



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

ANÁLISIS DE ISÓTOPOS ESTABLES, UNA CONTRIBUCIÓN AL
CONOCIMIENTO DE LOS PROCESOS GEOQUÍMICOS DE MOVILIZACIÓN DE
METALES PESADOS EN ZONAS MINERAS: DISTRITO MINERO DE TAXCO,
GRO.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
M.C. AZUCENA DÓTOR ALMAZÁN

TUTOR:
DRA. MA. AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL:

DR. OSCAR TALAVERA MENDOZA
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

DR. PETER SCHAAF
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

MÉXICO, D. F.

AGOSTO 2014



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

ANÁLISIS DE ISÓTOPOS ESTABLES, UNA CONTRIBUCIÓN AL
CONOCIMIENTO DE LOS PROCESOS GEOQUÍMICOS DE MOVILIZACIÓN DE
METALES PESADOS EN ZONAS MINERAS: DISTRITO MINERO DE TAXCO,
GRO.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
M.C. AZUCENA DÓTOR ALMAZÁN

COMITÉ EVALUADOR:

DRA. MA. AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ _____

DR. RAMIRO RODRÍGUEZ CASTILLO _____

DRA. SILVIA CASTILLO BLUM _____

DR. OSCAR TALAVERA MENDOZA _____

DR. FRANCISCO MARTÍN ROMERO _____

MÉXICO, D. F.

AGOSTO 2014

Para
Sebastián, Teresa
Seppo y Godofredo

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de los estudios de doctorado, así como, el apoyo otorgado para la realización de la estancia de investigación en la Universidad de Arizona. A la Universidad de Arizona, por aceptarme durante el desarrollo de la estancia de investigación como parte del desarrollo del presente trabajo. Al Centro Binacional Estados Unidos-México para Ciencias Ambientales y Toxicología, por el apoyo económico otorgado durante la realización de la estancia de investigación. Al Dr. Joaquín Ruiz, Decano de la Facultad de Geociencias, por las facilidades otorgadas durante mi estadía en la Universidad de Arizona. A Sergio Souto, por la amistad que nos une y su invaluable ayuda durante mi estancia en Arizona.

Al posgrado de Ciencias de la Tierra del Instituto de Geofísica por haberme aceptado en su programa de doctorado. Especialmente a la Dra. Ma. Aurora Armienta por su invaluable apoyo, consejos, paciencia y amistad en estos años en que realicé el trabajo de tesis en el laboratorio de Química Analítica y por su valiosa dirección en la presente investigación. Con especial agradecimiento al Dr. Oscar Talavera Mendoza por su amistad de todos estos años, su confianza en mí para desarrollar el presente proyecto, por ser mi mentor y amigo en todos los momentos; agradezco sus comentarios y observaciones al trabajo de tesis y su apoyo profesional en este proyecto. Al Dr. Francisco Romero y Dr. Ramiro Rodríguez, por sus valiosos comentarios para la mejora de este proyecto.

Muy especialmente agradezco a las químicas Alejandra Aguayo, Olivia Cruz, Nora Cenicerros, por su apoyo en las actividades dentro del laboratorio de química analítica.

A las secretarias del posgrado Araceli Chaman y Laura García por su gran ayuda en las cuestiones administrativas. A Isra por ser un gran compañero y amigo, a Chuy con quien he establecido un lazo de amistad sobre todo en esta última etapa de mi estancia en geofísica y a todas las personas que de alguna manera contribuyeron a la culminación de este proyecto.

Índice General

Resumen	I
Abstract	III
Tabla de abreviaturas	IV
Índice de Figuras	VI
Índice de Tablas	VIII
Índice de Fotografías	IX

Capítulo I Generalidades

I. Introducción	1
I.1 Objetivo General	3
I.1.2 Objetivos Particulares	4
I.1.3 Hipótesis.....	4
I.2 Descripción del área de estudio	5
I.2.1 Localización y vías de comunicación.....	6
I.2.2 Características morfológicas y fisiográficas.....	8
<i>I.2.2.1 Fisiografía</i>	8
<i>I.2.2.2 Clima</i>	8
<i>I.2.2.3 Vegetación</i>	8
<i>I.2.2.4 Hidrografía</i>	8
<i>I.2.2.5 Hipsometría</i>	9
I.3 Geología del Área	13
I.3.1 Estratigrafía	13
<i>I.3.1.1 Esquisto Taxco y Roca Verde Taxco Viejo</i>	13
<i>I.3.1.2 Formación Morelos</i>	14
<i>I.3.1.3 Formación Mexcala</i>	14
<i>I.3.1.4 Grupo Balsas</i>	15

I.3.1.5 Formación Tilzapotla	16
I.3.2 Geología Económica	18
I.4 Antecedentes geoquímicos del área.....	19

Capítulo II. Marco Teórico

II. Isótopos.....	25
II.1 Aspectos Generales	25
II.2 Aplicaciones de los isótopos estables	27
II.3 Efectos Isotópicos.....	28
II.4 Procesos de fraccionamiento isotópico.....	30
II.4.1 Efectos isotópicos al equilibrio (intercambio isotópico).....	30
II.4.2 Procesos de evaporación-condensación	31
II.4.3 Efectos isotópicos cinéticos	32
II.4.4 Fenómenos de fraccionamiento cinético	33
II.4.4.1 Fenómenos de Transporte o difusión.....	33
II.4.4.2 Reacciones químicas	34
II.4.4.3 Temperatura.....	34
II.4.4.4 Efectos Biológicos	35
II.4.5 Efectos isotópicos dependientes e independientes de la masa	36
II.4.5.1 Efectos dependientes de la masa	36
II.4.5.2 Efectos independientes de la masa.....	36
II.4.6 Otros procesos que influyen el fraccionamiento isotópico.....	38
II.4.6.1 Composición química.....	38
II.4.6.2 Presión	38
II.5 Factor de fraccionamiento alfa (α)	39
II.6 El valor delta (δ).....	40
II.7 $10^3 \ln \alpha$, Δ, valor ϵ	41
II.8 Isótopos del agua: Hidrógeno-oxígeno	44
II.8.1 Generalidades	44
II.8.2 Fraccionamiento	46
II.8.3 Fraccionamiento durante la precipitación	47

II.8.3.1. Efecto de la temperatura	48
II.8.3.2 Evaporación-Condensación	49
II.8.3.3 Efecto de altitud	49
II.8.3.4 Efecto de latitud	50
II.8.3.5 Efecto continental.....	50
II.8.3.6 Efecto de cantidad o rainout	52
II.8.3.7 Precipitación meteórica y fraccionamiento al equilibrio	54
II.8.4 Fraccionamiento durante la evaporación.....	57
II.8.5 Aplicaciones hidrológicas	60
II.8.6 Estándar para el análisis de los isótopos del agua	61
II.8.7 Preparación de las muestras determinar las razones isotópicas de D/H.....	61
II.9 Isótopos de Azufre	64
II.9.1 Generalidades	64
II.9.2 La <i>Troilita</i> como estándar para el análisis de azufre.....	65
II.9.3 Preparación de las muestras para el análisis de los isótopos de azufre	65
II.9.4 Reservorios de azufre	68
II.9.4.1 Azufre en rocas sedimentarias Precámbricas	69
II.9.4.2 Azufre en sedimentos recientes	70
II.9.4.3 Azufre en rocas ígneas	71
II.9.4.4 Azufre en depósitos de sulfuros minerales	72
II.9.4.5 Azufre en el ambiente	74
II.9.4.6 Azufre en la pedósfera.....	75
II.9.5 Fraccionamiento	76
II.9.5.1 Efectos cinéticos	77
II.9.5.2 Sulfato reducción asimilativa.....	80
II.9.5.3 Reducción termoquímica del sulfato (RTS).....	81
II.9.5.4 Reacciones de intercambio.....	82
II.10 Isótopos de Cobre.....	83
11.10.1 Generalidades.....	83
II.10.2 Propiedades químicas del cobre	84
II.10.3 Propiedades geoquímicas del cobre	84

II.10.4 Distribución isotópica del cobre.....	85
II.10.5 Reservorios de cobre	87
II.10.5.1 Rocas ígneas y meteoritos	87
II.10.5.2 Rocas sedimentarias.....	88
II.10.6 Variaciones naturales del Cu en muestras ambientales.....	89
II.10.6.1 Minerales de Cu	89
II.10.6.2 Suelos y plantas	93
II.10.6.3 Agua	96
II.10.7 Fraccionamiento	100
II.10.7.1 Procesos de óxido-reducción (redox)	100
II.10.7.2 Disolución abiótica y biótica de minerales.....	102
II.10.7.3 Precipitación de minerales	104
II.10.7.4 Sorción del Cu.....	105
II.10.7.5 Procesos biológicos.....	106
II.10.7.6 Otros factores que fraccionan al Cu	107
II.10.8 Aplicación de los isótopos de Cu	108
II.10.9 Análisis de Cu y preparación de las muestras	109

Capítulo III. Metodología

III. Generalidades	110
III.1 Características generales de los depósitos de jales.....	110
III.1.1 Jales El Fraile.....	110
III.1.2 Jales La Concha	110
III.1.3. Jales Guerrero	111
III.2 Características de los arroyos y ríos	113
III.2.1 Arroyo Xochula	113
III.2.2 Arroyo RF2	113
III.2.3 Ríos Taxco y Cacalotenango	114
III.3 Muestreo.....	115
III.3.1 Agua.....	115

III.3.2 Jales y precipitados	118
III.3.3 Rocas	121
III.3.4 Suelos	123
III.4 Determinación de pH, conductancia eléctrica (CE), azufre total	132
III.4.1 pH y CE.....	132
III.4.2 Azufre total	132
III.5 Análisis isotópicos.....	133
III.5.1 Isótopos del agua (¹⁸ O y D)	133
<i>III.5.1.1 Estadística.....</i>	<i>133</i>
III.5.2 Isótopos de azufre (³⁴ S).....	133
<i>III.5.2.1 Sulfatos disueltos (muestras de agua).....</i>	<i>133</i>
<i>III.5.2.2 Sulfatos en muestras sólidas (rocas, suelos, jales, precipitados).....</i>	<i>135</i>
III.5.3 Isótopos de Cobre (Cu)	135
<i>III.5.3.1 Digestión de rocas</i>	<i>136</i>
<i>III.5.3.2 Digestión de jales, suelos y precipitados</i>	<i>137</i>
<i>III.5.3.3 Columnas de intercambio aniónico</i>	<i>138</i>
<i>III.5.3.4 Cromatografía del Cu.....</i>	<i>139</i>
<i>III.5.3.5 Determinación de ⁶⁵Cu/⁶³Cu.....</i>	<i>141</i>

Capítulo IV. Resultados y Discusión

Muestras de Agua: Caracterización, isótopos del agua (¹⁸O y D) y ³⁴S en sulfatos disueltos

IV.1 Resultados	144
IV.1.1 Caracterización de arroyos y ríos	144
<i>IV.1.1.1 Arroyos</i>	<i>144</i>
<i>IV.1.1.2 Ríos.....</i>	<i>144</i>
<i>IV.1.1.3 Estadística.....</i>	<i>146</i>
<i>IV.1.1.4 Isótopos del agua ($\delta^{18}O$ y δD).....</i>	<i>147</i>
<i>IV.1.1.5 Sulfatos y valores $\delta^{34}S$.....</i>	<i>148</i>
IV.2 Discusión.....	149
IV.2.1 Arroyos	149
IV.2.2 Ríos	150

IV.2.3 Isótopos del agua ($\delta^{18}\text{O}$ y δD)	153
IV.2.4 Sulfatos y valores $\delta^{34}\text{S}$	154

Muestras Sólidas: Isótopos de azufre (^{34}S) y Metales

IV.3 Resultados	159
IV.3.1 Isótopos de azufre ($\delta^{34}\text{S}$) en rocas, suelos, jales y precipitados	159
IV.3.2 Metales, Stotal y Sulfatos en rocas, suelos, jales y precipitados	160
IV.4 Discusión	163
IV.4.1 $\delta^{34}\text{S}$ en rocas, precipitados y jales	163
IV.4.2 $\delta^{34}\text{S}$ en suelos	166

Muestras Sólidas: Isótopos de cobre (^{65}Cu)

IV.5 Resultados	171
IV.5.1 Isótopos de cobre ($\delta^{65}\text{Cu}$) en rocas, suelos, jales y precipitados	171
IV.6 Discusión	172
IV.6.1 $\delta^{65}\text{Cu}$ en rocas y sulfuros minerales	172
IV.6.2 $\delta^{65}\text{Cu}$ en suelos	173
IV.6.3 $\delta^{65}\text{Cu}$ en jales	174
IV.6.4 $\delta^{65}\text{Cu}$ en precipitados	176

Capítulo V. Conclusiones y Recomendaciones

V.1 Conclusiones	180
V.2 Recomendaciones	182

Capítulo VI. Referencias

VI.1 Referencias	183
-------------------------------	-----

Anexos	195
---------------------	-----

Análisis de isótopos estables, una contribución al conocimiento de los procesos geoquímicos de movilización de metales pesados en zonas mineras: Distrito Minero de Taxco, Gro.

