



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estimación de la movilidad ambiental del As, Fe, Pb y Zn mediante
una extracción secuencial en sedimentos del río Tajamar,
Argentina.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Antonio Salvador Sosa Islas



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: María Rafaela Gutiérrez Lara

VOCAL: Guillermo Antonio Segura Espinosa

SECRETARIO: María Aurora Armienta Hernández

1er. SUPLENTE: Alfonso Durán Moreno

2do. SUPLENTE: Mariano Sánchez Castellanos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Geofísica, Laboratorio de Química Analítica

ASESOR DEL TEMA:

María Aurora Armienta Hernández

FIRMA

SUSTENTANTE:

Antonio Salvador Sosa Islas

FIRMA

ÍNDICE GENERAL	PÁGINA
Índice de tablas	III
Índice de figuras	V
Índice de gráficas	VI
Resumen	
Capítulo 1. Introducción	
Introducción	1
Objetivos	2
Objetivo general	2
Objetivos particulares	2
Hipótesis	2
Capítulo 2. Marco Teórico	
2.1 Metales pesados en el medio ambiente	3
Fuentes naturales	3
Fuentes antropogénicas	4
2.2 Proceso minero y beneficio de minerales de mena	6
2.3 Biodisponibilidad y Bioacumulación	8
2.4 Toxicidad	11
Arsénico (As)	11
Hierro (Fe)	15
Plomo (Pb)	16
Zinc (Zn)	19
2.5 Métodos de análisis	20
Espectrofotometría de absorción atómica	21
Espectrofotometría de absorción atómica por horno de grafito	27
2.6 Extracción secuencial SM&T	28
Capítulo 3. Área de estudio	
3.1 Descripción del área de estudio	30
Capítulo 4. Metodología	
4.1 Recolección y preparación de muestras	33
4.2 Determinación de parámetros fisicoquímicos	33
4.3 Método de extracción secuencial	33

4.4 Digestión total	35
4.5 Cuantificación total de metales	35
4.6 Control de calidad	35
Capítulo 5. Resultados y Discusión	
5.1 pH y conductividad	37
5.2 Concentración de metales en la primera fracción	38
Arsénico (As)	40
Hierro (Fe)	40
Plomo (Pb)	41
Zinc (Zn)	41
5.3 Distribución de los metales pesados en las cuatro fracciones extraídas	42
Arsénico (As)	42
Hierro (Fe)	44
Plomo (Pb)	46
Zinc (Zn)	48
5.4 Determinación de metales en sedimentos	50
Arsénico (As)	51
Hierro (Fe)	52
Plomo (Pb)	53
Zinc (Zn)	54
Capítulo 6. Conclusiones	
Conclusiones	56
Anexos	
Bibliografía	

Índice de tablas

Página

Tabla 1. Concentraciones naturales promedio de metales pesados en rocas, suelos y vegetales. Valores expresados en ppm excepto para Hg (ppb), Fe (%), Mn (%), Ti (%) y Al (%) (Bradl, 2005).	4
Tabla 2. Valores comunes para las concentraciones de Pb en diversos medios ambientales. (Bradl, 2005).	17
Tabla 3. Concentraciones certificadas de los elementos presentes en el estándar San Joaquin Soil clase NIST (No. 2709).	36
Tabla 4. Resultados de pH y conductividad obtenidos para las muestras provenientes del primer muestreo (época de estiaje). Las concentraciones se expresan en mg/L.	37
Tabla 5. Resultados de pH y conductividad obtenidos para las muestras provenientes del segundo muestreo (época de lluvias). Las concentraciones se expresan en mg/L.	37
Tabla 6. Resultados del análisis de metales para la fracción 1 de la extracción secuencial SM&T, provenientes del primer muestreo (época de estiaje). Las concentraciones se expresan en mg/L.	39
Tabla 7. Resultados del análisis de metales para la fracción 1 de la extracción secuencial SM&T, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias). Las concentraciones se expresan en mg/L.	39
Tabla 8. Resultados del análisis de metales en sedimentos, provenientes del primer muestreo (época de estiaje).	50
Tabla 9. Resultados del análisis de metales en sedimentos, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias).	50
Tabla 10. Resultados de la digestión de sedimentos comparados con las concentraciones certificadas del estándar San Joaquin Soil clase NIST (No. 2709).	ii
Tabla 11. Resultados de la extracción secuencial para Arsénico, provenientes del primer muestreo (época de estiaje). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.	iii
Tabla 12. Resultados de la extracción secuencial para Arsénico, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.	iii
Tabla 13. Resultados de la extracción secuencial para Hierro, provenientes del primer muestreo (época de estiaje). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.	iv

Tabla 14. Resultados de la extracción secuencial para Hierro, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

iv

Tabla 15. Resultados de la extracción secuencial para Plomo, provenientes del primer muestreo (época de estiaje). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

iv

Tabla 16. Resultados de la extracción secuencial para Plomo, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

v

Tabla 17. Resultados de la extracción secuencial para Zinc, provenientes del primer muestreo (época de estiaje). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

v

Tabla 18. Resultados de la extracción secuencial para Zinc, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

v

Índice de figuras

Página

Figura 1. Transferencia de contaminantes en los sedimentos hacia organismos, donde pueden tener un efecto actuando en un receptor bioquímico (Manahan, 2007).	8
Figura 2. Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados (Fergusson, 1990).	10
Figura 3. Fuentes y vías de exposición al plomo de la población en general (Nordberg et al., 2007).	18
Figura 4. Esquema general de un espectrómetro de absorción atómica de rayo único (Rubinson et al., 2001).	22
Figura 5. Sección transversal de una lámpara de cátodo hueco (Skoog et al., 1994).	23
Figura 6. Mechero de flujo laminar (Skoog et al., 2001).	26
Figura 7. Ubicación de la Planta de Tratamiento La Poma. Año 2010 (Cacciabue, 2010).	31
Figura 8. Mapa del pasivo minero planta de tratamiento La Poma: geología, red de drenaje y componentes del pasivo ambiental. Ubicación de los sitios de muestreo a lo largo del río Tajamar (Cacciabue, 2010; Kirschbaum et al., 2012).	32

Índice de gráficas

Página

Gráfica 1. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Arsénico (época de estiaje). Las fracciones F1 y F3 son tan pequeñas que es difícil distinguirlas.	42
Gráfica 2. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Arsénico (época de lluvias). Las fracciones F1 y F3 son tan pequeñas que es difícil distinguirlas.	43
Gráfica 3. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Hierro (época de estiaje). Las fracciones F1 y F3 son tan pequeñas que no se distinguen en la gráfica.	44
Gráfica 4. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Hierro (época de lluvias). Las fracciones F1 y F3 son tan pequeñas que no se distinguen en la gráfica.	45
Gráfica 5. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Plomo (época de estiaje). La fracción F3 es tan pequeña que no se distingue en la gráfica.	46
Gráfica 6. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Plomo (época de lluvias). La fracción F3 es tan pequeña que no se distinguen en la gráfica.	47
Gráfica 7. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Zinc (época de estiaje).	48
Gráfica 8. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Zinc (época de lluvias). La fracción F3 es tan pequeña que no se distinguen en la muestra 1A.	49
Gráfica 9. Concentración total de Arsénico en sedimentos del río Tajamar. Época de estiaje y época de lluvias.	52
Gráfica 10. Concentración total de Hierro en sedimentos del río Tajamar. Época de estiaje y época de lluvias.	53
Gráfica 11. Concentración total de Plomo en sedimentos del río Tajamar. Época de estiaje y época de lluvias.	54
Gráfica 12. Concentración total de Zinc en sedimentos del río Tajamar. Época de estiaje y época de lluvias.	55

Resumen

En el siglo XX, varios proyectos mineros se desarrollaron en el noroeste de Argentina; tal es el caso de la planta de tratamiento La Poma, pasivo minero ubicado a 17 km al oeste de la localidad de San Antonio de los Cobres, departamento de Los Andes, en la provincia de Salta. En la actualidad, es posible observar la planta de tratamiento totalmente abandonada y en el área se reconocen diferentes tipos de acumulaciones de desechos mineros o jales que están en permanente contacto con el agua del río Tajamar. Estudios previos por Cacciabue *et al.* (2011) y Kirschbaum *et al.* (2012), han reportado altas concentraciones de As, Pb y Zn en los residuos de la planta de tratamiento La Poma y la influencia de éstos en el aporte de elementos potencialmente tóxicos al río Tajamar, el cual constituye una fuente de agua permanente que se ubica en una zona caracterizada por su aridez.

El presente trabajo tiene como objetivo principal determinar la movilidad ambiental de los metales As, Fe, Pb y Zn en sedimentos del río Tajamar. Para estimar la movilidad y biodisponibilidad de estos metales se llevó a cabo la recolección de muestras, secado y tamizado de sedimentos, determinación de parámetros fisicoquímicos, aplicación del método de extracción secuencial, digestión total y cuantificación total de metales.

Resultados.

Los resultados obtenidos en la extracción secuencial, registran que la mayor parte del Plomo se encuentra presente en las dos primeras fracciones (fracción soluble en ácido y fracción reducible), siendo éstas las fracciones más biodisponibles y por lo tanto las más peligrosas.

Los resultados de las concentraciones de Arsénico y Plomo disueltos en la primera fracción de la extracción secuencial, tanto en época de lluvias como en época de estiaje, rebasan los valores límites permisibles según la NOM-127-SSA1-2000 de México, los niveles guía de calidad de agua para consumo humano de acuerdo a la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para

la Actividad Minera (Argentina) y los valores de referencia reportados por la WHO (Organización Mundial de la Salud).

Las concentraciones totales de As, Fe, Pb y Zn en las muestras analizadas rebasan en varios órdenes de magnitud los valores de fondo para sedimentos de agua dulce establecidos por la NOAA (1999), incluyendo las muestras ubicadas en áreas alejadas de los desechos mineros.

Las concentraciones totales a lo largo del cauce del río presentaron distinto comportamiento entre las dos épocas de muestreo. En la época de estiaje se observó un incremento hacia el último punto para todos los elementos analizados, mientras que en lluvias las concentraciones disminuyeron a partir del segundo o tercer sitio de muestreo. Esto indica un efecto de dilución por las lluvias.

Los resultados mostraron que es necesario desarrollar procedimientos de remediación ambiental en el río Tajamar.

Capítulo 1. Introducción

La explotación de los recursos metalíferos en Latinoamérica ha constituido una actividad económica relevante para el desarrollo tecnológico e industrial desde la colonización española en el siglo XVI. Sin embargo, su extracción ha traído consigo serios problemas de tipo ambiental, siendo el más alarmante el drenaje ácido de mina (DAM), proceso en el cual entran factores físicos, químicos y biológicos que deben considerarse (Cacciabue *et al.*, 2011; Kirschbaum *et al.*, 2012).

En el noroeste argentino existen diversas explotaciones mineras abandonadas de metales base y preciosos como Pb, Ag y Zn (Kirschbaum *et al.*, 2007); entre las que se encuentra la planta de tratamiento “La Poma”, pasivo minero cuya actividad cesó alrededor del año 1985, dejando instalaciones y un importante volumen de residuos sin medidas de protección que eviten la contaminación, principalmente al río Tajamar, cuyas aguas atraviesan los residuos (Cacciabue *et al.*, 2011).

El presente proyecto se enfoca en realizar la especiación de los sedimentos del río Tajamar mediante el método de extracción química secuencial BCR, conocido actualmente como SM&T (Standards Measurements and Testing Program), para los metales As, Fe, Pb y Zn. Las técnicas para el análisis de estos metales serán: Espectrofotometría de Absorción Atómica por Flama y por horno de grafito. La finalidad de este trabajo es conocer la potencial capacidad de movilización y biodisponibilidad en condiciones naturales de estos metales traza.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar la disponibilidad de As, Fe, Pb y Zn en sedimentos del río Tajamar mediante el uso de un esquema de extracción secuencial.

Objetivos particulares

Determinar las concentraciones de los metales pesados para cada fracción de acuerdo con el método de extracción secuencial SM&T (soluble en ácido, reducible, oxidable y residual).

Cuantificar la concentración total de As, Fe, Pb y Zn en sedimentos del río Tajamar utilizando el método de espectrofotometría de absorción atómica.

Evaluar el comportamiento estacional de los metales pesados en los sedimentos.

Hipótesis

Se encontrarán diferencias significativas entre los dos muestreos, reflejando la influencia que tiene la época del año sobre la movilidad de los metales traza.

Las muestras colectadas en época de estiaje presentarán mayor concentración de metales al compararlas con las muestras colectadas en época de lluvias.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Metales pesados en el medio ambiente

A lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante para el bienestar humano. Actualmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es la presencia potencial de contaminantes químicos. Éstos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos (entre ellos los metales pesados y el arsénico). Algunos de los metales pesados se encuentran entre los más perjudiciales de los contaminantes elementales y son de particular interés debido a la peligrosidad que representan para la salud (Fuentes *et al.*, 2010; Manahan, 2000, 2007).

Los metales y metaloides tóxicos (MMTOX) son peligrosos para la biota marina, el hombre y el ambiente en general. La determinación de metales en sedimentos, uno de los principales reservorios, es un buen indicador del origen de los contaminantes en el medio y de los impactos que éstos pueden producir (Castro, 2012).

Existen diferentes fuentes de MMTOX para el medio ambiente, que pueden ser tanto de origen natural como antropogénico (Bradl, 2005).

Fuentes Naturales

Las fuentes naturales de metales pesados al medio ambiente están constituidas por rocas y minerales metálicos. Las principales fuentes son la erosión e intemperismo de rocas y suelos, los polvos derivados de actividades volcánicas, el humo de incendios forestales y los aerosoles.

Los aportes de metales pesados por fuentes naturales pueden ser superados en varios órdenes de magnitud por las emisiones generadas por fuentes antropogénicas (Bradl, 2005; Serrano, 2008). En la tabla 1 se enlistan las concentraciones naturales promedio de metales pesados en diferentes tipos de roca, suelo y vegetación.

Tabla 1. Concentraciones naturales promedio de metales pesados en rocas, suelos y vegetales.

Metal	Tipo de roca			Suelos		Vegetación	
	Granito	Basalto	Lutitas	Cultivados	Sin cultivar	Natural	Terreno mineralizado
Al (%)	7,2	8,2	8,0		1,1-6,5	0,1-3,9	
As	2	2,2	13	5,5-12	6,7-13		
Be	3	0,7	3	1-1,2	0,76-1,3		
Cd	0,13	0,21	0,3		0,1-0,13	0,95-20	
Co	4	47	20	1,3-10	1-14	0,65-400	> 50
Cr	10	185	100	15-70	11-78	2,2-22	
Cu	20	94	50	9,9-39	8,7-33	50-270	50-60 a 100-200 en ocasiones > 1000
Fe (%)	1,42	8,6	5,1	1,4-2,8	0,47-4,3	0,08-0,93	
Hg (ppb)	0,03	0,09	0,4	30-69	45-160		
Mn (%)	0,045	0,18	0,09	0,099-0,74	0,006-0,11	0,05-1,4	
Mo	1	1,5	2,627		0,2-5	0,76-7,6	
Ni	10	145	60	1,8-18	4,4-23	0,81-130	> 100 a veces 2000
Pb	17	7	20	2,6-27	2,6-25	24-480	
Sb	0,22	0,6	1,5		2,0		
Sc	7	27	16	2,8-9	2,1-13		
Se	0,05	0,05	0,6	0,28-0,74	0,27-0,73	0,01-0,42	
Sn	3	1,5	6		3-10		
Ti (%)	0,12	1,14	0,60	0,17-0,40	0,17-0,66	0,07-0,12	
Tl	2,3	0,21	1,4				
V	50	225	140	20-93	15-110	2,6-23	
Zn	50	118	85	37-68	25-67	170-1800	

Valores expresados en ppm excepto para Hg (ppb), Fe (%), Mn (%), Ti (%) y Al (%) (Bradl, 2005).

Fuentes Antropogénicas

Los MMTOX son liberados al medio ambiente por diversas actividades humanas. Son generados al comienzo de la cadena de producción, cada vez que los minerales son extraídos, durante el uso de productos que los contienen y al final de la cadena de producción.

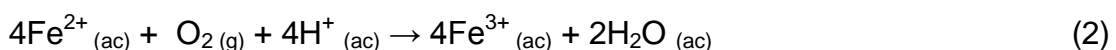
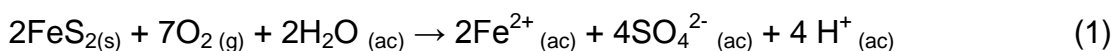
Las principales fuentes antropogénicas abarcan los desechos domésticos, los desechos químicos, las actividades metalúrgicas, las actividades agrícolas (uso de fertilizantes, abonos animales y pesticidas), la producción de energía y los productos microelectrónicos (Bradl, 2005; Castro *et al.*, 2012).

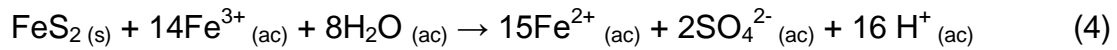
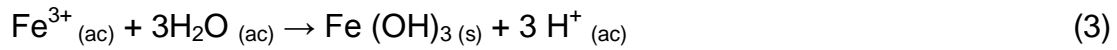
En particular, la industria minera genera todo tipo de metales provenientes de los depósitos de los desechos mineros o jales, que generalmente contienen metales traza que son liberados hacia los ambientes fluviales y los suelos (Arnosio *et al.*, 2008; Serrano, 2008). La lixiviación de residuos ricos en

sulfuros, pirita y arsenopirita principalmente, representa una de las mayores problemáticas desde el punto de vista ambiental. Ésta produce el drenaje ácido de mina (DAM), con altos contenidos de elementos potencialmente tóxicos en solución (As, Cd, Cr, Mo, Pb, Zn, Hg, Sb). El DAM puede generarse por causas naturales, o como ocurre en la mayoría de las minas abandonadas o inactivas, por una inadecuada disposición de los residuos luego del proceso de beneficio (Delgado *et al.*, 2007; Kirschbaum *et al.*, 2007; Marcelo *et al.*, 2008). Éste fenómeno se caracteriza por tener un bajo pH y altas concentraciones de metales pesados y otros elementos tóxicos. En la mayoría de los casos, las bacterias desempeñan un papel importante en la aceleración de la tasa de generación de ácido (Akcil *et al.*, 2006).

Las reacciones de generación de ácido se ilustran mejor mediante el examen de la oxidación de la pirita (FeS₂), que es uno de los minerales de sulfuro más comunes, desechada por su escaso a nulo valor económico (Arnosio *et al.*, 2008).

La reacción 1 presenta la oxidación de la pirita, esto se da cuando el mineral está expuesto a la meteorización en la superficie o en un jale (depósito formado por la acumulación de minerales de ganga y de mena residuales). El Fe²⁺, SO₄²⁻ y H⁺ disueltos representan un incremento de los sólidos totales disueltos y la acidez del agua. Si el entorno es lo suficientemente oxidante (dependiendo de la concentración de O₂, pH y actividad bacteriana), ocurre la reacción 2, el ión ferroso se oxida a ión férrico. A valores de pH entre 2.3 y 3.5 (reacción 3), el ión férrico precipita como Fe (OH)₃ y jarosita, dejando poco Fe³⁺ en solución al mismo tiempo que el pH disminuye. En la reacción 4, el ión férrico se convierte en oxidante de la pirita. En estas condiciones ácidas, la mayoría de los metales pesados están en solución y pueden contaminar aguas superficiales y subterráneas (Akcil *et al.*, 2006; Kirschbaum *et al.*, 2012).





La oxidación de sulfuros dentro de las labores mineras, así como en terreros y jales, puede aportar metales al medio ambiente por décadas o siglos (Kirschbaum *et al.*, 2007).

2.2 Proceso minero y beneficio de minerales de mena

Los principales procesos industriales dentro de la industria minera incluyen los siguientes pasos:

Prospección. Consiste en buscar zonas geológicas aptas para la explotación. Se realizan estudios de campo, empleo de métodos geofísicos y el estudio geológico del área.

Exploración. En esta etapa se realiza una evaluación física del área determinada, a través de la prospección, para hacer posible el proceso de explotación.

Explotación. Se basa en la extracción de minerales contenidos en un yacimiento. Incluye actividades como la perforación, el uso de explosivos, la construcción de galerías y el transporte de minerales.

