transformación del medio ambiente, debido a actividades como la perforación, construcción de galerías, tajos, tiros, socavones, uso de explosivos, acarreo y transporte de minerales fuera de la mina, por medio de rieles o ruedas.

*Beneficio.* Se refiere al procesado de los minerales extraídos para regular su tamaño (disminución de grano), remover impurezas (minerales de ganga), o para mejorar

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA).

la pureza, calidad o grado del producto deseado (USEPA, 1995). El Beneficio comprende las etapas de preparación mecánica, metalurgia y refinación. El mineral que sale de la mina se somete a un proceso metalúrgico llamado concentración para mejorar su ley y en las fundiciones el concentrado es llevado a altas temperaturas para eliminar impurezas y poder refinarlo posteriormente (www.minem.gob.pe).

En el distrito minero de Taxco de Alarcón, los minerales obtenidos durante la explotación de los yacimientos, se benefician a través del método denominado *flotación selectiva*, que a continuación se describe.

#### Flotación selectiva

Este método consiste en el empleo de agua y reactivos químicos colocados en un tanque para adherir un mineral o grupo de minerales hacia burbujas de aire producidas a través de la agitación. La adhesión de los minerales hacia las burbujas (flotación) produce que los minerales de mena se separen de los minerales de ganga.

Los reactivos empleados durante la flotación selectiva incluyen colectores, espumantes, antiespumantes, activadores y depresores. Así, el empleo de un cierto reactivo químico dependerá de las características del mineral que se desee recuperar y dependiendo de ello, los reactivos pueden contener dióxido de azufre, ácido sulfúrico, compuestos cianurados, cresoles, hidrocarburos, ácido clorhídrico, compuestos de cobre o polvos de zinc (USEPA, 1995).

Los minerales del distrito minero de Taxco beneficiados por el método detallado se procesan en la planta El Solar, la cual, tiene una capacidad instalada de 3300 ton/día. Hasta el año de 1999, la capacidad utilizada de la planta fue de 1682 ton/día. Sin embargo, en 1988 se beneficiaron 786,420 t, en 1989 fueron 889,080 t, mientras que en 1996 se trataron 525,072 t que produjeron 26674 t de concentrado. El producto final de los procesos de flotación son principalmente concentrados de plomo y zinc que se envían a los estados de Torreón y San Luis Potosí, respectivamente (SECOFI, 1999).

Residuos generados durante los procesos de extracción y beneficio

Durante la extracción y beneficio de los minerales, se produce una serie de desechos tanto sólidos (residuos rocosos, minerales de ganga, jales, partículas suspendidas –polvo–) como líquidos (agua de mina, residuos líquidos provenientes de la extracción y concentración del mineral), USEPA, (1995). Entre los residuos sólidos, como ya se mencionó, se encuentran los jales, cuyos depósitos han sido generados por aproximadamente 400 años en el distrito minero de Taxco. Los residuos mineros, se encuentran constituidos por dos tipos de materiales: el primer tipo se genera durante la extracción de los minerales y corresponde a suelo y roca removida que permiten tener un fácil acceso al cuerpo mineralizado. Estos materiales, contienen típicamente suelo superficial y vegetación, mientras que los desechos de roca incluyen roca removida de las perforaciones y roca embebida dentro del cuerpo mineral o dentro de los minerales (USEPA, 1995). El segundo tipo de material, corresponde a los materiales producidos durante los procesos de beneficio e incluyen mezclas de impurezas, metales traza y residuos de los productos químicos utilizados durante el beneficio, usualmente, también se encuentran lodos con residuos sólidos de molienda (USEPA, 1995).

Una vez que se han generado estos desechos (jales) deben depositarse; por lo general estos depósitos se realizan muy cercanos a las minas dependiendo de la topografía y de las condiciones del sitio (permeabilidad), así como de los factores económicos (USEPA, 1995). En el distrito minero de Taxco, el depósito de los jales se ubica como rellenos de barrancas, relleno de algunos sistemas de minado (vetas y mantos) –SECOFI, 1999– o simplemente se depositan al aire libre.

#### Especiación

Los términos forma química o especie están relacionados con el concepto *especiación*; el cual se refiere a la distribución que tiene un elemento entre sus distintas formas químicas o especies (Bourg, 1995). Es decir, que cada elemento puede presentarse de distintas maneras (complejos orgánicos, inorgánicos, adsorbidos a superficies, precipitados) en un sistema acuático o terrestre y que dependiendo de la forma en que se presenten podrán tener una mayor o menor movilidad y/o solubilidad (Fig. 6). Así, por ejemplo, las especies sólidas tienden a ser menos móviles que las formas disueltas o coloidales. La identificación de las especies o formas en las que se encuentren los metales son la clave para entender el comportamiento de los metales en los sistemas naturales y contaminados (Bourg, 1995).



Fig.6. Especies químicas en las que un metal libre puede encontrarse en los sistemas naturales (acuáticos o terrestres). Todos los procesos pueden realizarse simultáneamente con otros cationes incluyendo H<sup>+</sup> (Bourg, 1995).

#### Extracción Secuencial

La distribución de un metal entre sus variadas y posibles especies es el resultado de una serie de complejas reacciones químicas (Bourg, 1995). En el pasado la evaluación del impacto ambiental que los metales pudieran tener en el medio ambiente se realizaba a través de la cuantificación de las concentraciones totales. Sin embargo, esta forma de evaluación resultaba en la afirmación de que todas las formas químicas o especies de un elemento específico tenían el mismo impacto en el entorno (Tessier, et al. 1979). Actualmente, se sabe que no se tiene el mismo potencial de contaminación cuando un metal se encuentra únicamente adsorbido por fuerzas electrostáticas a los sedimentos que cuando este mismo metal se encuentra asociado a fases donde su liberación depende más bien de cambios químicos (e.g., cambios de pH). Por lo tanto, para conocer las distintas fracciones a las cuales los metales pueden asociarse, se han diseñado métodos donde a través del empleo de distintos reactivos selectivos los metales pueden ser liberados y cuantificados en dichas fracciones. Así pues, los procedimientos de extracción pueden dividirse en: a) el diseño de métodos para la separación de metales únicamente de las fracciones residual y no residual; y b) los métodos más elaborados que hacen uso de reactivos selectivos. Haciendo uso de éste última división, podemos entonces conocer la asociación, por ejemplo, de Pb hacia carbonatos (cerusita) o a hacia sulfuros (galena) en una muestra de suelo o sedimento. Al proceso de emplear reactivos selectivos para obtener la concentración de metales asociados a fracciones específicas es conocido como Extracción Secuencial. Las fracciones que se han definido para ello son: fracción lábil, asociados a carbonatos, asociados a oxihidróxidos de Fe y Mn, MO/sulfuros y fracción residual (Tessier, et al. 1979). Con el paso del tiempo, la extracción secuencial ha sido adaptada para el estudio de metales específicos y su uso se ha ampliado, por ejemplo, hacia el estudio de los desechos mineros (jales). Estos procedimientos, a pesar de sus modificaciones, conservan el principio general de hacer reaccionar una muestra de suelo, sedimento o jales con soluciones químicas

selectivas (Pagnanelli et al, 2004). Un ejemplo de esto, es el método diseñado por Dold (2003) quien propone el uso de la extracción secuencial para el estudio específico de Cu asociado a sulfuros en jales, empleando reactivos que atacan únicamente a los sulfuros primarios y secundarios de Cu. Amacher, et al, (1995), emplea la extracción secuencial, incluyendo extractantes y procedimientos específicos para atacar los carbonatos, óxidos de Mn, óxidos amorfos de Fe y óxidos cristalinos de Fe. Pese a la amplia difusión que tienen los métodos de extracción secuencial, se enfrentan a una serie de problemas como, la baja reproducibilidad, la incertidumbre de conocer o no la efectividad del extractante empleado y la posible readsorción de los metales durante la extracción (Pagnanelli et al, 2004, Nirel y Morel, 1990). Por otro lado, la capacidad que tienen los procedimientos de extracción secuencial para adaptarse dependiendo de los objetivos de nuestro trabajo y el bajo costo que representa su empleo ha logrado que sean aceptados ampliamente en los distintos estudios ambientales. No obstante, siempre debe tenerse en mente las limitaciones de todas y cada una de las técnicas que se empleen en los estudios de carácter ambiental.

#### Metales

El termino *metal*, describe típicamente a un elemento que es buen conductor de la electricidad y tiene una alta conductividad térmica, alta densidad, es maleable, dúctil y electropositivo. Sin embargo, existen algunos elementos a los cuales nos referimos como *metaloides* porque poseen las características tanto de un metal (c.f. supra) como de un no metal (Connell y Miller, 1984). La presencia de metales en el entorno ecológico, puede deberse a procesos naturales (formación, intemperización y erosión de rocas, actividad volcánica, formación de suelo) o antropogénicos (minería, desechos urbanos e industriales, quema de combustibles fósiles).

A pesar de que existe una concentración natural de metales en el medio ambiente, se ha registrado un aumento en su concentración asociada, principalmente, al desarrollo de industrias como la minería, fundidoras, extracción y quema de combustibles fósiles (Bradl, 2005; Callender, 2004) – tabla 4. El dramático ascenso en la concentración de metales en el medio ambiente trae como consecuencia la afectación de la fauna, flora, así como de los suelos y de los cuerpos de agua (superficiales y subterráneos) – Fig. 7–.

Elemento	Emisiones Atmosféricas		
	Natural	Antropogénica	
Cadmio	0.29	5.5	
Plomo	4	400	
Cobre	19	260	
Zinc	36	840	

Tabla 4. Emisiones (en 10<sup>3</sup> tons/año) naturales y antropogénicas hacia la atmósfera de Cd, Pb, Cu y Zn. La emisión y deposición atmosférica son consideradas una fuente de metales para los suelos, plantas y cuerpos de agua debido a que pueden transportarlos como partículas suspendidas (Bradl 2005).



Fig. 7. Diagrama de la introducción de contaminantes hacia el medio ambiente y su impacto en cada una de los caracteres, funciones y estructuras de las poblaciones de seres vivos. (Connell y Miller, 1984).

## Fuentes Naturales

La principal fuente natural de los metales es la propia corteza terrestre, la cual se intemperiza (disuelve) y erosiona (material particulado) o se inyecta hacia la atmósfera a través de la actividad volcánica (Callender, 2004). El intemperismo, erosión y actividad volcánica conforman el 80% de las fuentes naturales de metales. Callender (2004) señala que las emisiones naturales de Plomo son de 12000, Zinc de 45000, Cadmio de 1400, Cromo de 43000, Cobre 28000 y Níquel de 29000 toneladas métricas por año. Bradl (2005), menciona cantidades naturales de emisión, mucho mayores, para los mismos metales (excepto para Ni y Cr) tabla 5. Así, se puede decir que existe una abundante cantidad de metales que son emitidos naturalmente. Sin embargo, en muchas ocasiones estos niveles naturales son rebasados en varios órdenes de magnitud por las emisiones antropogénicas (Callender, 2004).

		Tipo de	Rocas		Su	elos	Veg	etación
Metal	Granito	Basalto	Lutitas	Caliza	Suelos Cultivados	Suelos sin Cultivar	Natural	En Terreno Mineralizado
Al	7.2	8.2	8	0.42		1.1 - 6.5	0.1-3.9	
As	2	2.2	13	1	5.5 - 12	6.7 - 13		
Be	3	0.7	3	0.X	1 – 1.2	0.76 - 1.3		
Cd	0.13	0.21	0.3	0.3		0.1-0.13	0.95-20	
Со	4	47	20	0.1	1.3 – 10	1 - 14	0.65 - 400	>50
Cr	10	185	100	11	15 - 70	11 – 78	2.2-22	
~	•	~ 4	=0				<b>F0 0F0</b>	50-60 a 100- 200 en
Cu	20	94	50	4	9.9 - 39	8.7 - 33	50-270	ocasiones >1000
Fe	1.42	8.6	5.1	0.38	1.4 - 2.8	0.47 - 4.3	0.08-0.93	
Hg	0.03	0.09	0.4	0.04	30 - 69	45 - 160		
Mn	0.045	0.18	0.09	0.11	0.099-0.74	0.006-0.11	0.05 - 1.4	
Mo	1	1.5	2.627	3		0.2 – 5	0.76-7.6	
Ni	10	145	60	20	1.8 - 18	4.4 - 23	0.81-130	>100 a veces 2000
Pb	17	7	20	9	2.6 - 27	2.6 - 25	24 - 480	
Sb	0.22	0.6	1.5	0.2		2.0		
Sc	7	27	16	1	2.8 – 9	2.1 - 13		
Se	0.05	0.05	0.6	0.08	0.28-0.74	0.27-0.73	0.01-0.42	
Sn	3	1.5	6	0.X		3 - 10		
Ti	0.12	1.14	0.60	0.04	0.17 - 0.40	0.17-0.66	0.07-0.12	
T1	2.3	0.21	1.4	0.0X				
$\mathbf{V}$	50	225	140	20	20 - 93	15 – 110	2.6 - 23	
Zn	50	118	85	20	37 - 68	25 - 67	170-1800	

Tabla 5. Concentraciones naturales de metales en rocas, suelos y vegetación. Las concentraciones se encuentran en ppm, excepto para Hg (ppb), Fe (%), Mn (%) y Ti (%). Modificada de Bradl (2005).

#### *Fuentes Antropogénicas*

Existe una gran variedad de fuentes antropogénicas que liberan metales al medio ambiente (tabla 5). Sin embargo, las fuentes principales y mundialmente reconocidas son la industria minera y las fundidoras. La minería genera todo tipo de metales y origina contaminación (Moreno-Sánchez et al, 1999) a través de la liberación de dichos metales hacia los ambientes fluviales (cuerpos de agua superficiales y subterráneos) y suelos, a través de depósitos de desechos mineros o jales que contengan metales traza o minerales como la pirita que al oxidarse genera drenaje ácido de mina (DAM). Bajo esas condiciones de acidez, puede también movilizar metales que pueden causar problemas de salud y ambientales a través de la respiración e ingesta de agua y alimentos contaminados. La minería de Au es una de las actividades extractivas que tiene mayores consecuencias debido al proceso de amalgamación con Hg (altamente bioacumulable). Las industrias fundidoras emiten metales a la atmósfera a través de los procesos de refinación a altas temperaturas. Por ejemplo, en la industria del plomo, metales como Pb-Cu-Zn-Cd son liberados en cantidades substanciales. Mientras que en la fundición del cobre y níquel, metales como el Co-Zn-Pb-Mn y propiamente Cu-Ni son emitidos a la atmósfera. En la industria del Zn, los metales liberados son Zn-Cd-Cu-Pb. Otras fuentes antropogénicas que introducen metales hacia la atmósfera son la quema de combustibles fósiles, la incineración de los desechos municipales, la producción de cemento. Fuentes antropogénicas como la descarga de lodos residuales, el uso de fertilizantes y pesticidas, desechos animales, la descarga de aguas residuales, la combustión de escorias de la industria minera, así como, desechos químicos contribuyen también a la introducción de metales hacia los ambientes terrestres (suelos y sedimentos) y acuáticos (Förstner, 1995; Callender, 2004, Moreno-Sánchez et al, 1999). Muchos de los sitios en el mundo que se encuentran afectados por metales subrayan generalmente la presencia de Plomo, Cromo, Arsénico y Cadmio, además de Cobre, Zinc, Mercurio y Níquel (Förstner, 1995).

#### Solubilidad y movilidad de metales

Bajo ciertas condiciones, algunos metales asociados a los sedimentos y partículas suspendidas pueden ser liberados e introducidos nuevamente hacia la columna de agua sobreyaciente a través de la remobilización y difusión vertical (Connell y Miller 1984). Las cinco principales variables que controlan la movilización de metales, se describen a continuación.

<u>Concentraciones elevadas de solutos.</u> Las altas concentraciones de iones, pueden competir por los sitios de adsorción sobre las partículas sólidas, desplazando a los iones metálicos sorbidos.

<u>Cambios en las condiciones Redox.</u> El decremento en el potencial Oxígeno en los sedimentos, resulta en cambios de la forma química de los metales y, por lo tanto, en cambios en la solubilidad en agua. Bajo condiciones reductoras, los metales traza pueden presentarse como: a) complejos sulfurosos de Cd, Hg, y Pb; b) complejos orgánicos de Fe y Ni; c) complejos clorados para Mn; d) complejos hidróxidos para Cr. Bajo condiciones oxidantes, la solubilidad de los iones metálicos, está influenciada por un cambio gradual de sulfuros metálicos a hidróxidos, carbonatos, oxihidróxidos, óxidos o silicatos.

<u>*Cambios de pH.*</u> La reducción del pH permite la disolución de carbonatos e hidróxidos, así como el incremento en la desorción de los cationes metálicos debido a la competencia con los iones hidrógeno.

<u>Presencia de Agentes Complejantes.</u> Los metales y metaloides pueden formar complejos estables y/o solubles con algunas especies naturales y sintéticas, así como, ser adsorbidos a las partículas sólidas.

<u>*Transformación Bioquímica.*</u> Esto permite la transferencia de metales presentes en los sedimentos hacia la fase acuosa o su ingesta por los organismos acuáticos y su subsiguiente liberación, vía productos de descomposición.

## Biodisponibilidad

Introducción de Metales hacia el hombre y la biota

Los metales pueden introducirse a la biota y humanos a través de tres principales caminos: a) vía atmósfera (aire) o deposición atmosférica de metales en agua y suelos, b) vía ingestión de agua contaminada o de alimentos que han sido preparados o irrigados con agua contaminada y c) vía acumulación en tejidos de los alimentos (plantas o animales) que son consumidos (Bradl *et al*, 2005).

#### Aire

Los metales potencialmente tóxicos pueden entrar al organismo por medio de procesos biológicos naturales como la respiración, cuando los metales viajan a través de la atmósfera como compuestos volátiles o particulados. La respiración de polvos que contienen metales es una de la forma más grave en que los metales pueden introducirse al ser humano, principalmente en los lugares de trabajo. Problemas de salud como la enfermedad del "pulmón negro", silicosis, se ha atribuido a la entrada de metales vía respiración; además de enfermedades como cáncer, enfermedades del riñón, hígado, abortos, daños visuales y neurológicos así como efectos negativos en el sistema inmunológico, alergias, anemias (Bradl *et al*, 2005).

#### Agua

El segundo patrón de entrada para los metales hacia los organismos vivientes (incluyendo al hombre) es a través del uso y consumo de agua contaminada, la cual se puede ingerir directa o indirectamente por medio de la preparación de alimentos o la irrigación de plantas que finalmente serán consumidas tanto por el hombre como por la fauna (Bradl *et al*, 2005).

## Cadena Alimenticia

La tercera ruta de entrada es a través de la comida que puede contener naturalmente elevadas concentraciones de metales y/o contener metales debido a procesos de bioacumulación. La principal ruta de acceso de los metales hacia la cadena alimenticia es a través de las plantas. Si los suelos contienen naturalmente elevadas concentraciones de metales y además son mezclados con lodos que contienen metales o son irrigados con agua contaminada (con metales), entonces algunas plantas acumularán en exceso estos metales, resultando en cosechas de alimento (frutas, leguminosas, raíces, etc.) y follaje para animales con altos contenidos de metales y la transferencia de estos hacia los humanos se hace entonces en los más altos niveles tróficos. La introducción de los metales hacia los tejidos de los alimentos depende de cómo esté ligado el metal al suelo, la fase del suelo a la que esta ligado y su forma química. Los contaminantes, entiéndase metales, pueden estar presentes en el suelo como particulados, películas líquidas, iones adsorbidos o absorbidos en la fase líquida de los poros (Bradl *et al*, 2005).

## Biodisponibilidad y Bioacumulación

Una vez que se han descrito las principales rutas de acceso de los metales hacia los humanos y la biota podemos entonces hablar de lo que significa la *biodisponibilidad, bioacumulación* y de algunos factores que las controlan como la solubilidad y movilidad.