Resumen

Los isótopos estables se han convertido en un importante instrumento en los estudios ambientales. Su comportamiento en sitios contaminados por jales mineros es poco conocido y Taxco no es la excepción. En este distrito, los estudios isotópico-ambientales son escasos y restringidos.

Se obtuvieron muestras de agua de los ríos Taxco y Cacalotenango en época de secas y lluvias y se determinaron parámetros físico-químicos y las concentraciones de As, Cu, Zn, Pb, Cd y Fe. Se determinaron también las razones isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y H/D para conocer su comportamiento en relación a la época de muestreo. Para identificar la proveniencia del azufre, se determinó la razón isotópica de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ en sulfatos disueltos en agua y en sulfatos de rocas, suelos, jales y precipitados. El comportamiento del Cu en zonas contaminadas por la industria minera es poco conocido por lo que se decidió analizar las razones isotópicas de $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ en las muestras sólidas.

Los resultados de ^{18}O y D permitieron identificar dos líneas locales de evaporación correspondientes con la época de muestreo; un marcado proceso de evaporación en época de secas y un fenómeno de dilución en lluvias. La comparación de ^{18}O vs D vs ^{34}S de los sulfatos disueltos indica que durante la época de secas existe una escasa precipitación y temperaturas mayores a 28 °C que favorecen el intemperismo de rocas y jales. En época de lluvias los materiales intemperizados son transportados por los ríos al incrementarse considerablemente su caudal. El valor $\delta^{34}\text{S}$ de la roca analizada (Piz-Mex) representa la firma original del sistema. Los sulfatos disueltos y los contenidos en las rocas, suelos, jales y precipitados tuvieron valores similares de $\delta^{34}\text{S}$ al reportado para los sulfuros primarios del distrito, lo que confirmó la influencia de la mineralización en su generación. Los valores isotópicos de $\delta^{65}\text{Cu}$ fueron congruentes con procesos de oxidación abiótica y fenómenos de reprecipitación en los jales. La firma isotópica de los precipitados, exhibió la mezcla de los materiales que son aportados por el entorno. En los suelos, el valor $\delta^{65}\text{Cu}$ expuso un enriquecimiento en Cu pesado, asociado a la presencia de plantas que retienen preferencialmente al ^{63}Cu ; se observó

que la distancia entre los suelos y los depósitos de jales modifica la firma isotópica del cobre. En las rocas y sulfuros analizados, los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ corresponden a la firma del sistema al exhibir un valor $\delta^{65}\text{Cu}$ cercano a cero tanto en sulfuros, como en rocas con y sin mineralización.

De lo anterior se concluye que las condiciones climáticas del distrito de Taxco controlan la liberación y movilización de metales. Se evidenció la influencia de la mineralización en la formación de sulfatos secundarios por oxidación de los sulfuros primarios (pirita, esfalerita) tanto en sulfatos disueltos como en los contenidos en las muestras sólidas. Los isótopos de Cu demostraron que la liberación y movilización del mismo se debe a la oxidación de sulfuros que contienen Cu (pirita con Cu y/o calcopirita) en un proceso mayoritariamente abiótico. Los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ evidenciaron la oxidación de jales aparentemente no oxidados y exhibieron la mezcla de partículas en los precipitados. Se plantea que la materia orgánica puede influir en la firma isotópica tanto de los precipitados, como de los suelos.

Analysis of stable isotopes, a contribution to the understanding of the geochemical processes of heavy metals mobilization in mining areas: Mining district of Taxco, Gro.

Abstract

The determination of stable isotopes values has become an important tool in environmental studies. Their behavior in contaminated areas from mine tailings is scarcely known, Taxco is not an exception. In this district, the environmental-isotopic studies are limited.

Water samples were obtained from the Taxco and Cacalotenango rivers in the rainy and dry seasons; main physico-chemical parameters as well as As, Zn, Pb, Cd y Fe concentrations were determined. Isotopic ratios of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and H/D were analyzed to evaluate their behavior in relation with the sampling season. To assess sulphur provenance, isotopic ratios of $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ were measured in dissolved sulphates and in sulphates from rocks, soils, tailings and precipitates. Behavior of Cu isotopes is less known in mining regions, for this reason analyses of $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ isotopic ratios in the solid samples were carried out.

Results of ^{18}O and D allowed identifying two local evaporation lines corresponding to the sampling period. A strong evaporation process was recognized in the dry season and a dilution event in the rainy season. Comparison of ^{18}O vs D vs ^{34}S in dissolved sulphates indicated a low precipitation in the dry season with temperatures above 28 °C favoring the weathering of rocks and tailings. In the rainy season, the weathered materials are transported by rivers due to a significant flow increase. The $\delta^{34}\text{S}$ value of the analyzed rock (Piz-Mex) corresponds to the isotopic firm of the system. Measured $\delta^{34}\text{S}$ values of dissolved sulphates, and sulphates from rocks, soils, tailings and precipitates were similar to those reported for primary sulfides from the district. The ratio $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ thus confirmed the influence of mineralization in secondary sulphates generation. Isotopic values of $\delta^{65}\text{Cu}$ were consistent with an abiotic oxidation and re-precipitation process in tailings. The isotopic firm of precipitates exhibited a mixing process of their components. In soils, $\delta^{65}\text{Cu}$ value showed enrichment in heavy Cu related with the presence of plants that retain ^{63}Cu preferentially, leaving soil enriched in ^{65}Cu . A variation of the isotopic copper signature was observed with the soil to tailings distance. The $\delta^{65}\text{Cu}$ in sulfides and mineralized and non-mineralized rocks correspond to the isotopic firm of system, as shown by a $\delta^{65}\text{Cu}$ value close to zero.

It is concluded that the weather conditions of the Taxco district control the release and mobilization of metals. Influence of mineralization was evident in secondary sulphates formation through oxidation of primary sulfides (pyrite and sphalerite) in dissolved sulphates and those contained in solid samples. Copper isotopes showed that oxidation of sulfides containing Cu through a predominant abiotic route is the principal process involved in its release and mobilization. Occurrence of oxidation in apparently unoxidized tailings was confirmed by $\delta^{65}\text{Cu}$ values which also showed a mixing process of particles in the precipitates. It is suggested that organic matter has an influence on the isotopic signature of precipitates and soils.

Tabla de Abreviaturas

Abreviatura	Significado
MMPT	Metales y metaloides potencialmente tóxicos
TX-S	Taxco-Secas
TX-L	Taxco-Lluvias
RF2	Río jales El Fraile 2
PRF2	Precipitados río jales El Fraile 2
PRF1	Precipitados río jales El Fraile 1
JF	Jales El Fraile no oxidados
JFox	Jales El fraile oxidados
JF2	Jales El Fraile 2
JC	Jales La Concha no oxidados
JCox	Jales La Concha oxidados
GRO	Jales Guerrero no oxidados
GROox	Jales Guerrero oxidados
JS	Jales El Solar
RT	Riolita Tilzapotla
ET	Esquisto Taxco
CB	Conglomerado Balsas
Piz-Mex	Pizarra-Fm. Mexcala
Lut-Mex	Lutita-Fm. Mexcala
Ar-Mex	Arenisca-Fm. Mexcala
Cz-Mor	Caliza-Fm. Morelos
Ma	Millones de años
Fm.	Formación
Ol	Olivino
Opx	Ortopiroxeno
Cpx	Clinopiroxeno
Py	Pirita

Abreviatura	Significado
Calcopy	calcopirita
Sph	Esfalerita
SSC	Yacimientos estratiformes de sulfuros de Cu encajados en sedimentos
VHMS	depósitos minerales de sulfuros masivos

Índice de Figuras	Pag.
Figura 1. Ubicación del área de estudio.	7
Figura 2. Figura 2. Detalle de la RHA IV-Balsas, en la que el municipio de Taxco de Alarcón queda incluido, subdivisión Medio Balsas (en verde).	10
Figura 3. Precipitación media mensual histórica (1948-2009) en la región IV-Balsas.	11
Figura 4. Distribución de la precipitación media mensual histórica (1948-2009) en la región IV-Balsas.	11
Figura 5. a) Perfil esquemático del río Taxco, b) perfil esquemático del río Cacalotenango.	12
Figura 6. Mapa geológico del área de estudio.	17
Figura 7. Fraccionamiento independiente de la masa (FIM).	37
Figura 8. Ciclo atmosférico del agua y valores $\delta^{18}\text{O}$ (‰) de distintos tipos de precipitación.	47
Figura 9. Distribución del contenido de ^{18}O en la precipitación alrededor del mundo con respecto a la latitud.	50
Figura 10. Valores $\delta^{18}\text{O}$ en Norteamérica que ejemplifica el Efecto Continental.	51
Figura 11. Valores δD promedio de la precipitación en Norteamérica.	52
Figura 12. Efecto de cantidad o rainout effect sobre los valores δD y $\delta^{18}\text{O}$.	53
Figura 13. Contenido de ^{18}O en algunas estaciones de Europa graficadas en función de la distancia de la costa Atlántica hacia el continente.	54
Figura 14. Relación de ^{18}O y D en la precipitación.	56
Figura 15. En ríos de regiones húmedas (Amazonas) mayormente coinciden con la GMWL. Los ríos que fluyen en tierras áridas presentan una desviación de la GMWL.	59
Figura 16. Diagrama de como los procesos hidrológicos afectan la composición isotópica del oxígeno e hidrógeno del agua.	60
Figura 17. Valores $\delta^{34}\text{S}$ para minerales que contienen azufre en depósitos hidrotermales.	74
Figura 18. Valores $\delta^{34}\text{S}$ de algunos reservorios geológicos de azufre importantes. <i>Modificada de Seal (2006).</i>	76
Figura 19. Valores $\delta^{34}\text{S}$ de algunos reservorios geológicos de azufre importantes. <i>Modificada de Hoefs (2009).</i>	76
Figura 20. Resumen del fraccionamiento del Cu en suelos y plantas.	94
Figura 21. Distribución de los valores isotópico de Cu en plantas.	96