Beneficio. Es el procesamiento de minerales para regular el tamaño del producto, para eliminar los constituyentes no deseados, o para mejorar la calidad, la pureza o grado de un producto deseado. Los procesos de beneficio más comunes incluyen la concentración por gravedad, la molienda, la flotación, filtración, lixiviación y separación magnética (Serrano, 2005; U.S.E.P.A., 1995).

La actividad de la planta de tratamiento “La Poma” inició en el año 1955. El mineral fue tratado con métodos gravitacionales, sin sustancias químicas, hasta el año de 1973, cuando se introdujo como etapa final de tratamiento el método de flotación, logrando un mayor porcentaje de recuperación de mineral. La planta funcionó de esta forma hasta su cierre, dejando un importante volumen de residuos del proceso de concentración expuestos a la meteorización y sin medidas de protección (Cacciabue *et al.*, 2011). Los procesos empleados son descritos a continuación.

Concentración por gravedad. Es un proceso en el cual partículas de distintos tamaños, formas, y gravedades específicas son separados uno del otro en un fluido por la fuerza de gravedad o por la fuerza centrífuga. El proceso está diseñado para separar las partículas por su gravedad específica, pero hasta cierta medida también separa las partículas en base a tamaño y forma (Fuerstenau *et al.*, 2003).

Flotación. La separación de minerales por medio de esta técnica depende principalmente de las diferencias en la capacidad de humectación de las partículas. Las partículas al estar flotando son atacadas selectivamente por burbujas de aire. Algunos minerales, como el azufre, son naturalmente hidrofóbicos, por lo que pueden flotar directamente, pero la mayoría de los minerales son hidrofílicos y es necesario adicionar productos químicos. Los reactivos químicos incluyen colectores, espumantes, antiespumantes, activadores y depresores; éstos pueden contener dióxido de azufre, ácido sulfúrico, compuestos de cianuro, hidrocarburos, compuestos de cobre, polvo de zinc, entre otros (Fuerstenau *et al.*, 2003; U.S.E.P.A., 1995).

La planta procesaba material cuya mena consistía en galena argentífera, tetraedrita y calcopirita. Los minerales accesorios eran pirita, calcopirita, blenda (esfalerita), cerusita y óxido de cobre. Los minerales que componían la ganga eran cuarzo, calcita y trozos de la roca encajonante principalmente dacitas provenientes de depósitos polimetálicos complejos de Pb-Ag-Zn emplazados en volcanitas cenozoicas (Cacciabue *et al.*, 2011; Kirschbaum *et al.*, 2012).

2.3 Biodisponibilidad y Bioacumulación

En ecotoxicología, la biodisponibilidad se puede definir como "la porción de un producto químico en el medio ambiente que está disponible para la acción biológica", por ejemplo, la absorción por un organismo.

En la contaminación asociada a sedimentos, la biodisponibilidad se puede definir como "la fracción del contaminante total en el agua intersticial y en las partículas del sedimento que están disponibles para la bioacumulación", tal como se muestra en la Figura 1 (Bradl, 2005).

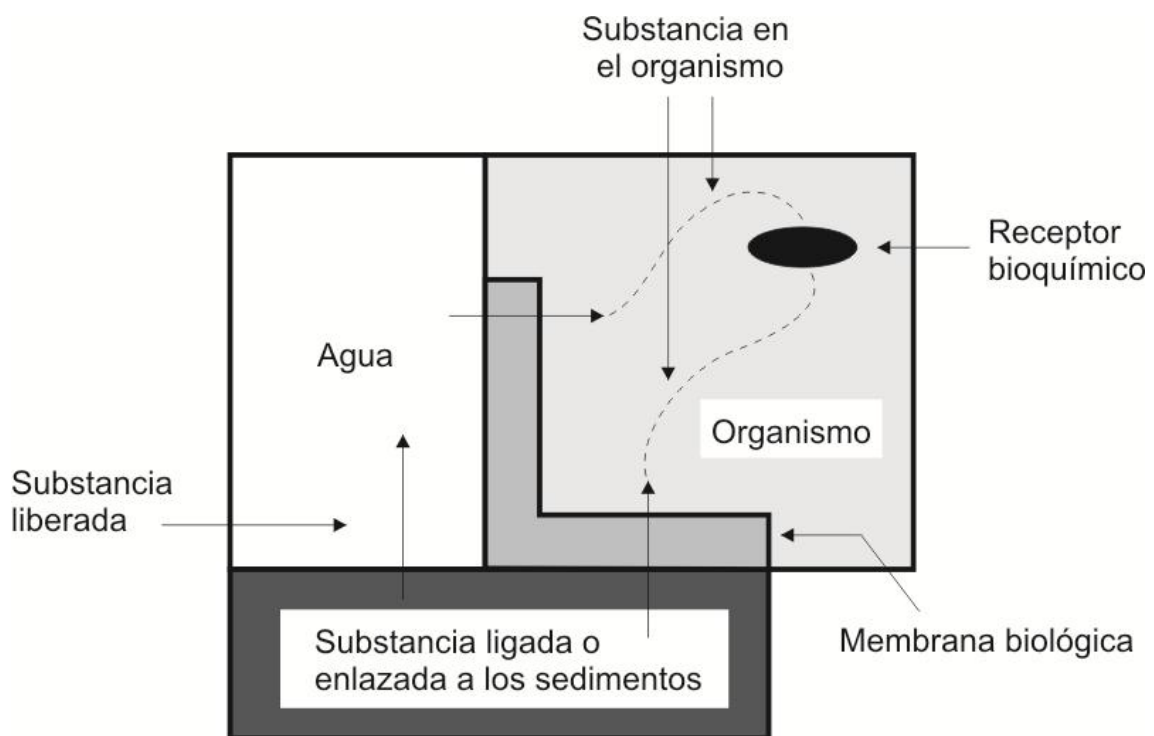


Figura 1. Transferencia de contaminantes en los sedimentos hacia organismos, donde pueden tener un efecto actuando en un receptor bioquímico (Manahan, 2007).

El agua es el principal vehículo de transporte de sedimentos, aunque el viento también puede ser importante. Los materiales sedimentarios pueden ser llevados por el agua que fluye en ríos y arroyos de las siguientes formas:

- a) *Carga disuelta* de minerales en solución formadores de sedimentos.
- b) *Carga suspendida* de materiales sedimentarios sólidos llevados en suspensión.
- c) *Carga del lecho* arrastrada a lo largo del fondo del cauce del arroyo o río.

La biodisponibilidad es una consideración importante al evaluar los riesgos de la exposición a los organismos por los contaminantes en los suelos y sedimentos. En algunos casos, es mejor no intentar recuperar estos medios si las sustancias contaminantes tienen una baja biodisponibilidad, mientras que en otros, la elevada biodisponibilidad de sustancias tóxicas puede hacerlas particularmente peligrosas (Manahan, 2007).

Biodisponibilidad en el sistema suelo-planta. La repercusión de los suelos causada por las emisiones antropogénicas es de gran importancia debido a la absorción y bioacumulación de metales pesados por las plantas y sus consecuencias para la absorción humana.

Biodisponibilidad en Sistemas Acuáticos. La biodisponibilidad de los metales pesados se correlaciona directamente con las concentraciones del ión metálico libre y está influenciada principalmente por la movilidad y la solubilidad, propiedades que dependen de variables como el pH, materia orgánica disuelta, fuerza iónica, alcalinidad, material particulado suspendido y salinidad.

La bioacumulación es la acumulación de contaminantes por todas las vías disponibles al organismo. Contrariamente a los contaminantes orgánicos, los metales pesados no pueden ser degradados. La respuesta biológica y el riesgo es una función de la dosis y especie química en la que se encuentre el metal pesado. Existen tres formas principales por las cuales los metales pesados entran en contacto con el organismo vivo. La primera vía es a través de la atmósfera o de la deposición atmosférica de metales en agua y suelo, la segunda es por consumir agua contaminada y la tercera es a través de la acumulación en la cadena alimenticia (Bradl, 2005).

Respiración. Los metales pesados pueden ser volátiles (principalmente Hg) o partículas, que entran en los organismos por medio de la respiración. La respiración de los contaminantes metálicos puede ocasionar una variedad de daños a la salud incluyendo el cáncer, enfermedades en los riñones, abortos, daños neurológicos y visuales, efectos negativos sobre el sistema inmune, alergias, toxicidad cardiovascular y anemia.

Agua. Los organismos pueden ingerir agua potable contaminada con metales pesados directa o indirectamente (empleada para cocinar o para el riego de cultivos).

Alimentos. Una de las principales vías de entrada en la cadena alimenticia son las plantas, si los suelos o el agua de riego se encuentran con altas concentraciones de metales, éstos son absorbidos. Las concentraciones elevadas de metales pesados pueden ser obtenidos de forma directa, o bien, por medio de procesos de bioacumulación (Bradl, 2005).

El ciclo biogeoquímico general de los metales pesados se representa en la siguiente figura (Fig. 2).

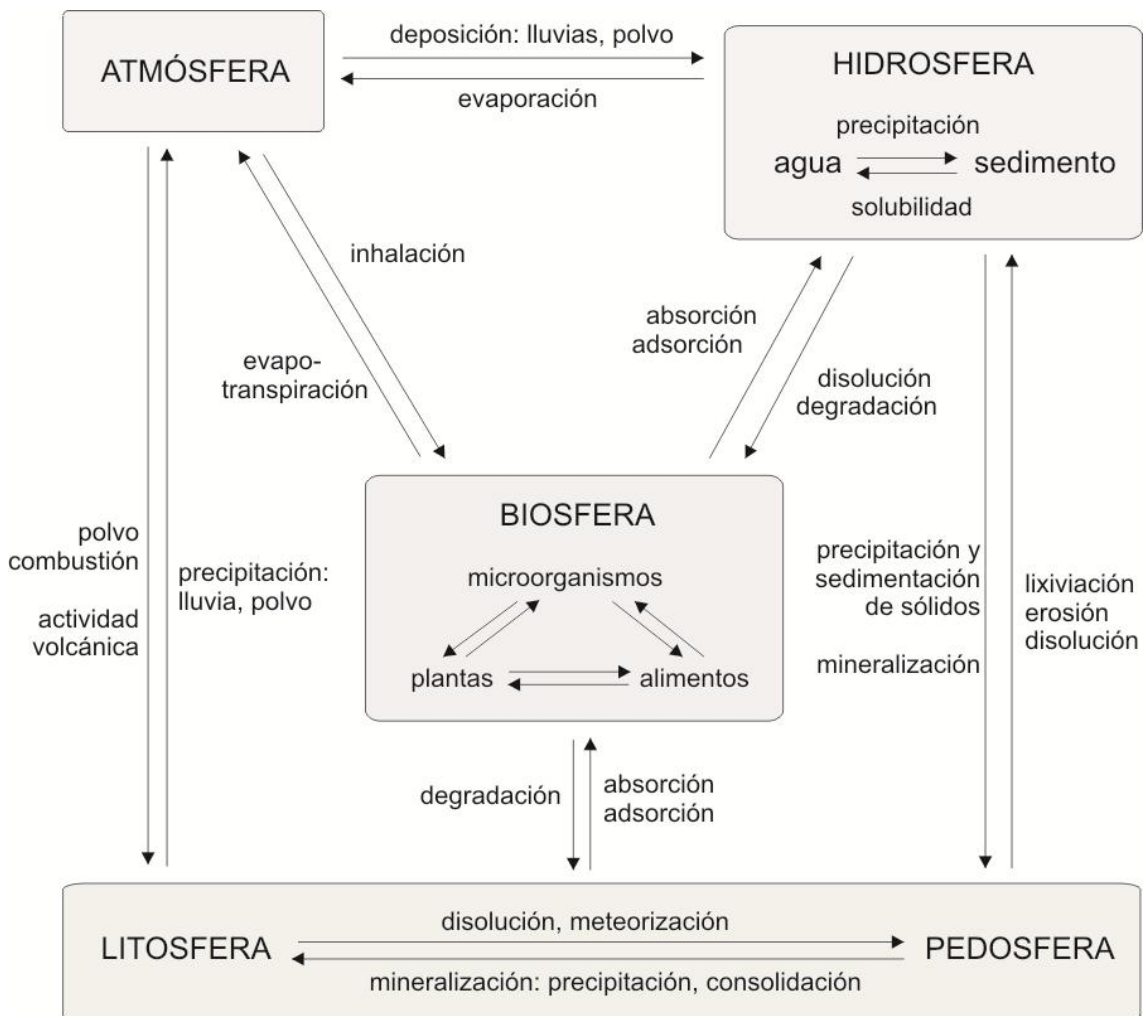


Figura 2. Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados (Fergusson, 1990).

2.4 Toxicidad

Los metales se encuentran en todo el medio ambiente, y aunque ciertos metales son altamente tóxicos, otros son esenciales para los sistemas vivos. Los metales esenciales son necesarios en la dieta para mantener una salud apropiada ya que no pueden ser sintetizados por el cuerpo y se requieren para las reacciones enzimáticas u otros procesos fisiológicos. La captación celular y la exportación de estos metales esenciales son reguladas por varios mecanismos homeostáticos de transporte, debido a un exceso de, o la falta de, un metal esencial, también pueden ser tóxicos. El transporte no regulado de los metales no esenciales o la desregulación del transporte de metales esenciales es un factor importante en la determinación de la toxicidad potencial o carcinogenicidad de los compuestos metálicos. De hecho, varias enfermedades son causadas por alteraciones en el transporte de metales y el metabolismo.

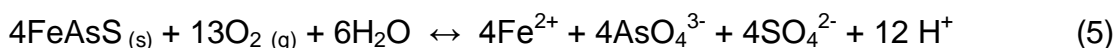
La exposición de las personas a los metales tóxicos se calcula a partir de mediciones de las concentraciones en el medio ambiente, por ejemplo: el aire, los alimentos y el agua (Nordberg *et al.*, 2007).

Arsénico (As)

El arsénico es un metaloide cristalino, con tres formas alotrópicas de color amarillo, negro y gris. Su número atómico es 33, tiene un peso atómico de 74.92 y pertenece al grupo V-A de la tabla periódica. La densidad, de la forma estable ordinaria (As gris), es de 5,73 g/cm³; punto de fusión, 818 ° C (36 atm); punto de ebullición, 615 ° C (sublimado). Los estados de oxidación más comunes del arsénico son III-, 0, III+ y V+. Se enlaza de forma covalente con los metales y los no-metales, formando compuestos estables con estados trivalentes y pentavalentes. Cuando el arsénico elemental se calienta a presión atmosférica sin oxígeno, se sublima sin fundir y forma un gas de color amarillo. El calentamiento de arsénico en el aire producirá un humo blanco compuesto de trióxido de arsénico (Bradl, 2005; Nordberg *et al.*, 2007).

El arsénico es ubicuo en la naturaleza y se puede encontrar en el suelo, aguas someras y aguas subterráneas en concentraciones detectables. El arsénico se encuentra en la corteza terrestre en un nivel medio de 2 a 5 ppm. Ocupa el número 52 en abundancia en la corteza y es muy conocido por sus efectos suicidas y homicidas desde la Edad Media. El envenenamiento agudo con arsénico puede ser el resultado de la ingestión de más de 100 mg. El envenenamiento crónico se da por la ingesta continua de cantidades pequeñas durante un largo periodo de tiempo. Hay evidencias de que este elemento es carcinogénico.

Los minerales de sulfuro son una de las fuentes naturales más importantes de arsénico en el agua subterránea. La oxidación de arsenopirita (FeAsS) puede liberar altas concentraciones de arsénico en solución (Harrison, 1999).



Las tres principales fuentes antropogénicas de As son la fabricación de pesticidas y su uso, la minería y la fundición, y la combustión de carbón y sus derivados. Al igual que el mercurio, el arsénico puede ser convertido por las bacterias en derivados metálicos más móviles y tóxicos.

El arsénico es el metaloide más importante como contaminante del agua. Las condiciones geoquímicas que resultan en la contaminación del agua con arsénico están a menudo asociadas con la presencia de hierro, azufre y materia orgánica en depósitos aluviales (Bradl, 2005; Manahan, 2007). Entre los países con problemas críticos de arsénico en agua potable se encuentran Argentina, Bangladesh, Chile, China, India, México, Taiwán, Tailandia y Vietnam (Manahan, 2007). El agua de mar contiene generalmente 0.001-0.005 mg/L de As. Las concentraciones de arsénico de los ríos y lagos varían considerablemente. La mayoría de los niveles están muy por debajo de 0,01 mg/L, pero en algunos casos, pueden llegar a ser tan altas como de aproximadamente 1 mg/L (Nordberg *et al.*, 2007).

Los compuestos de arsénico son usados principalmente por su toxicidad como pesticidas y herbicidas. La movilidad y la biodisponibilidad del Arsénico es influenciada principalmente por la especie química de Arsénico presente, el pH del suelo o las aguas subterráneas, la presencia de óxidos de manganeso o hierro y minerales de arcilla, por el potencial redox y los iones en competencia. Las principales especies de As en suelos y agua natural son arseniato (V) y arsenito (III). El Arsenito, As (III), es el más móvil y soluble y por lo tanto la especie más tóxica. En el agua, el As (V) es la especie más común, la cual se forma preferentemente en condiciones altas de oxígeno disuelto, pH alcalino, alto potencial redox y contenido reducido en materia orgánica; la formación de especies de As (III) se ve favorecida por las condiciones opuestas. Tanto el As (III) como el As (V) muestran altas afinidades por proteínas, lípidos y otros componentes celulares que fácilmente se acumulan en los tejidos vivos.

La solubilidad en agua y otros fluidos corporales parece estar directamente relacionado con la toxicidad, el Arsénico 0 es de baja toxicidad, debido a su insolubilidad virtual, mientras que el trióxido de arsénico, altamente tóxico, es bastante soluble. Las dos vías de exposición más comunes de lo que respecta a los seres humanos son por ingestión e inhalación. El consumo de agua subterránea contaminada con As puede ser el principal riesgo para los seres humanos. Hay algunas regiones y zonas donde el consumo de agua potable contaminada con arsénico proveniente de los pozos perforados en estratos ricos de As o de agua contaminada por desechos tóxicos ha dado lugar al envenenamiento de la población. Los síntomas clínicos de envenenamiento por As se manifiestan de acuerdo a las siguientes tres etapas: dermatitis, queratosis, conjuntivitis, bronquitis, y gastroenteritis en la etapa inicial, seguida por la neuropatía periférica, hepatopatía, melanosis, despigmentación, e hiperqueratosis en la segunda etapa, y gangrena en las extremidades y tumores malignos en la tercera etapa. Dosis de arsénico de 1 a 3 mg kg⁻¹ al día generalmente son fatales. La exposición oral crónica a As inorgánico en dosis de 0,05 a 0,1 mg kg⁻¹ se asocia con signos de toxicidad neurológicos o hematológicos. Estudios realizados en Taiwán han demostrado las relaciones dosis-respuesta significativas entre la exposición a largo plazo con Arsénico

inorgánico en el agua potable y el riesgo de tumores malignos del hígado, la cavidad nasal, pulmón, piel, vejiga, riñón y próstata (Bradl, 2005).

El arsénico en el medio ambiente está en compuestos orgánicos e inorgánicos en su estado trivalente o pentavalente. Ciertos peces y crustáceos contienen niveles muy altos de arsénico orgánico, a menudo como arsenobetaína con baja toxicidad (Bundschuh *et al.*, 2012). El arsénico parece no bioacumularse en los peces, siendo capaces de retener más del 99% del arsénico ingerido en forma orgánica (Bradl, 2005). En la mayoría de los otros alimentos, los niveles de arsénico son bajos, y la forma no se conoce.

Desde ambos puntos de vista, tanto biológico como toxicológico, los compuestos de arsénico se pueden clasificar en tres grupos principales: (1) los compuestos inorgánicos de arsénico; (2) compuestos orgánicos de arsénico, y (3) la arsina. El arsénico absorbido, independientemente de la forma, se encuentra ampliamente distribuido en el cuerpo. Los niveles más altos de arsénico en los seres humanos se encuentran normalmente en el cabello, las uñas y la piel. La principal vía de excreción es a través de los riñones. Después de la ingestión de arsenito o arseniato, aproximadamente el 35% de la dosis se excreta dentro de 2 días.