Existen numerosas definiciones acerca del concepto de biodisponibilidad. La toxicología la define con respecto a las diferencias en concentración de una sustancia tóxica en la sangre vía dosis oral en un tiempo definido, contra la misma dosis introducida al cuerpo vía intravenosa (Smith y Huyck, 1999). En

ecotoxicología, la biodisponibilidad, se puede definir como "la porción de una sustancia química en el ambiente que está disponible para la acción biológica, tal como el ser ingerido por un organismo" Bradl *et al*, (2005). Por otro lado, en los contaminantes asociados a sedimentos, la biodisponibilidad, se define como "la fracción de un total de cierto contaminante, en el agua intersticial o sobre partículas de sedimentos, que esta disponible para la bioacumulación" Bradl *et al*, (2005). En términos de toxicidad ambiental, la biodisponibilidad, varía de acuerdo con la sustancia tóxica bajo estudio, el método de determinación de la cantidad del tóxico absorbido y el organismo considerado como el objetivo (Smith y Huyck, 1999). De acuerdo con lo anterior, la bioacumulación se puede definir como "la ingesta, acumulación y forma de introducción de un contaminante vía todas las rutas de acceso disponibles hacia el organismo" e incluye la forma en que estos metales se introducen a la cadena alimenticia –Bradl *et al*, (2005); Connell y Miller (1984).

La biodisponibilidad está influenciada principalmente por la solubilidad y la movilidad de los metales, que a su vez están controladas por una serie de variables como son el pH, materia orgánica, potencial redox, presencia de oxihidróxidos de Fe/Mn y probablemente los procesos de biometilación (Brad *et al*, 2005; Groot, 1995). Mientras que en los sistemas acuáticos la solubilidad y movilidad está controlada por variables como el pH, materia orgánica, alcalinidad y salinidad (Bradl *et al*, 2005).

Por otro lado, la bioacumulación depende de diversos factores como la solubilidad, características del sedimento (e.g. CEC, pH), calidad del agua (e.g. temperatura), características biológicas (e.g comportamiento de los organismos, modos de alimentación), fuente y edad del agua, tamaño y longitud de un organismo (Bradl *et al*, 2005).

## Toxicología

Para entender la toxicidad de los metales primero definiremos varios términos. La *toxicología* se refiere al estudio de las sustancias tóxicas conocidas y de sus efectos desfarovables sobre los organismos vivientes o sobre la salud de los seres humanos (Fergusson, 1990; Smith y Huyck, 1999). La *ecotoxicología*, puede definirse como el estudio de las sustancias potencialmente peligrosas en el ambiente e involucra a la química ambiental, toxicología y ecología (Smith y Huyck, 1999). Así, la toxicidad puede ser definida como la capacidad de una sustancia para causar daños a los organismos vivos. El nivel de toxicidad de una sustancia está relacionado con la cantidad que causa un efecto adverso y relacionado también al tipo de efecto (Fergusson, 1990). La toxicidad puede ser aguda o crónica. Se habla de toxicidad aguda cuando una exposición única al agente tóxico causa un daño orgánico mensurable que puede provocar la muerte (Connell y Miller, 1984). La toxicidad crónica se refiere a aquella donde los efectos de la sustancia tóxica demoran en hacerse visibles, es decir, no se observan en horas o días, pueden tardar meses o años en presentarse debido a la ingesta de pequeñas dosis durante un periodo de tiempo considerable (Fergusson, 1990; Connell y Miller, 1984). Los efectos tóxicos de un elemento, se miden a través de la relación dosis-respuesta, donde la respuesta es el signo de un efecto adverso (Fergusson, 1990).

Muchos elementos químicos también son esenciales o al menos benéficos para la salud humana (Fergusson, 1990). Todos los seres vivos, necesitamos de diversos iones inorgánicos esenciales (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sup>2-</sup>4, PO<sup>3-</sup>4, NO<sup>-</sup>3) para realizar funciones primordiales. Sin embargo, también existen iones metálicos que pueden ser tóxicos y no estar asociados a ninguna actividad biológica como el Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup>. Por el contrario, existen iones metálicos que sí cumplen con funciones vitales (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>), pero incluso estos iones, pueden llegar a causar daños (algunos irreversibles) cuando se ingieren en dosis y concentraciones elevadas (Moreno-Sánchez *et al*, 1999; Fergusson, 1990). Para la mayoría de los

seres vivos es extremadamente tóxica la exposición a un exceso de metales como Cd, Hg, Cr, Ni y Pb. Uno de los efectos de esta intoxicación es la penetración de los metales hacia las células a través de sistemas de captación de iones metálicos esenciales –Ca, Mg, Cu y Zn– que son sustituidos en las células por los metales (Moreno–Sánchez *et al*, 1999). En algunas circunstancias, los elementos pueden tener efectos antagónicos o sinérgicos sobre las propiedades de otros elementos. Por ejemplo, algunos elementos reducen su potencial tóxico en presencia de otros (e.g. Se es antagónico del As, y viceversa), y algunos otros aumentan su potencial tóxico cuando se encuentran combinados (Pb es sinérgico en presencia de Fe, Cu,) tabla 6, Fergusson (1990).

Elemento	Efecto del Plomo
Fe	Pb compite con Fe en los intestinos, inhibe la incorporación de Fe, produce un efecto de deficiencia de Fe y anemia.
Ca	El plomo incrementa la deficiencia de Ca y por otro lado, el calcio puede disminuir la toxicidad del Pb, es por eso que a los trabajadores expuestos al plomo se les pide que beban leche.
Zn	El plomo interfiere con la actividad de las enzimas para bio-sintetizar el Zn, pero adicionar zinc puede también disminuir los efectos tóxicos del plomo.
Cu	El plomo incrementa la deficiencia de Cu.



A pesar de que los metales están presentes en los ambientes acuosos (Fig. 8), estos tienen una gran variedad de especies con distintos potenciales de toxicidad y bioacumulación (Blowes *et al*, 2004). Las transformaciones entre las distintas especies de los metales dependen de las características físicas y químicas del medio

y su extensión en la bioacumulación depende de factores como pH, potencial redox, contenido de carbón orgánico, concentración y composición de otras especies disueltas, así como la composición del sedimento (Blowes *et al*, 2004). Por otro lado, el grado de toxicidad depende de factores como tiempo de exposición, dosis de ingesta, vía de exposición (inhalación, ingesta, absorción cutánea), la especie química del metal y los distintos metales que se encuentren a su alrededor. Por ejemplo, la toxicidad del As decrece en el orden As (III) > As (V) > As orgánico (Fergusson 1990), donde el As (III) es hasta cien veces más tóxico que el As (V), Moreno-Sánchez *et al*, (1999). De otra manera, el Cr (VI) es altamente soluble y hasta trescientas veces más tóxico que cuando se encuentra como Cr (III), el cual, es esencial tanto para el hombre como para otros animales, Armienta, (2001, 1996). Metales como el Zinc, Cu, Pb son considerados también altamente tóxicos y dañinos tanto para la biota como para los seres humanos (Fellenberg, 1999). El Fe es un elemento muy abundante en la corteza terrestre y esencial para la vida humana y pese a ello también tiene implicaciones toxicológicas (Blowes *et al*, 2004).

#### Toxicología de los Metales

Metales tales como el Hierro, Cu, Pb, As, Zn, entre otros (Cd, Cr, Co, Hg, Se, Ni), pueden producir especies reactivas con el oxígeno (Blowes *et al*, 2004; Moreno-Sánchez *et al*, 1999) que resultan en daños al ADN, peroxidación de lípidos (formación de radicales libres), empobrecimiento de sulfhidrilos, y homeostasis cálcica (Blowes *et al*, 2004). La toxicidad inherente a estos elementos y producida por la oxidación de estos metales, involucra generalmente síntomas de neurotoxicidad y hepatotoxicidad (Blowes *et al*, 2004). Las reacciones de los metales están influenciadas por reacciones de óxido-reducción que ocurren en sistemas acuosos afectados por los efluentes de las minas. Por lo tanto, las especies que tienen más de un estado de oxidación (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>) son más móviles, reactivas y exhiben diferencias en el grado de toxicidad (Blowes *et al*, 2004).

Forma del metal en el agua In	rgánico orgánico Particulado
Presencia de otros	acción conjunta
metales o tóxicos	in Interacción
A	antagonismo Ménos que aditivo
Factores que	femperatura
influencian la fisiología	H
del organismo y	)xígeno disuelto
posiblemente la forma	uz
del metal en el agua	alinidad
Condición del organismo E	Estadio de vida (larva, etc.)
E	Cambios en el ciclo de vida (reproducción,
E	etc.)
E	Edad y tamaño
S	Gexo
Comportamiento A A C	Hambruna Actividad Protección adicional (caparazón) Adaptación a los metales Comportamiento alterado

Fig. 8. Factores que influencia la toxicidad de los metales en solución. (Connell y Miller, 1984.Chemistry and Ecotoxicology of Pollution pp.319).

*Zinc* (*Zn*). El Zinc, número atómico 30, tiene un color al igual que el plomo, blanco–azulado; es un metal relativamente suave con una densidad de 7.133 g/cm<sup>3</sup>, tiene un peso atómico de 65.39. Su punto de fusión es de 419 °C y su punto de ebullición es de 907 °C. El Zinc, es un metal divalente y pertenece al grupo IIB de la tabla periódica y se clasifica como un metal calcófilo. El contenido promedio de Zn en la litósfera es alrededor de 80  $\mu$ g/g; las principales fuentes minerales de

Zn son la esfalerita (ZnS) y wurtzita; en menor proporción se encuentran la smithsonita (ZnCO<sub>3</sub>), willemita (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) y la zincita (ZnO) (Callender *et al*, 2004).

El Zinc es esencial para las plantas y animales. En las plantas, el Zn está involucrado en distintas metaloenzimas, es catalizador en procesos de oxidación y síntesis de proteínas, así como en la transformación de carbohidratos. Concentraciones mayores a 100 ppm ocasionan síntomas de fitotoxicidad similares a la clorosis. El Zn también es esencial para los humanos, su deficiencia resulta en dermatitis, anemias, hipogonadismo y en disfunciones neurofisiológicas. Por otro lado, los efectos tóxicos del Zn en humanos son muy raros y solamente se han reportado efectos en la metabolización del colesterol cuando se ingieren altas dosis de Zinc (Bradl *et al*, 2005).

*Cobre (Cu)*. El Cu tiene número atómico 29 es un metal rojizo, dúctil y maleable, con muy buena conductividad del calor y la electricidad. Pertenece al grupo IB de la tabla periódica, tiene un peso atómico de 63.55 su punto de fusión es de 1083<sup>o</sup>C y, su gravedad específica es de 8.96 g/cm<sup>3</sup>. El Cu tiene dos estados de oxidación Cu (I) y Cu (II). Usualmente es isomorfo con los iones de Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, y Fe<sup>2+</sup> en su estado de oxidación II. El Cu forma una gran variedad de sulfuros, sulfatos, carbonatos y puede presentarse también como un elemento nativo. El mineral más abundante de Cu es la calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) que contiene alrededor de 34% de Cu. El Cu se ubica por debajo del Zn en orden de abundancia y su concentración promedio en la corteza terrestre oscila entre 24 y 55 ppm (Bradl *et al*, 2005).

El Cu es un micro nutriente esencial puesto que es constituyente de metaloenzimas y de otras proteínas implicadas en los procesos de transporte de electrones y reacciones de oxido-reducción, por lo que es esencial para la nutrición de las plantas (Bradl *et al*, 2005). Los requerimientos de Cu por los organismos generalmente se satisfacen ingiriendo muy bajas concentraciones del metal (5–20 ppm), pero cuando el Cu se encuentra en forma iónica (Cu<sup>2+</sup>) es considerado

altamente tóxico para las células microbianas, así como para algunas algas, hongos e incluso animales (Moreno Sánchez, et al, 1999; Bradl et al, 2005). La toxicidad del Cu radica en las interacciones de éste con los ácidos nucleicos, en las alteraciones de enzimas y en la oxidación de componentes de las membranas (radicales libres tóxicos generados por el Cu) -Moreno Sánchez et al, (1999). En algunos peces, la toxicidad por Cu, inhibe la fertilización del esperma en un 50%, produce malformaciones en los embriones e induce la muerte en las larvas de los peces (Moreno Sánchez, et al, 1999), además, interfiere con parámetros hematológicos, actividad de las enzimas (Bradl et al, 2005). Concentraciones de alrededor de 100  $\mu g/g$  de Cu en los suelos, inhiben el crecimiento y desarrollo sexual de la lombriz (Moreno Sánchez et al, 1999). En los humanos, el Cu es necesario para la síntesis de una variedad de enzimas catalizadoras de cobre, la deficiencia de este elemento provoca anemia, desordenes cardiovasculares, de huesos, deterioro mental y del sistema nervioso, queratinización deficiente del cabello. Una ingesta < 2mg de Cu puede ser suficiente para evitar lo anterior. La toxicidad del Cu en humanos es muy rara y generalmente se asocia (sí llega a presentarse) a una malnutrición severa en niños (Bradl *et al*, 2005).

*Hierro (Fe)*. El hierro, es el elemento no. 26 de la tabla periódica, tiene un peso molecular de 55.847, su punto de fusión lo alcanza a los 1535 °C y su punto de ebullición a los 2800 °C (Pohanish, 2001). Tiene una gravedad específica de 7.874 g/cm<sup>3</sup>, es maleable y se presenta como un metal gris-plateado o como un polvo grisáceo (Marshall y Fairbridge, 1999). El Fe se encuentra como Fe<sup>0</sup> (Fe elemental), Fe<sup>2+</sup> (Fe ferroso) y Fe<sup>3+</sup> (Fe férrico). Es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre rebasado únicamente por el oxígeno, silicio y aluminio (tabla 7). La concentración promedio de Fe en la corteza es de 70, 000 ppm (7%). El Hierro es componente de todas las clases minerales (Marshall y Fairbridge, 1999) y ocurre principalmente en su forma reducida, el Fe ferroso con Mn se presenta en silicatos (olivino, piroxeno, anfíboles, y biotita). También se puede encontrar en minerales

como la pirita, pirrotita, magnetita e ilmenita. En rocas sedimentarias el Fe se presenta generalmente en su forma oxidada, en estado férrico en minerales como hematina, goetita, siderita, y magnetita. También puede estar en su forma reducida en rocas sedimentarias (Fe ferroso) en minerales como la pirita y marcasita (Marshall y Fairbridge, 1999).

Tipo de Roca	Concentración Fe (%)
Promedio cortical	7
Rocas ígneas	
Ultramáficas	9.6
Basaltos	8.6
Granitos	2.2
Rocas Sedimentarias	
Calizas	0.33
Areniscas	0.98
Lutitas	4.7
Formaciones de hierro bandeado	28.0

Tabla 7. Concentraciones promedio de Fe en la corteza y en distintas rocas corticales (Marshall y Fairbridge, 1999).

El Hierro es un elemento esencial para los sistemas metabólicos, pero las soluciones ricas en hierro, pueden desencadenar en toxicidad tanto en peces como en la biota. La toxicidad del hierro, ocurre en plantas acuáticas expuestas al agua subterránea rica en hierro. Las especies de hierro, pueden también afectar el desempeño de las branquias en los peces, causando una toxicidad aguda y la acumulación en las branquias. En las descargas de los drenajes de las minas, los precipitados de oxihidróxidos y sulfatos de Fe (III) pueden acumularse en el epitelio de las branquias, ocasionando su obstrucción y deterioro, además de afectar el mecanismo de respiración (Blowes *et al*, 2004). En los humanos, la exposición es ocupacional, a través de la minería, transporte y preparación de minerales y durante la producción y refinación del metal y sus aleaciones

(Pohanish, 2001). Algunos trabajadores pueden exponerse mientras utilizan materiales para soldar que contienen hierro. Los efectos dañinos a corto plazo a través de la *inhalación* de polvo rico en Fe y humo de óxidos de Fe pueden causar irritación del tracto respiratorio y el humo de los óxidos ocasiona fiebre que se caracteriza por un sabor metálico en la boca, garganta seca e irritada, accesos de tos, falta de aliento, debilidad, fatiga, fiebre, frío, sudoraciones, y dolor en los músculos y articulaciones. En la *piel*, el metal caliente ocasiona quemaduras e irritación. En los *ojos*, el polvo puede causar irritación e inflamación. A través de la *ingestión*, puede causar somnolencia, languidecimiento, palidez, incremento en los latidos del corazón e intervalos de respiración, choque, vómito y diarrea sanguinolenta (Pohanish, 2001). En un largo plazo, los efectos pueden ser acumulación de Fe en el cuerpo a través de la *ingesta* excesiva de compuestos de Fe, especialmente en el hígado, bazo y sistema linfático. La *inhalación* de polvo rico en hierro ocasiona pulmones "moteados", neumoconiosis benigna (Pohanish, 2001).

*Plomo (Pb).* El plomo de número atómico 82, es un mineral blanco-azulado, con lustre brilloso, es suave, muy maleable, dúctil y pobre conductor de electricidad. Tiene un punto de fusión bajo (327 °C) y es resistente a la corrosión (Bradl, 2005). Tiene una densidad de 11.342 g/cm<sup>3</sup>, por eso se emplea ampliamente como un escudo contra la radiación; su peso atómico es 207.2. El plomo tiene dos estados de oxidación (Pb<sup>2+</sup> y Pb<sup>4+</sup>). El plomo tetravalente es un poderoso agente oxidante pero no es común en el ambiente superficial de la Tierra; el plomo divalente, sin embargo, es el más estable y la mayoría de las sales que ocurren naturalmente son poco solubles. Los cloruros y bromuros son ligeramente solubles en agua, mientras que los carbonatos e hidróxidos son casi insolubles (Bradl, 2005). El plomo es considerado como un elemento calcófilo (se asocia fácilmente con el azufre) y pertenece al grupo IV-A de la tabla periódica (Callender *et al*, 2004). La concentración promedio de plomo en la litósfera es de 14 µg/g aproximadamente,

y las principales fuentes de este metal son minerales como la galena (PbS), anglesita (PbSO<sub>4</sub>) y cerusita (PbCO<sub>3</sub>), Callender *et al*, (2004).

El plomo, es considerado altamente tóxico para los humanos por lo que es uno de los elementos más ampliamente estudiados (tabla 8). En los humanos, causa anemias, inhibe la incorporación de Fe para formar el hemo, además está relacionado con el bajo peso en recién nacidos, desarrollo neurológico anormal. En experimentos con ratones, se ha observado que las hembras tienden a acumular mayores concentraciones de Pb en pulmón que los machos (253µg/g en las hembras y  $205\mu g/g$  en los machos); por otro lado, se observó también que los ratones machos, son menos tolerantes al daño ocasionado por la inhalación de Pb (Moreno-Sánchez et al, 1999). Estudios del plomo relacionado con humanos, han demostrado que este metal es capaz de provocar daños irreversibles como el decremento intelectual y la menor capacidad de aprovechamiento académico y afectación del sistema nervioso, decremento en la conducción neuromotora, aumento en malestares como cólicos, dolores de cabeza, musculares y mareos (Moreno-Sánchez et al, 1999). En el sistema renal, ocasiona daños al sistema tubular periférico reduciendo la reabsorción de glucosa y aminoácidos (Fergusson, 1990). El envenenamiento agudo por plomo, genera síntomas que incluyen nauseas, vómito, dolor abdominal, anorexia, constipación, insomnio, irritabilidad, pérdida de coordinación alteración de la conducta y, en casos más severos, agitación, hiperactividad, confusión y deterioro de la memoria, todo esto conlleva a la persona a entrar en coma y posteriormente la muerte (Fergusson, 1990). Otras afecciones que el plomo puede ocasionar es la muerte de cuna, en mujeres embarazadas incrementa el riesgo de sufrir hipertensión y defectos congénitos; glándulas como la tiroides y la suprarrenal pueden deteriorarse en algunos casos debido a los altos niveles de plomo. Como algunas funciones de reproducción son afectadas por el plomo, en algunos países no se permite a la mujeres trabajar en ambientes contaminados por plomo (Fergusson, 1990).