Índice de Figuras	Pag.
Figura 22. a) Detalle del proceso de fraccionamiento del Cu en raíces. b) Transportadores específicos del Cu y su reducción asociado al enriquecimiento en isótopos ligeros en raíces.	98
Figura 23. Valores $\delta^{65}\text{Cu}$ reportados para Cu acuoso, biológico y en suelos de estudios seleccionados.	99
Figura 24. Ubicación de muestras agua de ríos y arroyos.	129
Figura 25. Ubicación de las muestras de rocas y suelos.	130
Figura 26. Ubicación de las muestras de jales y precipitados.	131
Figura 27. Bomba Parr® para digestión ácida.	137
Figura 28. Resumen-control del procedimiento de las columnas de intercambio iónico para la separación de Cu.	140
Figura 29. Columna para cromatografía poli-prep, Bio Rad®.	140
Figura 30. Picetas de teflón empleadas durante la cromatografía del Cu.	140
Figura 31. Columnas colocadas en el rack con la resina cargada, listas para iniciar el protocolo de separación del Cu.	140
Figura 32. Muestras sobre plancha caliente para poner en solución previo a cargarlas en las columnas (paso 7).	141
Figura 33. Evaporación de las muestras una vez separado el Cu (paso 12).	141
Figura 34. Figura 34. Resumen de los análisis realizados en muestras del distrito minero de Taxco.	143
Figura 35. El análisis multivariado exhibe la separación de las muestras en tres grupos: a) agrupa a TX1-L, TX2-L, TX4-L, TX5-L y TX5-S; b) incluye a TX1-S, TX2-S, TX4-S y c) TX3-S, TX3-L, JG, RF1 y RF2.	146
Figura 36. Líneas de Evaporación Local para las épocas de secas (LEL-S) y lluvias (LEL-LL) del distrito minero de Taxco con respecto a la Línea Meteorológica Mundial (GMWL).	147
Figura 37. Grafico $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ que exhibe los procesos de intemperismo (secas), y mezcla de partículas (lluvias) en el distrito minero de Taxco.	157
Figura 38. Análisis gráfico 3D. Se compara el δD vs $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{34}\text{S}$.	158
Figura 39. Procesos involucrados en la formación de sulfatos secundarios que se evidencian al comparar los valores $\delta^{34}\text{S}$ vs SO_4^{2-} .	169
Figura 40. Distribución isotópica de ^{34}S en el distrito minero de Taxco, se muestran datos de otros autores para la comparación de los obtenidos en este estudio.	170
Figura 41. Comportamiento isotópico de las muestras con respecto a su contenido de Cu.	178
Figura 42. Distribución isotópica de muestras geológico-ambientales del distrito minero de Taxco.	179

Índice de Tablas	Pag.
Tabla 1. Propiedades físicas características del H ₂ ¹⁶ O, D ₂ ¹⁶ O y H ₂ ¹⁸ O.	29
Tabla 2. Comparación entre valores obtenidos de distintas expresiones para el fraccionamiento isotópico.	43
Tabla 3. Abundancia y masa de los isótopos estables de Hidrógeno (H).	44
Tabla 4. Abundancia y masa de los isótopos estables de Oxígeno (O).	46
Tabla 5. Estándares isotópicos de Hidrógeno.	61
Tabla 6. Abundancias y masa de los isótopos estables de azufre (S).	64
Tabla 7. Resumen del tipo de proceso y fraccionamiento de los isótopos de Cu.	86
Tabla 7. Resumen del tipo de proceso y fraccionamiento de los isótopos de Cu.	87
<i>continuación</i>	
Tabla 8. Características generales de las muestras de agua de los arroyos, jales y precipitados.	126
Tabla 9. Muestras de agua obtenidas en los arroyos cercanos a los depósitos de jales.	127
Tabla 10. Muestras de agua de los ríos Taxco y Cacalotenango.	127
Tabla 11. Características generales de las muestras de rocas.	128
Tabla 12. Descripción general de las muestras de suelos.	128
Tabla 13. Parámetros físico-químicos, metales y As en los arroyos del distrito.	144
Tabla 14. pH, CE, concentración de metales y As en los ríos.	145
Tabla 15. Resultados isotópicos en agua de los ríos Taxco y Cacalotenango.	148
Tabla 16. Resultados isotópicos de ³⁴ S en muestras obtenidas en el distrito minero de Taxco.	159
Tabla 17. Valores isotópicos de ³⁴ S determinados por Camprubí et al., 2006 en sulfuros primarios del distrito de Taxco y en sulfatos de la Formación Morelos usados como referencia en este estudio.	160
Tabla 18. Contenido de metales, Stotal y sulfatos en rocas, suelos, jales y precipitados. Se incluyen el pH, la conductancia eléctrica (CE).	162
Tabla 19. Valores δ ⁶⁵ Cu para muestras de precipitados, jales, suelos, rocas y sulfuros minerales primarios del distrito de Taxco.	171

Índice de Fotografías	Pag.
Foto 1. Depósito de jales El Fraile I.	111
Foto 2. Depósito de jales El Fraile II.	111
Foto 3. Eflorescencias observadas en los jales El Fraile II.	112
Foto 4. Jales La Concha y los horizontes (no oxidado y oxidado) que la conforman.	112
Foto 5. Horizonte II (oxidado), jales La Concha, precipitados de color blanco observados en la superficie de este horizonte.	112
Foto 6. Horizonte inferior y el más antiguo de los jales Guerrero.	112
Foto 7. Jales Guerrero, horizonte superior (no oxidado) y más reciente del depósito.	113
Foto 8. Arroyo Xochula tributario del río Taxco, se observa la presencia de precipitados de color ocre sobre el lecho del arroyo, provenientes del horizonte oxidado de los jales Guerrero.	114
Foto 9. Río Taxco en las inmediaciones del poblado de Taxco El Viejo y previo a su unión con el río Cacalotenango para formar el río Iguala.	114
Foto 10. Río Cacalotenango en la cercanía de los poblados El Fraile y Santa Rosa.	115
Foto 11. Detalle del basurero municipal cercano al acceso hacia Xochula y los jales Guerrero, pendiente abajo se localiza el río Taxco.	115
Foto 12. Arroyo Xochula el cual tiene su color del material particulado proveniente del horizonte oxidado de los jales Guerrero ubicado en las riberas del arroyo.	116
Foto 13. Punto de muestreo RF2-1 ubicado en la base de los jales el Fraile II.	116
Foto 14. Muestra RF2-2 aguas abajo del túnel que atraviesa los jales el Fraile II y que fluye hacia el río Cacalotenango.	117
Foto 15. Punto de muestreo TX1 en el río Taxco para ambos periodos de muestreo (secas y lluvias).	117
Foto 16. Punto TX2 en la unión de los ríos Taxco y Cacalotenango en la épocas de secas y lluvias.	117
Foto 17. Arroyo Xochula, punto de muestreo TX3 en secas y lluvias.	117
Foto 18. Punto de muestreo TX4 (secas y lluvias), ubicado en un torrente agua proveniente del socavón de la mina La Concha (?).	117
Foto 19. Punto TX5 (secas y lluvias) entre los jales El Fraile y el poblado de Santa Rosa.	118
Foto 20. Puntos de muestreo en los jales el Fraile I.	119
Foto 21. Muestras recuperadas en los jales El Fraile II.	119
Foto 22. Muestras obtenidas en los horizontes I y II de los jales La Concha.	120

Índice de Fotografías	Pag.
Foto 23. Muestreo de los jales Guerrero de los horizontes no oxidado (izquierda) y oxidado (derecha).	120
Foto 24. Punto del cual se obtuvo la muestra del material precipitado en el lecho Arroyo El Fraile II.	120
Foto 25. Punto de muestreo para la obtención de precipitados en el arroyo El Fraile I.	120
Foto 26. Muestras de precipitados obtenidas en el lecho del arroyo Xochula.	121
Foto 27. Muestras de la formación Mexcala en el punto identificado como El Gigante en la ciudad de Taxco.	122
Foto 28. Muestra de mano de la formación Tilzapotla.	122
Foto 29. Afloramiento del Esquisto Taxco sobre el libramiento hacia la autopista Taxco-México.	122
Foto 30. Detalle del Conglomerado Balsas en las cercanías del poblado Tehuilotepec.	122
Foto 31. Punto de muestreo de la Formación Morelos en el sitio Rancho Viejo-entronque Carretera Cuota y Federal.	122
Foto 32. Muestras S1 y S2 (antes del poblado de Juliantla y en las cercanías de la entrada del mismo poblado) ambos derivados de la Fm. Morelos.	124
Foto 33. Muestras de suelos provenientes de la Riolita Tilzapotla (S3) y Esquisto Taxco (S4).	124
Foto 34. Muestras S5 y S9 obtenidas en el cerro del Huizteco y a un costado del camino Tecapulco-Pointla, respectivamente.	124
Foto 35. Suelo derivado de la Fm. Mexcala, camino hacia el poblado de Taxco El Viejo.	125
Foto 36. Muestras de suelo S6 cercana a una parcela de cultivo y a los jales La Concha y S7 frente a los jales El Fraile.	125
Foto 37. Suelo obtenido a un costado del camino que conduce a los jales Guerrero, Basurero Municipal y al poblado de Xochula.	125
Foto 38. a) Arroyo Xochula. b) Arroyo RF2.	177
Foto 39. Arroyo RF1, proveniente de los jales El Fraile 1.	178

Capítulo I

Generalidades

I. Introducción

La presencia de jales mineros cercanos a zonas habitadas constituye una problemática que afecta a los seres humanos y al entorno ambiental a través de la introducción de MMPT. El distrito minero de Taxco se localiza al norte del estado de Guerrero y en él se encuentran dos principales ríos: el río Taxco y el río Cacalotenango, cuyas riveras se encuentran rodeadas de jales mineros, y en el caso del río Cacalotenango, de asentamientos humanos que emplean el agua proveniente de los jales con fines domésticos y practican la agricultura en tierras de cultivo cercanos a estos depósitos aumentando las fuentes de exposición a MMPT. El río Taxco ubicado al SE de la ciudad de Taxco de Alarcón, recibe alrededor de $0.15 \text{ m}^3/\text{s}$ de aguas residuales crudas y residuos urbanos provenientes del basurero municipal (Méndez-Ramírez y Armienta, 2012, Árcega-Cabrera 2006, Armienta et al., 2004, Armienta et al., 2003) además de mezclarse río abajo con los desechos y lixiviados mineros provenientes de los jales el Solar y Guerrero.