Los medicamentos, alimentos contaminados, bebidas y agua potable han dado lugar a una serie de episodios de envenenamiento por arsénico. Las lesiones de la piel inducidas por el arsénico inorgánico tales como dermatosis, pueden conducir al desarrollo de cáncer de piel y la enfermedad de Bowen, efectos sobre el sistema nervioso, así como en el corazón y el sistema circulatorio (por ejemplo, electrocardiogramas anormales, y trastornos vasculares periféricos con gangrena en las extremidades). Tanto en humanos como en animales, los datos indican que más del 90% de la dosis ingerida del arsénico disuelto trivalente o pentavalente inorgánico se absorbe en el tracto gastrointestinal. (Nordberg *et al.*, 2007).

Hierro (Fe)

El Hierro, elemento con el número atómico 26 de la tabla periódica, tiene un peso atómico de 55.8 y una densidad de 7.9 g/cm³. Su punto de fusión es de 1535 °C y un punto de ebullición de 2750 °C. El Fe, uno de los metales más abundantes dentro de la corteza terrestre, se encuentra en minerales tales como la hematita (Fe₂O₃), la magnetita (Fe₃O₄), la pirita (FeS₂) y la siderita (FeCO₃). Las concentraciones promedio de hierro en aguas superficiales son de 70 µmol/L y para aguas profundas de mar son de 760 pmol / L. En aguas profundas anóxicas, las concentraciones de hierro pueden llegar a 1 µmol/L. El Fe puede ser limitante de la velocidad de crecimiento del fitoplancton en los océanos. Para la mayoría de los invertebrados de agua dulce, las toxicidades letales son ejercidas por las concentraciones totales de hierro en el rango de mg / L (Nordberg *et al.*, 2007; Sharpe, 1993).

El hierro existe en ambientes oxigenados como Fe (III) y en ambientes anóxicos como Fe (II). El Fe actúa como cofactor de algunas enzimas y es un componente de la hemoglobina. Puede cambiar fácilmente de valencia y formar complejos con el oxígeno, las reacciones mediadas por hierro apoyan la respiración de casi todos los organismos aeróbicos, sin embargo, la exposición a un exceso de hierro puede dar lugar a numerosas consecuencias patológicas. Una sobrecarga aguda de hierro, resultante de sobredosis involuntaria o intencional, puede ser potencialmente mortal. El hierro es un metal esencial cuya regulación está controlada por la absorción y exportación de proteínas. Tanto la deficiencia como el exceso de hierro pueden ser potencialmente tóxicos para las células, por lo que su transporte es controlado estrictamente. Una de las principales proteínas implicadas en la captación celular de hierro es la transferrina. Los bajos niveles celulares de hierro pueden ser perjudiciales para una célula sana, mientras que el exceso de hierro libre puede conducir a la producción de especies reactivas de oxígeno a través de la reacción de Fenton.

Los mamíferos no están equipados con mecanismos para la excreción del exceso de hierro, y la sobrecarga crónica de hierro se asocia con el lento

progreso en la ineficiencia de varios órganos incluyendo el corazón, el hígado y el páncreas, que en ausencia de la terapia de quelación eficaz o flebotomía puede llevar a la muerte temprana. El hierro puede inducir la producción de radicales libres, que pueden causar roturas del ADN de doble cadena y la activación de oncogenes. El hierro también puede mantener el crecimiento de las células malignas, así como el crecimiento de agentes patógenos. Células de cáncer de mama han mostrado 5-15 veces más receptores de transferrina que las células de tejido normal de mama (Nordberg *et al.*, 2007).

El Fe cuando es inhalado, en forma de óxidos de Hierro, causa irritación del tracto respiratorio. El humo que producen los óxidos de Fe puede ocasionar fiebre, garganta seca e irritación, falta de aliento, debilidad, fatiga, sudoraciones y dolor en músculos y articulaciones (Serrano, 2008).

Plomo (Pb)

El Pb con número atómico 82 posee un peso atómico de 207.19 y una densidad de 11.342 g/cm³. Es un metal de color gris azulado de lustre brillante, suave, maleable, dúctil, un mal conductor de la electricidad y muy resistente a la corrosión. Pertenece al grupo IV-A de la tabla periódica. Tiene un punto de fusión de 327.5 ° C y un punto de ebullición de 1740 ° C. En compuestos inorgánicos por lo general tiene el estado de oxidación II+ y IV+. El plomo se produce de forma natural en la corteza terrestre, con una concentración promedio de alrededor de 13 mg/kg. Ha sido utilizado principalmente para baterías recargables de gran tamaño, pigmentos, productos laminados, revestimiento de cables, aleaciones, municiones y aditivos para gasolina (Bradl, 2005; Nordberg *et al.*, 2007).

La contaminación antropogénica con plomo ha superado la de cualquier otro metal. Los compuestos orgánicos más importantes son el tetraetilo de plomo y el tetrametilo de plomo, que se han utilizado en grandes cantidades en la gasolina con Pb. Se absorben fácilmente a través de la inhalación y a través de la piel y pueden causar encefalopatía aguda. El camino por el que Pb entra en

el cuerpo depende de su forma química y física. El Pb orgánico entra en el cuerpo principalmente por contacto con la piel y por inhalación, y se metaboliza en el hígado, mientras que el Pb inorgánico se inhala y principalmente es ingerido, y no se somete a la transformación biológica (Bradl, 2005). El envenenamiento leve con Plomo puede causar anemia y la víctima puede tener dolores de cabeza y dolores musculares generalmente acompañados de fatiga e irritabilidad. El plomo es excretado del cuerpo principalmente a través de la orina y las heces (Manahan, 2007; Nordberg *et al.*, 2007).

En la Tabla 2 se enlistan concentraciones de Pb para varios medios ambientales.

Tabla 2. Valores comunes para las concentraciones de Pb en diversos medios ambientales.

Material	Concentración media	Rango
Rocas ígneas (ppm)	15	2 - 30
Arenisca (ppm)	7	1 - 31
Caliza (ppm)	9	-
Lutita (ppm)	20	16 - 50
Carbón (ppm)	16	hasta 60
Cenizas volantes (ppm)	170	21 - 220
Lodos de aguas residuales (ppm)	1832	136 - 7627
Suelos (agrícolas) (ppm)		2 - 300
Agua dulce ($\mu\text{g/L}$)	3	0.06 - 120
Agua de mar ($\mu\text{g/L}$)	0.03	0.03 - 13

(Bradl, 2005).

El plomo inorgánico es el agente tóxico más estudiado. La exposición y el riesgo son generalmente evaluados por el control biológico, principalmente por la concentración de plomo en la sangre, sin embargo tiene limitaciones ya que el Pb se puede acumular en los dientes y en el esqueleto. Los efectos tóxicos pueden ocurrir en los sistemas nerviosos central y periférico, la sangre, los riñones, en el tracto gastrointestinal y los sistemas cardiovascular, endocrino e inmune. El Pb también interfiere con la síntesis de la hemoglobina. El plomo causa aumento de la presión arterial, efectos leves pueden ocurrir en adultos con un promedio de 0,4 $\mu\text{mol/L}$ de Pb en la sangre. El plomo es carcinogénico

en experimentos con animales, pero sólo hay evidencias limitadas de carcinogenicidad en humanos.

Desde mediados del siglo 19, muchos estudios han demostrado la toxicidad del plomo sobre la función reproductora masculina en humanos y animales de experimentación. Los efectos adversos del plomo, tanto en la reproducción del macho como de la hembra, se han reportado después de la exposición ocasionando infertilidad, abortos espontáneos y muerte fetal y neonatal. El plomo es el metal más intensamente estudiado al que han sido expuestos los recién nacidos y los lactantes. Numerosos estudios en los niños y en modelos animales han confirmado los efectos adversos de la exposición al plomo en la cognición y otras funciones neurológicas. La evidencia de la capacidad cognitiva baja en los niños expuestos al plomo ha llegado en gran parte de los estudios epidemiológicos prospectivos, reportando efectos adversos después de un promedio de 0.5 $\mu\text{mol/L}$ de Pb en la sangre (Nordberg *et al.*, 2007).

El ser humano tiene diversas vías de exposición al Pb, como se muestra en la figura (Fig. 3).

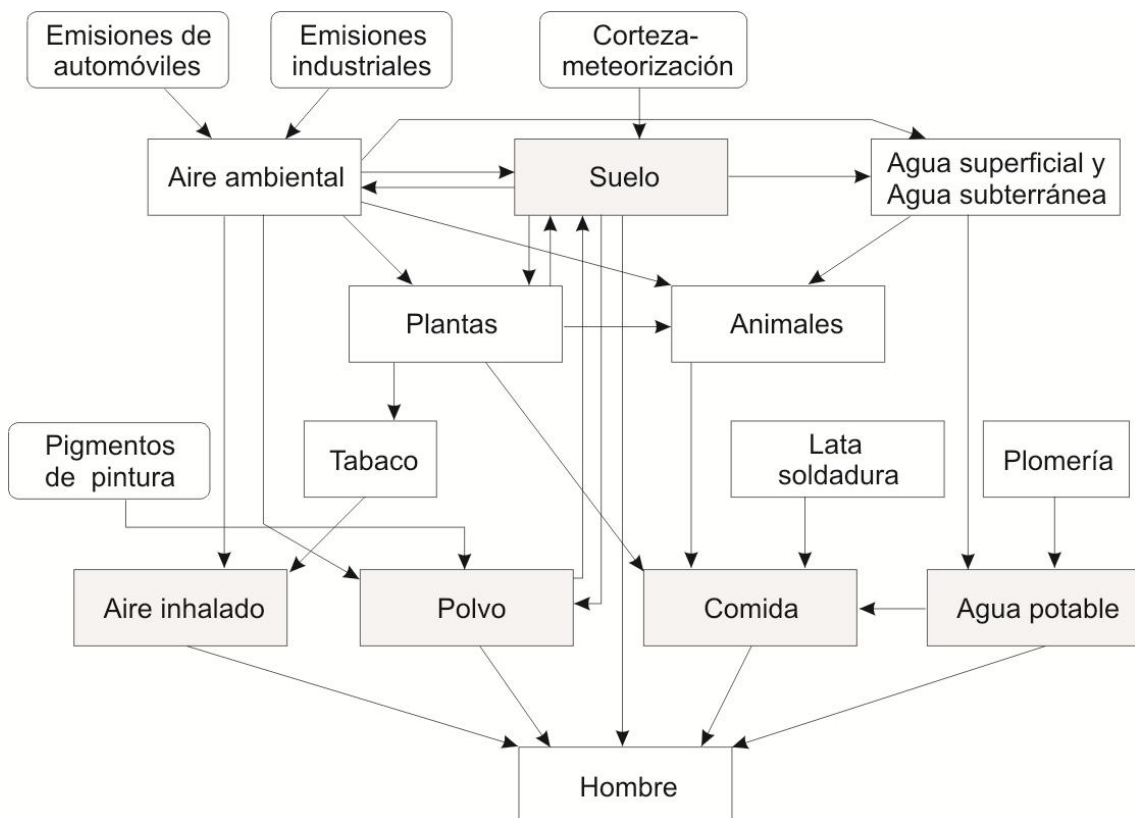


Figura 3. Fuentes y vías de exposición al plomo de la población en general (Nordberg *et al.*, 2007).

Zinc (Zn)

El Zinc tiene un peso atómico de 65.38, su número atómico es el 30 y posee una densidad de 7.13 g/cm³. Tiene un punto de fusión de 419.5 ° C, un punto de ebullición de 908 ° C y su estado de oxidación natural es 2+. Pertenece al grupo II-B de la tabla periódica y es un metal blando de color blanco-azulado. Por su carácter anfótero en la naturaleza, el Zn forma cloratos solubles en agua, cloruros, sulfatos y nitratos, mientras que los óxidos, carbonatos, fosfatos y silicatos son relativamente insolubles en agua (Bradl, 2005; Nordberg *et al.*, 2007).

El Zn se utiliza como una capa protectora para otros metales, en la industria de la construcción y para aleaciones no corrosivas. El óxido de zinc se utiliza en la fabricación de caucho y pigmento blanco. Los compuestos inorgánicos de Zn son utilizados en equipos automotrices, en aplicaciones médicas, dentales y del hogar. Los compuestos orgánicos del Zn se utilizan como fungicidas, antibióticos tópicos y lubricantes.

El zinc se emite a la atmósfera a través de los procesos de combustión y fundición de metales. El Zn se descarga en el medio acuático por las actividades mineras y una variedad de procesos industriales como la galvanización. El contenido de Zn de agua limpia y agua potable a nivel mundial se estimó en 3,25 µg/L. Las altas concentraciones de Zn en las bebidas, de hasta 2500 mg/L, causan náuseas, calambres abdominales, vómitos, tenesmo y diarrea con o sin sangrado. Sin embargo, el riesgo por exceso de Zn en los seres humanos a partir de fuentes ambientales es aparentemente bajo, aunque otras especies pueden ser afectadas adversamente, la evidencia de efectos desfavorables en los seres humanos es poco frecuente (Nordberg *et al.*, 2007).

El Zn, ubicuo en el medio ambiente, es esencial para la vida. La deficiencia de Zinc incluye retraso en el crecimiento y el desarrollo, inmunidad baja, mala cicatrización, dermatitis, baja capacidad de trabajo físico, funciones neuropsicológicas anormales y otras anomalías. La ingesta elevada de Zn

puede afectar el metabolismo del colesterol. La inhalación del humo de óxido de Zn generado por la soldadura y otros procesos industriales provoca fiebre de los humos metálicos. La inhalación de cloruro de Zn, de bombas de humo, causa una lesión pulmonar grave y puede ser fatal. La ingestión de alimentos o bebidas contaminados por la exposición a superficies galvanizadas puede causar náuseas, vómitos, calambres y diarrea. El consumo incontrolado de suplementos dietéticos ricos en Zn representa un peligro que no es muy apreciado; la absorción intestinal de cobre se suprime y puede presentarse deficiencia de cobre (Bradl, 2005; Nordberg *et al.*, 2007).

El zinc es un componente esencial de numerosas metaloenzimas y factores de transcripción que están implicados en diversos procesos celulares, tales como la expresión génica, la transducción de señal, la transcripción y la replicación. Ha sido demostrado que el plomo, el cadmio y el arsénico afectan a la regulación adecuada de zinc (Nordberg *et al.*, 2007).

2.5 Métodos de análisis

Las concentraciones de metales pesados (As, Fe, Pb y Zn) presentes en los sedimentos fluviales del río Tajamar fueron evaluadas mediante métodos ópticos de análisis.

Los métodos espectrométricos son un grupo de métodos analíticos que se basan en las espectroscopias atómica y molecular. La espectroscopía estudia las distintas interacciones de la radiación con la materia. Históricamente, las interacciones de interés se producían entre la radiación electromagnética y la materia, sin embargo, actualmente el término espectroscopia incluye las interacciones entre la materia y otras formas de energía. La espectrometría y los métodos espectrométricos hacen referencia a la medida de la intensidad de la radiación mediante un detector fotoeléctrico o con otro tipo de dispositivo electrónico. Hay tres grandes tipos de métodos espectrométricos para identificar los elementos presentes en la materia y determinar sus concentraciones: la espectrometría óptica, la espectrometría de masas y la

espectrometría de rayos X. En la espectrometría óptica, los elementos presentes en una muestra se convierten en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio de un proceso denominado atomización. De esta forma se mide la absorción ultravioleta/visible, la emisión o la fluorescencia de las especies atómicas en el vapor (Olsen, 1990; Skoog *et al.*, 2001).

Los métodos cuantitativos basados en la absorción requieren dos medidas de potencia: una, antes de que el haz haya pasado a través del medio que contiene al analito (P_0), y la otra, después (P). La transmitancia T del medio es la fracción de radiación incidente transmitida por el medio: $T = P / P_0$ que se relaciona con la absorbancia mediante la siguiente ecuación: $A = -\log_{10} T$ (Skoog *et al.*, 2001). La absorbancia de una muestra es proporcional a la concentración de la sustancia que absorbe la luz incidente. La ecuación que describe la Ley de Lambert-Beer es la siguiente: $A = abc$, lo que significa que la absorbancia es directamente proporcional a:

- a) absorptividad o coeficiente de absorción ($L g^{-1} cm^{-1}$);
- b) la longitud de paso óptico a través del cual la luz viaja hacia la muestra (cm);
- c) la concentración de la sustancia que absorbe la luz ($g L^{-1}$) (Manahan, 2007, Rubinson *et al.*, 2001).

Espectrofotometría de absorción atómica

La medida de la emisión y la absorción de la luz por parte de las sustancias se denomina espectrofotometría, a menudo simplificada como espectrometría. La espectrometría de absorción atómica (EAA), ha visto un crecimiento más rápido que cualquier otra técnica analítica desde su introducción comercial en los años sesenta (Quevauviller *et al.*, 1995; Rubinson *et al.*, 2001).

Los principios básicos de la EAA se pueden expresar por tres sencillos enunciados: todos los átomos pueden absorber la luz, la longitud de onda a la que se absorbe la luz es específica para un elemento químico en particular y la cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de átomos absorbentes.

Un espectrómetro de absorción atómica se compone de (Fig. 4):

1. Una fuente primaria para generar luz a una longitud de onda que es característica del analito.
2. Un dispositivo de atomización para crear una población de átomos libres del analito.
3. Un sistema óptico para dirigir la luz de la fuente primaria a través de la nube de átomos y dentro del monocromador.
4. Un monocromador para separar la luz a la longitud de onda del analito del resto de la luz.
5. Un detector sensible a la luz y sistemas electrónicos apropiados para medir y traducir la respuesta del detector en una señal analítica útil (Quevauviller et al., 1995).

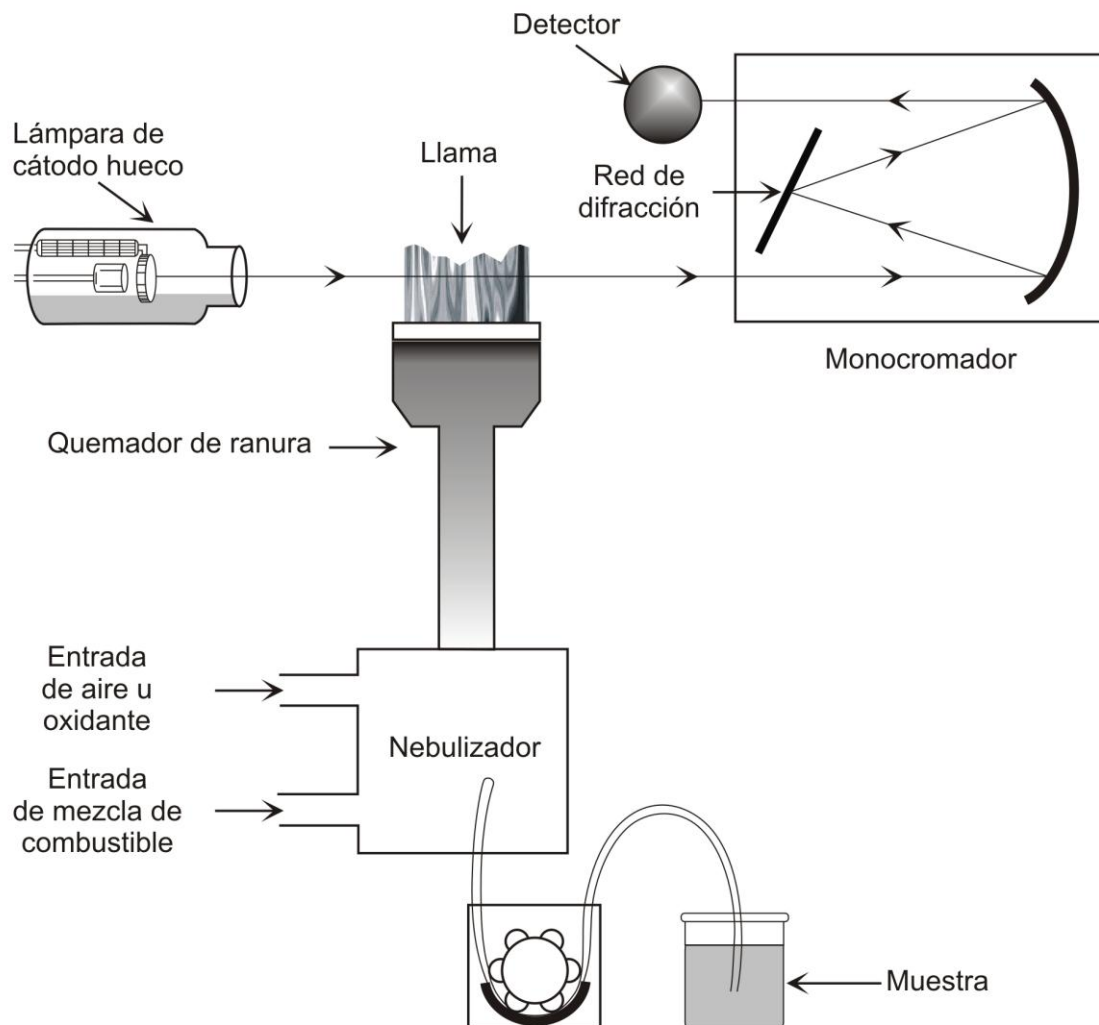


Figura 4. Esquema general de un espectrómetro de absorción atómica de rayo único (Rubinson et al., 2001).