Plomo en Sangre (µg/dl)	Efecto		
4-6	Inhibe a la enzima ALAD		
15	Eleva los eritrocitos		
20–25	Anormalidades cromosómicas		
30	Tóxico para el feto		
30–40	Reduce la fertilidad en las mujeres		
30–40	Altera la espermatogénesis del hombre		
40	Reduce la conducción del nervio periférico		
40	Reduce la síntesis de hemoglobina		
40–60	Cambios sensoriales psicológicos y en el comportamiento		
50	Deterioro del funcionamiento renal		
> 50	Anemia		
50–60	Neuropatías periféricas		
100–120	Encelopatías		

Tabla 8. Efectos tóxicos de plomo a diferentes niveles de concentración en la sangre (Fergusson, 1990).

*Arsénico (As).* El arsénico, tienen un número atómico 33 y un peso atómico de 74.92, su nombre deriva del griego, *arsenikos*, que significa hombre. Es un metaloide cristalino con tres formas alotrópicas de colores amarillo, negro y gris (Bradl *et al*, 2005). Pertenece al grupo VA de la tabla periódica, y tiene afinidad química por el fósforo. La densidad del As en su forma estable (As gris) es de 5.73 g/cm<sup>3</sup>. Su temperatura de fusión es de 817 °C y sublima a los 613 °C (Bradl *et al*, 2005). Es un elemento abundante, ubicuo y ampliamente distribuido en la corteza terrestre (Bradl *et al*, 2005; Moreno-Sánchez *et al*, 1999). La concentración promedio de arsénico en rocas ígneas es de aproximadamente 1.5 ppm, pero en rocas sedimentarias su concentración es más alta, alrededor de 5–10 ppm (Marshall y Fairbridge, 1999). La fuente primaria de arsénico son minerales de plomo y cobre (Bradl *et al*, 2005). En la naturaleza se encuentra en una gran variedad de minerales, comúnmente en sales de Cu, Ni, Fe, o como sulfuros, óxidos y muy

raramente como arsénico nativo (Moreno-Sánchez *et al*, 1999, Marshall y Fairbridge, 1999). El mineral más común de As es la arsenopirita (FeAsS), la cual es componente ubicuo de muchos depósitos sulfurosos; aunque también se puede presentar como oropimente, (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) de color amarillo, y rejalgar (AsS) de colores rojo-naranja en depósitos de vetas hidrotermales o, como proustita (Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>) en depósitos minerales ricos en plata (Marshall y Fairbridge, 1999). Sin embargo, como el arsénico es fácilmente adsorbido o coprecipitado con óxidos de hierro y sulfuros, a menudo se presenta como un componente secundario (Marshall y Fairbridge, 1999). En los ambientes acuáticos, generalmente se encuentra en mayores concentraciones en los sedimentos y en el agua de poro más que en la columna de agua sobreyaciente. Las formas más abundantes del Arsénico, son como arseniato, As (V), y arsenito, As (III), aunque las formas metiladas (e.g. ácido metilarsénico, ácido dimetilarsénico) también pueden presentarse en los ambientes afectados por la minería (Blowes *et al*, 2004).

La toxicidad del As depende de su estado de oxidación, en los mamíferos, el As (III) es al menos 100 veces más tóxico que el As (V). En los animales, el As se concentra principalmente en el hígado, piel, riñones, bazo, pulmones y tracto intestinal (Moreno-Sánchez *et al*, 1999). La principal vía de toxicidad del arsénico hacia el humano es a través de peces que se han expuesto a los sedimentos y partículas en suspensión que contienen As y de ahí a los humanos a través de su consumo. La exposición ambiental al arsénico, es un factor causal de los carcinógenos humanos y otros problemas de salud relacionados (tabla 9). Los síntomas de la exposición crónica en humanos, incluyen hiperkeratosis (especialmente en las palmas de las manos y la planta de los pies), hiperpigmentación, enfermedades de la piel, arteriosclerosis periferial, cáncer de piel (en zonas no expuestas al sol), hígado, vejiga, enfermedad del pie negro – arterosclerosis periférica y gangrena– (Blowes *et al*, 2004; Moreno–Sánchez *et al*, 1999, Fergusson, 1990). Los efectos por intoxicación aguda de As (vía oral) son,

intenso dolor abdominal, nausea, vómito, diarrea debido al daño ocasionado al tracto intestinal, finalmente coma y la muerte (Fergusson, 1990). Los efectos a través de la inhalación de As son, irritación en la nariz y garganta, algunos efectos neurológicos como dolor de cabeza, vértigo, agitación (nerviosismo) e irritabilidad. El agua es el patrón dominante para la exposición por arsénico en humanos. Además de los afectaciones por toxicidad de As ya mencionados podemos encontrar además, alteraciones neurológicas (convulsiones, coma), intestinales (diarrea, vómito, anorexia), hepáticas (cirrosis), renales, sanguíneas (anemias) y cardíacas (taquicardias). La interacción del As con otros metales, como el Cd, aumenta su hepatotoxicidad; mientras que una alta concentración de Zn protege al hígado contra los efectos adversos del arsenito (Moreno–Sánchez *et al*, 1999).

Área Afectada	Efectos Tóxicos	
Piel	Hiperpigmentación, hiperkeratosis, enfermedad del pie negro, gangrena, cáncer de piel	
Pulmones	Cáncer de pulmón (es necesario confirmar)	
Hígado	Cirrosis	
Riñones	Problemas de reabsorción renal	
Sangre	Inhibe la biosíntesis de porfirina, afecta a los glóbulos blancos	
Sistema reproductivo	Abortos espontáneos	
Sistema nervioso periférico	Neuropatías periféricas, parálisis, pérdida del oído	
Enzimas	Inhibe algunas enzimas	
Tracto gastrointestinal	Daños al intestino, intenso dolor	

Tabla 9. Efectos tóxicos del arsénico al encontrarse en niveles elevados en el ser humano (Fergusson, 1990).

## Normalización Geoquímica

En las áreas mineras, los depósitos de jales que contienen metales potencialmente tóxicos, representan un peligro latente puesto que estos metales pueden adsorberse

a los sedimentos o suelos cercanos a ellos convirtiéndose, a su vez, en una fuente potencial de contaminantes metálicos (Loring, 1990).

Puesto que los metales tanto naturales como antropogénicos se acumulan juntos es difícil determinar la proporción que corresponde a los metales naturales y la proporción que corresponde a los metales antropogénicos. Debido a que existe una variabilidad en la cantidad de metales introducidos de manera antropogénica con respecto a la carga de sedimentos que contienen metales de manera natural, esta variabilidad depende de la distribución del tamaño de grano, de la naturaleza y proveniencia de los componentes (pobres o ricos en metales) y de los minerales presentes en los sedimentos (Loring, 1990).

Debido a dichas variabilidades, se han desarrollado un número de aproximaciones para compensar los efectos del tamaño de grano y mineralógicos relacionados con la variabilidad natural de los metales (Loring, 1990). Las aproximaciones granulométricas involucran la normalización matemática en donde, generalmente, existe una relación linear entre los contenidos de metales y la fracción de partículas <20 µm en muestras de una misma localidad (Groot, 1995). La normalización geoquímica, sin embargo, toma en cuenta la relación existente entre la concentración de metales y la concentración de un elemento conservativo (Al, Li o Sc) en una muestra o muestras de una misma localidad (Groot, 1995). De acuerdo con Lorin y Rantala (1992) el litio es el elemento que mejores resultados arroja en cuanto a la normalización geoquímica de sedimentos con influencia antropogénica.

El litio es el elemento más ligero de los metales alcalinos junto con el Na, K, Rb y Cs. Es un elemento metálico litófilo que ocurre predominantemente en minerales silicatados y se presenta la mayoría de las veces como un mineral accesorio en feldespatos potásicos, biotitas, anfíboles y minerales arcillosos (illita). El litio se encuentra exclusivamente como un ión univalente libre (Li+) en el ambiente natural. El ión litio es relativamente estable debido a que sus compuestos de fluoruro, carbonatos y fosfatos tienen una baja solubilidad además tiene una adsorción importante hacia la materia orgánica y arcillas (<u>www.gtk.fi</u>).

Meller, (1982) menciona que la abundancia promedio del litio en la corteza terrestre es de alrededor de 20 ppm con un rango que va de 5 a 200 ppm en suelos y un promedio de 10 ppm en basaltos y 60 ppm en lutitas. Wedepohl (1969) señala que la concentración de Li en la corteza continental y la corteza oceánica es de 20 y 10 ppm, respectivamente (tabla 10).

Distribución de Litio en la Tierra			
	Fracción de masa aproximada (%)	Concentración Li (ppm)	
Núcleo	31.5		
<b>Manto</b> Manto inferior Manto superior	68.1 57.0 11.0	1.4	
Corteza	0.4	12	
Corteza oceánica (CO)	0.1	10	
Corteza continental (CC)	0.3	13	
CC superior	0.1	20	
CC inferior	0.2	10	
Tierra	100	1	
% Li en corteza continental 4			

Tabla 10. Distribución de las concentraciones de Litio en la cada una de las capas de la Tierra. Modificada de Wedepohl, (1969).

Altos contenidos de Li se pueden observar en rocas más félsicas como la riolita donde los valores de Litio varían de 30–70 mg/kg (<u>www.gtk.fi</u>). De acuerdo con Wedepohl (1969) la concentración de Li en la riolita es de 50 ppm y en las ignimbritas riolíticas esta concentración varia de 9 a 100 ppm. Las concentraciones de Li en rocas carbonatadas son usualmente bajas debido a que el Li es movilizado durante los procesos de diagénesis y litificación (~5mg/kg). Por otro lado, las

dolomitas contienen en promedio ~8 mg/kg, mientras que las areniscas tienen un amplio rango de valores para el contenido de Li que va de 7 a 93 ppm con una concentración media de 38 ppm (Wedepohl, 1969). Los contenidos de litio en sedimentos marinos argiláceos y lutitas marinas incluyen valores máximos de 400 mg/kg mientras que, en sedimentos de río las concentraciones tienen un rango que va de 0.28 a 271 mg/kg con un valor promedio de 20.8 mg/kg (<u>www.gtk.fi</u>). De acuerdo con Wedepohl (1969) la concentración promedio de Li en sedimentos de agua dulce es de 67 ppm con un rango de concentración de 20 a 155 ppm (tabla 11).

Concentración de Litio en Rocas Sedimentarias y Suelos			
	Concentración promedio (ppm)	Rango de concentración	
Suelos	26		
Dolomitas	15.2		
Sedimentos Argilaceos	66	17 – 207	
Lutitas Marinas	76	4 - 400	
Lutitas de Agua dulce	67	20 – 155	
Areniscas	38	7 – 93	

Tabla 11. Concentraciones promedio de Litio en diferentes rocas sedimentarias y suelos, se indican los rangos de concentración de correspondientes a algunas rocas. Modificada de Wedepohl, 1969.

De acuerdo con Meler (1982), el Litio tiende a enriquecerse en las rocas que han sido alteradas hidrotermalmente, indica también que algunos minerales de litio pueden contener más del 4.7% de este elemento. La abundancia de litio en algunos minerales como el cuarzo varía entre 0.5 a 216 ppm mientras que la concentración de este elemento en la plagioclasa contenida en riolitas presentan concentraciones que van de 20 a 36 ppm (Wedepohl, 1969). Con excepción de estos minerales y de muestras altamente anómalas la concentración de Li esperada en la mayoría de los materiales geológicos es alrededor de 200 ppm Meler (1982).

Normalización geoquímica empleando Litio como elemento conservativo

La normalización geoquímica es la estimación de la razón entre los contenidos de los distintos metales y el contenido de un elemento conservativo, el cual puede ser, Aluminio, Litio o Escandio (Groot, 1995).

En la normalización geoquímica, se asume que el metal usado como referencia (Li o Al) representa una cierta fracción mineral de los sedimentos o de un mineral específico o de un grupo mineral, por ejemplo, el empleo de Li como elemento conservativo en la evaluación de las variabilidad (granulométrica o mineralógica) del grupo de las micas y/o de minerales arcillosos (Loring *et al*, 1992).

De acuerdo con Loring (1990) el Li es un elemento conservativo en su comportamiento y enfatiza su empleo en la normalización geoquímica de las concentraciones de metales presentes en sedimentos y lo cataloga como un elemento conservativo superior con respecto al Aluminio para la identificación de concentraciones anómalas de metales. Durante la diferenciación magmática, el Li tiende a asociarse con componentes graníticos y en contraste con el Al y Cs no entra en la estructura de los feldespatos durante la cristalización. En el intemperismo, el Li es removido del mineral huésped y fácilmente incorporado hacia la estructura de los aluminosilicatos de grano fino, en la misma proporción que el Al, y depositado con ellos. El Litio reúne los criterios básicos para su uso en la normalización geoquímica para metales puesto que no es afectado por actividades antropogénicas. Además puede ser analizado de manera sencilla, exacta y precisa por FAAS (Loring, 1990; Loring *et al*, 1992). De acuerdo con Loring (1990), el litio reúne las siguientes características:

- Es un elemento principal de la estructura de los componentes minerales de metales traza tales como los filosilicatos y minerales arcillosos.
- Refleja la variabilidad granular de la composición de su mineral huésped, y
- Es un elemento conservativo

La normalización geoquímica incluye la construcción de gráficos donde se presentan la concentración del metal de interés versus la concentración de Li dentro de bandas de confianza del 95%, para esto es necesario realizar los siguientes pasos de acuerdo con Loring *et al*, (1992):

- Definir los valores que se encuentren fuera (valores anómalos) del conjunto de datos representativos de la población natural de la concentración del metal.
- Remover los valores anómalos.
- Recalcular y graficar nuevamente el conjunto de datos sin los valores anómalos.
- Determinar la concentración de Li y el metal de interés en otros sitios.
- Graficar la concentración del metal versus Litio sobre la gráfica del tercer punto.

Si los datos obtenidos en este último paso caen dentro de la banda de confianza del 95% entonces se puede considerar que los datos forman parte de la población natural, mientras que aquellos que yacen fuera de las bandas de confianza son considerados como datos anómalos, lo que pudiera indicar un origen antropogénico o quizá un enriquecimiento natural de los sedimentos (mineralización) Loring *et al*, (1992).

# Estadística Multivariada

# Análisis de Agrupamiento o Cluster

La clasificación se refiere a colocar los objetos en grupos más o menos homogéneos, de manera que las relaciones existentes entre ellos puedan revelarse. El análisis de agrupamiento puede considerarse un análogo de la taxonomía, donde los taxonomistas, intentan deducir el linaje de las criaturas vivientes a través de las características y similitudes existentes entre dichas criaturas. Sin embargo, la taxonomía es ampliamente subjetiva y depende en gran parte de la destreza y habilidad que los taxonomistas hayan desarrollado a través de años de experiencia. En este sentido, los taxonomistas se han visto en la necesidad de crear nuevas técnicas de clasificación en donde se puedan incorporar cantidades masivas de datos a una computadora. Los responsables de los avances en la clasificación numérica se llaman a si mismos taxonomistas numéricos.

Actualmente, el análisis de agrupamiento (cluster en inglés) se ha convertido en una herramienta de soporte poderosa en cualquier estudio de las ciencias de la tierra y ambientales, gracias a que los métodos estadísticos han demostrado que pueden ser de gran ayuda al "desnudar" o confirmar relaciones entre muestras o datos.

El análisis de agrupamiento es el nombre dado a un conjunto de técnicas diseñadas para poder llevar a cabo una clasificación (Davis, 1986) a través de la *división de un conjunto de objetos en grupos,* de forma que los perfiles de los objetos en un mismo grupo sean similares entre sí y distintos de otros grupos, Figueras (2001).

El análisis de agrupamiento puede dividirse en cuatro tipos generales: Métodos de Separación, Métodos de Origen Arbitrario, Métodos de Similitudes Mutuas y Métodos de Agrupamiento Jerárquico. En este estudio nos enfocaremos principalmente al último método (agrupamiento jerárquico) por ser el más ampliamente empleado en las ciencias de la tierra.

Agrupamiento Jerárquico. El agrupamiento jerárquico une las observaciones más similares y sucesivamente conecta las siguientes observaciones que tengan más similitud con las primeras. Primero se calcula una matriz *n x n* de similitudes entre todos los pares de observaciones y se introduce en la computadora para realizar el cálculo. Aquellos pares que tienen las similitudes más altas son entonces combinados, y la matriz se recalcula. Esto se realiza promediando las similitudes que tienen las observaciones combinadas con otras observaciones. Este proceso itera hasta que la similitud de la matriz es reducida a 2 x 2. Los niveles de similitud a los cuales las observaciones son combinadas se usan para construir un dendograma (Fig. 9c).

Por ejemplo, supóngase que se tiene una colección de n objetos (muestras o concentraciones) que se desean clasificar jerárquicamente, se cuenta además con una serie de mediciones de las características m (tamaño de grano, mineralogía, contenido de metales, ubicación geográfica, aporte de metales o sedimentos recibidos por escorrentía, etc.), el conjunto de datos formará una matriz  $n \times m$ . Entonces se calculan ciertas relaciones de parentesco o similitud entre cada par de objetos (concentraciones similares, misma ubicación, etc.). Se usan diferentes coeficientes de parentesco, incluyendo el coeficiente de correlación  $r_{ij}$  y una distancia estandarizada del espacio m Euclidiano,  $d_{ij}$ . Esta distancia se calcula de la siguiente manera:

$$d_{ij} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{m} (X_{ik} - X_{jk})^2}{m}}$$

donde X<sub>ik</sub> denota a la variable *k* medida en el objeto *i* y X<sub>jk</sub> es la variable *k* medida en el objeto *j*. La variable *m*, es medida en todos los objetos y  $d_{ij}$  es la distancia entre el objeto *i* y el objeto *j*. La distancia más baja que se obtenga indica que los objetos son similares o los más cercanos entre si, mientras que una gran distancia indica disimilitud. Comúnmente, los datos en bruto de la matriz *n x m* son estandarizados antes de calcular las distancias. Así, se asegura que cada variable tiene el mismo peso. El siguiente paso, es arreglar los objetos jerárquicamente, es decir, aquellos objetos con las similitudes mutuas más altas se colocan juntos (Fig. 9a). Entonces los grupos o cluster de objetos se asocian con otros grupos similares (Fig. 9b), y así hasta que todos los objetos han sido colocados en un esquema completo de clasificación (Fig. 9c).



Fig. 9. a) Dendograma con grupos o clusters iniciales. b) Conexión de los objetos que le siguen en grado de similitud con los primeros cluster. c) Conexión final de dos grupos o clusters completando así el dendograma. *Tomado de Davis* (1986).
#### Capítulo 5. Resultados y Discusión

#### **Metales** Totales

Los contenidos totales de los metales analizados (Zn, Cu, Fe, Pb y As) se presentan en la tabla 12 donde han sido agregados los valores regionales de fondo –VRF– para sedimentos de la zona de acuerdo con Castro De Dios (2002)<sup>2</sup> y los valores de fondo (VF) para sedimentos de agua dulce establecidos por la NOAA<sup>3</sup> (1999) para su comparación. El enriquecimiento fue calculado con respecto a los valores establecidos por Castro De Dios (2002).

Muestras				Conce	entracion	es Total	les (mg/k	g)		
Muestras	Zn ±	SD	Cu ±	SD	Fe (%)	± SD	Pb ±	SD	As ±	SD
RCA1	78.9	0.68	9.95	0.05	2.39	0.03	27.6	2.20	144	5.74
RCA2	105	0.60	15.0	0.35	2.52	0.03	43.2	1.80	118	5.79
RLC5	166	0.60	66.4	0.98	5.79	0.06	299	5.27	153	19.3
RLC3	24851	149	466	2.68	7.60	0.06	11829	224	3648	632
RLC4	9982	6.00	182	2.71	2.67	0.02	3305	5.65	663	9.67
RCA6	14222	39.9	308	9.15	6.66	0.10	9082	129	3609	1055
RCA8	3152	6.46	95	1.79	4.95	0.12	1816	3.80	937	11.2
RCA9	19364	42.2	208	2.28	4.93	0.06	9136	57.6	1029	79.7
RCA10	3476	28.6	56.7	3.31	3.10	0.07	1554	29.6	396	67.0
RTX11	9816	38.5	125	2.88	4.31	0.07	939	5.86	948	79.0
RTX12	8475	94.7	93.9	1.68	4.12	0.05	1042	9.77	1118	5.20
Promedio	8517	37.0	148	2.5	4.46	0.06	3552	43.0	1160	179
<sup>2</sup> VRF	6.7	6	10	.9	1.7	70/0	10	)2	6	.0
<sup>3</sup> VF	7-3	8	10 -	- 25	0.99 -	1.8%	4 -	17	1	.1
Enriquecimiento	3676-	11.7	43-0	0.91	447-	-141	116-	-0.27	608-	19.6

Tabla 12. Concentraciones Totales de Zn, Cu, Fe, Pb y As en muestras de sedimentos del río Cacalotenango. El Fe es el metal de mayor concentración en todas las muestras y el Cu es el que presenta la menor concentración, no obstante, rebasa los valores regionales de fondo (Castro De Dios, 2002; NOAA, 1999) con excepción de las muestras RCA1 y RCA2. El resto de los metales rebasa los valores regionales de fondo aún en las muestras control (RCA1, RCA2 y RLC5).