El distrito minero de Taxco ha sido estudiado por diversos autores (Armienta et al., 2003, Armienta et al., 2004, Árcega-Cabrera et al., 2005; Talavera-Mendoza et al., 2005, Talavera-Mendoza et al., 2006, Armienta et al., 2007; Espinosa y Armienta, 2007; Romero et al., 2007; Árcega-Cabrera et al., 2009; Árcega-Cabrera et al., 2010; Romero et al., 2011, Méndez-Ramírez y Armienta, 2012; Ruiz-Huerta y Armienta, 2012) con la finalidad de caracterizar geoquímicamente los materiales que modifican la concentración natural de metales en los ríos, suelos, sedimentos y plantas del entorno. Los resultados de estas investigaciones han puesto en evidencia la problemática ambiental que representan los jales mineros al interactuar con la biota y el ser humano (Moreno et al., 2010) demostrando que la caracterización geoquímica de un sitio contaminado es una herramienta poderosa. Por otro lado, existen ciertos procesos físicos como la evaporación o la identificación de la fuente de proveniencia de MMPT y fenómenos de oxidación-reducción que no pueden detallarse con una caracterización geoquímica sino que necesitan del empleo de otras herramientas para su plena identificación e interpretación. Por ello el empleo de isótopos estables ha tomado importancia en los estudios ambientales puesto que al ser de carácter conservativo (no hay degradación con el paso del tiempo como en los isótopos radiactivos)

se pueden determinar las condiciones bajo las cuales la liberación de metales tuvo lugar reflejándose en la firma isotópica de un elemento (Cu, Zn, Fe, entre otros) o en su caso identificar las condiciones climatológicas de un sitio o la fuente de metales.

Los isótopos se refieren a átomos cuyos núcleos tienen el mismo número de protones pero varían en el número de neutrones y pueden ser estables o inestables (que tienen un decaimiento radiactivo), en los cuales, el fraccionamiento isotópico se produce a través de pequeñas pero notables diferencias durante el desarrollo de una reacción química o en el transcurso de un proceso físico donde existen variaciones de los radios isotópicos. Dentro de los isótopos estables se consideran a los isótopos ligeros o tradicionales (H, O y S) los cuales son útiles para trazar procesos de evaporación–condensación dentro de un ciclo hidrológico o para identificar fuentes de metales. Los isótopos estables no tradicionales incluyen elementos como el Cu, Zn, Fe, Mg, Ca, Cr, Mo que proveen información acerca de paleoclimas, ciclos elementales globales, condiciones paleoredox o de ciclos biogeoquímicos en plantas y metales, mecanismos involucrados en la disolución y precipitación a baja temperatura de los metales en ambientes contaminados (Fantle et al., 2009; Kimball, et al., 2009).

Específicamente, el análisis de isótopos estables ayuda a identificar fuentes de agua y procesos dominantes durante épocas estacionales definidas; a través del análisis de ^{18}O , ^2H , pueden establecerse también condiciones de altitud, latitud o identificar zonas de recarga (Craig, 1961; Guay y Eastoe, 2007). La proveniencia de elementos como el azufre y su oxidación o reducción, en el agua por ejemplo, puede determinarse analizando ^{34}S ; en algunos casos, puede emplearse como geotermómetro para determinar la temperatura de precipitación de sulfuros minerales dentro de un depósito a través de pares minerales o termómetros minerales como el par esfalerita-galena (Sharp, 2007). El análisis de isótopos no tradicionales como el ^{65}Cu , permite identificar procesos biogeoquímicos en la asimilación de metales en ambientes contaminados, así como reacciones redox y la sorción de metales hacia fases minerales (Anbar et al., 2007; Kimball et al., 2009); así, la presencia de isótopos de Cu pesado (^{65}Cu) en fases líquidas (e.g. lixiviados) es indicativa de procesos oxidantes (Kimball et al., 2009; Mathur et al., 2005) aunque en presencia de bacterias éstas

tienden a enriquecerse en isótopos ligeros (^{63}Cu) a través de los procesos que involucran la translocación del Cu en las membranas de la bacteria (Mathur et al., 2005, Navarrete et al., 2011b).

El estudio y aplicación de los isótopos estables en el distrito minero de Taxco ha sido específico y restringido a sulfuros minerales primarios (Camprubí et al., 2006), identificación de proveniencia y acumulación de Pb en ríos (Árcega–Cabrera et al., 2009) e identificación de fuentes de agua y azufre en lixiviados provenientes de los jales El Fraile (Rivera–Bustos, 2010). La aplicación de los isótopos tanto tradicionales como los no tradicionales provee información valiosa para determinar procesos (evaporación, fuente de metales, procesos óxido-reducción) sin embargo, el comportamiento de estos en sitios contaminados con jales mineros es poco conocido por lo que se consideró importante analizar las razones isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y D/H en los ríos Taxco y Cacalotenango y conocer de esta manera su comportamiento isotópico estacional (época de lluvias y secas). Para determinar la proveniencia del azufre en la formación de sulfatos secundarios dentro del distrito minero, se analizó la relación isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ en sulfatos de muestras de agua (disueltos), suelos, jales y precipitados. Finalmente, el empleo de los isótopos de Cu, permitió identificar los procesos de oxidación en jales mineros y su influencia en la liberación de metales y metaloides a través de la determinación de las razones isotópicas de Cu ($^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$) en muestras de jales, precipitados, suelos y rocas.

I.1 Objetivo General

Identificar los procesos geoquímicos que favorecen la liberación, movilización y/o retención de metales y metaloides al medio ambiente vía el análisis de isótopos estables (O, H, S, Cu), tomando como caso de estudio al distrito minero de Taxco, Guerrero.

I.1.2 Objetivos Particulares

- Determinar las relaciones isotópicas de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en muestras de agua, y de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ y $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ en muestras geológicas (rocas) y medioambientales (suelos, jales, precipitados).
- Identificar los procesos que dan origen al fraccionamiento isotópico del $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$, en el área de estudio para comprender la movilización, retención y procesos geoquímicos de los metales y metaloides producto de la mineralización del área.
- Identificar los posibles procesos bioquímicos y geoquímicos que producen el fraccionamiento isotópico de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$.
- Conjugar la información geoquímica existente con el análisis de los isótopos estables para generar una visión integral de los fenómenos y procesos que controlan la liberación, movilización y/o retención de metales en el distrito minero de Taxco

I.1.3 Hipótesis

1. Las relaciones $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y D/H estarán empobrecidas (δ negativos) indicando que el proceso dominante en el área es la evaporación.
2. Los valores $\delta^{34}\text{S}$ tenderán a ser positivos en caso de que la interacción del agua de lluvia con los sulfuros de los jales sea predominante, en caso de que los procesos predominantes estén asociados a condiciones oxidantes los valores $\delta^{34}\text{S}$ tenderán a ser negativos, asociado a las variaciones estacionales.
3. Los valores $\delta^{34}\text{S}$ reflejarán un origen atribuible a la mineralización del área, es decir, se tendrán valores isotópicos del S proveniente de sulfatos similar a la de los sulfuros del distrito.
4. La relación $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ mostrará fenómenos de liberación de metales a través de oxidación en jales mineros. En el caso de las rocas y sulfuros mostrará la firma

isotópica inicial del sistema (rocas-mineralización), así como, posibles procesos de complejación con materia orgánica en el caso de los suelos.

I.2 Descripción del área de estudio

El estado de Guerrero está situado al sur de la República Mexicana, se localiza totalmente en la zona tropical, entre los 16° 18' y 18° 48' de latitud norte y los 98° 03' y 102° 12' de la longitud Oeste. Limita al norte con los estados de México, Morelos, Puebla y Michoacán; al sur, con el océano Pacífico; al este con Puebla y Oaxaca; y al oeste con Michoacán y el Pacífico. El estado de Guerrero tiene una extensión territorial de 63,794 kilómetros cuadrados. Su forma es irregular; la mayor anchura es de 222 kilómetros y la mayor longitud es de 461 kilómetros; su litoral es de 500 kilómetros aproximadamente (www.guerrero.gob.mx).

La sierra de Taxco forma parte de la Sierra Madre Occidental y se localiza al Norte del estado de Guerrero en el municipio de Taxco de Alarcón. Se encuentra delimitada por dos principales ríos: el río Cacalotenango, ubicado al Oeste de la ciudad de Taxco y cuya longitud alcanza los 11.5 km, se extiende a través de los poblados Cacalotenango, Santa Rosa, El Fraile, Dolores y se une río abajo con el río Taxco en el poblado de Taxco el Viejo. A través de dicho trayecto se encuentran cercanas a la periferia del río las minas y jales La Concha, los jales y planta de beneficio (inactiva) El Fraile, y la mina Jesús (inactiva). El segundo río corresponde al río Taxco, ubicado al Sur-Este de la ciudad homónima, el cual tiene su origen aguas arriba de la ciudad de Taxco, su extensión alcanza los 29.3 km. Durante el trayecto del río Taxco se encuentran diversos depósitos de jales: Guerrero, Guerrero I, jales y mina el Solar (activa) y el depósito municipal de basura; además de los poblados de Taxco, Xochula, Cerro Gordo y Hueymatla (Castro De Dios, 2002; Dótor, 2002; Díaz-Villaseñor, 2006; Árcega-Cabrera, 2006). El río Taxco recibe, adicional a las descargas de las minas y jales, la descarga de los desechos municipales crudos de la ciudad de Taxco de Alarcón (aproximadamente $50,000 \text{ m}^3 \text{d}^{-1}$). Ambos ríos se unen, aguas abajo, en el poblado de Taxco el Viejo continuando hasta unirse con el río

Iguala y/o Cocula que desemboca en el río Balsas, el cual, llega a la presa El Infiernillo (Árcega–Cabrera, 2006) –figura 1.

I.2.1 Localización y vías de comunicación

El área de estudio se encuentra localizada al Norte del estado de Guerrero delimitada por los paralelos 18° 30' y 18° 35' de latitud norte y los meridianos 99° 35'30" y 99° 40' de longitud oeste (figura 1). Se puede tener acceso a través de la carreteras federales no. 95 México–Acapulco o México–Cuernavaca (cuota o libre). Al sur de la ciudad de Taxco, aproximadamente a 9 km se encuentra un entronque hacia un camino de terracería que conduce a las poblaciones de Cacalotenango, El Fraile, Santa Rosa y Dolores, a partir del cual se tiene acceso al río Cacalotenango localizado a 6 km de dicho camino (Castro De Dios, 2002; www.sct.gob.mx).

El acceso a la parte norte del río Taxco se realiza a través de una barranca cerca del entronque de la carretera federal con la autopista de cuota. Esta barranca cuenta con una pendiente pronunciada y no existe camino transitable para vehículos. Existe otro acceso a través del poblado de Xochula, por medio de un camino de terracería en malas condiciones, el cual conduce al poblado de Taxco el Viejo conservando la misma orientación del río Taxco.

La parte sur del área de estudio (Río Iguala y/o Cocula) se puede recorrer a través de un camino de terracería en buenas condiciones que inicia en la carretera federal entre Taxco e Iguala a la altura del poblado de Puente Campuzano y que comunica hacia las poblaciones de Huahuaxtla e Icatepec (Castro De Dios, 2002; www.sct.gob.mx).