Fuentes de radiación para los métodos de absorción atómica

Los métodos analíticos que se basan en la absorción atómica, son potencialmente muy específicos debido a que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas y las energías de transición electrónicas son únicas para cada elemento. Por lo tanto, un espectro de absorción atómico característico consta predominantemente de líneas de resonancia, que son el resultado de transiciones del estado fundamental a niveles superiores.

La fuente más común para las medidas de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco (Fig. 5). Este tipo de lámpara consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico, cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está construido con el metal, cuyo espectro se desea obtener, o bien sirve de soporte para una capa de dicho metal. Cuando se aplica un potencial del orden de 300 V entre los electrodos se produce la ionización del gas, lo que da lugar a una corriente de aproximadamente 5 a 20 mA al tiempo que los iones y electrones migran hacia los electrodos. Si el potencial es suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren la suficiente energía cinética como para arrancar algunos de los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica. Una parte de los átomos metálicos desprendidos se encuentran en estados excitados y de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica. La fuente de luz emite longitudes de onda específicas, las cuales pueden ser absorbidas por los átomos que se encuentran en la flama (Skoog *et al.*, 1994).

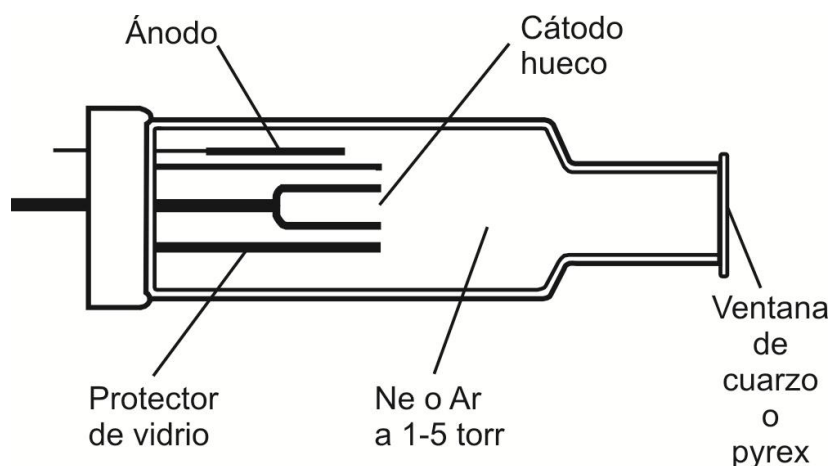


Figura 5. Sección transversal de una lámpara de cátodo hueco (Skoog *et al.*, 1994).

Función de la flama de combustión en la espectroscopia de absorción atómica

La función principal de la flama o llama es convertir el analito al estado atómico. En la EAA, la flama que contiene los átomos libres se convierte en una simple celda. Los átomos libres absorben la radiación enfocada en la celda desde una fuente externa a la flama. La radiación incidente absorbida por los átomos libres al ir desde el estado basal al de excitación, da lugar a los datos analíticos.

La llama mejor conocida y utilizada más a menudo en el análisis de absorción atómica es el aire-acetileno, utilizada generalmente con una larga trayectoria del quemador. La llama de aire-acetileno es conveniente y segura para trabajar a longitudes de onda superiores a 200 nm, con una mínima interferencia química. Sin duda la novedad más importante en las llamas fue la introducción del óxido nitroso-acetileno por Willis en 1965, por su baja velocidad de combustión, esta llama ofrece un producto químico favorable para prácticamente todos los metales que dan dificultades en la llama de aire-acetileno.

Los componentes básicos de los instrumentos espectrométricos de flama cubren las siguientes funciones: liberar el analito a la flama, inducir las transiciones espectrales que se necesitan para la determinación del analito, aislar las líneas espectrales que se requieren para el análisis, detectar el incremento o el decremento de la intensidad de la radiación en las líneas aisladas y registrar estos datos de intensidad (Quevauviller et al., 1995; Serrano, 2008).

Nebulización

En un sistema de quemador-nebulizador típico, la muestra se transfiere en el nebulizador por la baja presión creada alrededor del extremo de la aspiración capilar por el flujo del gas portador. La corriente líquida se convierte en un pulverizador de gotitas por un obstáculo posicionado cuidadosamente (por lo general un grano de cristal esférico) y se expulsa con el gas portador en la cámara de pulverización. Durante la nebulización algunos líquidos forman una

niebla más fina que otros. Sólo alrededor del 10% de la solución se convierte en gotas suficientemente finas para ser llevadas en el quemador. El gas combustible se introduce en la cámara junto con el gas portador, y una mezcla de niebla fina de la muestra, de combustible, y del gas portador se transfiere de la cámara de pulverización al quemador (Quevauviller et al., 1995).

Atomización

Después del proceso de nebulización, el flujo de gas transporta la muestra a una región calentada donde tiene lugar la atomización. La primera etapa corresponde a la desolvatación, en la que el disolvente se evapora para producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. La disociación de las moléculas conduce luego a la formación de un gas atómico. A su vez, los átomos pueden disociarse en iones y electrones. Los espectros de absorción de las partículas atómicas gaseosas (átomos o iones) están constituidos por líneas estrechas, bien definidas, que provienen de las transiciones de los electrones más externos. En el caso de los metales, las energías de esas transiciones son tales que implican a la radiación ultravioleta, visible y a la infrarroja cercana.

En general los atomizadores son de dos tipos, continuos y discretos. En los primeros, la muestra se introduce en el atomizador a una velocidad constante. La señal espectral es, por tanto, constante con el tiempo. Con los atomizadores discretos, una cantidad medida de la muestra se introduce como un bolo de líquido o de sólido. La señal espectral en este caso alcanza un valor máximo y luego disminuye a cero cuando el vapor atómico abandona la región calentada (Manahan, 2007, Skoog *et al.*, 1994).

Atomizadores de flama. En un atomizador de llama, la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible, y se transporta a una llama donde se produce la atomización. Se necesita una llama con trayectoria larga para obtener altas sensibilidades; la absorción aumenta a medida que se incrementa la longitud de paso óptico (Rubinson *et al.*, 2001; Skoog *et al.*, 2001). En la EAA de flama (Fig. 6), la muestra disuelta se introduce en forma de aerosol dentro de la flama. El

aerosol, formado por el flujo del gas oxidante, se mezcla con el combustible y pasa a través de una serie de deflectores que eliminan las gotitas de disolución que no sean muy finas. Debido a la acción de los deflectores, la mayor parte de la muestra se recoge en el fondo de la cámara de mezcla, donde se drena hacia un contenedor de desechos. El aerosol, el oxidante y el combustible se queman en un mechero provisto de una ranura, que produce una llama que generalmente mide entre 5 y 10 cm de longitud (Skoog *et al.*, 2001).

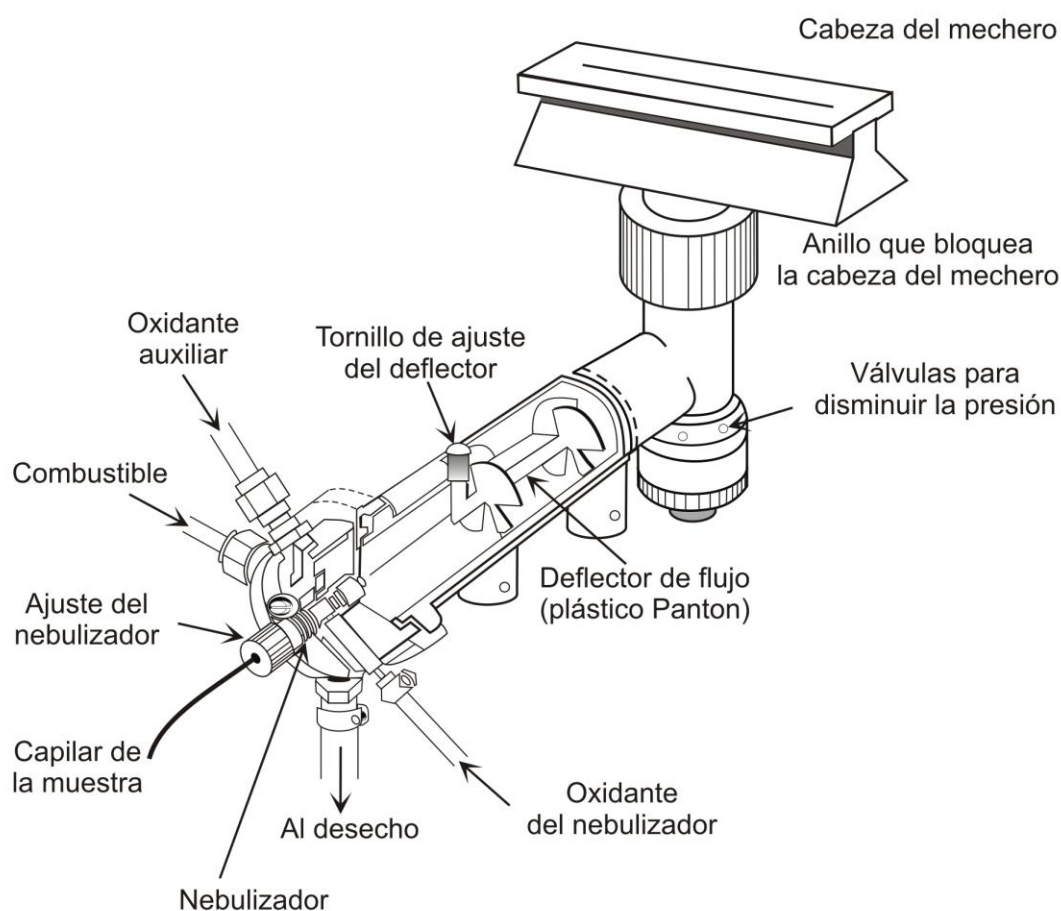


Figura 6. Mechero de flujo laminar (Skoog *et al.*, 2001).

Atomizadores termoeléctricos. Los atomizadores electro-térmicos proporcionan generalmente una mayor sensibilidad debido a que toda la muestra se atomiza en un período muy corto y el tiempo promedio de permanencia de los átomos en el camino óptico es de un segundo o más. En los atomizadores electro-térmicos, unos pocos microlitros de muestra se evaporan primero a baja temperatura y, luego, se calcinan a una temperatura un poco más alta en un tubo o cubeta de grafito calentado eléctricamente. Cuando la temperatura del

tubo se eleva rápidamente, la atomización se retrasa, ya que la muestra no está el tiempo suficiente en contacto directo con la pared del horno. Por tanto, la atomización tiene lugar en un medio en el que no se produce un cambio tan rápido de temperatura y de este modo se obtienen picos más reproducibles. Tras la calcinación, la corriente se incrementa rápidamente a varios cientos de amperios, lo que eleva la temperatura a unos 2,000 o 3,000 °C; la atomización de la muestra se produce en un período de tiempo de unos pocos milisegundos a segundos. En estas condiciones, se mide la absorción de las partículas atomizadas en la zona situada inmediatamente por encima de la superficie calentada (Skoog *et al.*, 2001).

Espectrofotometría de absorción atómica por horno de grafito

El EAA equipado con un horno de grafito o un atomizador termoeléctrico, en lugar de un quemador, presentan una elevada sensibilidad para pequeños volúmenes de muestra y se aplica ordinariamente sólo cuando la atomización con llama no proporciona los límites de detección adecuados. Por ejemplo, se utilizan por lo general volúmenes entre 0.5 y 10 µL; en estas condiciones, los límites de detección absolutos se encuentran normalmente en el intervalo de $10^{-10} - 10^{-13}$ g de analito. En este sistema, la atomización tiene lugar en un tubo cilíndrico de grafito abierto por ambos extremos y que tiene un orificio central para la introducción de la muestra mediante una micropipeta. El tubo intercambiable de grafito se ajusta perfectamente a un par de contactos eléctricos de grafito cilíndricos que se ubican en los dos extremos del tubo. Estos contactos se mantienen dentro de una caja metálica enfriada por agua. Existen dos conductos con gas inerte, un conducto externo que previene la entrada de aire exterior y la consiguiente incineración del tubo y un conducto interno por el que fluye gas desde los dos extremos del tubo y hacia el orificio central del compartimento de muestra. Esta corriente interna no sólo elimina el aire sino que sirve para desalojar los vapores generados a partir de la matriz de la muestra durante las dos primeras etapas de calentamiento (Serrano, 2008; Skoog *et al.*, 2001; Skoog *et al.*, 1994).

2.6 Extracción Secuencial SM&T

La finalidad que se persigue al aplicar una metodología de extracción química secuencial es determinar, con la mayor precisión posible, la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica. A esta distribución se le ha denominado especiación. Se ha comprobado que el reparto elemental determinado mediante la aplicación de una metodología de este tipo tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la biodisponibilidad de los elementos químicos en condiciones naturales.

En la actualidad existe una amplia variedad de esquemas de extracción secuencial diferentes, principalmente son utilizados el de Tessier y el desarrollado por el Bureau Community of Reference (BCR), conocido actualmente como Standards Measurements and Testing Program (SM&T).

Como consecuencia de la revisión del BCR original, se desarrolló una nueva versión de dicho esquema de extracción secuencial al tener en cuenta efectos tales como la concentración y el pH de la solución extractante de la fracción reducible, las condiciones de separación de los extractos empleando diferentes velocidades de centrifugación y el procedimiento de evaporación empleado para obtener la fracción oxidable. El cambio de nominación del procedimiento BCR por SM&T se da a partir de 1999 (López *et al.*, 2002; Pérez, 2005; Sutherland *et al.*, 2002). Este protocolo está estructurado en cuatro etapas en las que se procede a la extracción de las fracciones que se detallan a continuación:

- a) Fracción soluble en ácido (iones intercambiables y carbonatos)
- b) Fracción reducible (óxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso)
- c) Fracción oxidable (principalmente materia orgánica y sulfuros)
- d) Fracción residual

Comparativamente, ambos métodos, el SM&T y el de Tessier, proporcionan un grado de estratificación semejante, a excepción de la fase soluble en ácido del SM&T, la cual, equivaldría teóricamente a la suma de las dos primeras

fracciones del sistema de extracción secuencial de Tessier, que incluye una fase intercambiable y una fracción carbonatada. Dado que los minerales carbonatados presentes en suelos y sedimentos son susceptibles a los cambios de pH, los metales asociados a la fracción carbonatada (es decir, precipitados o coprecipitados con carbonatos) se suelen solubilizar empleando soluciones reactivas con pH ácido y liberar así los metales ligados a estos minerales sin atacar la materia orgánica, los óxidos o las superficies de los minerales de la arcilla.

Los óxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso se presentan en los sedimentos y rocas como nódulos, concreciones, material cementante o también formando películas sobre partículas de diferente naturaleza. Estos óxidos y oxihidróxidos aparecen en un grado muy variable de cristalinidad, son excelentes captadores de elementos metálicos traza y son termodinámicamente inestables bajo condiciones anóxicas. Los reactivos utilizados para la evaluación de esta fracción suelen ser agentes reductores con un ligando capaz de retener los iones liberados en forma soluble.

Los metales traza se presentan asociados o incorporados a la materia orgánica, bien como recubrimiento de las partículas minerales, o como detritos de la biota o los organismos vivos, en estos últimos casos, como consecuencia de los procesos de bioacumulación. La materia orgánica se degrada en condiciones naturales oxidantes, dando lugar a la liberación de los metales traza asociados a ella. El reactivo más común para extraer la fracción ligada a la materia orgánica es el peróxido de hidrógeno.

Tras la separación de las 3 primeras fracciones, el sólido residual debe contener principalmente minerales primarios y secundarios que incluyen elementos traza en sus estructuras cristalinas. Es esperable que estos elementos ligados a la fracción residual no se solubilicen fácilmente ni en un intervalo de tiempo razonablemente corto, al menos bajo las condiciones normalmente reinantes en la naturaleza, por lo que se considera que estos elementos traza sólo pueden movilizarse mediante la digestión del sólido residual utilizando ácidos fuertes y elevadas temperaturas. En la actualidad se está imponiendo la digestión en hornos de microondas. Dicha fracción no se considera en el protocolo original del BCR y sólo aparece como una etapa recomendada en el SM&T (López *et al.*, 2002; Pérez, 2005).

Capítulo 3. Área de estudio

3.1 Descripción del área de estudio

La planta de tratamiento La Poma es un pasivo ubicado a 17 km al oeste de la localidad de San Antonio de los Cobres, departamento de Los Andes, en la provincia de Salta, Argentina (Figura 7) (Cacciabue *et al.*, 2011). Geográficamente se localiza entre los paralelos 24° 14'06'' y 24° 14'19'' y los meridianos 66° 26'07'' y 66° 25'42'' (Figura 8) (Cacciabue, 2010).

El área de estudio está ubicada dentro de la provincia geológica Puna, caracterizada por una altiplanicie sobre elevada por encima de los 3700 m. s.n.m., en el extremo noroeste de Argentina. El clima se clasifica como continental andino del tipo semidesértico, con precipitaciones estivales e invierno frío y seco. Presenta ocho meses de estación seca (invierno) y cuatro meses donde se registra el total de las precipitaciones que varían entre 50 y 350 mm (verano). La temperatura media anual es de 8.7 °C. La temperatura mínima se registra en el mes de junio con un valor medio de 2.1 °C, la máxima se registra en el mes de enero con un valor medio de 13 °C. La amplitud térmica diaria es pronunciada. La región presenta un balance hídrico donde el exceso de agua es nulo a lo largo de todo el año; la evapotranspiración es máxima en los meses de verano, coincidiendo con el régimen estival de precipitaciones. La vegetación está escasamente desarrollada y el bajo contenido de materia orgánica y agua no permiten un amplio desarrollo de los suelos (Cacciabue, 2010; Kirschbaum *et al.*, 2012).

El área de estudio se sitúa dentro de la cuenca superior del río San Antonio, en la subcuenca Tajamar. El curso más importante de ésta es el río Tajamar, cuyo caudal es reducido pero permanente (Cacciabue, 2010). Este río constituye una fuente de agua permanente en esta zona caracterizada por la aridez (Kirschbaum *et al.*, 2012).

En la actualidad se puede apreciar una planta de tratamiento totalmente abandonada. Sobre el área donde está situada, se distribuyen acumulaciones de material estéril que se diferencian del paisaje natural circundante por su

color gris verdoso. En la margen norte del arroyo, los residuos, fueron canalizados y depositados sobre afloramientos basálticos que forman depresiones naturales. En la margen sur, se observan numerosos montículos de material estéril, que fueron removilizados hacia ese sector y contenidos con pequeños terraplenes. Actualmente están parcialmente erosionados por agua de lluvia. Los residuos cercanos a la planta de trituración están en permanente contacto con las aguas del río y sin ningún tipo de impermeabilización en su base. En la orilla del río estos residuos presentan aproximadamente 1.5 m de espesor promedio, llegando en algunos casos a los 2 m. Además sobre este material escurre un pequeño hilo de agua que desemboca directamente en el río y en sus márgenes precipitan sales de colores ocre y blanquecino (Cacciabue *et al.*, 2011).