Muestras Control Muestras con Influencia Muestras río Minera Taxco <u>Zinc (Zn).</u> Todas las muestras rebasan de 3676 a 11.7 veces el valor regional de fondo (VRF) establecido para la zona -tabla12-. Las menores concentraciones  $\pm$  desviación estándar de Zn se ubican en las muestras control (RCA1=78.9  $\pm$  0.68 mg/kg, RCA2=105  $\pm$  0.60 mg/kg y RLC5=166  $\pm$  0.60 mg/kg). El resto de las concentraciones aumentan de 9982  $\pm$  6.00 mg/kg a 24851  $\pm$  149 mg/kg, al momento de unirse las descargas de la mina La Concha con el río Cacalotenango y disminuye de 14222  $\pm$  39.9 mg/kg, poco antes de introducirse los lixiviados de los jales El Fraile (RCA6), a 3125  $\pm$  6.46 mg/kg una vez en este punto (RCA8). Sin embargo, la concentración de Zn vuelve aumentar a 19364  $\pm$  42.2 mg/kg debido a la presencia de partículas conteniendo Zn provenientes de la Mina Jesús (RCA9), para disminuir nuevamente antes de que el río Cacalotenango se una con el río Taxco (RCA10= 3476  $\pm$  28.6 mg/kg).

Los contenidos de Zn en el río Taxco (RTX11= 9816 ± 38.5 mg/kg), demuestran que la aportación de Zn hecha por el río Cacalotenango no es significativa, puesto que la concentración de Zn después de la unión del río Cacalotenango con el río Taxco no aumenta considerablemente sino por el contrario disminuye con respecto al punto de unión de ambos ríos (RTX12= 8475 ± 94.7mg/kg), indicando que la mayor aportación de Zn es a través del río Taxco (gráfica 1).





Gráfica 1. Concentración total de Zinc en sedimentos del río Cacalotenango y Taxco.

*Cobre (Cu).* El cobre es el metal de menor concentración con respecto al resto de los metales. Las muestras control presentan las menores concentraciones (RCA1= 9.95  $\pm 0.05$  mg/kg, RCA2= 15.0  $\pm 0.35$  mg/kg, RLC5= 66.4  $\pm 0.98$  mg/kg). Sin embargo, únicamente la muestra RCA1 se encuentra por debajo del VRF establecido para el Cu (tabla12). El resto de las muestras, incluyendo la RCA2 y RLC5, rebasan de 43 a 0.91 veces el valor de fondo establecido. El comportamiento del Cu señala mayores concentraciones en las muestras cercanas a los jales mineros, (RLC3=  $466 \pm 2.68$ mg/kg, RLC4= 182  $\pm$  2.71 mg/kg, RCA6= 308  $\pm$  9.15 mg/kg) hasta poco antes de los jales El Fraile, punto donde la concentración disminuye (RCA8= 95 ± 1.79 mg/kg), debido a que la influencia de los lixiviados y partículas provenientes de estos jales no son significativas, además de existir una probable liberación del Cu hacia la columna de agua. El aumento de Cu en la mina Jesús (RCA9=  $208 \pm 2.28$ mg/kg), se debe a las partículas propias de la mina puesto que después de este punto, la concentración de Cu disminuye drásticamente (RCA10= 56.7 ± 3.31 mg/kg), lo que indica que no existe transporte de partículas que contienen Cu río abajo ya que al momento del muestreo no existía corriente hídrica que transportara a los sedimentos de la mina Jesús hacia el punto de la muestra RCA10 (gráfica 2).

El río Taxco tiene una concentración de Cu de  $125 \pm 2.88 \text{ mg/kg}$  (RTX11), antes de unirse con el Cacalotenango. Una vez que el río Taxco se une con río Cacalotenango, la concentración de Cu cae nuevamente (RTX12= 93.9 ± 1.68 mg/kg), lo que puede deberse a una resuspensión de los sedimentos y a que el aporte de Cu del río Cacalotenango hacia el río Taxco no es significativo (gráfica 2).

<u>*Hierro (Fe).*</u> El hierro, es el metal de mayor concentración con respecto al resto de los metales (gráfica 3). Los contenidos son igualmente elevados tanto en las muestras control como en aquellas consideradas con influencia minera rebasando en ambos casos el VRF señalado en la tabla 12. Las muestras RCA1, RCA2 y RLC5 tienen concentraciones de 2.39  $\pm$  0.03 %, 2.52  $\pm$  0.03 % y 5.79  $\pm$  0.06 %, en el orden mencionado. Las muestras que menor cantidad de Fe presentan son la RCA1 y

RCA2, al igual que la muestra RLC4 (2.67%) correspondiente a la mina La Concha. Sin embargo, la muestra RLC5, al igual que el resto, rebasan de 447 a 141 veces el VRF establecido para el área. Las muestras RLC3 y RCA6 tienen concentraciones similares (7.60  $\pm$  0.06 % y 6.66  $\pm$  0.10 %) a la RLC5. El resto de las muestras presenta concentraciones cercanas entre sí (RCA8= 4.95  $\pm$  0.12 %, RCA9= 4.93  $\pm$  0.06 % y RCA10= 3.10  $\pm$  0.07 %). Lo anterior pone de manifiesto el origen natural del Fe al presentarse valores muy semejantes entre las muestras con influencia minera y las de control.

Las muestras localizadas en el río Taxco, tienen un comportamiento similar a las del río Cacalotenango (gráfica 3). La concentración antes de la unión de ambos ríos (RTX11=4.31  $\pm$  0.07 %) se mantiene prácticamente igual al momento de unirse el río Cacalotenango con el Taxco (RTX12= 4.12  $\pm$  0.05%).



Gráfica 2. Concentración total de Cu en sedimentos del río Cacalotenango y Taxco.



Gráfica 3. Concentración total de Hierro en sedimentos del río Cacalotenango y Taxco.

*Plomo (Pb).* Las concentraciones de Plomo en el río Cacalotenango son elevadas y rebasan de 116 a 0.27 veces el VRF (tabla 12). Las menores concentraciones de plomo se obtuvieron en las muestras control (RCA1=27.6  $\pm$  2.20 mg/kg, RCA2=  $43.2 \pm 1.80 \text{ mg/kg y RLC5} = 299 \pm 5.27 \text{ mg/kg}$ ). Sin embargo, únicamente las muestras RCA1 y RCA2 se encuentran por debajo del VRF; la muestra RLC5 al igual que las consideradas con influencia minera se encuentra por encima de dicho valor. La concentración de Pb aumenta a partir de la unión del drenaje de la mina La Concha con el río Cacalotenango (RLC3= 11829 ± 224 mg/kg), le siguen propiamente la mina La Concha (RLC4) con 3305 ± 5.65 mg/kg, la mina Jesús (RCA9) con una concentración de 9136  $\pm$  57.6 mg/kg y la muestra RCA6 con una concentración de 9082  $\pm$  129 mg/kg (en el sitio antes de los jales El Fraile) –gráfica 4–. En el caso del río Taxco, la concentración de Pb (RTX11=  $939 \pm 5.86 \text{ mg/kg}$ ) es ligeramente menor a la determinada en el río Cacalotenango en el punto RCA10. Sin embargo, al momento de unirse ambos cuerpos de agua (RTX12=  $1042 \pm 9.77$ mg/kg), la concentración es similar a la determinada en las muestras RCA8 y RCA10 del río Cacalotenango; lo que significa que la contribución de Pb hecha por el río Cacalotenango hacia el río Taxco es mínima, puesto que ambos ríos presentan concentraciones similares (gráfica 4).



Gráfica 4. Concentración total de Plomo en sedimentos del río Cacalotenango y Taxco.

Arsénico (As). Las menores concentraciones se alojan en las muestras RCA1=144 ± 5.74 mg/kg, RCA2=118  $\pm$  5.79 mg/kg y RLC5=153  $\pm$  19.3 mg/kg, correspondientes a los puntos de control. No obstante, el total de las muestras rebasan de 608 a 19.6 veces el VRF (tabla 12). La concentración de As se incrementa en las muestras, RLC4=  $663 \pm 9.67$  mg/kg, RLC3=  $3648 \pm 632$  mg/kg, hasta antes de los jales El Fraile (RCA6= 3609 ± 1055 mg/kg) en donde disminuye (RCA8= 937 ± 11.2 mg/kg), lo que indica que existe una resuspensión de los sedimentos. El aumento en concentración de As en los puntos 4 a 6 se debe principalmente a las descargas periódicas de sólidos que realiza la mina La Concha hacia el cauce del río Cacalotenango, puesto que los sedimentos provenientes de los jales de esta mina son los que presentan la mayor concentración de arsénico de acuerdo con Dótor (2002). En la mina Jesús, la concentración aumenta nuevamente (RCA9= 1029 ± 79.7 mg/kg) para decaer hasta 396  $\pm$  67.0 mg/kg antes de la unión del río Cacalotenango con el Taxco (RCA10), lo que señala que tampoco existe un transporte hídrico importante de sedimentos de la mina Jesús que se depositen nuevamente sobre el río Cacalotenango (gráfica 5).

La concentración de As en el río Taxco es poco más del doble (RTX11= 948  $\pm$  79.0 mg/kg) de la concentración en el río Cacalotenango (RCA10). Una vez que el río Taxco se une con el río Cacalotenango la concentración es de 1118  $\pm$  5.20 mg/kg

(RTX12), lo que significa que la contribución de As a través del río Taxco es mayor a la introducción de As por el río Cacalotenango (gráfica 5).



Gráfica 5. Concentración total de Arsénico en sedimentos del río Cacalotenango y Taxco.

Los resultados descritos ponen de manifiesto que las menores concentraciones de Zn, Cu, Fe, Pb y As total se alojan en las muestras control (RCA1, RCA2 y RLC5). Por otro lado, las mayores concentraciones de los metales mencionados se presentan sistemáticamente en las muestras RLC3, RLC4, RCA6 y RCA9, haciendo visible la influencia que las actividades mineras tienen sobre las concentraciones de metales en los sedimentos. Las muestras obtenidas en el río Taxco antes de su unión con el Cacalotenango (RTX11) y después de este (RTX12) indican que el mayor aporte de Zn, Cu y As es a través del río Taxco. El Plomo introducido por el río Cacalotenango es poco significativo puesto que la concentración en ambos cuerpos de agua es similar. En el caso del Fe, las concentraciones son similares tanto en el río Cacalotenango como en el río Taxco, así como en cada una de las muestras (control y en aquellas con influencia minera), haciendo notorio su origen natural. Por último, las concentraciones totales de metales en las muestras (RCA1, RCA2, RCL3, RLC4, RLC5, RCA6, RCA8, RCA9, RCA10, RTX11 y RTX12) rebasan en varios órdenes de magnitud los valores de fondo establecidos para el área, incluyendo aquellas ubicadas en áreas alejadas de las actividades mineras y de los depósitos de jales.

#### Fraccionamiento Geoquímico

En el siguiente apartado se presentan los resultados del fraccionamiento geoquímico realizado en las muestras de sedimentos obtenidas del río Cacalotenango de acuerdo con el método de Loring y Rantala, 1992. Los resultados se describen por elemento para cada conjunto de muestras (control, con influencia minera y las obtenidas en el río Taxco).

Zinc (Zn) muestras control. La tabla 13 muestra las concentraciones obtenidas en cada una de las fracciones así como el porcentaje que cada una de ellas representan. De acuerdo con los resultados obtenidos en las muestras control, el zinc tiende a asociarse en mayor proporción a la fase residual -correspondiente a la fase menos lábil de los sedimentos-, que representa el 45% con respecto al resto de las fracciones debido a que las concentraciones más elevadas se alojan en esta porción (RCA1= 38.56 mg/kg, RCA2= 33.82 mg/kg y RLC5= 62.62 mg/kg). La asociación de Zn hacia la fase residual pone de manifiesto, por un lado, el origen natural del Zn y, por otro, la mineralización del área al asociarse a FX4 (MO/S), como segunda asociación principal y que representa el 35% del total de las fracciones al albergar las siguientes concentraciones: RCA1= 12.20 mg/kg, RCA2= 18.11 mg/kg y RLC5= 78.39 mg/kg. La asociación del Zn hacia FX4 está relacionada a los sulfuros que conforman algunos minerales de interés económico para la industria minera como la Esfalerita (ZnS). La tercera asociación importante de las muestras control es hacia FX2 correspondiente a la fracción de carbonatos, segunda fracción más lábil de los sedimentos, en donde las concentraciones no rebasan los 13 mg/kg en cada una de las muestras (gráfica 6). Resumiendo, la asociación del Zn se presenta como sigue:

Residual (FX5) > Materia Orgánica/Sulfuros (FX4) > Carbonatos (FX2) > Oxihidróxidos de Fe y Mn (FX3) > Intercambiable (FX1).

Muestras Control Zinc (Zn) (mg/kg)							
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5		
RCA1	3.05	10.37	5.23	12.20	38.56		
RCA2	2.70	9.17	5.39	18.11	33.82		
RLC5	1.96	12.41	14.46	78.39	62.62		
%Fracción	2	10	8	35	45		

Tabla 13. Concentraciones de Zinc obtenidas en cada una de las muestras control, porcentaje que representa cada fracción con respecto al resto de las fracciones geoquímicas.



Grafica 6. Fraccionamiento de Zinc en muestras control.

Zinc (Zn) muestras con influencia minera. La tabla 14 contiene las concentraciones obtenidas en las muestras consideradas con influencia minera para cada una de las fracciones geoquímicas, así como el porcentaje que representa cada una de estas con respecto al total de las fracciones. La principal asociación del zinc en las muestras con influencia minera es hacia la fase de carbonatos, considerada la segunda más lábil del sedimento, y que representa el 45% de las cinco fracciones. Las concentraciones en esta fracción varían entre 439 mg/kg y 5788 mg/kg. La asociación de Zn hacia FX2, es de suma importancia debido a que los carbonatos podrían liberar Zn hacia la columna de agua bajo condiciones de pH ácido.

Además, la asociación de Zn hacia carbonatos se debe principalmente a la existencia de rocas carbonatadas (Calizas) en el área y a la presencia de jales -La Concha- ricos en minerales como la calcita (CaCO3) y la smitshonita (ZnCO3), esta última moderadamente abundante en los jales la Concha de acuerdo con Talavera *et al*, (2005). La segunda asociación importante de Zinc es hacia FX3 en donde las concentraciones oscilan entre 138 mg/kg y 3214 mg/kg. De acuerdo con Bodek (1988), los oxihidróxidos de Fe y Mn son los mejores adsorbentes de Zn seguidos de las arcillas. Sin embargo, el Zn contenido en FX3, puede liberarse en caso de que se generase un ambiente reductor. La tercera asociación importante es hacia FX4 (MO/S) relacionada a minerales de mena como la esfalerita (ZnS) muy abundante en los jales el Fraile y La Concha de acuerdo con Talavera *et al* (2005). Los resultados anteriores son comparables a los obtenidos por Espinosa-Serrano (2003) quien determinó la misma secuencia de asociación para Zn en los sedimentos del río Taxco:

### Carbonatos (FX2) > Oxihidróxidos de Fe y Mn (FX3) > MO/Sulfuros (FX4) > Intercambiable (FX1) > Residual (FX5)

	Muestras con Influencia Minera Zinc (Zn) (mg/kg)							
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5			
RLC3	479	5642	3214	1174	841			
RLC4	604	2291	1714	4010	287			
RCA6	404	2396	1014	417	587			
RCA8	99	439	138	186	176			
RCA9	2004	5788	1555	1699	553			
RCA10	159	969	293	170	188			
%Fracción	9	45	20	19	7			

Los resultados descritos se observan con mayor claridad en la gráfica 7.

Tabla 14. Concentraciones de Zinc obtenidas en cada una de las muestras consideradas con influencia minera, porcentaje que representa cada fracción con respecto al resto de las fracciones geoquímicas.



Grafica 7. Fraccionamiento de Zinc en muestras con influencia minera.

Zinc (Zn) muestras río Taxco. Las concentraciones obtenidas para cada una de las muestras en las distintas facciones geoquímicas se señalan en la tabla 15 y de manera gráfica la distribución de estas concentraciones hacia cada fracción se puede apreciar en la gráfica 8. De manera similar a las muestras con influencia minera, las muestras correspondientes al río Taxco se asocian principalmente hacia la fracción de Carbonatos (FX2) la cual representa un 45% del total de las fracciones. Las concentraciones de las muestras en esta fracción son de 828 mg/kg para RTX11 y de 675 mg/kg para RTX12. La asociación de Zn hacia FX2 se debe principalmente a la presencia de rocas carbonatadas en el área (Calizas) que interactúan con el cauce del río reteniendo al Zn en esta fase. La segunda asociación importante en estas muestras es hacia FX5 correspondiente a la fracción residual en donde las concentraciones son de 365 mg/kg para RTX11 y de 241 mg/kg para RTX12. Esta segunda asociación pone de manifiesto que existe una porción de origen natural del Zn. La tercera asociación importante del Zn es hacia FX4, principalmente hacia la materia orgánica. Lo anterior se considera de tal manera debido a que el cauce del río Taxco funciona como drenaje de aguas municipales de la ciudad de Taxco. Estos resultados concuerdan con lo descrito por Bodek (1988), quien señala que además de los Carbonatos, la Materia Orgánica/Sulfuros (en menor proporción) son también buenos adsorbentes de Zn. Resumiendo, la asociación de Zn en las muestras del río Taxco se presenta de la siguiente forma:

Carbonatos (FX2) > Residual (FX5) > MO/Sulfuros (FX4) > Intercambiable (FX1) > Oxihidróxidos de Fe y Mn (FX3).

Muestras Río Taxco Zinc (Zn) (mg/kg)							
Muestra	FX1 FX2 FX3 FX4 FX5						
RTX11	310	828	166	215	365		
RTX12	93	675	206	247	241		
% Fracción	12	45	11	14	18		

Tabla 15. Concentraciones de Zinc obtenidas en cada una de las muestras del río Taxco, porcentaje que representa cada fracción con respecto al resto de las fracciones geoquímicas.



Grafica 8. Fraccionamiento de Zinc en muestras del río Taxco.

<u>Cobre (Cu) muestras control.</u> Los resultados del fraccionamiento geoquímico en las muestras control, indican que el cobre se asocia principalmente a la fracción residual (FX5), la cual representa el 50% del total al alojarse en ella las concentraciones más elevadas (RCA1= 4.34 mg/kg, RCA2= 9.99 mg/kg y RLC5=

45.9 mg/kg). La asociación de Cu hacia la fase residual evidencia el origen natural de este elemento en el área de estudio. La segunda asociación importante del Cu es hacia la fracción de materia orgánica/sulfuros (FX4) que representa el 21% el total de las fracciones. Las concentraciones de Cu en FX4 son de 3.48 mg/kg para RCA1, 4.24 mg/kg para RCA2 y 17.7 mg/kg para RLC5. La asociación de Cu hacia FX4 probablemente se deba a la presencia de sulfuros minerales como la Calcopirita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>) que se encuentran de manera natural en el área poniendo de manifiesto la mineralización de la zona. La tercera asociación importante de Cu en muestras control es hacia la fracción de carbonatos (FX2) debido a la presencia de rocas carbonatadas en el área. De esta forma, la asociación del Cu se presenta de la siguiente manera:

# FX5 (Residual) > FX4 (MO/Sulfuros) > FX2 (Carbonatos) > FX3 (Oxihidróxidos de Fe/Mn) > FX1 (Intercambiable)

La tabla 16 contiene las concentraciones obtenidas en cada una de las muestras para cada fracción geoquímica. Visualmente, la distribución de las concentraciones hacia cada una de las fracciones se puede observar en la gráfica 9.