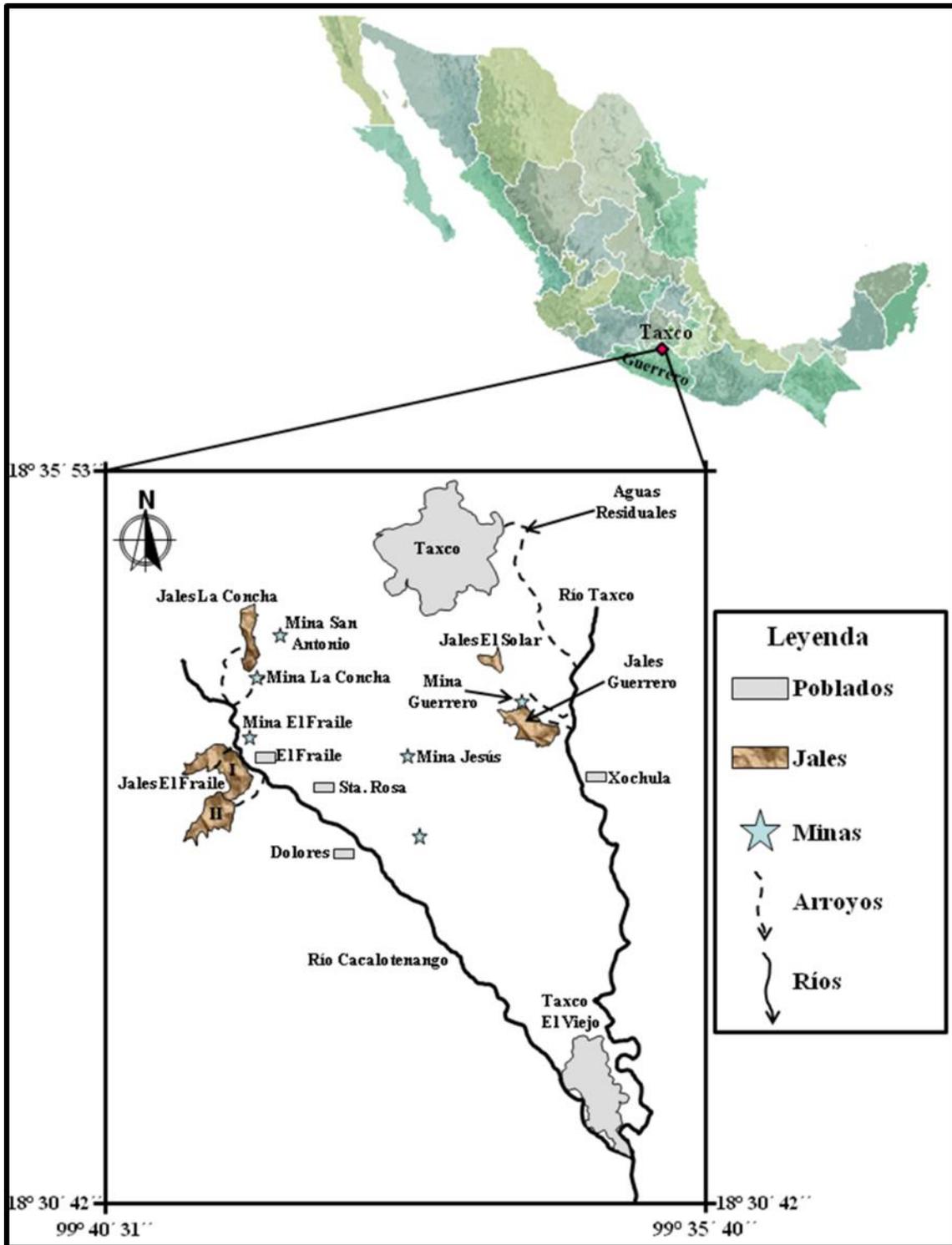


Figura 1. Localización del área de estudio.

I.2.2 Características morfológicas y fisiográficas

I.2.2.1 Fisiografía

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

I.2.2.2 Clima

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

I.2.2.3 Vegetación

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

I.2.2.4 Hidrografía

La hidrografía, al igual que la geomorfología del área, se encuentra controlada por la litología. El drenaje desarrollado en las rocas volcánicas (riolitas) es de tipo rectangular–angular condicionado por el sistema de fracturamiento interno de las rocas (diaclasamiento)

que sufren al enfriarse. Las calizas presentan una red subdendrítica espaciada a errática controlada por la permeabilidad de estas rocas y por su capacidad de desarrollar estructuras kársticas. Por otro lado, las lutitas y areniscas presentan un drenaje dendrítico abundante condicionado por la poca o nula permeabilidad que caracteriza a este tipo de rocas. El área de estudio corresponde a la región hidrológica administrativa (RHA) IV denominada Balsas, que a su vez se subdivide en Alto Balsas, Medio Balsas (incluye entre otros al municipio de Taxco de Alarcón) y Bajo Balsas (figura 2). En esta RHA la precipitación media anual histórica alcanza los 991 mm al 2009 (figura 3) y su distribución mensual histórica se presenta en la figura 4 (CONAGUA-OCB, 2010). En la figura 5a y 5b, se muestra un perfil aproximado de los ríos Taxco y Cacalotenango.

1.2.2.5 Hipsometría

La geomorfología del área se caracteriza por rasgos abruptos, con peñascos y cantiles en la parte norte del área, mientras que la parte central y sur está caracterizada por lomeríos. Las alturas en el área oscilan entre 1300 y 2100 msnm. Dichos rasgos geomorfológicos están condicionados por el tipo de litología. Hacia el norte encontramos rocas volcánicas que forman sierras con relieves abruptos (acantilados). Hacia la parte central y sur encontramos rocas sedimentarias que forman principalmente lomeríos alargados con suaves relieves redondeados. La diferencia de alturas, por ejemplo, se puede observar en las figuras 5a y 5b, en las que se presenta de manera esquemática el perfil de los ríos Taxco y Cacalotenango.

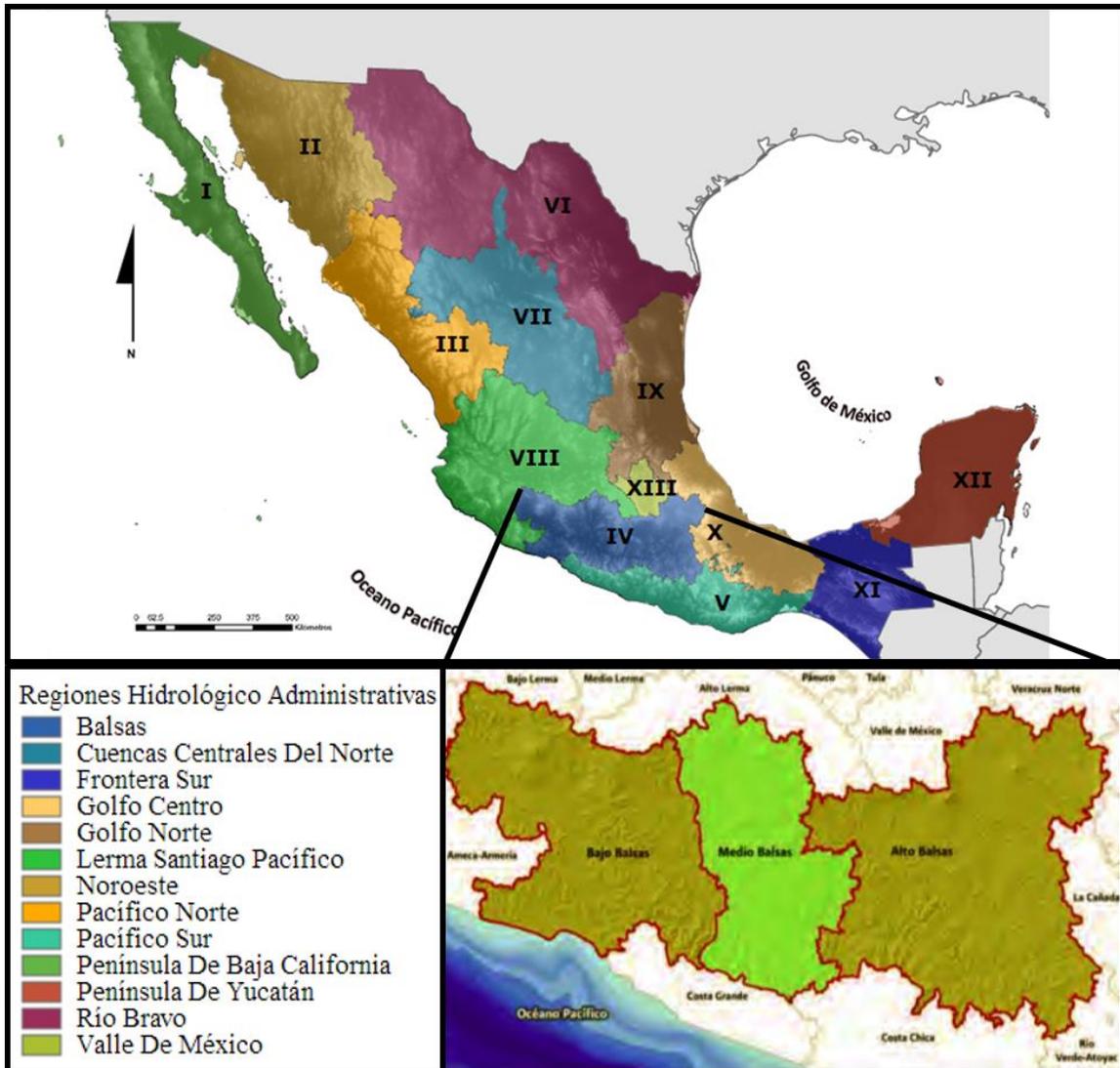


Figura 2. Detalle de la RHA IV-Balsas, en la que el municipio de Taxco de Alarcón queda incluido, subdivisión Medio Balsas (en verde). *Modificada de CONAGUA-OCB, (2010) y http://www.conagua.gob.mx/atlas/mapa/07/index_svg.html (27-04-2014, 22:03h)*

Mes	Precipitación media (mm) 1948-2009
Enero	10.5
Febrero	3.5
Marzo	4.7
Abril	14.1
Mayo	62.8
Junio	211.0
Julio	195.4
Agosto	194.7
Septiembre	198.8
Octubre	76.6
Noviembre	14.5
Diciembre	4.4
Total Anual	991.0

Figura 3. Precipitación media mensual histórica (1948-2009) en la región IV-Balsas. *Modificada de (CONAGUA-OCB, 2010)*

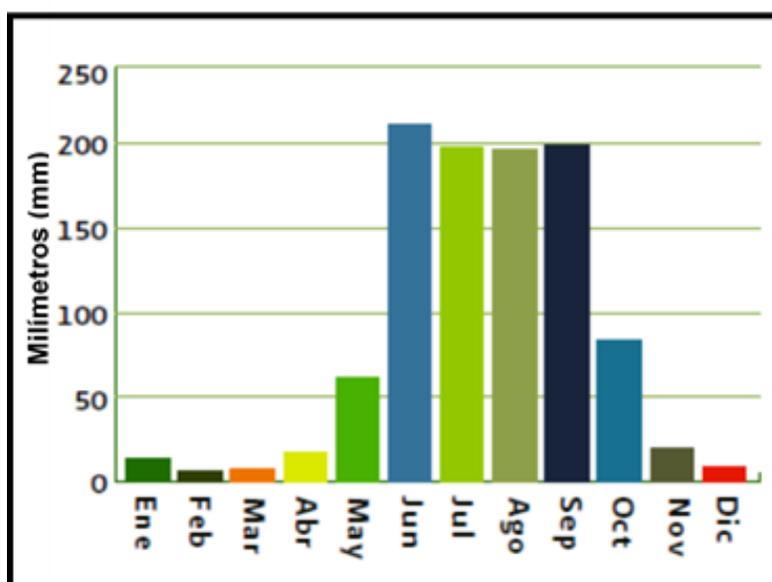


Figura 4. Distribución de la precipitación media mensual histórica (1948-2009) en la región IV-Balsas. *Modificada de (CONAGUA-OCB, 2010).*