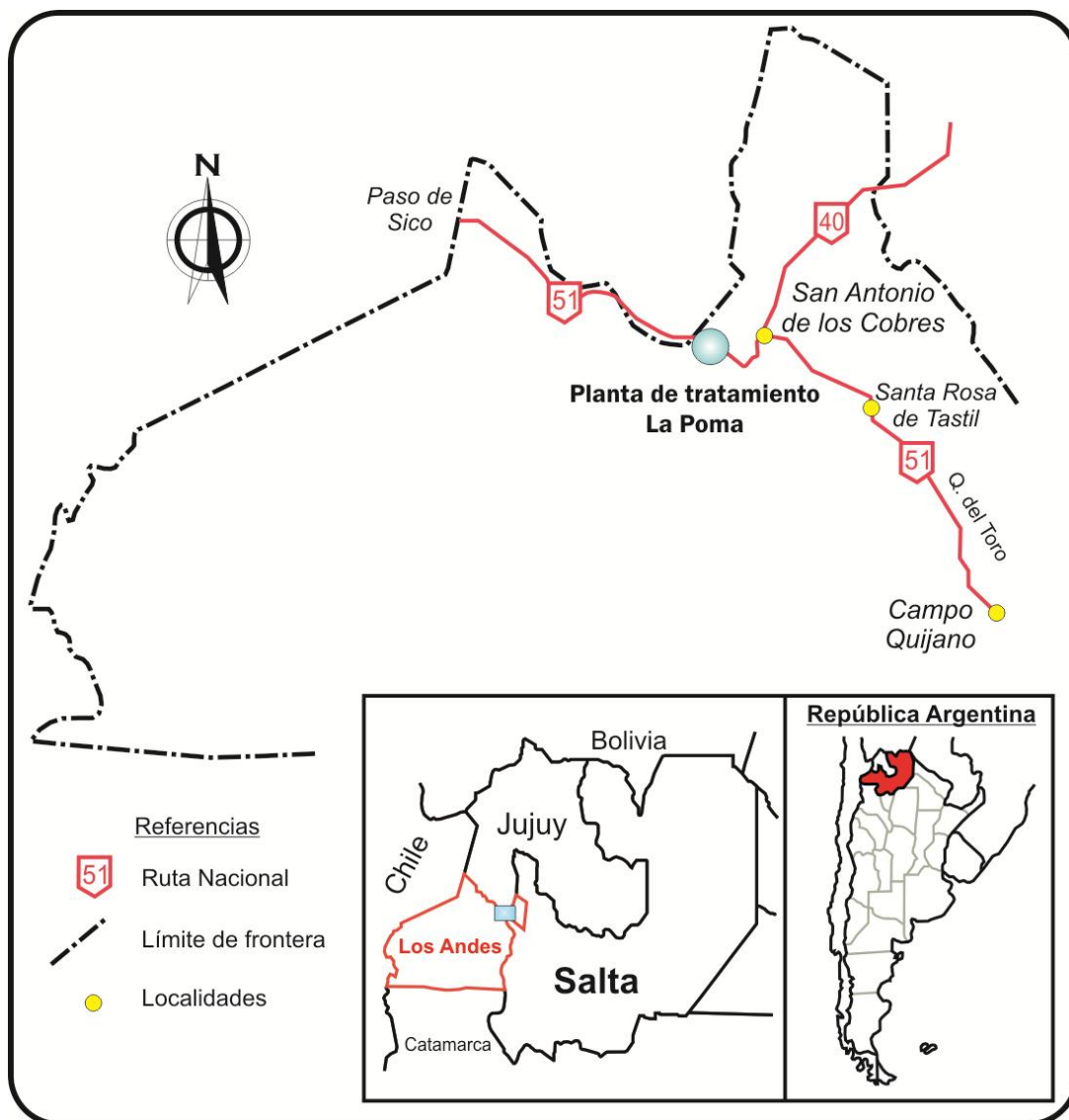
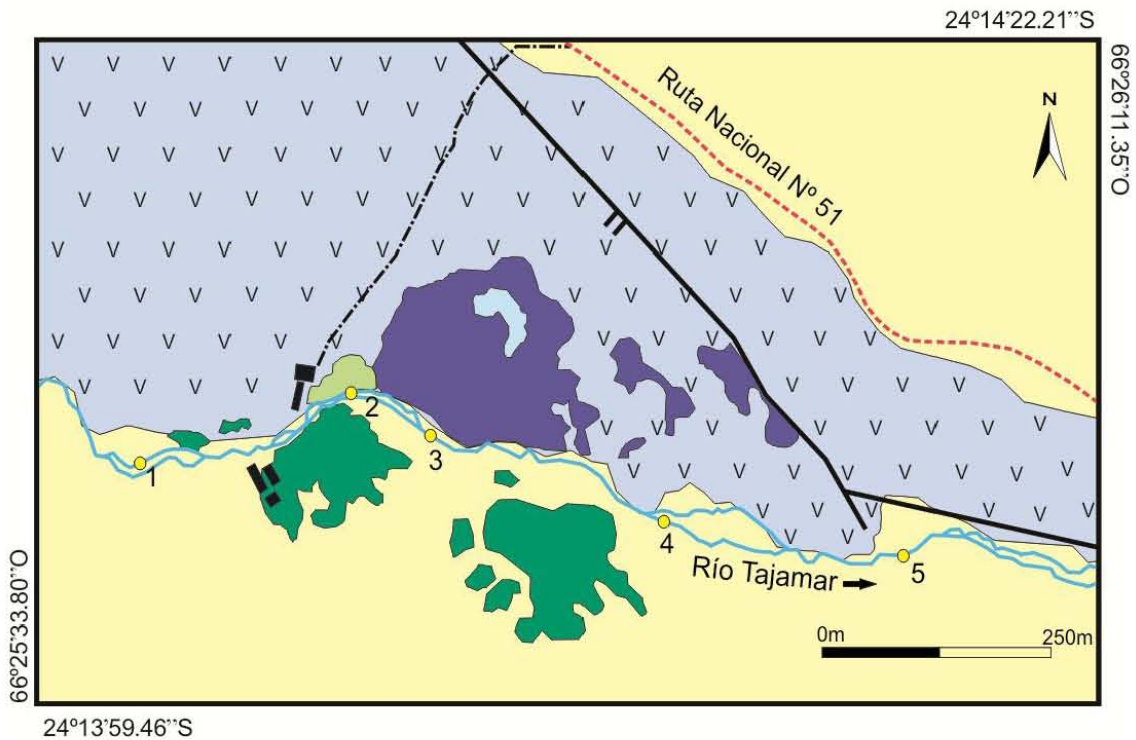


Figura 7. Ubicación de la Planta de Tratamiento La Poma. Año 2010 (Cacciabue, 2010).



Referencias












-  Camino de acceso a la planta de tratamiento La Poma
-  Curso de agua permanente
-  Ruta Nacional N° 51
-  Estructuras
-  Roca basáltica
-  Depósitos aluviales-fluviales
-  Diques de colas
-  Infraestructura abandonada
-  Material estéril removido
-  Escombrera
-  Punto de muestreo de sedimentos fluviales

Figura 8. Mapa del pasivo minero planta de tratamiento La Poma: geología, red de drenaje y componentes del pasivo ambiental. Ubicación de los sitios de muestreo a lo largo del río Tajamar (Cacciabue, 2010; Kirschbaum *et al.*, 2012).

Capítulo 4. Metodología

4.1 Recolección y preparación de muestras

Para su estudio, todos los sedimentos fluviales se recolectaron con palas de plástico y se depositaron en bolsas de este mismo material. Se realizaron dos muestreos, uno en invierno (época de estiaje) y otro en verano (época de lluvias). La ubicación de los puntos de muestreo se presenta en la Figura 8.

Una vez en el laboratorio las muestras fueron secadas a temperatura ambiente en bandejas de plástico. Previamente cuarteadas, las muestras se tamizaron por una malla de 0.063 mm (#230).

4.2 Determinación de parámetros fisicoquímicos

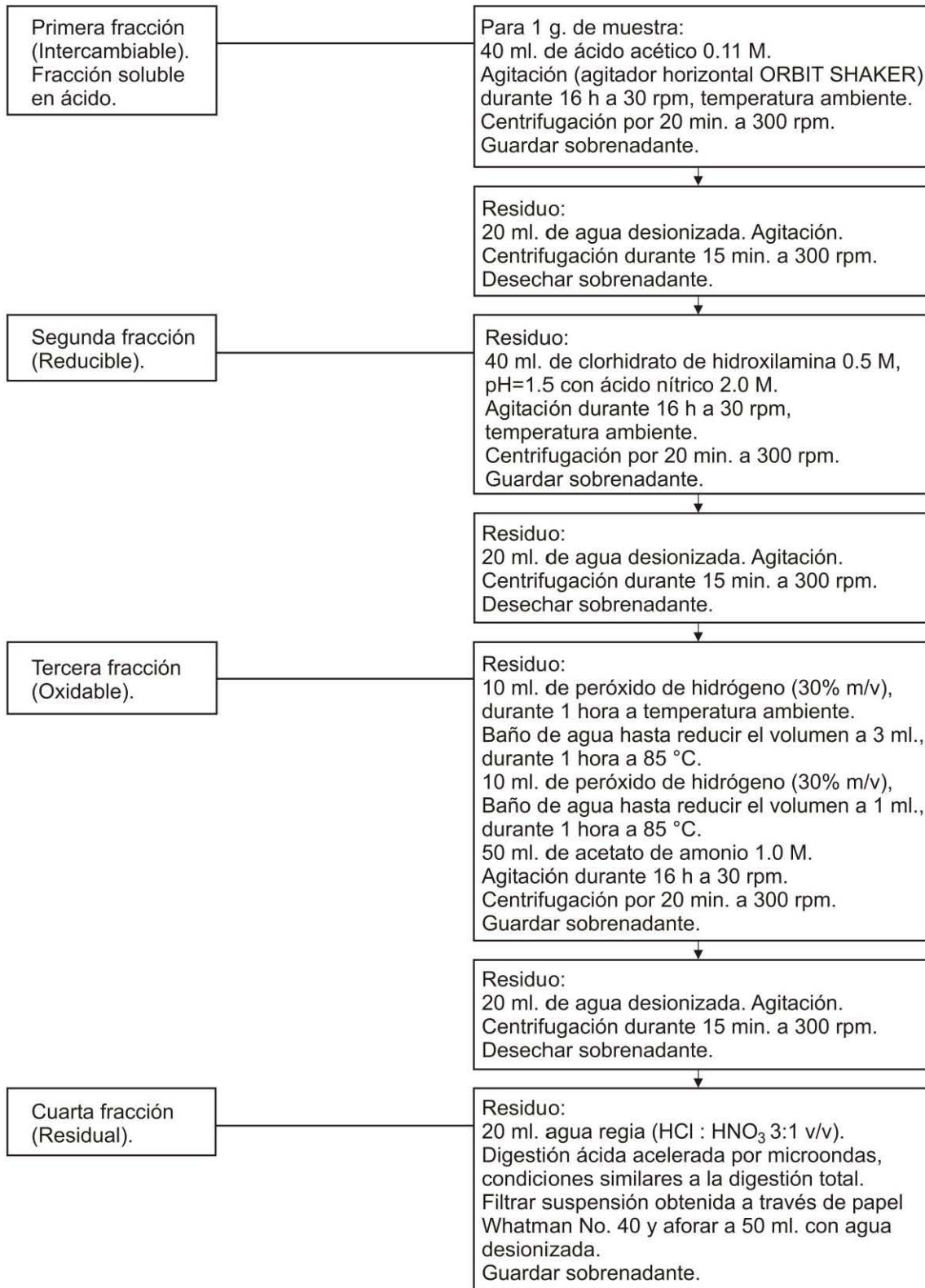
A 1 g de muestra seca y tamizada, se agregaron 20 mL de agua desionizada y se agitó durante 5 minutos. Se dio un tiempo de reposo de 15 minutos antes de realizar las mediciones.

Para determinar el pH y la conductividad de las muestras se empleó un potenciómetro marca OAKTON pH/CON 510 Series, calibrándolo con soluciones buffer de pH = 4, 7 y 10. Para medir la conductividad de las muestras el equipo fue calibrado con una solución estándar de 1990 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

4.3 Método de extracción secuencial

Es importante señalar que todo el material en contacto con muestras o reactivos fue puesto a remojar en HNO_3 10% v/v durante 24 horas y enjuagado repetidamente con agua desionizada.

Procedimiento de extracción química selectiva: Diagrama BCR



El sobrenadante recuperado para cada fracción fue depositado en botellas de polietileno. Se refrigeraron a una temperatura de 4 °C hasta su análisis.

4.4 Digestión total

La determinación total de metales pesados se llevó a cabo por medio de una digestión ácida total de acuerdo a Siaka *et al.* (1998), para la cual se pesó 1 g de muestra seca y se agregó junto con 20 mL de agua regia (HCl : HNO₃ 3:1 v/v) en un vessel para digestión.

La digestión se llevó a cabo en un horno de microondas marca CEM modelo MARSXpress, bajo las siguientes condiciones: 1600 watts, 90% de poder y rampa de temperatura que incrementa hasta alcanzar los 180 °C en 15 minutos manteniéndose constante durante 15 minutos más.

El residuo obtenido se filtro a través de papel Whatman No. 40 y se llevó a 50 mL con agua desionizada. Se almacenó a 4° C en un recipiente de polietileno hasta su análisis.

4.5 Cuantificación total de metales

Para la determinación de Hierro, Plomo y Zinc se empleó el espectrofotómetro de absorción atómica por flama AAnalyst 100 marca Perkin Elmer. La cuantificación de Arsénico se llevó a cabo mediante EAA por horno de grafito, para lo cual se empleó el espectrómetro de absorción atómica por horno de grafito marca Perkin Elmer modelo HGA 850.

4.6 Control de calidad

Tanto para el análisis de metales totales como para la extracción secuencial se llevó a cabo el control de calidad, empleando como material estándar de referencia el patrón San Joaquin Soil (clase NIST. No. 2709), el cual fue sometido al mismo proceso que las muestras. En la tabla 3 se muestran las concentraciones certificadas de los elementos de interés.

Tabla 3. Concentraciones certificadas de los elementos presentes en el estándar San Joaquin Soil clase NIST (No. 2709).

<u>SRM 2709 San Joaquin Soil</u>	
Elemento	Conc. Certificada (µg/g)
As	17.7 ± 0.8
Fe (%)	3.50 ± 0.11
Pb	18.9 ± 0.5
Zn	106 ± 3

Los resultados obtenidos de control de calidad se presentan en la sección de anexos.

Capítulo 5. Resultados y Discusión

5.1 pH y conductividad

Los resultados del análisis en el laboratorio de pH y conductividad para cada época se muestran en las tablas 4 y 5.

Tabla 4. Resultados de pH y conductividad obtenidos para las muestras provenientes del primer muestreo (época de estiaje).

Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)
1	8.52	96.2
2	8.06	89.1
3	8.18	137.9
4	7.60	248.0
5	7.30	174.8

Tabla 5. Resultados de pH y conductividad obtenidos para las muestras provenientes del segundo muestreo (época de lluvias).

Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)
1	8.07	119.2
2	7.43	281
3	7.05	298
4	7.67	256
5	7.48	194.2

En la tabla 4 y 5 se observan los valores de pH para las muestras en época de estiaje y época de lluvias respectivamente, todos con un pH mayor a 7.0. Los

valores de pH de las muestras se encuentran dentro de los límites permisibles según la NOM-127-SSA1-2000 y Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina), que recomiendan un pH entre 6.5 y 8.5, a excepción de la muestra 1 (época de estiaje), que tiene un valor de 8.52. Los valores de pH, tanto en época de lluvias como época de estiaje, comienzan en el punto 1 con un valor de pH mayor a 8.0 y terminan en el punto 5 con un valor menor a 7.5.

Los puntos 4 y 5 para ambos muestreos reflejan valores de pH y conductividad parecidos.

Los valores registrados de conductividad en época de estiaje son más bajos que los valores registrados en época de lluvias, lo que indica que en época de lluvias hay mayor contenido de iones disueltos que permiten la conductividad en el agua. En época de estiaje y época de lluvias las conductividades aumentan y luego decrecen conforme avanza el cauce del río, sin embargo, los puntos finales casi duplican el valor de los puntos iniciales, reflejando el aumento de iones disueltos a lo largo del río.

5.2 Concentración de metales en la primera fracción

Las concentraciones de los metales analizados (As, Fe, Pb y Zn) obtenidos en la primera fracción correspondiente a la extracción secuencial SM&T, aplicada a los sedimentos, se presentan en las tablas 6 y 7. Algunas muestras se realizaron por duplicado para comprobar la efectividad del procedimiento durante la extracción secuencial.

En las tablas 6 y 7 se agregan los valores límites permisibles según la NOM-127-SSA1-2000, los niveles guía de calidad de agua para consumo humano de acuerdo a la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina) y los valores de referencia reportados por la WHO (Organización Mundial de la Salud).

Tabla 6. Resultados del análisis de metales para la fracción 1 de la extracción secuencial SM&T, provenientes del primer muestreo (época de estiaje). Las concentraciones se expresan en mg/L.

Muestra	As	Fe	Pb	Zn
1	0.18	0.11	11.6	0.14
2A	0.19	0.16	16	0.28
2B	0.182	0.22	18.05	0.29
3A	0.17	0.44	103.25	0.71
3B	0.185	0.48	106.25	0.74
4	0.19	1.63	89.5	0.6
5	0.175	0.35	87.5	0.95
NOM-127-SSA1-2000	0.025	0.3	0.01	5.0
Ley N° 24585 (Argentina)	0.05	-	0.05	5.0
WHO	0.01	-	0.01	-

Tabla 7. Resultados del análisis de metales para la fracción 1 de la extracción secuencial SM&T, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias). Las concentraciones se expresan en mg/L.

Muestra	As	Fe	Pb	Zn
1A	0.16	0.26	10.65	0.17
1B	0.207	0.29	9.8	0.16
2	0.107	0.53	137	0.6
3	0.1	0.61	125	0.8
4A	0.117	1.04	76	0.7
4B	0.114	1.01	75.25	0.7
5A	0.13	1.08	31.25	0.56
5B	0.107	1.17	31.5	0.59
NOM-127-SSA1-2000	0.025	0.3	0.01	5.0
Ley N° 24585 (Argentina)	0.05	-	0.05	5.0
WHO	0.01	-	0.01	-

Arsénico (As)

El contenido de metales disueltos registrados en la época de estiaje para la primera fracción de la extracción secuencial (tabla 6), revela valores de arsénico mayores a 0.17 mg/L, rebasando 6 veces los límites permisibles de acuerdo a la NOM-127-SSA1-2000, 3 veces los valores guía de acuerdo a la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina) y 17 veces los valores de referencia reportados por la WHO. Los valores de arsénico para la época de estiaje se encuentran en el rango de 0.17 a 0.19 mg/L.

En la tabla 7 se muestra el contenido de arsénico disuelto para época de lluvias, donde se observa que las muestras se encuentran en un rango de 0.1 - 0.207 mg/L, rebasando así los límites permisibles según la NOM-127-SSA1-2000, Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina) y WHO.

De acuerdo con las tablas 6 y 7 es posible observar que en época de estiaje el arsénico disuelto es mayor que en época de lluvias, a excepción de la muestra 1B (época de lluvias) que registra la mayor cantidad de arsénico.

Hierro (Fe)

Como se observa en la tabla 6, época de estiaje, las concentraciones de Hierro para las muestras 3A, 3B, 4 y 5 rebasan el valor límite permisible según la NOM-127-SSA1-2000.

Para época de lluvias (tabla 7), el Hierro disuelto excede los límites permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para las muestras 2, 3, 4A, 4B, 5A y 5B.

En base a los resultados de las tablas 6 y 7, se puede ver la influencia que la época de lluvias tiene sobre el Hierro, presentando mayores concentraciones

en comparación con la época de estiaje, a excepción de la muestra 4 (época de estiaje) que presenta la mayor cantidad de Hierro disuelto.

Plomo (Pb)

Para el caso del Plomo disuelto en época de estiaje (tabla 6), todas las muestras superan los límites permisibles de acuerdo a la NOM-127-SSA1-2000, Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina) y WHO. Cabe resaltar que las muestras 3A, 3B, 4 y 5 presentan una cantidad excesiva de Plomo; la muestra 3B (106.25 mg/L) rebasa 2,125 veces el nivel guía de calidad de agua para consumo humano de acuerdo a la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina).

De acuerdo con la tabla 7 (época de lluvias), las concentraciones de Plomo en todas las muestras rebasan los valores de la NOM-127-SSA1-2000, de la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina) y de la WHO. La concentración más baja registrada es la que presenta la muestra 1B (9.8 mg/L), la cual es 196 veces mayor que el valor guía de acuerdo a la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina).

Zinc (Zn)

El contenido de Zinc para todas las muestras, tanto en época de estiaje (tabla 6) como época de lluvias (tabla 7), no exceden los límites permisibles de acuerdo a la NOM-127-SSA1-2000 ni los niveles guía de calidad de agua para consumo humano de acuerdo a la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina).