Muestras Control Cobre (Cu) (mg/kg)						
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5	
RCA1	2.44	6.10	3.48	3.48	4.34	
RCA2	2.16	5.93	3.47	4.24	9.99	
RLC5	3.27	3.27	5.60	17.7	45.9	
%Fracción	6	13	10	21	50	

Tabla 16. Concentraciones de Cobre obtenidas en cada una de las muestras control, porcentaje que representa cada fracción con respecto al resto de las fracciones geoquímicas.



Grafica 9. Fraccionamiento de Cobre en muestras control.

<u>Cobre (Cu) muestras con influencia minera.</u> La fracción residual a la cual está asociado esencialmente el cobre representa el 43% del total de las fracciones y las concentraciones de las muestras en esta fracción oscilan entre 17.8 mg/kg y 148 mg/kg. El hecho de que el cobre se asocie hacia la fase residual en las muestras que se consideran con influencia minera, confirma que el cobre es un elemento que existe naturalmente en área y que el resto de las asociaciones evidencian por un lado la movilidad de este elemento hacia fase más solubles como consecuencia de las actividades de la minería, y por otro la mineralización natural existente. La segunda asociación de relevancia del Cu es hacia FX4 (MO/S), fracción que representa el 30% del total de las fracciones, relacionado a minerales de mena como la Calcopirita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>) la cual es ligeramente abundante en los jales el Fraile y La Concha de acuerdo con Talavera et al, (2005). Las concentraciones de las muestras en FX4 varían entre 16.1 mg/kg y 77.8 mg/kg. En ambas fracciones, la probabilidad de que el Cu pueda ser liberado hacia la columna de agua es baja debido a que se encuentran en las fracciones menos lábiles de los sedimentos. La tercera asociación importante es con respecto a la fase de carbonatos (FX2), la cual representa el 15% del total de las fracciones, derivados de la litología del área (Calizas). El Cu contenido en FX2, al igual que el Zn, podría ser liberado hacia la columna de agua si existiese un ambiente predominantemente ácido. Las concentraciones de las muestras en esta fracción (FX2) varían entre 7.34 mg/kg y 46.3 mg/kg. El orden de asociación para el Cu hacia cada una de las fracciones se resume de la siguiente manera:

### Residual (FX5) > MO/S (FX4) > Carbonatos (FX2) > Oxihidróxidos de Fe y Mn (FX3) > Intercambiable (FX1)

La tabla 17 contiene las concentraciones obtenidas en cada una de las fracciones; se muestran además, los porcentajes que representan cada una de ellas con respecto al resto de las fracciones geoquímicas. La gráfica 10 muestra la forma en que estas concentraciones se distribuyen hacia cada una de las fracciones geoquímicas.

Muestras con Influencia Minera Cobre (Cu) (mg/kg)									
Muestra	Muestra FX1 FX2 FX3 FX4 FX5								
RLC3	2.203	46.3	26.125	68.9	148				
RLC4	3.833	14.6	8.487	77.8	17.8				
RCA6	3.012	27.7	17.640	26.7	87.6				
RCA8	3.387	7.34	5.645	16.1	32.8				
RCA9	7.996	27.3	14.755	64.7	58.9				
RCA10	1.890	7.56	7.198	11.7	30.5				
%Fracción	3	15	9	30	43				

Tabla 17. Concentración promedio de cobre y porcentaje que representa cada fracción con respecto al resto de las fracciones geoquímicas. Se presentan además las concentraciones obtenidas en cada una de ellas.



Grafica 10. Fraccionamiento de Cobre en muestras con influencia minera.

Cobre (Cu) muestras río Taxco. El Cu en las muestras obtenidas en el río Taxco se presenta de manera casi homogénea en su distribución en las fracciones FX2 a FX5 (gráfica 11). Sin embargo, la fracción que mayor porcentaje, 29%, representa es la residual (FX5) siendo la primera asociación importante del cobre. Esta asociación muestra que el cobre determinado en los sedimentos del rió Taxco es de origen natural, al igual que el determinado en los sedimentos del río Cacalotenango. Las concentraciones de Cu en las muestras del río Taxco son de 11.0 mg/kg para RTX11 y de 12.6 mg/kg para RTX12. La segunda asociación importante es hacia FX2 (carbonatos) que representa el 24% del total de las fracciones. Esta asociación una vez más se debe a la presencia de calizas (rocas carbonatadas) en el área. La concentración de Cu en esta fracción para RTX11 es de 12.8 mg/kg y para RTX12 es de 6.69 mg/kg. La tercera asociación del Cu es hacia FX4 (MO/S) que representa el 23% del total de las fracciones. Esta asociación puede deberse por un lado a la materia orgánica proveniente del drenaje municipal de la ciudad de Taxco el cual es descargado directamente sobre el río y, por otro lado, a la presencia de sulfuros como la calcopirita (CuFeS). Las concentraciones de Cu en esta fracción son de 9.70 mg/kg para RTX11 y de 8.82 mg/kg para RTX12. Finalmente, tenemos al cobre asociado hacia los oxihidróxidos de Fe y Mn en FX3, fracción que representa el 20% del total de las fracciones. Las concentraciones en esta FX3 son de 10.8 mg/kg para RTX11 y de 5.52 mg/kg para RTX12. La asociación del Cu hacia FX3 puede deberse a que los oxihidróxidos de Fe y Mn presentes en el área están funcionando como una superficie para la adsorción del cobre. De manera resumida, la asociación del Cu hacia cada una de las fracciones se presenta de la siguiente manera:

### FX5 (residual) > FX2 (carbonatos) > FX4 (MO/S) > FX3 (oxihidróxidos de Fe/Mn) > FX1 (intercambiable)

La tabla 18, alberga las concentraciones obtenidas en las muestras del río Taxco; de manera visual se puede distinguir la distribución de las concentraciones hacia cada una de las fracciones geoquímicas en la gráfica 11.

Muestras Río Taxco Cobre (Cu) (mg/kg)										
Muestra FX1 FX2 FX3 FX4 FX5										
RTX11	1.551	12.8	10.8	9.70	11.0					
RTX12	2.059	6.69	5.52	8.82	12.6					
%Fracción	4	% <b>Fracción</b> 4 24 20 23 29								

Tabla 18. Concentración promedio de cobre y porcentaje que representa cada fracción con respecto al resto de las fracciones geoquímicas. Se presentan además las concentraciones obtenidas en cada muestra.



Grafica 11. Fraccionamiento de Cobre en muestras del río Taxco.

Hierro (Fe) muestras control. Las concentraciones obtenidas en las muestras control indican que la principal asociación del Fe es hacia la fracción residual (FX5) la cual representa más de la mitad del total de las fracciones (59%) al alojarse en ella los valores más elevados de las concentraciones (RC1= 10490 mg/kg, RCA2= 10252 mg/kg y RLC5= 20829 mg/kg). Esta asociación denota, de igual forma que para el Zn y Cu en el mismo tipo de muestras, su origen natural en el área. La segunda asociación de relevancia para el Fe es hacia FX4 (MO/S) representando el 36% del total de las fracciones. Las concentraciones en FX4 son de 1049 mg/kg para RCA1, 2937 mg/kg para RCA2 y de 21393 mg/kg para RLC5. La asociación del Fe hacia FX4 esta relacionada a minerales sulfurosos como la pirita (FeS) que se encuentra presente en el área. Al sumar más del 90% las fracciones FX5 y FX4, el resto de las fracciones (FX1, FX2 y FX3) no llegan a ser significativas puesto que el porcentaje que representan apenas suman 5%. Sin embargo, cabe resaltar que las concentraciones en estas fracciones alcanzan los 633 mg/kg con excepción de las concentraciones obtenidas en FX1 las cuales no rebasan los 17 mg/kg. De esta manera, la asociación del Fe hacia cada una de las fracciones queda de la siguiente manera:

# FX5 (residual) >> FX4 (MO/S) >> FX3 (oxihidróxidos de Fe/Mn) > FX2 (carbonatos) FX1 (intercambiable)

La tabla 19 contiene las concentraciones obtenidas en cada una de las muestras para las distintas fracciones. Asimismo, la distribución del Fe hacia cada una de las fracciones se puede observar en la gráfica 12.

Muestras Control Hierro (Fe) (mg/kg)						
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5	
RCA1	14.03	633	768	1049	10490	
RCA2	16.72	337	502	2937	10252	
RLC5	ND	360	1093	21393	20829	
%Fracción	<0.1%	1.9	3	36	59	

Tabla 19. Concentraciones obtenidas de Hierro en las muestras control y porcentaje que representa cada fracción con respecto al resto de las fracciones geoquímicas.



Grafica 12. Fraccionamiento de Hierro en muestras control.

<u>Hierro (Fe) muestras con influencia minera.</u> El hierro contenido en las muestras consideradas con influencia minera se asocia principalmente hacia dos fases: la primera de ella es la fracción FX5 que representa el 49% del total de las fracciones. Las concentraciones determinadas en las muestras de esta fracción oscilan entre 3666 mg/kg y 15687 mg/kg. El Fe es uno de los elementos de mayor abundancia en la corteza terrestre, lo que se ve reflejado en su asociación hacia la fase residual. Lo anterior se refleja también en las concentraciones similares de las muestras control y en las muestras ubicadas en las cercanías de los jales y minas (c.f. supra). La segunda asociación de importancia es hacia FX4 (MO/S) relacionada a

minerales como la pirita (FeS) reportada como mineral primario ligeramente abundante por Talavera et al, (2005) en los jales de la mina La Concha los cuales drenan hacia el río Cacalotenango y de los jales El Fraile que introducen Fe a través de la erosión de sus depósitos y de la introducción de lixiviados hacia el río Cacalotenango. Las concentraciones determinadas en las muestras para FX4, oscilan entre 4554 mg/kg y 23696 mg/kg. Puesto que las fracciones descritas suman el 92% del total de las fracciones, el resto de las fracciones geoquímicas (FX1, FX2, FX3) resultan con un porcentaje de asociación poco significativo. Sin embargo, las concentraciones obtenidas en estas fracciones rebasan los 1000 mg/kg para el caso de FX3, en este caso, es importante señalar que la poca abundancia de oxihidróxidos de Fe/Mn probablemente se debe a que estos se encuentran en solución lo anterior se deriva de lo expuesto por Armienta (2005) quien reporta una sobresaturación de los mismos (específicamente goetita, ferrihidrita) en el agua del río Cacalotenango. En FX2 las concentraciones determinadas alcanzan los 800 mg/kg y en FX1 las concentraciones apenas alcanzan los 16 mg/kg. Así, el orden de asociación para el Fe se presenta de la siguiente forma:

## FX5 (Residual) >> FX4 (MO/Sulfuros) >> FX3 (Oxihidróxidos de Fe/Mn) >FX2 (Carbonatos) > FX1 (Intercambiable).

Las concentraciones determinadas en cada una de las fracciones, así como el porcentaje que representan cada una ellas se señalan en la tabla 20. Su distribución hacia cada una de las fracciones se puede apreciar en la gráfica 13.

Muestras con Influencia Minera Hierro (Fe) (mg/kg)						
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5	
RLC3	15.9	569	1656	7912	15493	
RLC4	2.30	433	1347	13605	3666	
RCA6	1.81	692	1011	4554	15687	
RCA8	2.82	479	902	6806	12515	
RCA9	8.0	798	1247	23696	13674	
RCA10	5.04	804	994	6203	12412	
%Fracción	<0.1	3	4.9	43	49	

Tabla 20. Concentraciones obtenidas de Hierro en muestras consideradas con influencia minera y porcentaje que representa cada fracción con respecto al resto de las fracciones geoquímicas.



Grafica 13. Fraccionamiento de Hierro en muestras con influencia minera.

<u>Hierro (Fe) muestras río Taxco.</u> Las concentraciones de Hierro determinadas en las muestras de sedimentos del río Taxco, presentan el mismo patrón de comportamiento descrito en las muestras control y con influencia minera, al asociarse principalmente hacia las fracciones residual (52%) y MO/S (41%). De igual manera, el resto de las fracciones (FX1, FX2, FX3) suman un porcentaje de asociación poco significativo con respecto al sumado por las fracciones FX5 y FX4 (93%). Así, la asociación de Fe hacia FX5 denota nuevamente el carácter ubicuo de este elemento en la corteza de la tierra y por lo tanto su origen natural. Las concentraciones de Fe en FX5 son de 7660 mg/kg para RTX11 y de 9255 mg/kg

para RTX12. En cuanto a la fracción asociada a MO/S (FX4) se debe por un lado a la presencia de materia orgánica probablemente derivada de las aguas municipales que se descargan sobre el cauce del río y a la presencia de minerales sulfurosos como la pirita (FeS) reportada en sedimentos del río Taxco por Castro-De Dios (2002). De esta manera, la distribución del Fe hacia cada una de las fracciones se resume de la siguiente manera:

# FX5 (residual) >> FX4 (MO/S) >> FX2 (carbonatos) > FX3 (oxihidróxidos de Fe/Mn) > FX1 (intercambiable)

Las concentraciones obtenidas en cada una de las muestras en las distintas fracciones se señalan en la tabla 21. La distribución de estas concentraciones hacia cada una de las fracciones geoquímicas se puede observar en la gráfica 14.

Muestras Río Taxco Hierro (Fe) (mg/kg)						
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5	
RTX11	12.02	540	541	5475	7660	
RTX12	10.296	619	513	8061	9255	
%Fracción	<0.1	4	3	41	52	

Tabla 21. Concentraciones de Hierro obtenidas en cada una de las muestras del río Taxco y porcentaje que representan las fracciones geoquímicas.



Grafica 14. Fraccionamiento de Hierro en muestras del río Taxco.

Plomo (Pb) muestras control. Las concentraciones de Plomo obtenidas en las muestras control indican que la principal asociación de este metal es hacia la fracción residual la cual representa el 48% del total de las fracciones. Las concentraciones en FX5 son de 31.9 mg/kg para RCA1, de 29.0 mg/kg para RCA2 y de 45.0 mg/kg para RLC5. Al asociarse el plomo hacia FX5 evidencia que existe una porción de este metal que está presente naturalmente en el área y evidencia además la mineralización natural del área. La segunda asociación importante del Plomo es hacia FX2 correspondiente a la fracción asociada a carbonatos que representa el 31% del total de las fracciones. Su asociación a esta fase representa el papel que juegan los carbonatos presentes en el área -calizas y/o minerales carbonatados como la calcita- al retener a los metales. Sin embargo, no hay que perder de vista que esta adsorción se encuentra controlada principalmente por el pH. La concentración obtenida en esta fase para RCA1 es de 8.54 mg/kg, para RCA2 es de 12.4 mg/kg y de 49.6 mg/kg para RLC5. La tercera asociación importante del plomo es hacia FX3, fracción que representa el 14% del total de las fracciones. Las concentraciones obtenidas en FX3 (oxihidróxidos de Fe/Mn) son de 3.49 mg/kg para RCA1, de 3.85 mg/kg para RCA2 y de 25.2 mg/kg para RLC5. La asociación de Pb hacia FX3 probablemente evidencia procesos de oxidación que liberan al Plomo de minerales sulfurosos, como la galena, para ser adsorbido posteriormente por los oxihidróxidos de Fe/Mn. Finalmente, la distribución del plomo hacia cada una de las fracciones geoquímicas se resume de la siguiente manera:

## FX5 (residual) > FX2 (carbonatos) > FX3 (oxihidróxidos de Fe/Mn) > FX4 (MO/S) > FX1 (intercambiable)

Las concentraciones obtenidas en cada una de las muestras para las distintas fracciones se señalan en la tabla 22. La distribución del Pb hacia cada una de las fracciones se muestra en la gráfica 15.

Muestras Control Plomo (Pb) (mg/kg)							
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5		
RCA1	4.88	8.54	3.49	1.31	31.9		
RCA2	2.16	12.4	3.85	2.70	29.0		
RLC5	ND	49.6	25.2	4.66	45.0		
%Fracción	3	31	14	4	48		

Tabla 22. Concentraciones de Plomo obtenidas en cada una de las muestras control y porcentaje que representan las fracciones geoquímicas.



Grafica 15. Fraccionamiento de Plomo en muestras control.

<u>Plomo (Pb) muestras con influencia minera.</u> El plomo, al igual que el Zn en las muestras con influencia minera, se encuentra asociado principalmente a la fracción de carbonatos (FX2) que representa el 47% del total de las fracciones y es la segunda fase más lábil de los sedimentos. De igual manera, el plomo puede ser liberado e introducirse a la columna de agua, si las condiciones de pH que prevalecen a lo largo del río Cacalotenango son ácidas. La asociación de Pb a FX2 está relacionada a minerales carbonatados provenientes de la litología del área (Calizas), además de los procesos de oxidación de los sulfuros como la galena (PbS) que libera el plomo para reaccionar con los carbonatos y formar probablemente cerusita (PbCO3). Las concentraciones en FX2 varían entre 152 mg/kg hasta 6321 mg/kg. La segunda asociación importante del Pb es hacia FX4

(MO/S) que se encuentran en los minerales de mena nativos (galena) extraídos por la industria minera para la obtención de Plomo. En FX4, fracción que representa el 25% del total de las fracciones, las concentraciones de las muestras varían desde 102 mg/kg hasta 4248 mg/kg. La tercera asociación relevante del Pb es hacia FX3 (oxihidróxidos de Fe y Mn) relacionado a procesos de oxidación en medio acuoso de la galena a sulfato, liberación del Pb y posterior asociación con los oxihidróxidos de Fe/Mn. Las concentraciones de las muestras en FX3 fluctúan entre 58.5 mg/kg y 1478 mg/kg, que representan el 15% del total de las fracciones geoquímicas. Finalmente, el plomo se asocia a las distintas fracciones en el orden siguiente:

### FX2 (Carbonatos) > FX4 (MO/Sulfuros) > FX3 (Oxihidróxidos de Fe/Mn) > FX5 (Residual) > FX1 (Intercambiable)

La tabla 23 contiene las concentraciones obtenidas en cada una de las muestras para las distintas fracciones. Visualmente, la distribución del plomo se puede observar en la gráfica 16.

	Muestras con Influencia Minera Plomo (Pb)								
		(mg	g/kg)						
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5				
RLC3	223	2094	1478	829	724				
RLC4	169	1404	404	644	98.9				
RCA6	217	1290	449	279	782				
RCA8	14.1	251	89.1	163	260				
RCA9	331	6321	1298	4248	305				
RCA10	5.04	152	58.5	102	165				
%Fracción	4	47	15	25	9				

Tabla 23. Concentraciones obtenidas de Pb en muestras con influencia minera y porcentaje que representa cada una de las fracciones geoquímicas.



Gráfica 16. Fraccionamiento de Plomo en muestras con influencia minera.

Plomo (Pb) muestras río Taxco. Las concentraciones de plomo obtenidas en las muestras del río Taxco presentan un patrón de asociación similar al de las muestras correspondientes al río Cacalotenango al asociarse hacia FX2 (carbonatos) fracción que representa el 31% del total de las fracciones geoquímicas. La concentración obtenida en FX2 para RTX11 es de 59.3 mg/kg y de 81.9 mg/kg. Esta asociación se debe a la presencia de calizas (rocas carbonatadas) que afloran en el área así como a la presencia de minerales como la calcita que funcionan como adsorbentes del plomo. La siguiente asociación del plomo es hacia FX4 (MO/S) la cual representa el 24% del total de las fracciones. La concentración de Pb para RTX11 es de 51.5 mg/kg y para RTX12 es de 59.9 mg/kg. La asociación de plomo hacia FX4 nuevamente puede deberse a la presencia de materia orgánica proveniente de las aguas residuales vertidas en el río y a la presencia de minerales como la galena (PbS). La tercera asociación importante del Pb es hacia FX5 (residual) que representa el 22% del total de las fracciones y pone en evidencia que existe una porción de origen natural del plomo así como la mineralización del área. Las concentraciones en esta fracción son de 39.2 mg/kg para RTX11 y de 64.4 mg/kg para RTX12. Finalmente, el plomo se encuentra asociado hacia FX3 (oxihidróxidos de Fe/Mn) en un porcentaje similar a FX4 (21%) y probablemente se debe también a la oxidación de la galena a sulfato (c.f. supra). Las distintas asociaciones del plomo hacia cada una de las fracciones geoquímicas se resumen de la siguiente manera:

### FX2 (carbonatos) > FX4 (MO/S) > FX5 (residual) > FX3 (oxihidróxidos de Fe/Mn) > FX1 (intercambiable)

Las concentraciones de plomo obtenidas en RTX11 y RTX12 se señalan en la tabla 24 así como el porcentaje que representa cada una de las fracciones. La distribución del plomo hacia cada una de las fracciones se puede observar en la gráfica 17.