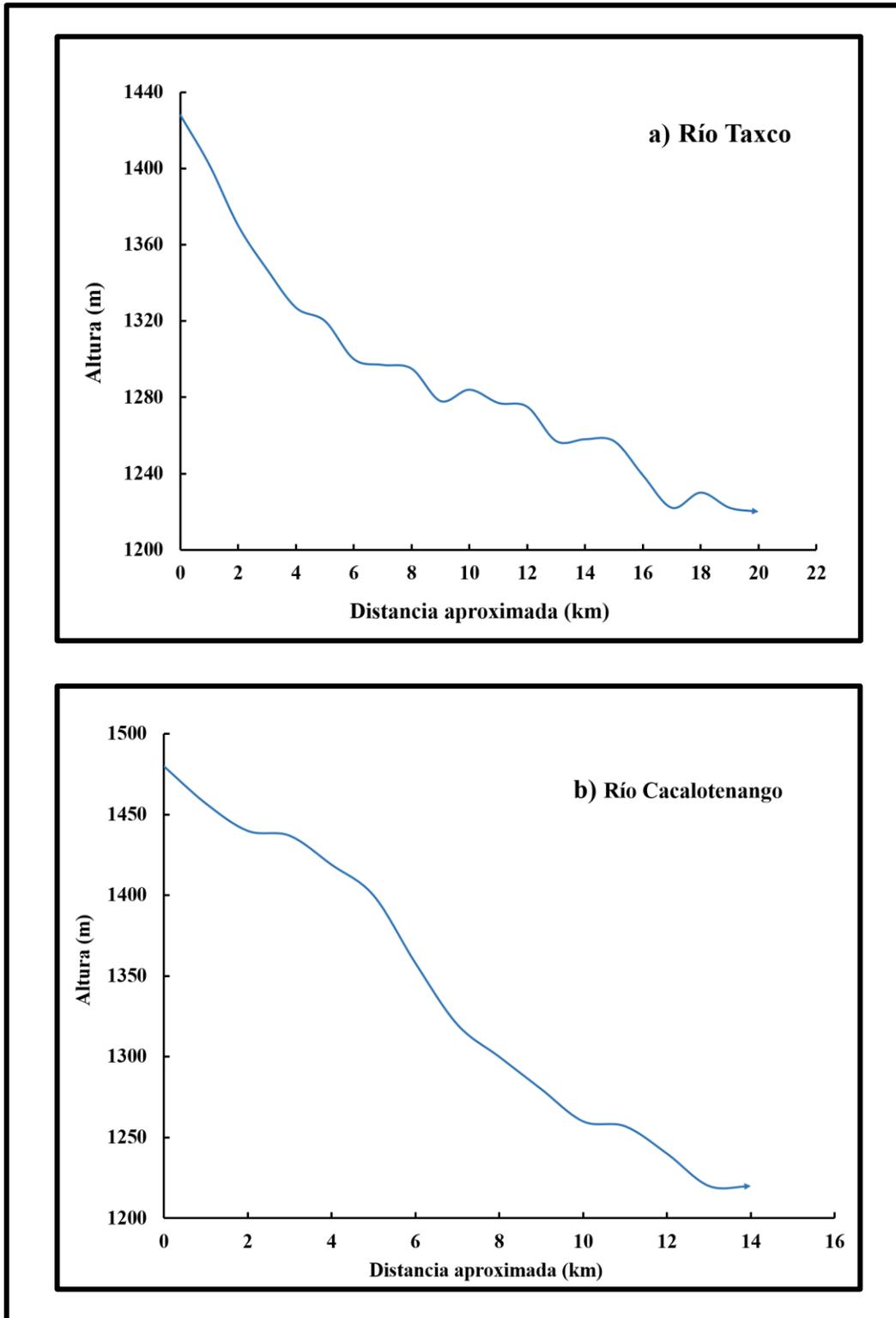


Figura 5. a) Perfil esquemático del río Taxco, b) perfil esquemático del río Cacalotenango. En ambos casos las alturas oscilan entre 1200 y 1400 metros.

I.3 Geología del Área

I.3.1 Estratigrafía

El área de estudio se encuentra dentro de la provincia geológica denominada Plataforma Guerrero–Morelos (Campa y Coney, 1983).

Dentro del área de estudio afloran cinco unidades litológicas: esquisto Taxco-Roca Verde Taxco Viejo, Formación Morelos, Formación Mexcala, Grupo Balsas y Riolita Tilzapotla que se pueden apreciar en el mapa geológico del área (figura 6) propuesta por Campa y Ramírez (1979). A continuación se describen cada una de las unidades litológicas comenzando de la más antigua a la más reciente.

I.3.1.1 Esquisto Taxco y Roca Verde Taxco Viejo

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

El afloramiento tipo del Esquisto Taxco se reconoce en la ciudad de Taxco sobre la carretera federal México–Acapulco y el afloramiento tipo de la Roca Verde Taxco Viejo se ubica en la Barranca Honda o Cañada de los Aguacates al oriente del poblado de Taxco el Viejo. En el 2004, la edad del Esquisto Taxco–Roca Verde Taxco Viejo fue asignada en 134 Ma a través de la datación de zircones por el método de U/Pb (Campa y Iriondo, 2004).

1.3.1.2 Formación Morelos

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

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

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

1.3.1.3 Formación Mexcala

El nombre para la Formación Mexcala fue propuesto por Frías (1960) y describe una sucesión de capas interestratificadas de areniscas, limolitas y lutitas calcáreas con escasos lentes de caliza clástica, que sobreyace a la Fm. Morelos. El nombre de la Fm. Mexcala hace referencia tanto al poblado Mezcala como al Río Balsas en donde se encuentra la localidad tipo. La litología de la Fm. Mexcala es variable tanto lateral como verticalmente, se encuentra constituida por una secuencia rítmica de lutitas y areniscas. La parte basal es casi en su totalidad, de naturaleza calcárea y puede consistir de capas de calizas arcillosas

o de limolitas calcáreas que miden apenas unos metros de espesor. Sobre la caliza basal, existen capas interstratificadas de arenisca, limolita calcárea y en menores cantidades areniscas. Hacia arriba en la sucesión, los interestratos de arenisca o subgrauvaca aumentan en número y aparecen también capas de conglomerados de grano fino. Las capas clásticas varían desde unos pocos centímetros de espesor hasta aproximadamente un metro para las areniscas, mientras que los niveles de lutitas varían entre 5 cm y 30 cm de espesor. Campa et al., (1976) reportó un espesor de 500 m para el valle de Taxco. Estas rocas afloran en la parte central del área de estudio y representan la unidad con la mayor extensión dentro del área. La Fm. Mexcala aflora en fajas sinclinales en distintas partes de la región y se encuentra bien expuesta al suroeste de la ciudad de Taxco.

La edad más reciente que se ha reportado para la Fm. Mexcala, con base en fauna foraminífera, es del Maastrichtiano (Farfán-Panamá y González-Partida, 2010).

1.3.1.4 Grupo Balsas

La unidad basal de la secuencia terciaria está constituida de conglomerados y areniscas que afloran en el área de Acamixtla al este de la ciudad de Taxco y hacia la parte sur del campo volcánico de Taxco. A una escala regional se han descrito secuencias similares de edad Terciario temprano, considerándolas dentro del nombre genérico de Grupo Balsas para un conjunto de rocas que comprende una gran variedad de litologías locales con espesores variables conocidas como capas rojas continentales, que se encuentran presentes en la cuenca hidrológica del río Mezcala–Balsas (Frías, 1960; Alaníz-Alvarez et al., 2002). Este grupo está constituido por rocas evaporíticas, conglomerados de grano grueso, sedimentos terrígenos continentales, tobas y corrientes lávicas en estratos que varían en espesor desde algunos centímetros (limolitas principalmente) hasta varios metros, principalmente en los conglomerados, además de guijarros de calizas, lutitas y pizarras, cantidades menores de cuarzo policrístico y calcita (Frías, 1960; Alaníz-Alvarez et al., 2002). El espesor en general del Grupo Balsas es muy variable y se ha estimado en 500 m, dada su naturaleza de relleno de valles y fosas (Campa y Ramírez, 1979). El Grupo Balsas aflora en la parte

centro–norte del área de estudio. Su distribución es restringida y se encuentra en forma de una franja con dirección Este–Oeste al norte de la ciudad de Taxco.

La edad del Grupo Balsas se puede constreñir por su relación estratigráfica entre la Formación Mexcala del Cretácico Superior que lo subyace y la Riolita Tilzapotla que sobreyace a este grupo (Alaníz-Alvarez et al., 2002). De esta última litología las dataciones geocronológicas de K–Ar realizadas por Morán et al., (2000) arrojan una edad que abarca el Terciario Medio Superior por lo que se puede sugerir que la edad del Grupo Balsas abarca desde Paleoceno, pudiendo llegar hasta el Eoceno.

1.3.1.5 Formación Tilzapotla

El nombre de Riolita Tilzapotla fue propuesto por Fríes (1960) para los extensos afloramientos de brecha tobácea riolítica situados en las cercanías del poblado de Tilzapotla ubicado al sur del Lago de Tequesquitengo y del Río Amacuzac. La Riolita Tilzapotla consiste principalmente de lavas riolíticas–dacíticas que presentan texturas fluidales, esferulíticas y porfídicas de color rosado, así como tobas y lahares asociados a depósitos ignimbríticos. La pseudostratificación que presenta varía de muy gruesa a masiva que difícilmente se distingue a nivel de afloramiento. Las riolitas son generalmente porfídicas con fenocristales de cuarzo y sanidino. De acuerdo con Moran-Zenteno et al., (2000); Alaníz-Alvarez, et al., (2002); Moran-Zenteno et al., (2004) la secuencia volcánica en Taxco, consiste de ignimbritas ricas en cristales, derrames lávicos riolíticos y tobas de caída de composición esencialmente riolítica con un espesor máximo de 800 m, así como, de brechas soldadas constituidas por fragmentos de riolitas alteradas a zeolitas y capas de vitrófidos. Aunque el espesor máximo de la unidad cerca de Tilzapotla es del orden de 250 m hasta 500 m (Campa y Ramírez, 1979). La Riolita Tilzapotla aflora al norte del área de estudio y ocupa una mayor extensión con respecto a las otras litologías pero puede ser comparable en extensión con la Fm. Mexcala. Esta unidad sobreyace a todas las demás unidades litológicas del área.

Morán et al., (2000) realizaron dataciones radiométricas por el método K–Ar en las riolitas e ignimbritas que arrojaron una edad de 38–31 Ma–unidad inferior 35–38 Ma unidad superior 32–31 Ma– confirmando su edad Terciario Medio Superior (Oligoceno Temprano–Oligoceno Medio).