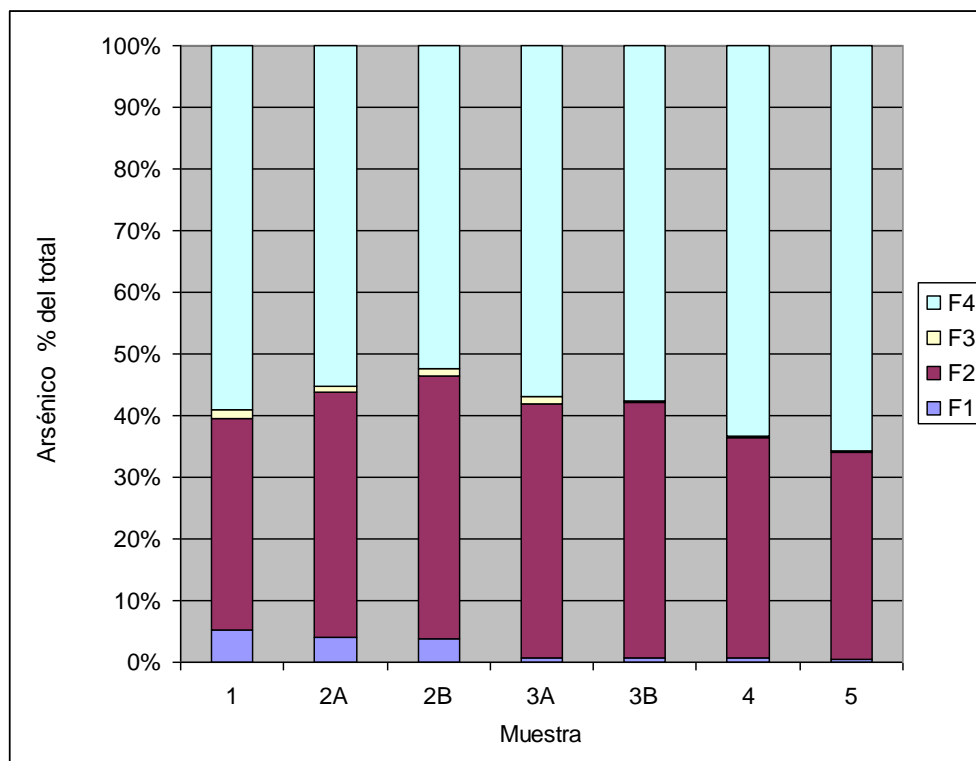
Se observa una mayor concentración de Zinc en época de lluvias, a excepción de la muestra 5 (época de estiaje) que presentan la cantidad de Zinc más alta para ambos muestreos.

5.3 Distribución de los metales pesados en las cuatro fracciones extraídas

Arsénico (As)

En la gráfica 1 se representan los valores porcentuales de la extracción secuencial en época de estiaje. En general se observa que todas las muestras tienen mayor presencia en las fracciones reducible (F2) y residual (F4). Los valores porcentuales de As lixiviados en la fracción 2 de las muestras 1, 2A, 2B, 3A, 3B, 4 y 5 son 34, 40, 43, 41, 42, 36 y 33 %, respectivamente.

La fracción soluble en ácido (F1), sólo es perceptible (> 2%) para las muestras 1, 2A y 2B con 5, 4 y 4 %, respectivamente. La fracción oxidable (F3) tiene valores menores al 2 % para todas las muestras.

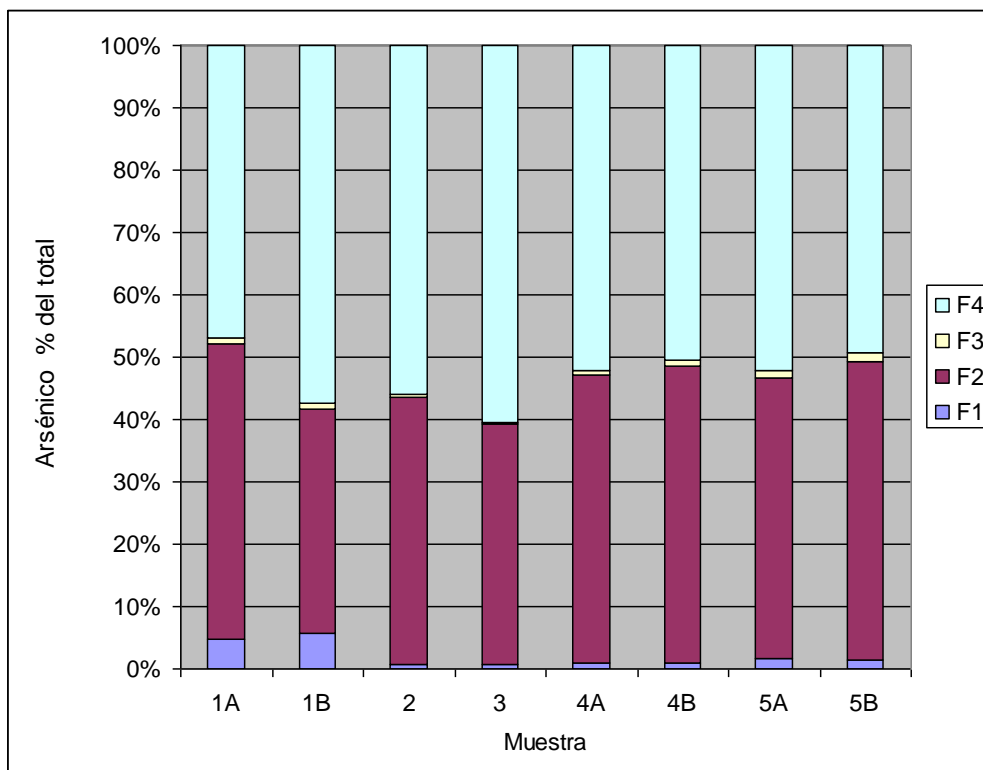


Gráfica 1. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Arsénico (época de estiaje). Las fracciones F1 y F3 son tan pequeñas que es difícil distinguirlas.

En la gráfica 2 se muestra la distribución porcentual de Arsénico en todas las fracciones extraídas para época de lluvias. En general se observa que todas las muestras tienen mayor presencia en la fracción reducible (F2) y en la

fracción residual (F4). Los valores porcentuales de As para la fracción reducible (F2) de las muestras 1A, 1B, 2, 3, 4A, 4B, 5A y 5B son 47, 36, 43, 39, 46, 48, 45 y 48 %, respectivamente.

La fracción soluble en ácido (F1), únicamente es visible (> 2%) para las muestras 1A y 1B con 5 y 6 %, respectivamente. La fracción oxidable (F3) tiene valores menores al 2 % para todas las muestras.



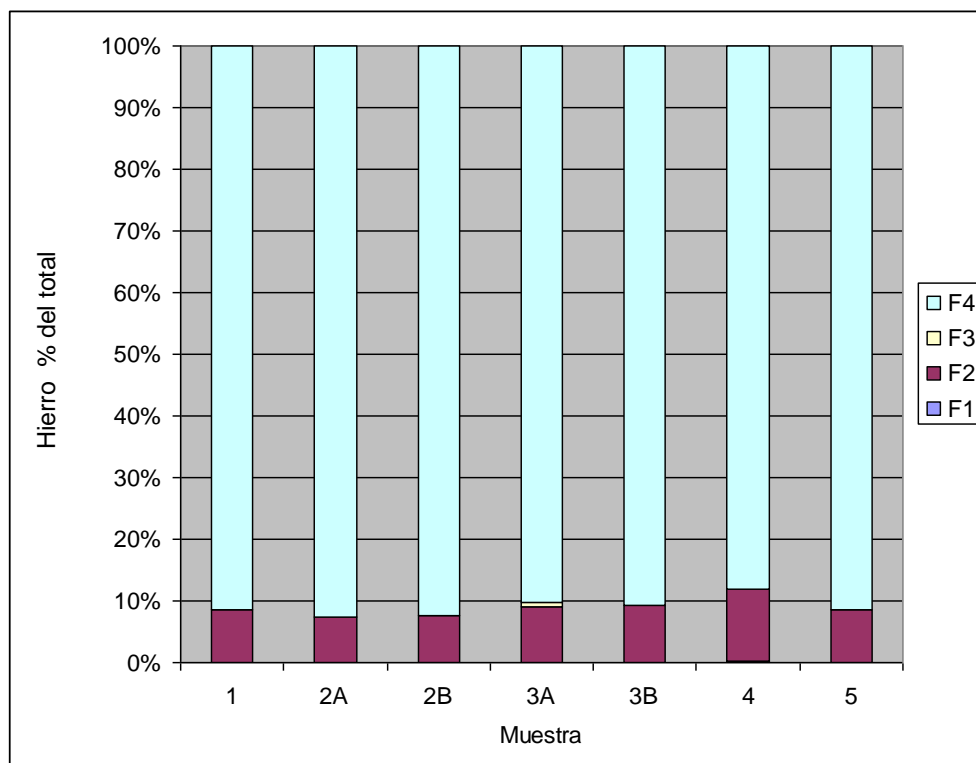
Gráfica 2. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Arsénico (época de lluvias). Las fracciones F1 y F3 son tan pequeñas que es difícil distinguirlas.

Para época de estiaje y época de lluvias, la fracción reducible (F2) tiene altos porcentajes de Arsénico y puede suponer un riesgo dependiendo de los cambios en las condiciones redox del ambiente. A pesar de los bajos porcentajes de la fracción soluble en ácido (F1), todas las muestras rebasan los límites permisibles de concentración de Arsénico de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000, la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina) y la WHO (Ver tabla 6 y 7).

Las concentraciones obtenidas de Arsénico para cada una de las cuatro fracciones se presentan en la sección de anexos.

Hierro (Fe)

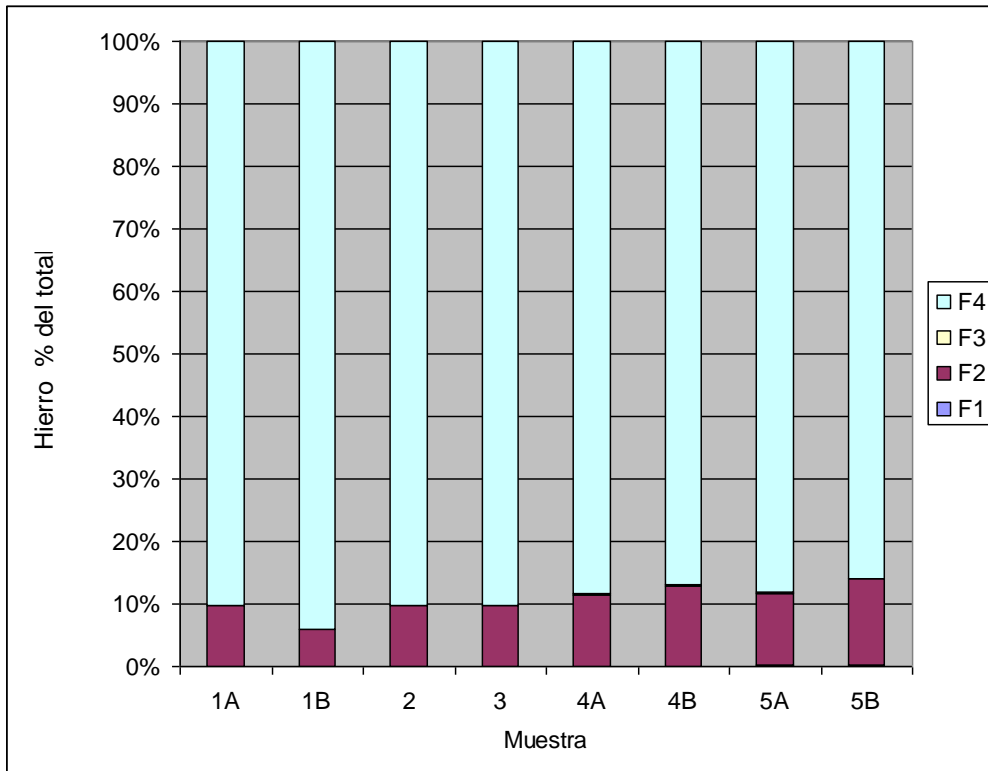
La distribución porcentual de Hierro en cada fracción para época de estiaje se presenta en la gráfica 3. La mayor parte del Hierro se encuentra en la fracción residual (F4), que corresponde al Fe que se encuentra fuertemente asociado con la estructura cristalina de los minerales. En menor proporción está la fracción reducible (F2), con valores de 9, 7, 8, 9, 9, 12 y 8 % para las muestras 1, 2A, 2B, 3A, 3B, 4 y 5, respectivamente. La fracción soluble en ácido (F1) y la fracción oxidable (F3) tienen valores menores al 1 % para todas las muestras.



Gráfica 3. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Hierro (época de estiaje). Las fracciones F1 y F3 son tan pequeñas que no se distinguen en la gráfica.

En la gráfica 4 se representan los valores porcentuales de la extracción secuencial en época de lluvias. La mayor cantidad de Fe se encuentra presente en la fracción residual (F4), con valores mayores a 85 % para todas las muestras, indicando que se encuentra fuertemente ligado a la estructura cristalina. En menor proporción está la fracción reducible (F2), con valores de 10, 6, 10, 10, 11, 13, 12, y 14 % para las muestras 1A, 1B, 2, 3, 4A, 4B, 5A y

5B, respectivamente. La fracción soluble en ácido (F1) y la fracción oxidable (F3) tienen valores menores al 1 % para todas las muestras.



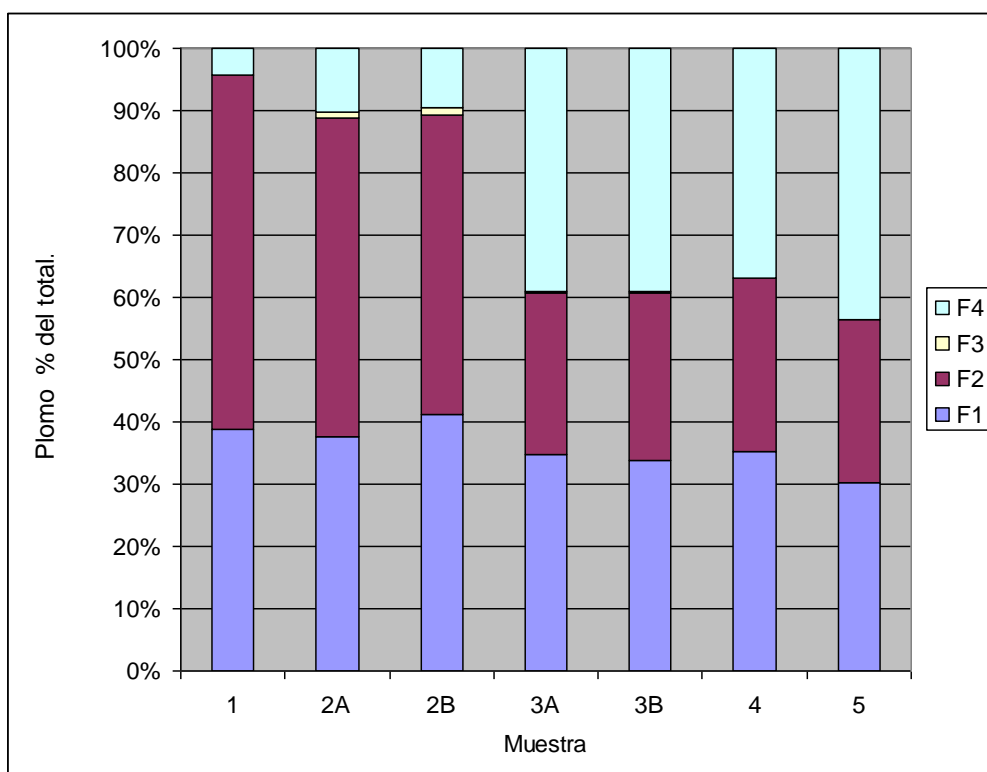
Gráfica 4. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Hierro (época de lluvias). Las fracciones F1 y F3 son tan pequeñas que no se distinguen en la gráfica.

Tanto en época de estiaje como en época de lluvias, el Hierro se encuentra fuertemente ligado a la estructura cristalina, estando presente casi en su totalidad en la fracción residual (F4). La fracción reducible (F2) contiene concentraciones significativas de Fe, con valores del 6 al 14%, que podrían suponer un riesgo dependiendo de las condiciones ambientales.

Las concentraciones obtenidas de Hierro para cada una de las cuatro fracciones se presentan en la sección de anexos.

Plomo (Pb)

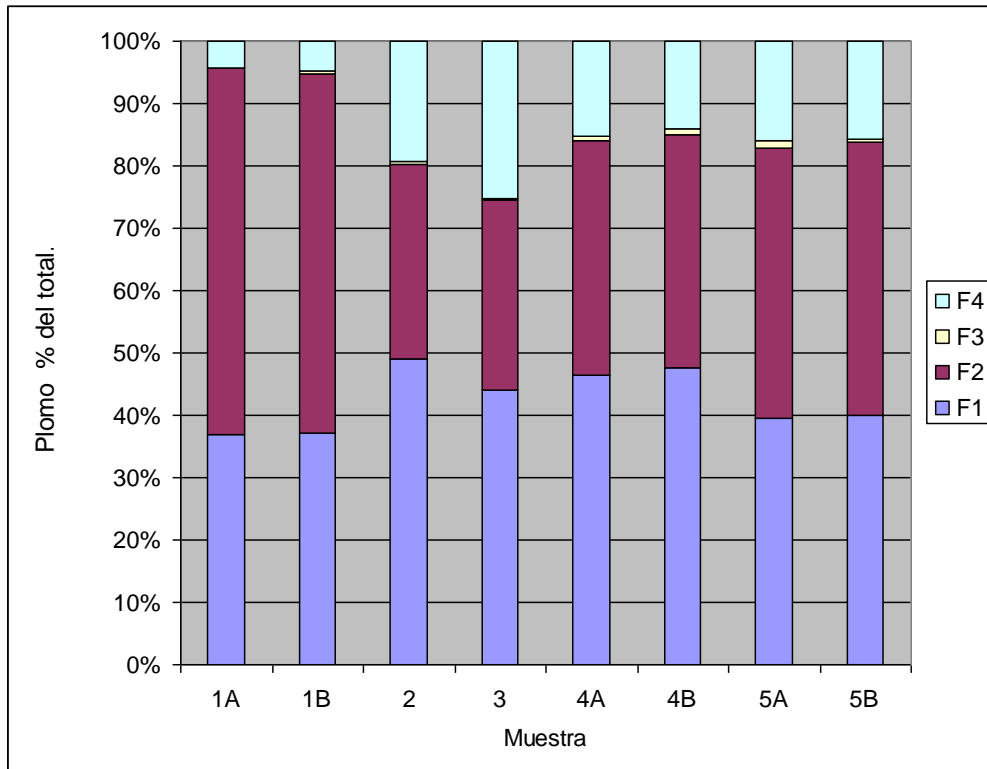
En la gráfica 5 se muestra la distribución porcentual de Pb para época de estiaje. Los altos porcentajes de Plomo (1 (39 %), 2A (38 %), 2B (41 %), 3A (35 %), 3B (34 %), 4 (35 %) y 5 (30 %)) en la fracción soluble en ácido (F1) y los altos contenido de Plomo (1 (57 %), 2A (51 %), 2B (48 %), 3A (26 %), 3B (27 %), 4 (28 %) y 5 (26 %)) en la fracción reducible (F2) reflejan el potencial contaminante de este metal pesado. La fracción oxidable (F3) de las muestras no se percibe en la gráfica debido a que tiene valores menores al 2%.



Gráfica 5. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Plomo (época de estiaje). La fracción F3 es tan pequeña que no se distingue en la gráfica.

En la gráfica 6 se puede apreciar la distribución porcentual de Pb en época de lluvias. Los porcentajes de Pb (1A (37 %), 1B (37 %), 2 (49 %), 3 (44 %), 4A (46 %), 4B (48 %) 5A (40 %) y 5B (40 %)) en la fracción soluble en ácido (F1) y los porcentajes de Pb (1A (59 %), 1B (58 %), 2 (31 %), 3 (30 %), 4A (38 %), 4B (37 %) 5A (43 %) y 5B (44 %)) lixiviados en la fracción reducible (F2) reflejan el

potencial contaminante de este metal pesado. La fracción oxidable (F3) de las muestras no se percibe en la gráfica debido a que tiene valores menores al 2%.