Muestras Río Taxco Plomo (Pb) (mg/kg)					
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5
RTX11	3.49	59.3	29.9	51.5	39.2
RTX12	5.15	81.9	69.1	59.9	64.4
%Fracción	2	31	21	24	22

Tabla 24. Concentraciones obtenidas de Pb en muestras correspondientes al río Taxco y porcentaje que representa cada una de las fracciones con respecto al resto de las fracciones geoquímicas.



Gráfica 17. Fraccionamiento de Plomo en muestras del río Taxco.

<u>Arsénico (As) muestras control.</u> El arsénico determinado en las muestras control se asocia principalmente hacia la fracción residual la cual representa el 70% del total

de las fracciones geoquímicas. Las concentraciones obtenidas en esta fracción (FX5) fueron de 38.2 mg/kg para RCA1, de 29.0 mg/kg para RCA2 y de 45.0 mg/kg para RLC5. La asociación del As hacia FX5 evidencia el origen natural de este elemento en el área y por lo tanto deja al descubierto también la mineralización natural existente. La segunda asociación importante del arsénico es hacia FX4 correspondiente a la fracción asociada a la materia orgánica y sulfuros. Esta fracción representa el 13% del total y seguramente la asociación del As hacia FX4 se deba a la presencia de minerales como la pirita la cual es un sulfuro de Fe que puede estar enriquecida en As o a la presencia propiamente de arsenopirita (AsFeS). Las concentraciones obtenidas en esta fracción fueron de 6.18 mg/kg para RCA1, de 8.86 mg/kg para RCA2 y de 5.24 mg/kg para RLC5. La tercera asociación importante del As es hacia FX3 fracción que representa el 11% del total. Las concentraciones obtenidas en esta fracción fueron de 5.40 mg/kg para RCA1, de 3.04 mg/kg para RCA2 y de 9.47 mg/kg para RLC5. La asociación de As hacia la fracción asociada oxihidróxidos de Fe/Mn puede deberse a que los oxihidróxidos presentes en el área funcionan como adsorbentes del As, sin embargo, este metal podría ser liberado a la columna de agua si las condiciones reductoras del río fueran predominantes. Cabe mencionar que el Arsénico no fue detectado en la fracción más lábil de los sedimentos, es decir, en FX1. Resumiendo, la asociación del As hacia cada una de las fracciones se presenta de la siguiente manera:

#### FX5 (residual) >> FX4 (MO/S) > FX3 (oxihidróxidos de Fe/Mn) > FX2 (carbonatos)

Las concentraciones obtenidas en cada unas las muestras en las distintas fracciones se muestran en la tabla 25. La distribución del arsénico hacia cada una de las fracciones geoquímicas se puede observar en la gráfica 18.

Muestras Control Arsénico (As) (mg/kg)					
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5
RCA1	*Nd	2.80	5.40	6.18	38.2
RCA2	Nd	2.38	3.04	8.86	29.0
RLC5	Nd	5.21	9.47	5.24	45.0
%Fracción		6	11	13	70

Tabla 25. Concentraciones de As obtenidas en cada una de las muestras control y porcentaje que representa cada una de las fracciones geoquímicas.

\*Nd= No detectado



Gráfica 18. Fraccionamiento de Arsénico en muestras control.

<u>Arsénico (As) muestras con influencia minera.</u> La principal asociación de As es hacia la fracción residual (FX5) la cual constituye el 55% del total. La concentración de As en FX5 oscila entre 98.9 mg/kg y 1069 mg/kg. El arsénico por ser uno de los metales más tóxicos representa un peligro ambiental tanto para la biota como para los seres humanos. Sin embargo, al asociarse principalmente a FX5 es poco probable que pueda introducirse hacia la columna de agua a través de procesos físico–químicos poco complejos. La segunda asociación importante del As es hacia FX4 (MO/Sulfuros) en donde probablemente se presenta como un enriquecimiento en la pirita originando piritas enriquecidas en As y/o arsenopiritas (AsFeS), o debido también, a la alteración de galena (PbS) y esfalerita (ZnS) que contienen As

(además de Mn y Fe) como un constituyente menor (Talavera, et al, 2005). El riesgo de que el As sea liberado de esta fase también es bajo, puesto que, se encuentra asociado a la segunda fase menos lábil de los sedimentos. En esta fracción (FX4), las concentraciones de As fluctúan entre 50.9 mg/kg y 397 mg/kg y representa el 28% del total de las fracciones. La tercera asociación importante del As es hacia los oxihidróxidos de Fe y Mn (FX3), que representa el 13% del total, debida principalmente a la presencia de oxihidróxidos de Fe secundarios presentes en la periferia de los granos de pirita (halos de alteración) o como precipitados independientes que contienen cantidades significantes de As (además de S, Pb, Mn, y Zn) que probablemente se encuentra como un elemento adsorbido (Talavera et al, 2005). En este caso, la liberación de As hacia el medio ambiente podría llevarse a cabo si las condiciones redox en el río Cacalotenango fueran predominantemente reductoras. Finalmente, las concentraciones de As determinadas en FX3 oscilan entre 9.84 mg/kg y 370 mg/kg. Resumiendo, las fases a las cuales se encuentra asociado el As se presentan de la siguiente manera:

# FX5 (Residual) > FX4 (MO/Sulfuros) > FX3 (Oxihidróxidos de Fe/Mn) > FX2 (Carbonatos) > FX1 (Intercambiable)

Las concentraciones obtenidas en cada una de las muestras y los porcentajes que representan cada una de las fracciones geoquímicas se presentan en la tabla 26. La distribución de estas concentraciones se presenta en la gráfica 19.

<u>Arsénico (As) muestras río Taxco.</u> En el caso de las muestras obtenidas en el río Taxco, el comportamiento de asociación es similar al descrito en las muestras control y correspondientes al río Cacalotenango (con influencia minera), por lo que el As se asocia principalmente hacia la fracción residual que representa el 68% del total de las fracciones y las concentraciones obtenidas fueron de 68.2 mg/kg para RTX11 y de 79.7 mg/kg para RTX12. Nuevamente, la liberación del As hacia la columna de agua es poco probable puesto que FX5 representa la fracción menos

Muestras con Influencia Minera Arsénico (As) (mg/kg)					
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5
RLC3	8.34	13.8	370	397	1069
RLC4	1.55	13.6	37.7	396	98.9
RCA6	13.2	89.9	191	195	783
RCA8	*Nd	10.3	11.3	89.9	312
RCA9	Nd	12.9	21.5	251	217
RCA10	Nd	11.5	9.84	50.9	145
%Fracción	1	3	13	28	55

Tabla 26. Concentración de Arsénico en muestras consideradas con influencia minera, porcentaje que representan cada una de las fracciones geoquímicas.

\*Nd= No detectado.



Gráfica 19. Fraccionamiento de Arsénico en muestras con influencia minera.

lábil de los sedimentos. La segunda asociación del As es hacia FX4 probablemente debida a la presencia de materia orgánica derivada de las descargas municipales sobre el río Taxco además se puede asociar también a la presencia de minerales como la pirita que contienen azufre en su estructura pudiendo estar enriquecida en As. La fracción asociada a materia orgánica /sulfuros representa el 22% del total y la muestra RTX11 tiene una concentración de 23.6 mg/kg mientras que RTX12 tiene una concentración de 25.1 mg/kg. La tercera asociación importante es hacia FX3 correspondiente a los oxihidróxidos de Fe/Mn y FX2 que cada una representa el 5% del total. Por un lado, la asociación hacia FX3 se debe a la presencia de oxihidróxidos de Fe y Mn en el área que funcionan como adsorbentes del As. En el caso de la asociación hacia FX2 se debe a la presencia de rocas carbonatadas que interactúan con el río reteniendo al As. Las concentraciones determinadas en FX3 fueron de 6.35 mg/kg para RTX11 y de 5.06 mg/kg para RTX12. En el caso de la fracción asociada a carbonatos, las concentraciones obtenidas fueron de 4.80 mg/kg para RTX11 y de 6.74 mg/kg para RTX12. Cabe mencionar, que el As nuevamente no fue detectado en la fracción más lábil de los sedimentos (FX1). De esta manera, la distribución del As hacia cada una de las fracciones tiene el siguiente orden:

#### FX5 (residual) > FX4 (MO/S) > FX3 (oxihidróxidos de Fe/Mn) = FX2 (carbonatos)

Las concentraciones de cada una de las muestras en las distintas fracciones se muestran en la tabla 27; también se señalan el porcentaje que representa cada una de ellas. En la gráfica 20 se puede apreciar la distribución del As hacia las fracciones geoquímicas.

Muestras Río Taxco Arsénico (As) (mg/kg)					
Muestra	FX1	FX2	FX3	FX4	FX5
RTX11	*Nd	4.799	6.350	23.64	68.2
RTX12	Nd	6.742	5.061	25.14	79.7
%Fracción		5	5	22	68

Tabla 27. Concentración de Arsénico obtenida en las muestras correspondientes al río Taxco, porcentaje que representan cada una de las fracciones geoquímicas.

\*Nd= No detectado



Gráfica 20. Fraccionamiento de Arsénico en muestras del río Taxco.

De acuerdo a los resultados descritos se puede concluir lo siguiente: la asociación de Zn, Cu, Fe, Pb y As en las muestras RCA1, RCA2 y RLC5 hacia las fases residuales confirman el origen litogénico de las muestras tomadas como control. En cuanto a las muestras consideradas con influencia minera salta a la vista el Zn y Pb al asociarse a la segunda fase más lábil de los sedimentos (carbonatos) debido a que cualquier cambio en el pH del río Cacalotenango puede liberarlos e introducirlos a la columna de agua lo que podría afectar a la salud de la población que emplea el agua de este cuerpo con fines domésticos y agrícolas. Por otro lado, el As considerado uno de los metales más tóxicos (además del Pb) se encuentra asociado a la fracción residual lo que hace poco probable que pueda introducirse a la columna de agua, además de que las concentraciones en la fracción intercambiable (fracción más lábil de los sedimentos) prácticamente no fueron detectadas disminuyendo el riesgo de su liberación. Finalmente, el Cu y Fe -al igual que el As- están asociados principalmente a la fracción residual lo que denota su carácter natural, ubicuo (en el caso del Fe), además de revelar la mineralización natural del área. Finalmente, la asociación de los metales estudiados en las muestras correspondientes al Taxco, tienen río un comportamiento de similar al de las muestras del río Cacalotenango (con influencia minera). El Zn y Pb nuevamente se asocian a la segunda fase más lábil de los sedimentos (carbonatos) quedando bajo control del pH, en este caso, el Pb a diferencia del Zn tiene una distribución más homogénea en el total de las fracciones y nuevamente estos dos elementos se convierten en los de mayor riesgo debido a su disponibilidad ambiental. El resto de los elementos (Cu, Fe, y As), se asocian hacia la fracción residual dejando en claro por un lado su origen natural y por otro la mineralización natural del área. Además, su presencia en esta forma indica un bajo potencial de afectación ya que es poco probable que puedan ser liberados hacia la columna de agua.

#### Normalización Geoquímica (Li)

Se realizó el análisis de Litio (Li) total en cada una de las muestras con el fin de normalizar los datos de acuerdo con Loring y Rantala (1992). Las concentraciones obtenidas en cada una de las muestras corresponden a los valores citados en la literatura y descritos en el capítulo 4, la tabla 28 contiene los valores de Li para cada una de las muestras.

La correlación mediante gráficas de Zn, Cu, Fe, Pb y As totales *versus* Li total arrojan resultados primarios indicando que no existe una correlación significativa con el Li (Zn= 0.36, Cu= 0.45, Fe =0.149, Pb =0.37, As = 0.22), puesto que en ninguno de los casos se rebasa el 50% señalando que las muestras pueden no ser representativas del área de estudio (Loring y Rantala (1992) – gráficas 21, 22, 23, 24, 25–.

Muestra	Concentración Litio (mg/kg)
RCA1	26,9
RCA2	95
RLC5	287
RLC3	331
RLC4	671
RCA6	293
RCA8	208
RCA9	245
RCA10	251
RTX11	124
RTX12	127

Tabla 28. Concentración de Litio obtenida para cada una de las muestras.



Gráfica 21. Normalización de Zn *versus* Litio considerando las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10.



Gráfica 23. Normalización de Litio *versus* Fe considerando las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10.



Gráfica 22. Normalización de Cu *versus* Litio considerando las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10.



Gráfica 24. Normalización de Litio *versus* Pb considerando las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10.





Gráfica 25. Normalización de Li *versus* As considerando las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10.

Grafica 26. Análisis de Agrupamiento.

Sin embargo, al efectuar el análisis de agrupamiento (grafica 26), observamos que las muestras se separan en dos grupos: a) el primero conformado por las muestras control (RCA1, RCA2 y RLC5) b) el segundo correspondiente a las muestras con influencia minera RLC3, RLC4, RCA6, RCA8, RCA9, RCA10, RTX11 y RTX12 de las cuales las muestras RLC3, RLC4, RC9 y RCA10 conforman un subgrupo con características similares entres si y con marcadas diferencias con respecto a las muestras RCA6, RCA8 RTX11 y RTX12, por lo que, se decidió no incluir las muestras RLC3, RLC4, RC9 y RCA10 en la normalización de los datos. Los grupos de muestras señalados se separaron de acuerdo a la distancia de unión dada por la similitud entre cada una de las muestras. En este caso, la similitud se basa en los valores de concentración más cercanos entre sí, aunque, en otros casos pudiera tomarse por ejemplo, el contenido de materia orgánica, pH o algún otro parámetro.

Una vez omitidas las muestras en donde la concentración de los metales presentes es principalmente de origen antropogénico (RLC3, RLC4, RC9 y RCA10) y, por lo tanto, carece de correlación con el Li se obtienen correlaciones más elevadas (Zn= 0.50, Cu= 0.66, Fe= 0.95, Pb= 0.60, As= 0.54) y en algunos casos significativas al normalizar nuevamente los datos (gráficas 27, 28, 29, 30, 31). La correlación del Li *vs* Zn obtenida en la gráfica 27 es mayor pero no rebasa el 50% poniendo en evidencia que al menos la mitad de la concentración obtenida de Zn en las
muestras RCA1, RCA2, RLC5, RCA6, RCA8, RTX11 y RTX12 es de origen antropogénico, por lo que, no puede considerarse una correlación significativa con respecto al trazador litogénico. La correlación de Li vs Cu en la gráfica 28 se eleva hasta alcanzar poco más del 60%, este incremento indica que más del 60% del Cu presente en las muestras RCA1, RCA2, RLC5, RCA6, RCA8, RTX11 y RTX12 es de origen natural y que su transporte puede deberse a escorrentías o por lixiviación de la cuenca. En caso de la normalización del Li *versus* Fe, pone de manifiesto que la mayoría del Fe en las zonas que comprenden las muestras RCA1, RCA2, RLC5, RCA6, RCA8, RTX11 y RTX12 es probable que sea de origen natural debido a la lixiviación de la cuenca hidrológica, siendo así, una correlación altamente significativa (gráfica 29). El Plomo al igual que Zinc, tiene una correlación poco significativa cuando se consideran las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10, recordando que estas muestras constituyen un grupo separado debido a que la intervención antropogénica es muy grande y por ello no presentan relación con el Li. Sin embargo, al realizar nuevamente la normalización del Pb no incluyendo las muestras mencionadas, la correlación aumenta y aunque no llega a ser significativa es bastante alta e indica que la mayoría del Pb presente en las muestras RCA1, RCA2, RLC5, RCA6, RCA8, RTX11 y RTX12 es de origen natural (gráfica 30). El caso del Arsénico, al igual que el Plomo y Zinc, no tiene una correlación significativa (0.22) cuando la normalización se lleva a cabo incluyendo las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10 (gráfica 26). A pesar de que se realiza nuevamente la normalización excluyendo las muestras mencionadas, la correlación de las muestras RCA1, RCA2, RLC5, RCA6, RCA8, RTX11 y RTX12 con respecto al litio apenas rebasa el 50% lo que señala por un lado, el origen natural del As y confirma su asociación hacia la fase residual de los sedimentos evidenciando la mineralización natural del área y, por otro lado, indica la movilización de As hacia fases más solubles a través de la sustitución de Fe por As (gráfica 31).



Gráfica 27. Normalización de Li *versus* Zn omitiendo las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10.



Gráfica 29. Normalización de Li *versus* Fe omitiendo las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10.



Gráfica 28. Normalización de Li *versus* Cu omitiendo las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10.



Gráfica 30. Normalización de Li *versus* Pb omitiendo las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10.



Gráfica 31. Normalización de Li *versus* As omitiendo las muestras RLC3, RLC4, RCA9 y RCA10.

Con lo anterior, se puede decir que el uso de la normalización con trazadores litogénicos es útil puesto que ayuda a confirmar las relaciones que tienen cada uno de los metales con las concentraciones naturales de elementos conservativos como lo es el Litio. Consecuentemente, se puede confirmar que tanto el Cu como el Fe son metales que corresponden a la concentración natural de metales en el área. En el caso del Zn y Pb, se evidencia nuevamente la influencia de actividades antropogénicas, como la minería, que movilizan estos metales hacia fases más solubles (carbonatos) incrementando el riesgo de introducción hacia el medio ambiente. Finalmente, pone al descubierto la relación que guarda el As con respecto al Li indicando que además de que existe una componente natural en las concentraciones de As, existen también procesos que están movilizando al As hacia la porción de los oxihidróxidos de Fe al obtener una correlación de apenas 0.55 con respecto al Li.

### Análisis de Factores

A través de 3 factores se explica el 84% de la variabilidad total del fenómeno observado (tabla 29). El primer factor agrupa las concentraciones totales de los metales, con excepción del Li, esta falta de relación con el Li indica que probablemente dichos metales, son en su mayoría antropogénicos. Este factor también contiene algunas fracciones de Zn, Cu, Pb y As, en el caso del Zn, la asociación de las fracciones 3 y 5 puede estar evidenciando procesos de movilización dentro del sedimento, probablemente por cambios redox en el ambiente asociados a cambios en la hidrología de las diferentes estaciones de muestreo. Es decir, los oxihidróxidos de Fe y Mn (FX3) son especies sensibles a los cambios en las condiciones de oxidación y/o reducción y su asociación con FX5 indica que en el sedimento pueden estarse dando procesos de disolución con probables cambios de fase de la fracción 5 a la 3. En el caso del Cu, se asocian las fracciones 2, 3 y 5. La asociación entre 3 y 5 puede estar indicando un proceso similar al mencionado para el caso del Zn. La presencia de la fracción asociada a

carbonatos indica que en los cambios de fase de los metales en los sedimentos no sólo los procesos redox juegan un papel importante, sino que es probable que el pH de los mismos también esté afectando la geoquímica del Cu, pudiendo movilizarlo ya sea dentro del sedimento mismo o hacia la columna de agua suprayacente. Este tipo de proceso de liberación por cambios de pH fue comprobado para la zona por Arcega *et al.* (2005) para el caso del Pb. Esto se comprueba al analizar el caso del Pb ya que éste presenta el mayor porcentaje en FX2, pero la fracción asociada a este factor es FX5 (cambio de fases por procesos que involucran al pH). En el caso del As tenemos asociadas las fracciones 3 y 5, lo que indica que es probable que también la geoquímica del As este dirigida principalmente por procesos redox y que estos procesos están afectando la biodisponibilidad (FX1) del As.