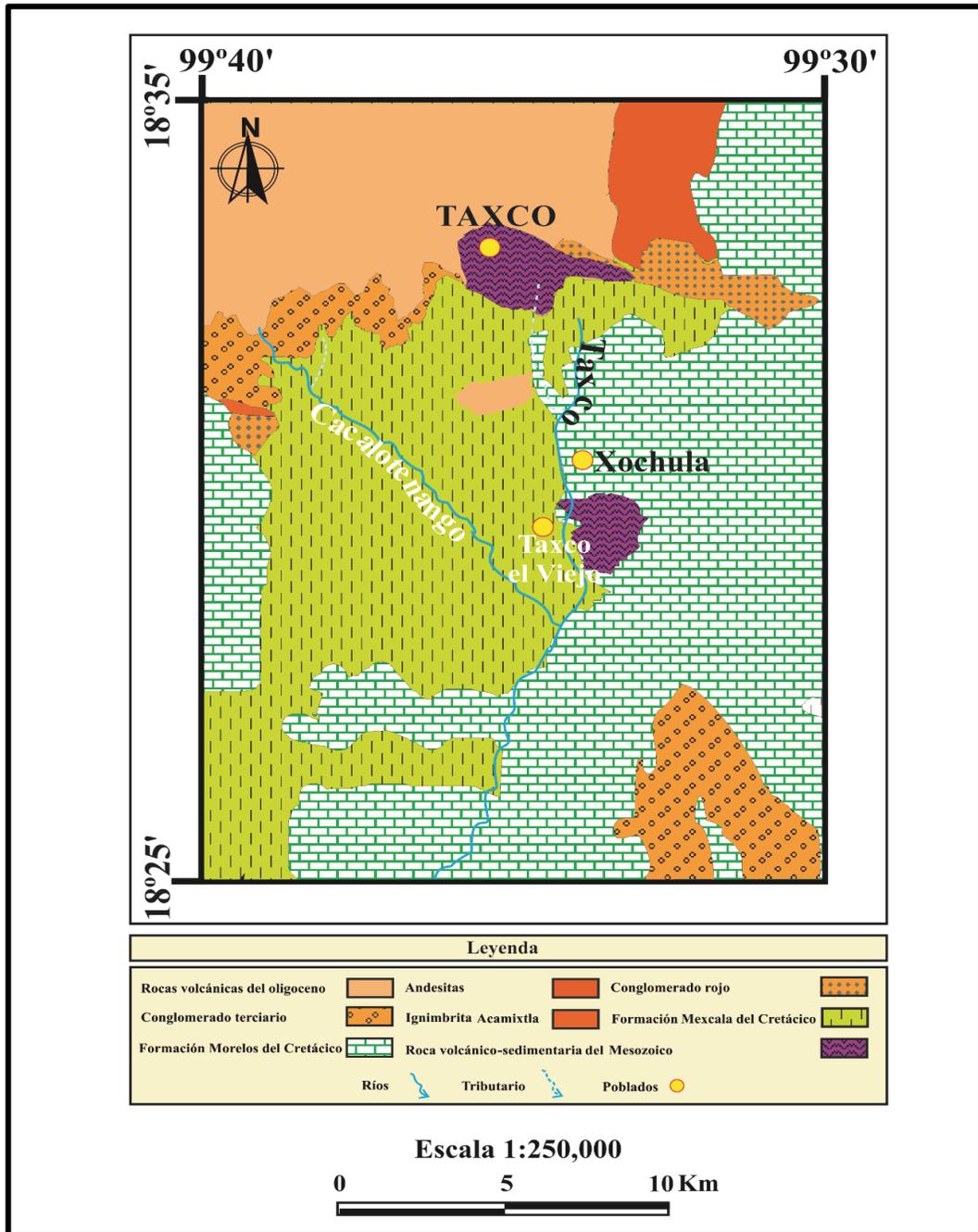


Figura 6. Mapa geológico del área de estudio, modificado de Alaníz-Alvarez, (2002).

I.3.2 Geología Económica

Los depósitos minerales del distrito están asociados a la actividad hidrotermal de la Sierra Madre del Sur (Camprubí et al., 2006) e incluye vetas hidrotermales, estructuras de reemplazamiento (mantos) y stockworks hospedados en calizas, lutitas calcáreas y, ocasionalmente en esquistos y capas rojas (Romero et al., 2008; Camprubí et al., 2006; Talavera et al., 2005). Aunque las vetas no se han datado directamente se les atribuye una edad de 38 a 36 Ma (Camprubí et al., 2006). Existen más de 50 vetas individuales en el distrito de Taxco con una orientación preferencial NW, asociadas con grandes mantos de reemplazamiento. La mineralogía que da origen a las actividades extractivas del distrito minero de Taxco proviene principalmente de metales base como Ag–Zn–Pb (Torres–Tafuya y Gonzalez–Niño, 2009; Camprubí et al., 2006; Talavera et al., 2006). La longitud de las estructuras varía entre 700 a 2000 m, mientras que el espesor alcanza entre 0.30 y 8 m (Torres–Tafuya y Gonzalez–Niño, 2009; Camprubí et al., 2006). Las vetas están alojadas en las litologías descritas previamente, con desarrollo limitado en las rocas piroclásticas Terciarias (Fm. Tilzapotla). Los mantos están alojados preferencialmente en el contacto estratigráfico entre lutitas y rocas carbonatadas de la Fm. Mexcala y su desarrollo se vio favorecido por la porosidad de las rocas carbonatadas ocasionada por la dolomitización de las calizas (Camprubí et al., 2006). Los principales minerales incluyen galena, calcopirita, esfalerita, plata nativa, sulfosales de plata (polibasita, proustita, pirargirita), argentita y arsenopirita, estos minerales contienen menores cantidades de goetita, hematita, cerusita, anglesita, melanterita y barita. Los minerales de ganga están conformados por sulfuros como la pirita, pirrotita y por minerales como el cuarzo, calcita, barita, rodocrosita, hematita, tremolita, epidota e ilvita (Romero et al., 2008, Romero et al., 2007; Talavera et al., 2006, Camprubí et al., 2006, Talavera et al., 2005).

Las zonas minerales de los mantos contienen 13% de Zinc, 1% de Pb+Cu+Ag+Au (Camprubí et al., 2006). La secuencia paragenética en los mantos consiste de pirita, esfalerita rica en Fe, pirrotita+magnetita (abundante hacia la base de los mantos), galena y calcopirita. Las vetas presentan una zonación en la cual domina el Cu sobre Pb+Zn hacia los niveles más profundos, Pb+Zn (2 a 3%) dominan sobre el Cu en niveles intermedios,

mientras que en niveles superiores el contenido de Ag y Au se incrementa de 250 a 1 ppm, respectivamente. La mineralogía de las vetas consiste de cuarzo, fluorita, pirita, esfalerita, galena, calcopirita, pirrotita+arsenopirita, tetraedrita-tenantita+oro, bournita+jamesonita, proustita-pirargirita, marcasita y calcita.

Los mantos exhiben una alteración hidrotermal caracterizada por abundante tremolita y actinolita, además de grosularia, calcita, wollastonita y cuarzo. Las vetas exhiben un halo externo de alteración propilítica formada por clorita, epidota, cuarzo, calcita y pirita. Presentan un halo interno con alteración fílica consistente de sericita, adularia y cuarzo. La alteración argílica está presente también en las vetas y consiste de cuarzo, caolinita y pirita (Camprubí et al., 2006).

I.4 Antecedentes geoquímicos del área

El área de estudio ha sido objeto de distintas investigaciones de carácter ambiental con la finalidad de evidenciar la problemática de afectación al entorno con respecto a la biodisponibilidad de los MMPT.

La información disponible, debe ser analizada de manera global y conjuntarla con la información que se genere del análisis de los isótopos estables para lograr construir un enfoque integral de los fenómenos de liberación, retención y movilización de MMPT hacia el medio ambiente y evaluar de esta manera su potencial grado de afectación.

A continuación se mencionan de manera resumida los diferentes estudios realizados en el distrito minero de Taxco.

Castro De Dios (2002) lleva a cabo la caracterización químico–mineralógica de sedimentos provenientes de los ríos Taxco y Cacalotenango con el objetivo de evaluar los mecanismos de dispersión de los desechos mineros. Durante su investigación, determina que la granulometría de los sedimentos es variable y está controlada por la topografía que a su vez controla la distribución de las partículas. Emplea estudios petrográficos y

minerográficos además de difractogramas en los que se identificaron fases minerales mayoritarias constituidas por cuarzo, ortoclasa, albita, calcita, montmorillonita y kaolinita para ambos ríos. Determinó altas concentraciones de Ag, Cd, Cu, Zn, Pb, As, Fe y Mn en sedimentos del río Taxco y Cacalotenango indicando que la principal fuente de estos metales es la presencia de jales mineros principalmente al Norte de uno de los afluentes del río Taxco.

Dótor-Almazán (2002) efectuó un estudio acerca del potencial de contaminación de los jales mineros La Concha ubicados al NW del Río Cacalotenango, a través del empleo de extractantes como el agua, HCl en distintas concentraciones y EDTA. A través de la medición de parámetros físico-químicos determinó la existencia de dos grupos de muestras: Grupo I con valores de pH neutros a ligeramente alcalinos, bajas conductancias y bajos contenidos de metales y Grupo II con pH ácidos, altas conductancias y altos contenidos de metales. Con respecto al uso de extractantes determinó que el empleo de agua y HCl, en concentraciones de 0.01M, libera metales como el Cd, Cu, Pb, Fe y Zn y en concentraciones del orden de 0.1 M el HCl tienen un comportamiento bimodal (liberación de metales en ambos grupos de muestras) para el Zn y Pb, el Fe y As se liberan principalmente en muestras del grupo II. El empleo de EDTA, libera metales como Cu, Pb, Cd y Zn, principalmente en las muestras del grupo I. Finalmente, concluye que los jales La concha son un medio heterogéneo con un gran potencial de liberación de metales, principalmente Cu, Fe, Cd, Zn y Pb.

Espinosa-Serrano (2003) realiza la especiación y movilidad de metales pesados (Fe, Zn y Pb) en sedimentos del río Taxco concluyendo que el impacto de estos metales sobre el efluente estudiado es moderada para el Fe y severa para el Pb y Zn. La especiación realizada demostró que el Zn se asoció principalmente hacia la fracción de materia orgánica y sulfuros (MO/S) y Carbonatos. El plomo se asoció hacia la fracción de oxi-hidróxidos de Fe/Mn, siendo la fracción más susceptible de liberar este metal hacia el medio ambiente. El Fe se asoció principalmente hacia la fracción residual, en su mayoría, por lo que su biodisponibilidad es baja y, hacia la fracción de oxi-hidróxidos de Fe/Mn, en menor proporción, representando esta última fracción un peligro potencial de contaminación en

caso de que se generara un ambiente reductor. Finalmente, concluye que la fuerte correlación entre Pb-Fe y Zn-Fe en la fracción de MO/S se debe principalmente a la presencia de sulfuros y no a la materia orgánica dada que la correlación con las cantidades de esta última no fue significativa.

Árcega-Cabrera (2006) lleva a cabo el estudio de los factores geoquímicos que regulan los niveles de contaminación y fraccionamiento geoquímico y toxicidad potencial del plomo presente en el río Cacalotenango. Realiza un muestreo en época de lluvias y post-lluvias e indica que la MO y lo sólidos suspendidos funcionan como vehículo del Pb y que la principal fuente de aporte de Pb son los jales y la mina La Concha, los jales El Fraile, Arroyo mina Jesús y en menor proporción la lixiviación de la cuenca. En cuanto al fraccionamiento geoquímico señala que el Pb se asocia a la fracción lábil en época de secas y hacia la fracción de carbonatos en época de lluvias y post-lluvias pudiendo liberarse por cambios en el pH, Eh o por cambios hidrológicos. Concluye que una disminución en el pH natural (8 a 6) permitiría la liberación del Pb adsorbido a los sedimentos y/o material particulado suspendido. Comprueba la formación de compuestos orgánicos de plomo (tetraetilo de plomo) en sedimentos, el cual tiene un origen alóctono a través de transporte aéreo en época de secas y por escorrentías y precipitación en lluvias y post-lluvias. Señala la existencia de un alto contenido natural de carbonatos provenientes de la litología del área lo que ha permitido “amortiguar” el impacto hacia los sistemas de los ríos Cacalotenango y Taxco.