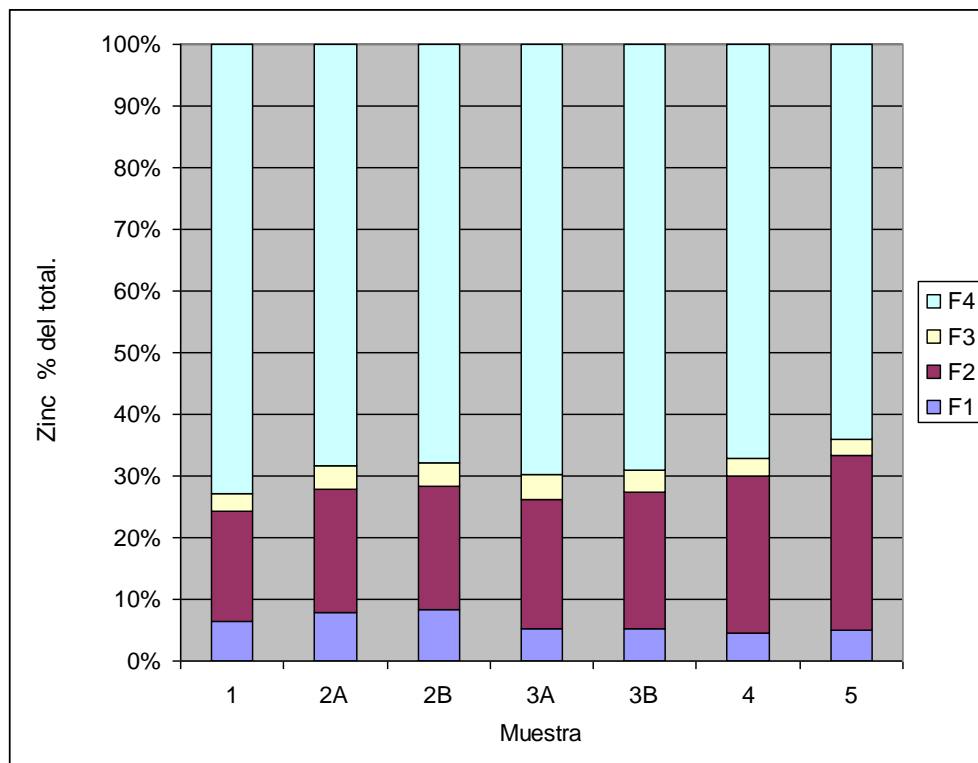
Gráfica 6. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Plomo (época de lluvias). La fracción F3 es tan pequeña que no se distinguen en la gráfica.

En la fracción 1 (F1) se liberan los metales intercambiables y aquellos solubles en agua o en condiciones débilmente ácidas, siendo la fracción más peligrosa desde el punto de vista ambiental. Las altas concentraciones de Pb en las fracciones potencialmente más tóxicas (F1 y F2), constituyen una importante amenaza para el medio ambiente.

Las concentraciones obtenidas de Plomo para cada una de las cuatro fracciones se presentan en la sección de anexos.

Zinc (Zn)

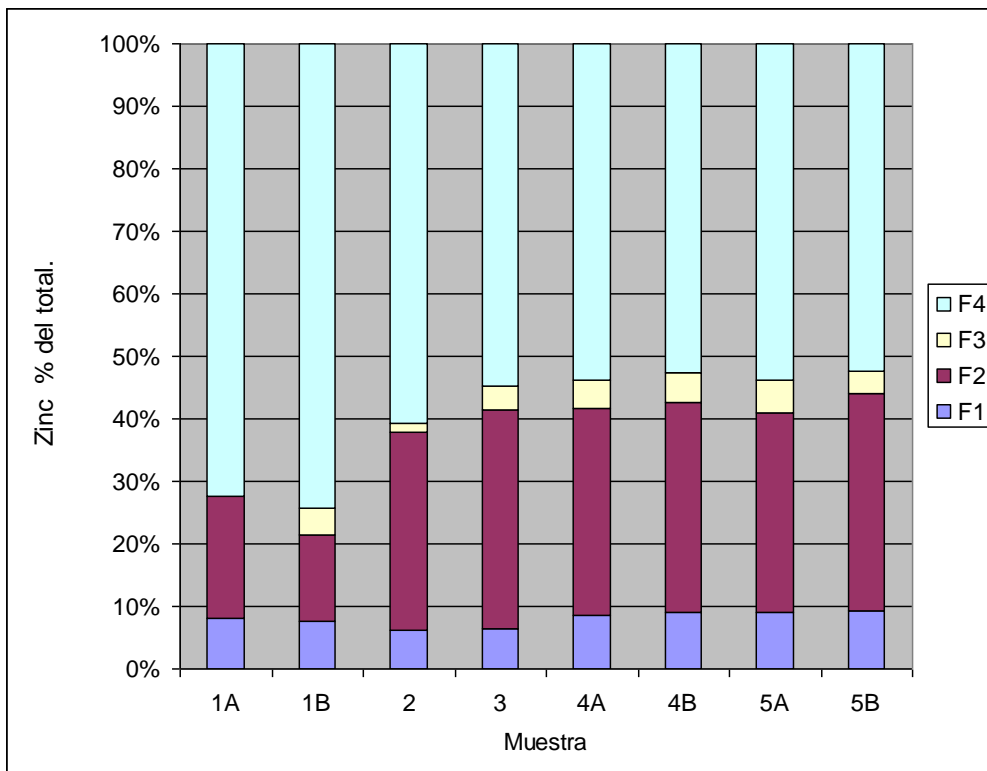
La distribución porcentual de Zinc correspondiente a la época de estiaje se presenta en la gráfica 7. Los porcentajes de Zn lixiviados en la fracción soluble en ácido (F1) son menores al 10 % para todas las muestras. Los valores de la fracción oxidable (F3) se encuentran en un rango del 2 a 4 %. La mayor parte del Zinc se encuentra en la fracción residual (F4), con valores mayores a 60 % para todas las muestras, indicando que se encuentra fuertemente ligado a la estructura cristalina. Sin embargo, la fracción reducible (F2) presenta un porcentaje mayor al 18 %, lo que podría representar un riesgo dependiendo de las condiciones del medio.



Gráfica 7. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Zinc (época de estiaje).

En la gráfica 8 se muestra la distribución porcentual de Zinc en época de lluvias. Los porcentajes de Zinc en la fracción potencialmente más tóxica para el medio ambiente (F1) son menores al 10 % para todas las muestras. Los valores de la fracción oxidable (F3) se encuentran en un rango del 1 al 6 %. La mayor cantidad de Zinc se encuentra presente en la fracción residual (F4), con

valores mayores al 50 % para todas las muestras, indicando que se encuentra fuertemente ligado a la estructura cristalina. Sin embargo, la fracción reducible (F2) presenta un porcentaje mayor al 14 %, lo que podría suponer un riesgo dependiendo de los cambios en las condiciones redox del ambiente.



Gráfica 8. Distribución porcentual de las cuatro fracciones extraídas de Zinc (época de lluvias). La fracción F3 es tan pequeña que no se distinguen en la muestra 1A.

Tanto en época de estiaje como en época de lluvias, más de la mitad del Zinc se encuentra presente en la fracción residual (F4), lo cual no supone un riesgo para el medio ambiente. El Zinc presente en la fracción reducible (F2) podría ser liberado dependiendo de las condiciones redox del ambiente.

Las concentraciones obtenidas de Zinc para cada una de las cuatro fracciones se presentan en la sección de anexos.

5.4 Determinación de metales en sedimentos

Los contenidos totales de los metales analizados (As, Fe, Pb y Zn) en los sedimentos, se presentan en las tablas 8 (época de estiaje) y 9 (época de lluvias), donde han sido agregados los niveles guía de calidad de suelos presentes en la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina) y los valores de fondo para sedimentos de agua dulce establecidos por la NOAA (1999).

Tabla 8. Resultados del análisis de metales en sedimentos, provenientes del primer muestreo (época de estiaje).

Muestra	As (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	161.5	2.875	1092.5	82.5
2	195	2.950	1400	127.5
3	975	4.850	11750	525
4	860.5	4.875	10200	550
5	1175	5.650	12150	725
Ley N° 24585 (Argentina)	20	-	375	600
NOAA (1999)	1.1	0.99 - 1.8	4 - 17	7 - 38

Tabla 9. Resultados del análisis de metales en sedimentos, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias).

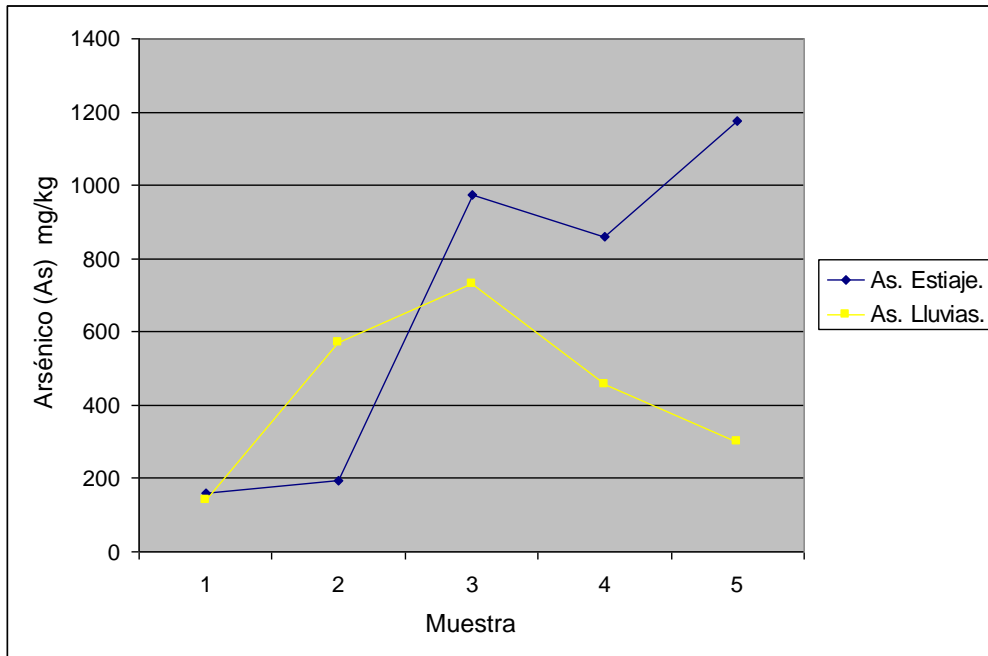
Muestra	As (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	140	3.150	1060	95
2	570.5	4.350	11075	400
3	730	4.050	9875	500
4	456.5	3.950	6500	325
5	302	3.125	2950	250
Ley N° 24585 (Argentina)	20	-	375	600
NOAA (1999)	1.1	0.99 - 1.8	4 - 17	7 - 38

Arsénico (As)

Las concentraciones de Arsénico obtenidas en época de estiaje (tabla 8), muestran valores que rebasan de 146 a 1,068 veces el valor de fondo establecido por la NOAA (1999) y de 8 a 58 veces el nivel guía para calidad de suelos presentes en la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina). El menor contenido de Arsénico se presenta en la muestra 1 con 161.5 mg/kg y el mayor se presenta en la muestra 5 con 1,175 mg/kg. La concentración de As se incrementa a partir del punto 3, lo que indica la influencia que ejercen los diques de colas en las altas concentraciones de As en la época de estiaje.

En época de lluvias (tabla 9), los valores de Arsénico rebasan de 127 a 663 veces el valor de fondo establecido por la NOAA (1999) y de 7 a 36 veces el valor guía de la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina). La menor concentración de Arsénico se encuentra en la muestra 1 con 140 mg/kg y la mayor en la muestra 3 con 730 mg/kg. La concentración de Arsénico se incrementa desde el punto 2, lo que indica la influencia de la escombrera y el material estéril removido. La disminución de las concentraciones a partir del punto 4 en la época de lluvias puede deberse al aporte de material de la cuenca no contaminado debido al acarreo del agua hacia el río, o al arrastre de los sedimentos finos contaminados por la corriente.

En el gráfico 9 se puede observar que en temporada de estiaje las concentraciones de Arsénico en los sedimentos son más altas, con excepción de la muestra 2.



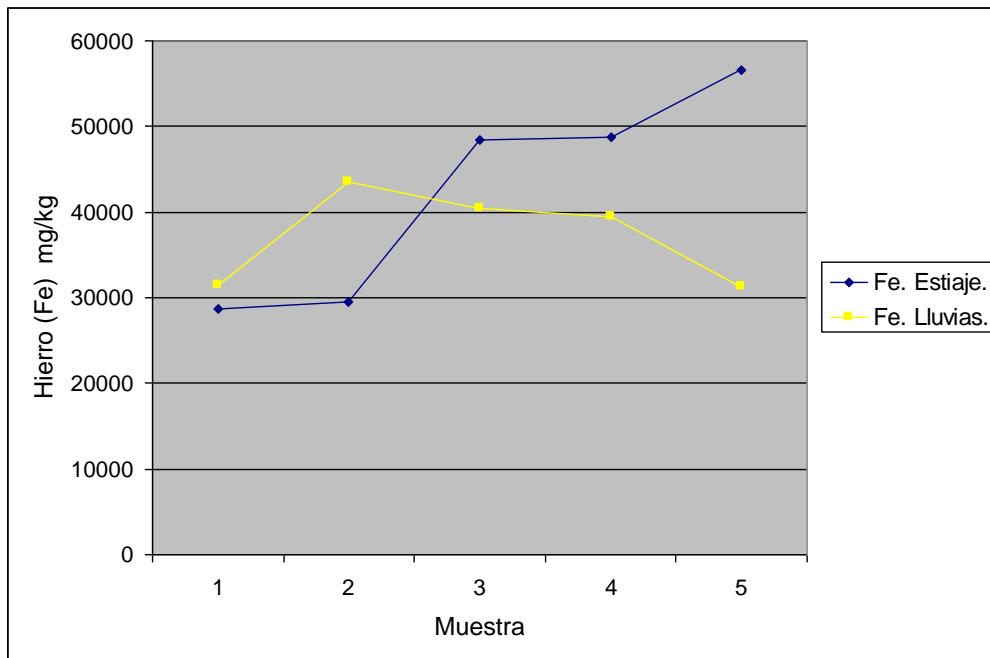
Gráfica 9. Concentración total de Arsénico en sedimentos del río Tajamar. Época de estiaje y época de lluvias.

Hierro (Fe)

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 8 (época de estiaje), el menor porcentaje de Hierro se presenta la muestra 1 con 2.875 %, rebasando 159 veces el valor de fondo establecido por la NOAA (1999). La muestra 5 con 5.65 %, contiene el mayor porcentaje de Fe rebasando 313 veces el valor de fondo establecido de acuerdo a la NOAA (1999).

En época de lluvias (tabla 9), la muestra 5 registra el menor porcentaje de Hierro con 3.125 %, rebasando 173 veces el valor de fondo establecido por la NOAA (1999). La muestra 2 posee el porcentaje de Hierro más alto con 4.35 %, rebasando 241 veces el valor de fondo según la NOAA (1999).

De acuerdo al gráfico 10, el comportamiento del Hierro para época de estiaje es ascendente, visualizándose el mayor aumento en el punto 3. Para época de lluvias, el aumento máximo se presenta en el punto 2, y luego la concentración de Hierro comienza a decrecer posiblemente debido a la misma causa que para el arsénico.



Gráfica 10. Concentración total de Hierro en sedimentos del río Tajamar. Época de estiaje y época de lluvias.

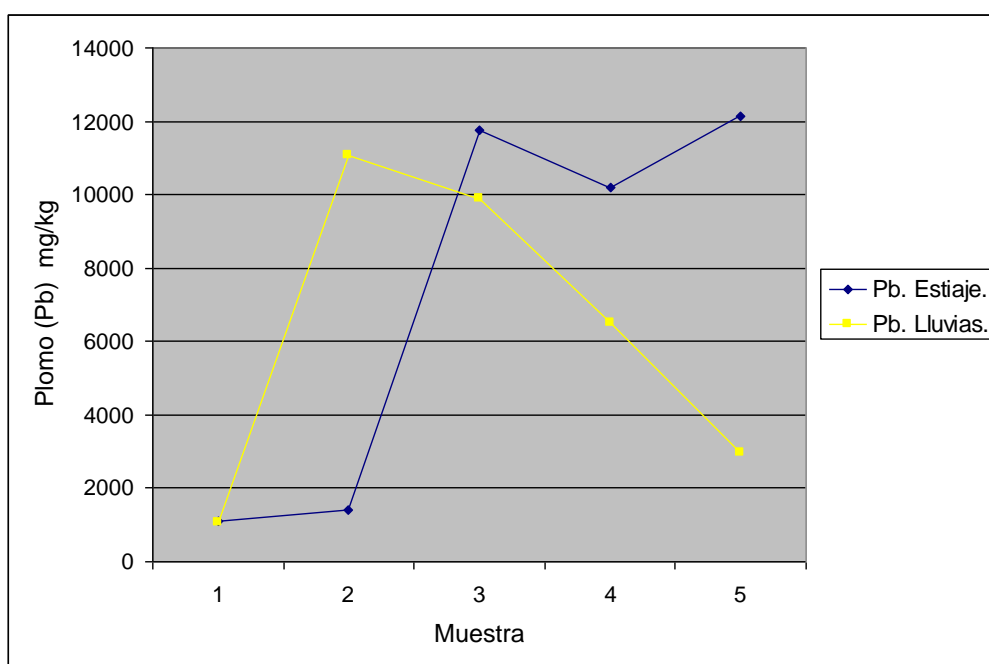
Plomo (Pb)

Las concentraciones de Plomo en época de estiaje (tabla 8), indican que la concentración máxima se registra en la muestra 5 (12150 mg/kg), rebasando 714 veces el valor de fondo establecido por la NOAA (1999) y 32 veces el nivel guía de calidad de suelos presentes en la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina). La muestra 1 presenta la menor concentración de Pb (1092.5 mg/kg), sobrepasando el doble del valor guía presente en la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina) y 64 veces el valor de fondo de acuerdo con la NOAA (1999).

Los resultados obtenidos en época de lluvias (tabla 9), registran que la muestra 2 tiene la mayor concentración de Pb (11075 mg/kg), rebasando 651 veces el valor de fondo para sedimentos de agua dulce establecidos por la NOAA (1999) y 29 veces el nivel guía presente en la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina). Todas las muestras exceden los valores límites permisibles, la muestra 1 tiene el menor contenido

de Pb (1060 mg/kg), rebasando el doble del valor guía presente en la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina) y 62 veces el valor de fondo según la NOAA (1999).

En la gráfica 11 se puede observar que el mayor incremento en la concentración de Pb en época de estiaje se da en el punto 3, mientras que para época de lluvias se presenta en el punto 2. La disminución en las concentraciones a partir de este sitio puede deberse al efecto de dilución y arrastre de las lluvias ya señalado.



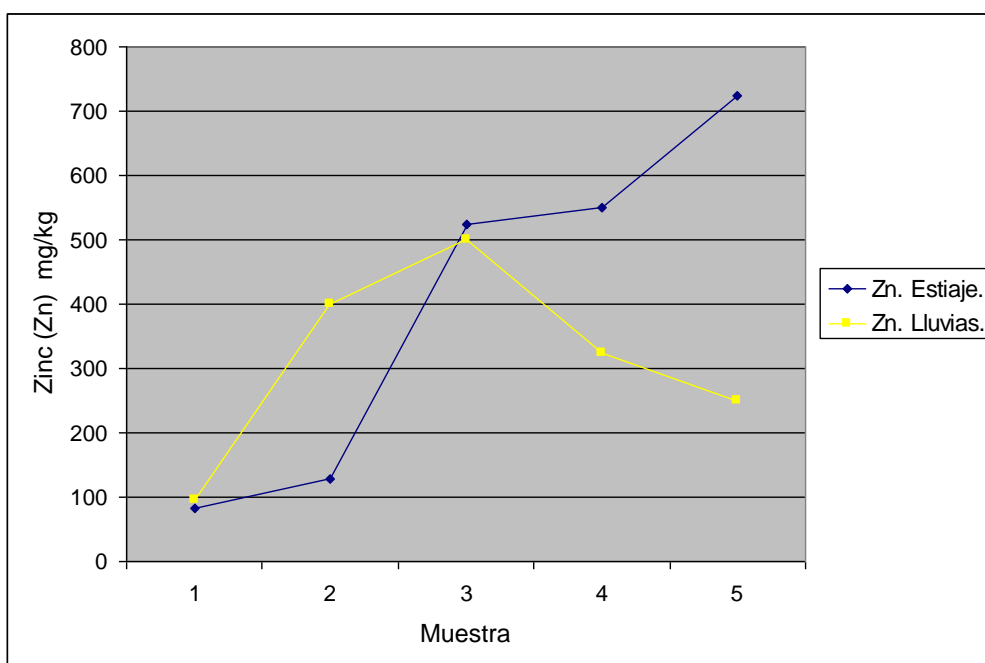
Gráfica 11. Concentración total de Plomo en sedimentos del río Tajamar. Época de estiaje y época de lluvias.