El factor 2 esta conformado por las fracciones consideradas lábiles y/o biodisponibles del Zn, Cu y Pb y las fracciones asociadas con la materia orgánica/sulfuros para el Fe y el As. Este factor está definiendo la toxicidad potencial de los metales (Kwon y Lee, 2001), es decir, indica que tanto el Zn, Cu y Pb se encuentran en fracciones que pueden ser liberadas a la columna de agua con cambios pequeños en las condiciones fisicoquímicas y/o hidrológicas del ambiente. También nos indica que en el caso del Fe y el As existe una asociación importante con moléculas orgánicas y/o con sulfuros debido a la mineralización del área.

El factor 3 asocia al Li con las fracciones asociadas a la materia orgánica/sulfuros lo que indica que para estos metales la principal fuente natural de los mismos es a través del lavado en lluvias y post-lluvias de la cuenca hidrológica.

En resumen, la geoquímica de los metales en el sedimento durante el estiaje es dirigida principalmente por procesos redox dentro de los mismos sedimentos. Estos procesos pueden estar dando como resultado un cambio de fases (de una fracción a otra) de los metales y para el caso del Zn, Cu y Pb puede estar afectando la biodisponibilidad y por ende la toxicidad potencial de los mismos. Asimismo, existe un componente natural en la concentración de los metales que para el caso del Zn y Cu se encuentra asociado a la lixiviación de la cuenca hidrológica.

	Factor Loadings (Varimax normalized) (AZU1) Extraction: Principal components (Marked loadings are > .700000)										
2010 - 14 - 2019-18	Factor Factor Factor										
Variable	1	2	3								
Zn	0.77	0.50	0.19								
Cu	0.93	0.23	0.24								
Fe(%)	0.81	0.16	-0.18								
Pb	0.86	0.49	0.11								
As	0.98	0.01	-0.03								
Li	0.25	0.11	0.89								
ZnFX1	0.16	0.95	0.17								
ZnFX2	0.65	0.70	0.23								
ZnFX3	0.75	0.36	0.48								
ZnFX4	0.09	0.34	0.92								
ZnFX5	0.88	0.38	0.11								
CuFX1	-0.06	0.92	0.15								
CuFX2	0.89	0.37	0.14								
CuFX3	0.92	0.30	0.09								
CuFX4	0.45	0.53	0.71								
CuFX5	0.93	0.21	0.01								
FeFX1	0.08	-0.05	-0.27								
FeFX2	0.24	0.48	-0.33								
FeFX3	0.59	0.38	0.52								
FeFX4	-0.12	0.72	0.28								
FeFX5	0.36	0.15	-0.49								
PbFX1	0.59	0.70	0.29								
PbFX2	0.26	0.95	0.12								
PbFX3	0.68	0.66	0.20								
PbFX4	0.09	0.99	0.07								
PbFX5	0.95	0.13	-0.05								
AsFX1	0.91	-0.11	0.06								
AsFX2	0.62	-0.05	-0.10								
AsFX3	0.97	-0.03	0.10								
AsFX4	0.62	0.35	0.69								
AsFX5	0.99	0.02	-0.01								
Expl.Var	14.25	7.65	4.07								
Prp.Totl	0.46	0.25	0.13								

Tabla 29. Análisis de Factores. Los números en rojo indican aquellos valores que tienen significado con respecto a las variables propuestas. El valor que puede ser aceptado como significante debe ser mayor a 0.70.

## Capítulo 6. Conclusiones

Los resultados de los contenidos totales arrojan las siguientes conclusiones:

- Las concentraciones totales más bajas de los metales analizados se obtuvieron en las muestras RCA1, RC2, RLC5, consideradas como control.
   Las muestras RCA8 y RCA10, le siguen en concentración a las muestras control.
- Las mayores concentraciones totales de los metales de interés se presentan de manera constante en las muestras RLC3, RLC4, RCA6, RCA9 haciendo visible la influencia que las actividades mineras tienen sobre las concentraciones de metales en los sedimentos.
- Las concentraciones totales de Zn, Cu, Fe, Pb y As en las muestras obtenidas en el río Taxco (RTX11, RTX12) muestran que no existe una influencia significativa de los metales provenientes del río Cacalotenango hacia el río Taxco.
- Con excepción de las muestra RCA1 que no rebasa el valor regional de fondo para Cu, en general, se puede decir que la concentración total de Zn, Cu, Fe, Pb y As determinada en cada una en las muestras rebasa en varios órdenes de magnitud los valores de fondo establecidos para el área.
- El hecho de que las concentraciones totales rebasen los valores de fondo, incluyendo aquellas muestras alejadas de los sitios de influencia de las actividades mineras y de los jales, dejan al descubierto la mineralización natural del área de estudio.

Con respecto a los resultados del fraccionamiento geoquímico se concluye lo siguiente:

# Muestras control

La asociación de Zn, Cu, Fe, Pb y As en las muestras RCA1, RCA2 y RLC5 hacia la fracción residual (FX5) confirman su origen litogénico.

# Muestras con influencia minera

- La asociación de Zinc hacia la segunda fase más lábil de lo sedimentos carbonatos– en las muestras correspondientes al río Cacalotenango lo convierte en un metal de riesgo que debido a su movilidad puede introducirse a la columna de agua a través de un cambio en el pH.
- El Cobre, Fe y As, en las mismas muestras, se asocian principalmente a la fase menos lábil de los sedimentos (fracción residual) disminuyendo el riesgo de que puedan ser liberados hacia la columna y, resaltando por otro lado, la mineralización del área.
- El Fe al asociarse a FX5 (residual), pone de manifiesto su carácter ubicuo en la corteza terrestre y su origen natural.
- El As al asociarse a la fracción menos lábil de los sedimentos (FX4 y FX5) señala que naturalmente se encuentra inmovilizado. Las concentraciones en la fracción intercambiable (fracción más lábil de los sedimentos) prácticamente no fueron detectadas disminuyendo el riesgo de que pueda introducirse a la columna de agua. Sin embargo, no hay que perder de vista que se están llevan a cabo procesos redox que están movilizando el As retenido en las fase residual hacia fases más solubles como lo denota su asociación hacia los oxihidróxidos de Fe.

El Plomo considerado un metal tóxico se asocia, al igual que el Zn, hacia la fase de Carbonatos donde nuevamente su movilización hacia la columna de agua depende de las condiciones de pH que prevalezcan en el cauce del río.

Muestras río Taxco

- La asociación de los metales estudiados en las muestras del río Taxco muestran un patrón similar al del Cacalotenango.
- El Zn se asocia nuevamente hacia FX2 donde su liberación dependerá de las condiciones de pH que prevalezcan en este cuerpo de agua (río Taxco).
- El Cu, Fe y As se asocian a la fracción residual (FX5) dejando en claro que en el área existen de manera natural y evidenciando nuevamente la mineralización de la zona.
- El Plomo al igual que el Zn vuelve a asociarse hacia la fracción correspondiente a los carbonatos por lo que su liberación hacia la columna de agua queda bajo el control de las condiciones de pH que prevalezcan en el río Taxco.
- De lo anterior, es importante mencionar que los metales con mayor potencial de afectación, tanto en las muestras con influencia minera como las correspondientes al río Taxco, son el Zn y Plomo al asociarse a la segunda fase más lábil de los sedimentos (Carbonatos) debido a que cualquier disminución en las condiciones de pH pueden liberarlos e introducirlos a la columna de agua que es empleada con fines domésticos y agrícolas por los pobladores de la zona.
- Las actividades mineras de la zona (mina La Concha), así como los depósitos de jales antiguos (jales El Fraile) y recientes (jales La Concha) y las minas abandonadas (mina Jesús), tienen una fuerte influencia sobre los

contenidos de metales en los sedimentos del río Cacalotenango, puesto que las mayores concentraciones de estos se encontraron en las muestras cercanas a los puntos de descarga.

Los resultados de la normalización geoquímica nos llevan a las siguientes conclusiones:

- El uso de trazadores litogénicos, como el litio, permiten ver y/o comprobar la relación que guarda cada uno de los metales con las condiciones minerales y litológicas naturales, así como vislumbrar aquellas relaciones que no corresponden a las condiciones naturales del entorno en cuestión, es decir, aquellas relaciones derivadas de actividades antropogénicas que cambian los lazos con la naturaleza.
- En el caso del Zn, comprobó la existencia de una porción de Zn de origen natural y una porción influenciada por actividades antropogénicas al tener una relación poco significativa con el Li (50%).
- El Cu tuvo una correlación de 66% con respecto al Litio revelando que existe un carácter natural y que su transporte se debe más bien a procesos hídricos y no tanto a procesos antropogénicos.
- El Fe, por su parte, es el metal que mayor correlación presentó con respecto al Li (95%) confirmando su origen natural como se señala en su asociación hacia la fracción residual.
- La normalización del Pb con respecto al Litio mostró una correlación de 0.60 revelando que una proporción importante del plomo presente en el área es de origen natural y el resto se deriva de actividades antropogénicas como la minería.
- En el caso del As evidenció que existe también una componente de origen antropogénico que está movilizándolo de las fases menos lábiles (fracción

residual) hacia fases más lábiles (Fracción asociada oxihidróxidos), al tener una correlación con el Li del 54%.

En el empleo de los trazadores litogénicos debe tomarse en cuenta que los sitios con una influencia antropogénica significativa modifican la correlación con respecto al litio de aquellos sitios donde las actividades antropogénicas no tienen mayor impacto por lo que deben normalizarse por separado.

De acuerdo con los resultados del análisis de factores se puede concluir:

- El análisis de factores es una herramienta que nos permite visualizar mas allá de las relaciones establecidas con el fraccionamiento geoquímico.
- Así, permitió visualizar que las relaciones existentes de los metales con la fracción asociada a oxihidróxidos de Fe/Mn evidencia un proceso de disolución (asociado a cambios en las condiciones redox) en el que los metales están siendo movilizados hacia fases menos estables en el caso del Zn, Cu y As.
- En el caso del Fe y Pb, permite observar que la materia orgánica contenida en los sedimentos desempeña un papel importante en su biodisponibilidad.
- Finalmente señala que en época de estiaje la disponibilidad de los metales está controlada principalmente por las condiciones óxido-reductoras que prevalezcan en el río.
- Existe como se ha mencionado en párrafos anteriores una componente natural en la concentración de los metales en las que se incluyen lixiviación de la cuenca para el caso del Zn y Cu.

# ANEXOS

## Estadística Básica

### *Cobre y Hierro Totales*

El cobre y hierro totales, fueron determinados a partir de la digestión total de sedimentos obtenidos del río Cacalotenango, de acuerdo con la técnica descrita en el capítulo correspondiente a la metodología. Los resultados detallados a continuación corresponden al estándar Buffalo River, empleado como control de calidad, se realizaron cuatro réplicas en cada una de las determinaciones de Cu y Fe totales. El estándar Buffalo River Sediment 8704 (NIST) es representativo de sedimentos contaminados; las concentraciones certificadas de los elementos de interés, así como de algunos de los elementos que contiene dicho estándar se presentan en la Tabla 2 del capítulo III. A continuación se describen los resultados obtenidos para el Cu y Fe.

<u>Cobre (Cu)</u>. La tabla 30 resume los resultados de la estadística básica del análisis de Cu en el estándar Buffalo River. Las concentraciones obtenidas oscilan entre 95 y 110 mg/kg, la concentración promedio  $\pm$  desviación estándar (SD) es de 103  $\pm$  1.98 mg/kg, la concentración promedio +SD tiene un valor de 105 mg/kg y la concentración promedio –SD es de 101 mg/kg, lo que indica que no existe una desviación significativa de los datos con respecto al valor promedio. El coeficiente de variación (%CV) y %RSD se encuentran por debajo del 10% aceptado (1.90 y 1.92%, respectivamente), lo que sugiere que la variación de los valores obtenidos no es significativa. La recuperación del Cu fue de 104% con respecto al valor certificado de 99 mg/kg encontrándose dentro del  $\pm$ 20% de recuperación aceptado. De acuerdo con lo anterior, los resultados son confiables, con un alto grado de reproducibilidad. La variación durante el análisis es baja, así como la desviación estándar de cada uno de los resultados con respecto al valor promedio, lo que se refleja en el bajo porcentaje de error.

Estadística Básica Cobre (Cu)											
Estándar	Conc.Cert. Conc. +SD SD Conc SD %Rec. %CV										
	(mg/kg)	(mg/kg)									
Buffalo	99	102	105	2.48	100	103	2.43	2.45			
Buffalo1	99	95	95	0.25	94	95	0.26	0.27			
Buffalo2	99	105	108	3.34	101	106	3.19	3.24			
Buffalo3	99	110	112	1.84	108	111	1.68	1.70			
Promedio		103	105	1.98	101	104	1.90	1.92			

Tabla 30. Estadística básica de los resultados obtenidos en cada uno de los análisis de Cu realizados en el estándar Buffalo River, empleado como control de calidad durante la digestión de los sedimentos del río Cacalotenango.

<u>Hierro (Fe).</u> La síntesis de los resultados obtenidos de Fe se presenta en la tabla 31. El análisis de Fe en sedimentos del río Cacalotenango tiene concentraciones que fluctúan entre 3.44 y 3.92 %. La concentración promedio  $\pm$  SD es de 3.72  $\pm$  0.04 % con una concentración promedio  $\pm$ SD de 3.76 % y una concentración promedio – SD de 3.68 %. El coeficiente de variación y el %RSD tienen un valor de 0.99% siendo inferiores al 10% aceptado. La recuperación del hierro fue de 94% con respecto al valor certificado (3.97  $\pm$  0.10%) encontrándose dentro del  $\pm$ 20% aceptable. De acuerdo con la estadística básica, los resultados son confiables y reproducibles puesto que las desviaciones estándar (promedio, máxima y mínima) no tienen un valor significativo de separación con respecto a la media, el porcentaje de error es mínimo y la variación entre cada una de las réplicas es poco significativa.

### Zinc, Plomo, Arsénico Totales

A diferencia del Cu y Fe totales, el Zn, Pb y As total fueron obtenidos por el método de digestión parcial descrito en el capítulo III. Lo anterior debido a que el empleo de ácido bórico, para eliminar las interferencias producidas por el ácido

Estadística Básica Fierro (Fe)										
Estándar	Conc.Cert.	Conc.	Conc. +SD	SD	ConcSD	%Rec.	%CV	%RSD		
	(%)	(%)								
Buffalo	$3.97\pm0.10$	3.44	3.50	0.06	3.39	87	1.71	1.71		
Buffalo1	$3.97 \pm 0.10$	3.72	3.75	0.03	3.69	94	0.76	0.76		
Buffalo2	$3.97 \pm 0.10$	3.79	3.82	0.02	3.77	96	0.59	0.59		
Buffalo3	$3.97\pm0.10$	3.92	3.95	0.04	3.88	99	0.89	0.90		
Promedio		3.72	3.76	0.04	3.68	94	0.99	0.99		

Tabla 31. Estadística básica de los resultados obtenidos durante el análisis de Fe en el estándar Buffalo River empleado como control de calidad durante la digestión de los sedimentos del río Cacalotenango.

fluorhídrico, interfiere en el análisis de estos metales puesto que la longitud de onda del Boro se encuentra muy cercana a las longitudes de onda utilizadas en el análisis de Zn, Pb y As. Los resultados que a continuación se describen corresponden a los estándares Montana Soil y Buffalo River Sediment. Para el caso del Zn, se realizaron siete réplicas del estándar Buffalo River; en el caso del Pb se realizaron siete réplicas para ambos estándares. En el caso del Arsénico, se realizaron únicamente cinco réplicas para el estándar Montana Soil por ser el estándar que presentó los mejores resultados en la recuperación de este metal. El estándar Montana Soil (2710) Highly Elevated Trace Element Concentrations es representativo de suelos altamente contaminados y las concentraciones certificadas de los elementos determinados en este trabajo y de algunos otros los elementos que contiene el estándar se presentan en la tabla 3 del capítulo correspondiente a la metodología. A continuación se presentan los resultados obtenidos en el control de calidad del Zn, Pb y As.

<u>Zinc.</u> Las concentraciones obtenidas durante el análisis de Zn en cada una de las réplicas del estándar Buffalo River, se resumen en la tabla 32. La concentración promedio  $\pm$  desviación estándar es de 407  $\pm$  3.43 mg/kg. La concentración promedio +SD y la concentración promedio –SD tienen un valor de 410 mg/kg y

403 mg/kg, en el orden mencionado, lo que señala que la separación de estos valores con respecto a la media no es significativa. La recuperación de Zn fue del 99.7% con respecto al valor certificado de 408 ± 15 mg/kg y se encuentra dentro del ±20% establecido como máximo aceptable. El coeficiente de variación y %RSD son inferiores al 10% establecido como máximo y tienen valores de 0.84% y 0.83%, respectivamente. Lo anterior señala que los datos obtenidos durante el análisis de Zn son confiables y reproducibles, puesto que las desviaciones estándar no muestran alejamientos significativos con respecto al valor promedio. Las réplicas que se realizaron no muestran variaciones aberrantes en cada una de sus lecturas lo que se refleja en el bajo %CV y en el bajo porcentaje de error (%RSD).

	Estadística Básica Zinc (Zn)										
Estándar	Conc. Cert. Conc. Conc. +SD SD ConcSD %Rec. %CV										
	(mg/kg)	(mg/kg)									
Buffalo-1	$408 \pm 15$	400	401	0.75	399	98.0	0.19	0.16			
Buffalo-2	$408 \pm 15$	475	480	5.00	470	116	1.05	1.06			
Buffalo-3	$408 \pm 15$	399	402	2.25	397	97.9	0.56	0.54			
Buffalo-4	$408 \pm 15$	400	405	5.00	395	98.0	1.25	1.31			
Buffalo-5	$408 \pm 15$	400	403	3.50	396	98.0	0.88	0.92			
Buffalo-6	$408 \pm 15$	400	406	6.25	393	98.0	1.56	1.52			
Buffalo-7	$408 \pm 15$	375	376	1.25	373	91.8	0.33	0.32			
Promedio		407	410	3.43	403	99.7	0.84	0.83			

Tabla 32. Estadística básica de los resultados obtenidos durante el análisis de Zn en el estándar Buffalo River, empleado como control de calidad durante la digestión de los sedimentos del río Cacalotenango.

<u>*Plomo.*</u> Las concentraciones obtenidas para el estándar Montana Soil (NIST), fluctúan entre 4895 y 5397 mg/kg (tabla 33). La concentración promedio  $\pm$ desviación estándar es de 5099  $\pm$  28.6 mg/kg. La concentración promedio +SD y la concentración promedio –SD tienen un valor de 5128 y 5071 mg/kg, respectivamente. La recuperación promedio con respecto al valor certificado (5532 $\pm$ 80 mg/kg) fue de 92% y se ubica dentro del  $\pm$ 20% aceptado. El coeficiente de variación es de 0.56% y el %RSD de 0.45%, siendo ambos inferiores al 10% establecido como máximo aceptable.

En el caso del estándar Buffalo River, las concentraciones determinadas para cada una de las réplicas oscilan entre 130 y 164 mg/kg (tabla 34). La concentración promedio  $\pm$  SD es de 143  $\pm$  2.27 mg/kg. La concentración promedio  $\pm$  SD es de 145 mg/kg, mientras que la concentración promedio  $\pm$  SD es de 141 mg/kg. El porcentaje de recuperación fue del 95% con respecto al valor certificado de 150  $\pm$  17 mg/kg, recuperación que se ubica dentro del  $\pm$ 20% admitido. Finalmente, tanto el % CV como el % RSD tienen valores inferiores al 10% aceptado (1.61% para ambos).

El análisis de los resultados obtenidos para cada uno de los estándares indican que los datos son confiables y reproducibles, puesto que la desviación estándar (promedio y las concentraciones máxima +SD y mínima –SD) no muestran alejamientos significativos con respecto a los valores promedios. El coeficiente de variación, se encuentra por debajo del 10% establecido, indicando que las variaciones ocurridas durante el análisis de cada una de las réplicas no son significativas.

<u>Arsénico.</u> Las concentraciones de As en cada una de las réplicas fluctúan entre 666 y 755 mg/kg, la tabla 35 resume los resultados del análisis de arsénico en el estándar Montana Soil. La concentración promedio de As  $\pm$  desviación estándar es de 707  $\pm$  88 mg/kg. La concentración promedio +SD tiene un valor de 795 mg/kg, mientras que la concentración promedio –SD de 620 mg/kg. La recuperación promedio fue de 113% con respecto a 626  $\pm$  38 mg/kg del valor certificado y se encuentra dentro del  $\pm$ 20% establecido como límite. El coeficiente de variación y el %RSD tienen un valor de 12.3% encontrándose ligeramente elevado con respecto al 10% establecido como máximo. Los resultados que elevan el valor del coeficiente de variación corresponden a las réplicas Msoil1 y Msoil3, las cuales, presentan las mayores

Estadística Básica Plomo (Pb)										
Estándar	Conc. Cert. Conc. +SD SD ConcSD %Rec. %C									
	(mg/kg)	(mg/kg)								
Msoil1	$5532\pm80$	5314	5359	44.9	5269	96	0.84	0.84		
Msoil2	$5532\pm80$	4935	4966	30.4	4905	89	0.62	0.62		
Msoil3	$5532\pm80$	5164	5188	23.9	5140	93	0.46	0.46		
Msoil4	$5532\pm80$	4895	4923	27.3	4868	88	0.56	0.56		
Msoil5	$5532\pm80$	5397	5432	35.2	5362	98	0.65	0.12		
Msoil6	$5532\pm80$	4931	4944	13.7	4917	89	0.28	0.30		
Msoil7	$5532\pm80$	5060	5084	24.6	5035	91	0.49	0.27		
Promedio		5099	5128	28.6	5071	92	0.56	0.45		

Tabla 33. Estadística básica de los resultados obtenidos durante el análisis de Pb en el estándar Montana Soil, empleado como control de calidad durante la digestión de los sedimentos del río Cacalotenango.

Estadística Básica Plomo (Pb)										
Estándar	Conc.Cert.	Cert. Conc. Conc. +SD SD ConcSD %Rec. %C								
	(mg/kg)	(mg/kg)								
Buffalo1	$150 \pm 17$	164	167	2.76	161	109	1.68	1.68		
Buffalo2	$150 \pm 17$	139	140	0.70	138	93	0.50	0.50		
Buffalo3	$150 \pm 17$	135	137	2.03	133	90	1.50	1.50		
Buffalo4	$150 \pm 17$	130	133	2.85	127	87	2.19	2.20		
Buffalo5	$150 \pm 17$	146	148	2.19	144	97	1.50	1.50		
Buffalo6	$150 \pm 17$	152	153	1.25	151	101	0.82	0.82		
Buffalo7	$150 \pm 17$	133	137	4.09	129	89	3.08	3.06		
Promedio		143	145	2.27	141	95	1.61	1.61		

Tabla 34. Estadística básica de los resultados obtenidos durante el análisis de Pb en el estándar Buffalo River empleado como control de calidad durante la digestión de los sedimentos del río Cacalotenango.

concentraciones detectadas lo que posiblemente se deba a errores aleatorios en el tratamiento de la muestra y/o a variaciones intrínsecas del equipo de medición, afectando por consiguiente los valores de recuperación y las variaciones de cada una de las réplicas, manifestándose en el aumento del coeficiente de variación y %RSD (12.3% para ambos). Sin embargo, los valores pueden considerarse correctos

y confiables, puesto que la recuperación no rebasa el ±20% establecido y los valores de las desviaciones estándar con respecto al valor promedio no se alejan significativamente.

Estadística Básica Arsénico (As)										
Estándar	Conc.Cert.	Conc.	Conc. Conc. +SD SD ConcSD %Rec. %							
	(mg/kg)	(mg/kg)								
Msoil1	626 ± 38	736	842	106	630	118	14.4	14.4		
Msoil2	626 ± 38	697	747	51	646	111	7.25	7.25		
Msoil3	$626 \pm 38$	755	857	103	652	121	13.6	13.6		
Msoil4	$626 \pm 38$	666	761	94	572	106	14.1	14.1		
Msoil5	626 ± 38	683	767	84	599	109	12.4	12.4		
Promedio		707	795	88	620	113	12.3	12.3		

Tabla 35. Estadística básica de los resultados obtenidos durante el análisis de As en el estándar Montana Soil, empleado como control de calidad durante la digestión de los sedimentos del río Cacalotenango.

Los resultados de la estadística básica realizada en los estándares Buffalo River Sediment y Montana Soil, demuestran que tanto la técnica de análisis como las técnicas de digestión empleadas en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica son altamente confiables y reproducibles, puesto que en ninguno de los casos se obtuvieron valores aberrantes o interferencias que disminuyeran la calidad de los análisis realizados. Por otro lado, el estándar Buffalo River, fue el que mejores resultados arrojó durante el análisis de Zn, Cu y Fe, con excepción del As, el cual fue recuperado de forma constante durante el análisis del estándar Montana Soil. El Plomo, fue el único elemento recuperado sistemáticamente en ambos estándares (Buffalo River Sediment y Montana Soil). El empleo de ácido bórico durante el análisis de Zn, Pb y As produce interferencias que pueden ser corregidas evitando el empleo del mismo. Finalmente, también se demuestra que tanto la técnica de absorción atómica por flama (FAAS) como la de Horno de Grafito, empleadas en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, son altamente efectivas para el análisis de muestras sólidas y los elementos estudiados pueden ser analizados de manera confiable de acuerdo a los valores que se señalan en la tabla 36 en donde se presentan, igualmente las concentraciones promedio, Límite de Detección (LD), Límite de Cuantificación (LQ) y estadística básica promedio de los resultados descritos.

Elemento	LD	LQ	Conc. Cert.	Conc. Leída	Conc. +SD	SD	Conc SD	%Rec.	%CV	%RSD
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/kg)	(mg/kg)						
Zn	0.006	0.020	$408 \pm 15$	407	410	3.43	403	99.7	0.84	0.83
Cu	0.0087	0.028	99	103	105	1.98	101	104	1.89	1.92
Fe %	0.138	0.461	$3.97 \pm 0.10$	3.72	3.76	0.04	3.68	93.7	0.99	0.99
Pb	0.070	0.234	$5534 \pm 80$	5099	5128	28.6	5071	92.2	0.56	0.45
			$150 \pm 17$	143	145	2.27	140	95.1	1.61	1.61
*As	0.014	0.049	626 ± 38	707	795	87.5	620	113	12.3	12.3

Tabla 36. Límites de detección y cuantificación de los metales analizados. Se muestra también la estadística básica promedio de los resultados obtenidos en cada unos de los estándares.

\*As determinado por Horno de Grafito

Estándar Montana Soil

Estándar Buffalo River

## Bibliografía

- Amacher, M.C., Brown, N., Sidle, C., and Kotuby-Amacher, J. 1995. "Effect of Mine Waste on Element Speciation in Headwater Streams." In: Allen, H. E., Huang, C.P., Bailey G. W., and Bowers A. R. (eds). Metal Speciation and Contamination of Soil, Lewis Publishers. 275–309.
- Arcega-Cabrera, F., Castillo-Blum, S.E., Armienta, M.A. 2005. "Kinetic Study of the Release of Lead in a Mine–Impacted Tropical River." Bull Environmental Contam Toxicol. 75: 523–529.
- Armienta, M. A., Rodríguez, R., Ceniceros, N., Juárez, F., and Cruz, O. 1996. "Distribution, Origin and Fate of Chromium in Soils in Guanajuato, Mexico". Environmental Pollution, Vol. 91 No.3, pp- 391–397.
- Armienta, M. A., Morton, O., Rodríguez, R., Cruz, O., Aguayo, A., and Ceniceros, N. 2001. "Chromium in a Tannery Wastewater Irrigated Area, León Valley, Mexico". Bull. Environ. Contam. Toxicol. 66:189–195.
- Armienta, M.A., O. Talavera, O. Cruz, A. Aguayo, N. Ceniceros, F. Arcega, A. Dótor. 2005. "Heavy Metals Dynamics in a River Impacted by Mining in Mexico." XIII International Conference on Heavy Metals in the Environment, June 05–09. Rio de Janeiro, Brasil. Pag 496–499.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., and Weisener, C. G. 2004. "The Geochemistry of Acid Mine Drainage." In: Holland, H.D. and Turekian K.K. (eds). Treatise of Geochemistry. Environmental Geochemistry. Vol. 9: 149– 204.
- 7. Bodek, I. 1988. "Environmental Inorganic Chemistry. Propierties, process and estimation methods." Pergamon Press, USA.
- Bourg, Alain C. M. 1995. "Speciation of Heavy Metals in Soils and Groundwater and Implications for Their Natural and Provoked Mobility." In: Salomons W., Förstner U. and P. Mader (eds). Heavy Metals. Problems and Solutions, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. 18–31.

- Bradl, H.B. 2005. "Sources and Origins of Heavy Metals." In: Bradl, H.B. (ed). Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation, Elsevier Academic Press, 1–27.
- Bradl, H., Kim, C., Kramar, U., and Stüben, D. 2005. "Interactions of Heavy Metals." In: Bradl, H.B. (ed). Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation, Elsevier Academic Press, 28–164.
- Callender, E. 2004. "Heavy Metals in the Environment–Historical Trends." In: Holland, H.D. and Turekian K.K. (eds). Treatise of Geochemistry. Environmental Geochemistry. Vol. 9: 67–105.
- 12. Campa, U.M.F. y Iriondo, A. 2004. "Significado de Dataciones Cretácicas de los Arcos Volcánicos de Taxco, Taxco Viejo y Chapolapa, en la Evolución de la Plataforma Guerrero-Morelos." <u>www.ugm.org.mx/pdf</u> (consultado el 6 de febrero de 2007, 21:43 h)
- 13. **Campa, U.M.F., y Ramírez, J. 1979.** *"Evolución Geológica y Metalogénesis del Noroccidente de Guerrero."* Serie Técnico–científica, No.1. UAGro.
- 14. **Campa, U.M.F. and Coney, P. 1983.** *"Tectonostratigrafic Terrenes and Mineral Resources Distribution in Mexico."* Canadian Journal Earth Sci C.
- 15. Campa, M.F., Campos, M., Flores, R. y Oviedo, R., 1974. "La secuencia mesozoica volcánica sedimentaria metamorfizada de Ixtapan de la Sal, Mex.– Teloloapan, Gro." Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 35, p. 7–28.
- 16. Campa, M. F., Oviedo, A., Tardy, M., 1976. "La cabalgadura laramídica del dominio volcánico-sedimentario (Arco de Alisitos-Teloloapán) sobre el miogeosinclinal mexicano en los límites de los estados de Guerrero y México." En III Congreso Latinoamericano de Geología, Resúmenes: México, D. F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, 23.
- 17. Castro De Dios, M. 2002. "Caracterización Químico-Mineralógica de los Sedimentos de los Ríos Taxco y Cacalotenango, en la Región Minera de Taxco Gro., como una Guía para Evaluar los Mecanismos de Dispersión de Desechos Mineros." Tesis de Licenciatura. UAGro, ERCT. 80 p.

- 18. **Connell D.W. and Miller G.J. 1984.** *"Chemistry and Ecotoxicology of Pollution."* John Wiley & Sons, 444p.
- Da Silva, F. E., Zhang, C., Serrano Pinto, L., Patinha, C., and Reis, P., 2004. "Hazard assessment on arsenic and lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal." Applied Geochemistry 19:887–898.
- 20. Davis, John C. 1986. "Statistics and Data Analysis in Geology." Second Edition. John Wiley & Sons, USA.
- 21. De Cserna, y Fríes, C. 1981. "Hoja Taxco 14Q-h(7) con resumen de la geología de la Hoja Taxco, estados de Guerrero, México y Morelos." Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología. Carta Geológica de México, Serie1. Mapa con Texto.
- 22. De Cserna, Z., Palacios-Nieto, M., Pantoja-Alor, J., 1978. "Relaciones de facies de las rocas cretácicas en el noroeste de Guerrero y en áreas colindantes de México y Michoacán." Universidad Nacional Autónoma de México, Revista del Instituto de Geología, 2(1),8-18.
- 23. Dold, Bernhard., 2003. "Speciation of the Most Soluble Phases in a Sequential Extraction Procedure Adapted for Geochemical Studies of Copper Sulfide Mine Waste." Journal of Geochemical Exploration, 80: 55–68.
- 24. Dótor., A. 2002. "Validación de Métodos Analíticos Para la Determinación de Metales Pesados en Muestras Ambientales por ICP–AES y su Aplicación en el Estudio de la Disponibilidad de Metales". Tesis de Licenciatura. UAGro., ERCT Taxco.
- 25. Edwards, J.D. 1955. "Studies of some Early Tertiary Red Conglomerates of Central Mexico." U.S. Geological Survey Professional Paper 264–H, 183 p.
- 26. Estrada, F. 1994. "Análisis, Distribución e Interpretación de las Facies Turbidíticas de una Porción de la Formación Mexcala." Tesis de Licenciatura. UAGro, ERCT.
- 27. Espinosa–Serrano, E. 2003. "Especiación y Movilidad de Metales Pesados en Sedimentos del Río Taxco". Tesis de Maestría. ICMyL, UNAM. 110 p.

- 28. Fellenberg, G. 1999. "The Chemistry of Pollution". Ed., John Wiley and Sons, LTD.
- 29. Fergusson, J.E. 1990. "The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects." Pergamon Press, 614p.
- 30. Figueras, Salvador M. 2001. "Análisis de Conglomerados o Cluster", [en línea] http://www.5campus.org/leccion/cluster [13-Agosto-2005].
- 31. Förstner, U. 1995. "Land Contamination by Metals: Global Scope and Magnitude of Problem." In: Allen, H. E., Huang, C.P., Bailey G. W., and Bowers A. R. (eds). Metal Speciation and Contamination of Soil, Lewis Publishers. 1–33.
- 32. Fries, Carl Jr. 1960. "Geología del Estado de Morelos y de Partes Adyacentes de México y Guerrero, Región Central Meridional de México." Boletín del Instituto de Geología, No.60. UNAM, México.
- 33. Fríes, Carl Jr. 1956. "Bosquejo Geológico de la Región entre México, D.F. y Taxco, Guerrero." Congreso Geológico Internacional, 20. Libreto Guía de las Excursiones A-4 y C-2, 11-36 p.
- 34. Garibay, L.M., Beltrán-Salinas y Torres de León. 1998. "Nueva Localidad con Inocerámidos (Mollusca Vibalvia) del Cretácico Superior del Estado de Guerrero." Primera Reunión Nacional de Ciencias de la Tierra. Conjunto Amoxcalli. Facultad de Ciencias. UNAM, México. Sociedad Geológica Mexicana, A.C.
- Groot, A. J. 1995. "Metals and Sediments: a global perspective." In Allen H. E. (ed). Metal Contaminated Aquatic Sediments, Ann Arbor Press, 1–19.
- 36. <u>http://www.minem.gob.pe/archivos/dgm/inversiones/exposiciones/actividad\_minera.ppt</u> (consultada el 23–Abril–2006 a las 17:44 h).
- 37. <u>http://www.smn.cna.gob.mx/productos/normales</u> (consultados 22–Abril–2006 a las 23:05 h).
- <u>http://www.gtk.fi/pubforegsatlas/text/li.pdf</u>. 26–Septiembre–2006.
  Geochemical Atlas of Europe, electronic version. R. Salminen, chief editor.
- 39. Kersten, M. and Förstner, U. 1986. "Chemical Fractionation of Heavy Metals in Anoxic Estuarine and Coastal Sediments." Wat Sci Tech; 18:121–130.

- 40. Kwon, Y. T., and Lee C.W. 2001. "Ecological Risk Assessment of Sediment in Wastewater Discharging Area by Means of Metal Speciation." Microchem J; 70, 2201. 255–264.
- 41. Loring, D. H. 1990. "Lithium– a New Approach for the Granulometric Normalization of Trace Metal Data." Marine Chemistry 29, 155–168.
- Loring, D. and R. Rantala, 1992. "Manual for the Geochemical Analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter." Earth Sciences Reviews, 32:235 – 283.
- 43. Lugo, H.J. y Córdova, C. 1992. "Regionalización Geomorfológica de la República Mexicana." Investigaciones Geográficas, Boletín del Instituto de Geografía, No. 25. UNAM, México.
- 44. **Meler, A.L.** 1982. "Determination of Lithium Isotopes at Natural abundante Levels by Atomic Absorption Spectrometry." Anal. Chem. 54, 2158–2161.
- 45. **Morán–Zenteno.** 2000. "Geocronología y características Geoquímicas de las Rocas Magmáticas Terciarias de la Sierra Madre del Sur." Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Vol:LIII, 27–58p.
- 46. Moreno-Sánchez, R., y Devar, S. 1999. "Abundancia de los Metales Pesados en la Biosfera." En: Cervantes C., y Moreno-Sánchez C. (eds). Contaminación Ambiental por Metales Pesados –Impacto en los Seres Vivos, AGT Editor, S.A. 1–10.
- 47. Moreno-Sánchez, R., Díaz-Barriga F., y Devars, S. 1999. "Mecanismos de toxicidad y de Tolerancia a los Metales Pesados." En: Cervantes C., y Moreno-Sánchez C. (eds). Contaminación Ambiental por Metales Pesados –Impacto en los Seres Vivos, AGT Editor, S.A. 11–40.
- 48. Nirel, P.M.V., and Morel, M.M. 1990. "Pitfalls of Sequential Extractions." *Technical Note*. Water Research 24:1055 1056.
- 49. NOAA. 1999. "Screening Quick Reference Tables for Inorganics in Solids". Pag.2

- 50. Ontiveros, T. 1973. "Estudio Estratigráfico de la Porción Noroccidental de la Cuenca Morelos-Guerrero." Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros. Vol:XXV, 189-234p.
- 51. Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., and Toro, L. 2004. "Sequential Extraction of Heavy Metals in River Sediments of an Abandoned Pyrite Mining Area: Pollution Detection and Affinity Series." Envinronmental Pollution 132:189–201.
- 52. **Pohanish, R. P. 2001.** *"Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens."* Fourth Edition, Noyes Publications. Vol: **2**.
- 53. Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., Monroy, M., 2004. "Arsenic and Heavy Metal Pollution of Soil, Water and Sediments in a Semi-Arid Climate Mining Area in Mexico." Water, Air, and Soils Pollution, **152:**129–152.
- 54. SECOFI., 1999. "Monografía Geológico–Minera del Estado de Guerrero".
- 55. Smith, K. S., and Huyck H. L.O., 1999. "An Overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability, and Human Toxicity of Metals." In: Plumlee, G. S., and Logsdon, M. J. (eds). The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Reviews in Economic Geology, Vol: 6A.
- 56. Talavera Mendoza Oscar, Miriam Yta, Raúl Romero Tovar, Azucena Dótor Almazán, Néstor Flores Mundo y Carlos Duarte Gutiérrez. 2005. "Mineralogy and Geochemistry of Sulfide-bearing Tailings from Silver Mines in the Taxco, Mexico Area to Evaluate their Potential Environmental Impact." Geofísica Internacional, Vol. 44, Num.1, 49–64 pp.
- 57. Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. 1979. "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals." Analytical Chemistry 51 (7), 844–851.
- U.S.E.P.A., 1995. "Profile of the Metal Mining Industry." EPA Office of Compliance Sector Notebook Project. EPA/310-R-95-008.
- 59. Villaescusa, J. 1996. "Metales Pesados y Coprostanol en Sedimentos Costeros como Indicadores de Contaminación por Aguas Residuales en la Región Fronteriza

*de Baja California, México – California, EUA."* Tesis de Maestría. UABC. Ensenada Baja California, 91 pp.

- 60. Warren G. P., and B. J. Alloway., 2003. "Reduction of Arsenic Uptake by Lettuce with Ferrous Sulfate Applied to Contaminated Soil". J. Environ. Qual. 32: 767–772.
- 61. Wedepohl, K.H. 1969. "Handbook of Geochemistry." Vol II-1. Springer-Verlag.