Zinc (Zn)

Las concentraciones obtenidas en época de estiaje (tabla 8), rebasan en varios órdenes de magnitud el valor de fondo establecido por la NOAA (1999). En la gráfica 12, se puede observar que la muestra 5 contiene la mayor concentración de Zinc (725 mg/kg), rebasando 19 veces el valor de fondo establecido por la NOAA. En cambio, para el nivel guía de calidad de suelos

presentes en la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina), sólo la muestra 5 excede el valor permisible.

En la tabla 9 (época de lluvias), se observa que la muestra 3 (500 mg/kg) contiene la mayor concentración de Zn, rebasando 13 veces el valor de fondo según la NOAA (1999). La muestra 1 (95 mg/kg), contiene la menor concentración de Zinc, excediendo el doble del valor de fondo de acuerdo con la NOAA (1999). Ninguna muestra rebasa el nivel guía de calidad de suelos presentes en la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina). El comportamiento del zinc en la época de lluvias podría reflejar los efectos de las lluvias observados también para los otros elementos.



Gráfica 12. Concentración total de Zinc en sedimentos del río Tajamar. Época de estiaje y época de lluvias.

Capítulo 6. Conclusiones

Los resultados de las concentraciones de metales pesados, en sedimentos del río Tajamar, permiten llegar a las siguientes conclusiones:

Con respecto a los metales disueltos en la primera fracción de la extracción secuencial SM&T:

Para Arsénico y Plomo todas las muestras, tanto en época de lluvias como en época de estiaje rebasan los valores límites permisibles según la NOM-127-SSA1-2000, los niveles guía de calidad de agua para consumo humano de acuerdo a la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina) y los valores de referencia reportados por la WHO (Organización Mundial de la Salud).

Para Hierro, las muestras 3A, 3B, 4 y 5 en época de estiaje y las muestras 2, 3, 4A, 4B, 5A y 5B en época de lluvias, rebasan el valor límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000.

Para Zinc, todas las muestras, tanto en época de estiaje como en época de lluvias, presentan valores que se encuentran dentro de los valores límites permisibles según la NOM-127-SSA1-2000 y los niveles guía de calidad de agua para consumo humano de acuerdo a la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina).

Con respecto a las cuatro fracciones de la extracción secuencial SM&T:

El Arsénico presenta cantidades importantes en la segunda fracción (fracción reducible), lo que puede suponer un riesgo dependiendo de las condiciones ambientales principalmente por cambios en las condiciones de óxido-reducción, ya que los hidróxidos de Fe de esta fracción son más solubles en medios reductores y al disolverse podrían liberar al As.

El Hierro no representa un riesgo debido a que la mayor parte de este metal se encuentra en la fracción residual, lo que implica que no se solubilice fácilmente bajo las condiciones ambientales.

La mayor parte del Plomo se encuentra presente en las dos primeras fracciones (fracción soluble en ácido y fracción reducible), siendo éstas las fracciones más biodisponibles y por lo tanto las más peligrosas. El Plomo constituye una importante amenaza para el medio ambiente.

A pesar de que la mayor cantidad de Zinc se encuentra en la fracción residual y no suponen algún riesgo, existen cantidades importantes presentes en las dos primeras fracciones (fracción soluble en ácido y fracción reducible) que podrían ser liberadas dependiendo de las condiciones del medio ambiente.

Con respecto a los metales totales en sedimentos:

Para Arsénico y Plomo todas las muestras, tanto en época de lluvias como en época de estiaje, rebasan los niveles guía de calidad de suelos presentes en la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina) y los valores de fondo para sedimentos de agua dulce establecidos por la NOAA (1999).

Para Hierro todas las muestras, tanto en época de lluvias como en época de estiaje, rebasan el valor de fondo para sedimentos de agua dulce establecido por la NOAA (1999).

Para Zinc, todas las muestras rebasan el valor de fondo para sedimentos de agua dulce establecido por la NOAA (1999); y sólo la muestra 5, en época de estiaje, rebasa el nivel guía de calidad de suelos presentes en la Ley Nacional N° 24585 de Protección Ambiental para la Actividad Minera (Argentina).

El comportamiento de las concentraciones de Arsénico, Hierro, Plomo y Zinc es semejante de acuerdo a la estación del año. Para época de lluvias (verano), las concentraciones máximas registradas se dan en el punto 2 o 3 del muestreo y luego comienzan a decrecer. Para época de estiaje (invierno), la concentración más baja se da en el punto 1 y la concentración máxima registrada se da en el punto 5. Esto explica el arrastre de metales por el cauce del río Tajamar provocado en la estación húmeda.

Recomendaciones:

No se debe usar el agua proveniente del río Tajamar para uso o consumo humano.

Tras establecer la contribución de peligrosidad de los residuos mineros al río Tajamar, el siguiente paso sería la aplicación de un tratamiento de remediación para el mismo.

ANEXOS

Anexo I

Resultados obtenidos del control de calidad.

La tabla 10, muestra los porcentajes de recuperación del material estándar de referencia, el patrón San Joaquin Soil (clase NIST. No. 2709).

Tabla 10. Resultados de la digestión de sedimentos comparados con las concentraciones certificadas del estándar San Joaquin Soil clase NIST (No. 2709).

Elemento	Concentración (mg/kg)	Conc. Certificada (mg /kg)	Recuperación (%)
As	15.61	17.7 ± 0.8	88.19
Fe (%)	3.15	3.50 ± 0.11	90.0
Pb	20	18.9 ± 0.5	105.82
Zn	97.5	106 ± 3	91.98

Los resultados presentados en la tabla 10, indican que el método de digestión seguido del análisis por EAA empleado en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica permite obtener recuperaciones entre 88.19 % y 105.82 %, valores que, según la literatura (Hong et al., 2005; Siaka *et al.*, 1998), se consideran como aceptables para este tipo de muestras.

Anexo II

Las siguientes tablas muestran las concentraciones obtenidas para Arsénico, Hierro, Plomo y Zinc en cada una de las fracciones. También se agrega el porcentaje de recuperación para cada muestra.

$$\% \text{ de Recuperación} = ((F1+F2+F3+F4) / \text{Digestión total}) * 100$$

(Los valores obtenidos de la digestión total se presentan en las tablas 8 y 9.)

Tabla 11. Resultados de la extracción secuencial para Arsénico, provenientes del primer muestreo (época de estiaje). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

Muestra	mg/kg				%
	F1	F2	F3	F4	Recuperación
1	7.19	46.34	2.09	79.90	83.91
2A	7.59	75.92	1.73	105.38	97.76
2B	7.28	81.18	2.55	99.98	97.94
3A	6.79	467.02	14.76	643.65	116.12
3B	7.30	493.19	2.92	682.58	121.64
4	7.43	345.29	3.14	611.99	112.48
5	7.00	415.83	3.72	816.17	105.76

Tabla 12. Resultados de la extracción secuencial para Arsénico, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

Muestra	mg/kg				%
	F1	F2	F3	F4	Recuperación
1A	6.38	62.97	1.27	62.28	94.93
1B	8.25	51.83	1.22	82.73	102.88
2	4.28	254.30	2.96	331.87	104.01
3	3.93	251.42	2.20	392.85	89.10
4A	4.67	248.48	3.06	280.14	117.49
4B	4.54	240.19	4.52	253.93	110.23
5A	5.17	139.15	3.55	161.02	102.28
5B	4.11	130.66	4.21	134.50	90.56

Tabla 13. Resultados de la extracción secuencial para Hierro, provenientes del primer muestreo (época de estiaje). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

Muestra	mg/kg				%
	F1	F2	F3	F4	Recuperación
1	4.39	2177.17	8.15	23094.98	87.95
2A	6.39	2017.78	17.32	25222.26	92.42
2B	8.80	2119.58	26.51	25994.80	95.42
3A	17.56	4330.91	346.07	43408.84	99.18
3B	18.94	4537.38	60.37	44634.05	101.55
4	63.74	5083.59	12.96	37882.49	88.29
5	13.99	4398.24	14.78	47481.01	91.87

Tabla 14. Resultados de la extracción secuencial para Hierro, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

Muestra	mg/kg				%
	F1	F2	F3	F4	Recuperación
1A	10.36	2630.53	33.03	24412.12	85.99
1B	11.56	1594.74	11.69	25166.95	85.03
2	21.19	3658.54	33.65	33986.41	86.67
3	23.96	4046.36	57.10	37811.82	103.55
4A	41.55	4234.50	51.95	32707.48	93.76
4B	40.23	4521.01	109.70	31119.30	90.61
5A	42.94	3578.17	56.77	27333.27	99.24
5B	44.96	3804.40	0.00	23537.32	87.64

Tabla 15. Resultados de la extracción secuencial para Plomo, provenientes del primer muestreo (época de estiaje). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

Muestra	mg/kg				%
	F1	F2	F3	F4	Recuperación
1	463.40	679.12	0.00	50.93	109.24
2A	639.30	867.05	16.81	174.31	121.25
2B	721.86	839.83	19.89	166.47	124.86
3A	4121.35	3073.55	43.77	4615.31	100.88
3B	4192.15	3314.26	29.18	4820.97	105.16
4	3499.85	2756.87	19.44	3653.83	97.35
5	3498.60	3018.79	7.14	5022.99	95.04

Tabla 16. Resultados de la extracción secuencial para Plomo, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

Muestra	mg/kg				%
	F1	F2	F3	F4	Recuperación
1A	424.47	677.56	0.00	49.32	108.62
1B	390.71	607.99	5.59	49.84	99.45
2	5477.81	3458.62	56.59	2149.14	100.61
3	4910.63	3368.69	48.08	2799.06	112.67
4A	3036.05	2466.79	50.42	998.70	100.80
4B	2997.41	2360.09	57.39	886.28	96.94
5A	1242.42	1359.71	38.02	496.97	106.34
5B	1210.49	1321.93	17.64	475.55	102.56

Tabla 17. Resultados de la extracción secuencial para Zinc, provenientes del primer muestreo (época de estiaje). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

Muestra	mg/kg				%
	F1	F2	F3	F4	Recuperación
1	5.59	15.18	2.55	62.42	103.93
2A	11.19	28.37	5.60	97.39	111.81
2B	11.60	27.99	5.61	94.98	109.95
3A	28.34	115.76	22.39	384.19	104.89
3B	29.20	122.31	20.12	382.23	105.50
4	23.46	129.04	15.46	342.16	92.75
5	37.98	209.92	19.88	474.81	102.43

Tabla 18. Resultados de la extracción secuencial para Zinc, provenientes del segundo muestreo (época de lluvias). En la tabla se han agregado los porcentajes de recuperación obtenidos para cada muestra.

Muestra	mg/kg				%
	F1	F2	F3	F4	Recuperación
1A	6.78	15.94	0.00	59.78	86.85
1B	6.38	11.56	3.56	62.29	88.20
2	23.99	123.95	5.61	237.40	97.74
3	31.43	172.85	18.53	270.08	98.58
4A	27.96	107.86	14.77	174.77	100.11
4B	27.88	103.56	14.73	161.82	94.77
5A	22.26	79.51	13.18	134.18	99.66
5B	22.67	84.54	8.33	127.29	97.14

La precisión del método de extracción secuencial está inversamente relacionada con el número de etapas extractivas de que consta el protocolo; el método generalmente usado para evaluar la precisión de los resultados obtenidos consiste en comparar la suma de los contenidos de metales en las distintas fracciones con la concentración total en la muestra inicial (López *et al.*, 2002). Se consideran satisfactorios los resultados obtenidos al comprobar que la suma del contenido de metales traza en las fracciones extraídas se encuentra en un rango de variación de 80 -120 % (Davidson *et al.*, 1998).

Los porcentajes de recuperación obtenidos para la extracción secuencial son considerados en la literatura como aceptables (Larner *et al.*, 2006; Serife *et al.*, 2003; Sutherland *et al.*, 2002).

Bibliografía

Akcil, A., Koldas, S. (2006). *“Acid mine drainage (AMD): Causes, treatment and case studies”*. Journal of Cleaner Production. Vol. 14. 1139-1145.

Armienta, M. A., Espinosa, E. (2007). *“Mobility and fractionation of Fe, Pb and Zn in river sediments from a silver and base-metals mining area: Taxco, México”*. Journal of Environmental Science and Health Part A. Vol. 42. 1391-1401.

Arnosio, M., Kirschbaum, A., Piccardo, P., Vernuci, M. y Roman Ross, G. (2008). *“El pasivo minero de Pan de Azúcar, Puna de Jujuy: caracterización geoquímica e implicancias ambientales”*. XVII Congreso Geológico Argentino, Jujuy. Tomo II: 958-959.

Bradl, H. B. (2005). *“Heavy metals in the environment : origin, interaction and remediation”*. Interface Science & Technology. Elsevier Academic Press. Vol. 6. 1-143.

Bundschuh, J., Nath, B., Bhattacharya, P., Liu, C. W., Armienta, M. A., Moreno M. V., Lopez, D. L., Jean, J. S., Cornejo, L., Lauer Macedo, L. F., Filho, A. T. (2012). *“Arsenic in the human food chain: the Latin American perspective”*. Science of the Total Environment. Vol. 429. 92-106.

Cacciabue, L. (2010). *“Análisis mineralógico y geoquímico de colas y escombreras en la Planta de Tratamiento La Poma, Provincia de Salta”*. Tesis de Licenciatura. Argentina. Universidad Nacional de Salta.

Cacciabue, L., Arnosio, M., Kirschbaum, A. (2011). *“El pasivo ambiental Planta de tratamiento La Poma, Salta, Argentina: Caracterización geoquímica preliminar”*, en XVIII Congreso Geológico Argentino: Argentina, Actas, 1392-1393.

Castro, G., Valdés, J. (2012). “Concentración de metales pesados (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb) en la biota y sedimentos de una playa artificial, en la bahía San Jorge 23°S, norte de Chile”. *Latin American Journal of Aquatic Research*. Vol. 40(2). 267-281.

Davidson, C. M., Duncan, A. L., Littlejohn, D., Ure, A. M., Garden, L. M. (1998). “A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land”. *Analytica Chimica Acta* 363 (1). 45-55.

Delgado, J., Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A. M., Nieto, J. M., Sáez, R., Matos, J. X. (2007). “Movilidad de metales en residuos mineros y valoración del impacto ambiental del distrito minero de Sao Domingos (Faja Pirítica Iberica), SW de la Península Ibérica”. *Geogaceta*. Vol. 43. 59-62.

Fergusson, J. E. (1990). “The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects”. Pergamon Press. New York. 143-313.

Fuentes, M. V., Rojas de Astudillo, L., Diaz, A., Martínez, G. (2010). “Distribución de metales pesados en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, Sucre, Venezuela”. *Revista de Biología Tropical*. Vol. 58(3). 129-140.

Fuerstenau, M. C., Han, K. N. (2003). “Principles of mineral processing”. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Colorado, USA. 185-186, 245-246.

Gobierno de Entre Ríos. Argentina.

[http://www.entrierios.gov.ar/ambiente/userfiles/files/archivos/Normativas/Nacionales/Ley%2024585 Act Min EIA.pdf](http://www.entrierios.gov.ar/ambiente/userfiles/files/archivos/Normativas/Nacionales/Ley%2024585%20Act%20Min%20EIA.pdf) (consultada el 19 de Agosto del 2013 a las 16:02 h).

González, E., Tornero, A., Cruz, A., Bonilla, N. (2009). “*Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano*”. Rev. Int. Contam. Ambient. Vol. 25(1). 15-22.

Harrison, R. M. (1999). “*Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution*”. 3rd. Edition. Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K. 112-117, 214, 233, 388-394.

Hong, L. N., Mihaly, B., Martine L. (2005). “*Comparison of two digestion procedures used for trace metals extraction from reference sediments*”. Proceedings of the 12th Regional Symposium on Chemical Engineering “New Trends toward Sustainable Development”. Hanoi, Vietnam. 287-294.

Kirschbaum, A., Arnosio, M., Menegatti, N., Ribeiro Guevara, S. (2007). “*Drenaje ácido de mina La Concordia como fuente de contaminación del río San Antonio, Puna de Salta, Argentina*”. V Congreso Hidrogeológico Argentino, II Taller sobre Arsénico en Aguas: hacia una integración de las investigaciones. G. Galindo y H. Nicolli (compiladores). 53–59.

Kirschbaum, A., Murray, J., Arnosio, M., Tonda, R., Cacciabue, L. (2012). “*Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales*”. Revista mexicana de ciencias geológicas. Vol. 29(1). 248-264.

Larner, B. L., Seen, A. J., Townsend, A. T. (2006). “*Comparative study of optimised BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711*”. Analytica Chimica Acta 556. 444–449.

López P. L., Mandado J. M. (2002). “*Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en Ciencias Geológicas*”. Estudios Geol., 58: 133-144.

Manahan, S. E. (2007). *“Introducción a la Química Ambiental”*. UNAM y Editorial Reverté. México. 145-197.

Manahan, S. E. (2000). *“Environmental Chemistry”*. 7th Edition. CRC Press. USA. 194-236.

NOAA. (1999). *“Screening Quick Reference Tables for Inorganics in Solids”*, 2.

Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M., Friberg, L. (2007). *“Handbook on the Toxicology of Metals”*. 3ª edición. Academic Press. 122-123, 368-397, 577-594, 599-635, 925-943.

Olsen, Eugene D. (1990). *“Métodos ópticos de análisis”*. Editorial Reverté. Barcelona. 1-11.

Pérez González, G. (2005). *“Disponibilidad de Metales Tóxicos en sitios contaminados. Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la determinación de gradientes de polución”*. Tesis de Doctorado. Universitat Autònoma de Barcelona. Barcelona. España.

Quevauviller, Ph., Maier, E. A., Griepink, B. (1995). *“Quality Assurance for Environmental Analysis”*. Elsevier. Amsterdam. 70-74.

Rubinson, K. A., Rubinson, J. F. (2001). *“Análisis Instrumental”*. Pearson Educación, S. A. Madrid, España. 282-306.

Secretaria de Salud. (2000).

<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html> (consultada el 19 de Agosto del 2013 a las 18:02 h).

Serife, T., Senol, K., Gökhan, B. (2003). *“Application of a three-stage sequential extraction procedure for the determination of extraction metal contents in highway soils”*. Turkish Journal of Chemistry, Vol. 27. 333-346.

Serrano Balderas, E. C. (2008). *“Evaluación de la contaminación por metales en sedimentos y agua del río Taxco”*. Tesis de Licenciatura. México. UNAM.

Sharpe, A. G. (1993). *“Química Inorgánica”*. 2^a edición. Editorial Reverté. Barcelona. 666-674.

Siaka, M., Owens, C. M., Birch, G. F. (1998). *“Evaluation of some digestion methods for the determination of heavy metals in sediment samples by Flame-AAS”*. Analytical Letters. Vol. 31(4). 703-718.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. (2001). *“Principios de Análisis Instrumental”*. 5a Edición. McGraw Hill. Madrid, España. 121-244.

Skoog, D. A., Leary, J. J. (1994). *“Análisis Instrumental”*. 4ta edición. McGraw-Hill. Barcelona. 227-268.

Sutherland, R. A., Tack, F. M. G. (2002). *“Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure”*. Analytica Chimica Acta. 454. 249-257.

U.S.E.P.A. (1995). *“Profile of the Metal Mining Industry”*. EPA Office of Compliance Sector Notebook Project. U.S. Environmental Protection Agency. EPA/310-R-95-008.

World Health Organization. (2007).

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full/lowres.pdf

(consultada el 19 de Agosto del 2013 a las 16:41 h).