Dótor-Almazán (2006), efectúa el Fraccionamiento Geoquímico de Zn, Cu, Fe, Pb y As en sedimentos del río Cacalotenango. Señala que la mayor concentración de metales se presenta en muestras ubicadas en las cercanías de las zonas con actividad minera (jales y mina La Concha, jales el Fraile, Mina Jesús). Analiza muestras en los puntos previos a la unión del río Taxco con el Cacalotenango y posteriores a esta unión concluyendo que a partir del río Cacalotenango no existe un aporte significativo de metales hacia el río Taxco en el momento de la unión de ambos ríos. El fraccionamiento geoquímico de los metales mencionados señala que el Pb y Zn son los principales elementos asociados a la fracción de carbonatos convirtiéndolos en elementos que pueden introducirse fácilmente a la

columna de agua a través de cambios en las condiciones de pH. El Cu, Fe y As, se asocian principalmente hacia la fracción residual quedando inmovilizados de manera natural y revelando la mineralización natural del área. Propone que existen procesos redox que están movilizandando el As retenido en la fase residual hacia fases más solubles (oxihidróxidos de Fe).

Díaz–Villaseñor (2006). Realizó un estudio de transferencia de metales entre suelo y plantas de maíz sembradas en suelos impactados por jales mineros en Taxco, utilizando dos parcelas (Puente Campuzano y el Fraile). Las concentraciones de Ag, Cd, Hg y Ni fueron bajas; sin embargo, el Cr, Pb y V rebasan los niveles de fondo para la región y el As rebasó hasta 4.5 veces la norma mexicana para suelos en la parcela Puente Campuzano. En la parcela El Fraile las concentraciones de Ag, Cd, Hg y Pb son muy elevadas teniendo factores de enriquecimiento de hasta 26.8 veces. El contenido de nutrientes mostró que las plantas de la parcela de Puente Campuzano produjeron plantas pequeñas, raquílicas y con deficiencia de nutrimentos, por el contrario, las plantas de El Fraile lucieron vigorosas, saludables y con mazorcas más grandes. Concluyó que las concentraciones de metales para las parcelas de Puente Campuzano y El Fraile tienen el siguiente orden: hoja>semilla>tallo, semilla>hoja>tallo, respectivamente. La tendencia de las plantas de maíz a acumular Cd es hacia las semillas, As y Pb en hojas y Ni en tallos. El orden del coeficiente de transferencia fue: Cd>As>Zn>Ni>Pb para El Fraile y Cd>Zn>Pb>Ni>As para Puente Campuzano, y que el Cd es el elemento con el coeficiente de transferencia más alto para ambas parcelas.

Talavera *et al.*, (2006) realiza la caracterización geoquímica de lixiviados provenientes de los jales El Fraile determinando concentraciones de Fe, Mn, Pb, As por arriba de la normatividad mexicana para agua potable y concentraciones de Cu, Cd y As que rebasan los parámetros máximos establecidos por la normatividad mexicana para la descarga de aguas industriales. Señala además, que las especies presentes en lixiviados con valores de pH aproximadamente neutros se presentan como iones libres (metales) sulfatos y bicarbonatos; en lixiviados con pH ácidos los metales se presentan como iones libres y sulfatos. El As aparece como As^(V) en ambos grupos.

Romero et al., (2007). Realiza un estudio en los jales El Fraile acerca de los controles de fase-sólida sobre la movilidad de elementos potencialmente tóxicos en una mina abandonada de plomo/zinc en Taxco. Señala que las reacciones de oxidación de sulfuros en los jales El fraile han producido condiciones de bajos pH en la zona oxidada y altas concentraciones de metales en lixiviados. Existen zonas con bajos pH (partes superiores del depósito de jales) que suben gradualmente a profundidad lo que indica que los iones producidos de H^+ están siendo consumidos por disolución de minerales aluminosilicatados; lo que a su vez, causa la precipitación de oxihidróxidos de Fe. Concluye además, que la movilidad de metales en los jales El Fraile está condicionada por las condiciones de pH existentes a profundidad dentro del depósito de jales, de esta forma, la concentración y movilidad de MMPT están controladas por una serie de reacciones de sorción y desorción en precipitados de Fe.

Ruiz-Huerta (2012). Determina la acumulación de metales y As, y sus efectos morfofisiológicos en plantas de maíz desarrolladas sobre suelos impactados por residuos mineros. Investiga la fitodisponibilidad, movilidad y especiación de los metales en los suelos cercanos a los jales mineros. Sus resultados sugieren la afectación del desarrollo de las plantas de maíz en los suelos cercanos a los jales mineros, que existe una acumulación de metales en las plantas que alteran su crecimiento y causan efectos fitotóxicos que se reflejan en su apariencia, mostrando que la especie de maíz empleado (*Zea mays* L.) es tolerante a elevadas concentraciones de metales pero debido a su importancia alimentaria no puede emplearse como fitorremediación.

Los estudios mencionados ponen en evidencia la problemática ambiental asociada a la industria minera en el municipio de Taxco. A pesar de existir una amplia caracterización geoquímica del área es importante mencionar que hace falta llevar a cabo una caracterización isotópica para obtener un mejor panorama sobre los procesos de fraccionamiento isotópico que ocurren, por ejemplo, durante la liberación de un MMPT hacia el entorno ambiental. Los estudios de isotópicos en el área son escasos, encontrándose tres investigaciones relacionadas:

Camprubí et al., (2006) realizó el análisis de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$ para la determinación de fuentes en inclusiones fluidas en la veta Cobre–Babilonia ubicada en Taxco, señalando que las firmas isotópicas del $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ para dichas inclusiones son compatibles con fuentes meteóricas y magmáticas; y que la firma isotópica del $\delta^{34}\text{S}$ para los sulfuros es congruente con fuentes magmáticas y sedimentarias.

Árcega–Cabrera, et al.,(2009), analiza $^{210}\text{Pb}/^{214}\text{Pb}$ en sedimentos identificando tres procesos para la presencia de Pb en los ríos Cacalotenango y Taxco: a) acumulación preferencial de ^{210}Pb en sedimentos del río Cacalotenango principalmente durante la época de secas; b) la presencia de material erosionado empobrecido en ^{210}Pb proveniente de los jales y/o el transporte de sedimentos durante eventos de alta energía y; c) las razones isotópicas de $^{210}\text{Pb}/^{214}\text{Pb}$ no muestran cambios significativos en sitios donde el material minero no ha sido incorporado en su totalidad al sistema y/o cuando los cambios hidrodinámicos a través de un año son de magnitudes semejantes llevando al sistema a un nuevo equilibrio.

Rivera–Bustos (2009). Analiza ^{18}O , ^2H , ^{34}S en los lixiviados de los jales El Fraile y concluye que el principal aporte de agua proveniente de los lixiviados es de origen meteórico. El S contenido en los sulfatos de los lixiviados coincide con los valores de sulfuros reportados para el distrito minero de Taxco.

Es importante conocer los procesos isotópicos que dan origen al fraccionamiento de los mismos para evidenciar los flujos naturales y antropogénicos de MMPT y compuestos tóxicos hacia los sistemas naturales y ampliar el conocimiento de sus ciclos geoquímicos. De esta manera, la generación de nueva información y su conjugación con la ya existente permitirá obtener una visión regional integral del comportamiento geoquímico–isotópico del área.

Capítulo II

Marco Teórico

II. Isótopos

II.1 Aspectos Generales

En la naturaleza existen más de 1000 isótopos de los cuales alrededor de 300 corresponden a isótopos estables (Hoefs, 2004; Fritz y Fontes, 1980). Los isótopos se dividen en: *estables* que se refiere a aquellos isótopos que no decaen radiactivamente; lo cual, es relativo ya que depende del límite de detección del tiempo de decaimiento radiactivo (Hoefs, 2004; Sharp, 2007). Los *inestables* son los isótopos que tienen una vida media que depende del tiempo en que decae radiactivamente a otro isótopo más estable (Hoefs, 2004). La mayoría de los elementos en la tabla periódica tienen dos o más isótopos naturales (tanto estables como radiactivos) pero existen 21 elementos que son mono-isotópicos entre los que se incluyen al arsénico, flúor, aluminio, sodio y fósforo. El flúor, por ejemplo, tiene en su núcleo 9 protones ($Z=9$) y 10 neutrones ($N=10$) por lo que su masa (A) será 19 ($A=19$). El hidrógeno tiene tres isótopos: el protio con un protón, un electrón y una masa cercana a 1 unidad de masa atómica (uma). El deuterio, tiene un protón y un neutrón y tiene propiedades químicas casi idénticas a las del protio. El tritio tiene un protón y dos neutrones en su núcleo y tiene una masa ~ 3 uma. Mientras que el protio y deuterio son isótopos estables del hidrógeno, el neutrón adicional en el tritio produce inestabilidad en el núcleo por lo que el tritio es un isótopo radiactivo con una vida media de 12.3 años. Ni el protio ni el deuterio decaen espontáneamente (Sharp, 2007).

El estudio y aplicación de los isótopos estables se ha constreñido por varias décadas hacia los isótopos de elementos ligeros o tradicionales: H, C, N, O, S y Cl debido a que constituyen la mayor parte de los tejidos en los organismos vivientes. Con el paso del tiempo el interés sobre los isótopos de elementos como el Li, Be, B, Si, se ha incrementado y en conjunto con el avance de las técnicas de espectrometría de masas y sonda de iones incluyen el estudio de isótopos no tradicionales como el Fe, Mg, Ca, Cr, Cu, Mo, Zn entre otros (Sharp 2007). La geoquímica de isótopos estables permite a través de la variación isotópica o efectos isotópicos que se producen por reacciones de intercambio isotópico o por fraccionamiento dependiente de la masa determinar o conocer procesos físico-químicos y biológicos que ocurren en la naturaleza o bajo condiciones controladas (Sharp, 2007).

Sharp, (2007) y Hoefs, (2009), indican que existen ciertas generalidades de los isótopos estables que experimentan un fraccionamiento isotópico significativo y que comparten características que no se observan en otros elementos cuyas razones isotópicas no son fraccionadas significativamente en la naturaleza o en el laboratorio, aunque, avances recientes en la geoquímica de isótopos estables no tradicionales reportan que no todas las reglas aplican para todos los elementos pesados.

- a) *Estos elementos tienen una masa atómica relativamente baja.* Las variaciones isotópicas dependientes de la masa en materiales terrestres han sido observadas pero no han sido demostradas claramente en elementos más pesados como el Sn y Ag.
- b) *La relativa diferencia de masa entre los isótopos escasos (pesados) y abundantes (ligeros) es grande.* El fraccionamiento isotópico es pronunciado y especialmente grande para los elementos ligeros con número de masa cercano a 40, observándose mayormente para el H y D con una diferencia de masa de casi el 100%, siendo el fraccionamiento de los isótopos de H diez veces más grande que el de otros elementos ligeros. El avance en el desarrollo de las técnicas analíticas han abierto la posibilidad de detectar pequeñas variaciones en elementos con número de masa más grande, el talio es un elemento más pesado para el cual se han reportado variaciones naturales de sus isótopos con masas 203 y 205.
- c) *Los elementos ligeros como el C, N, S, pueden existir en más de un estado de oxidación y forman una amplia variedad de compuestos (principalmente con el O) y son importantes constituyentes de sólidos y fluidos que ocurren naturalmente.* Los fraccionamientos más grandes en la naturaleza, surgen de las diferencias en la naturaleza de los enlaces químicos a los elementos en diferentes estados de oxidación, como en el fraccionamiento de los isótopos del carbono entre CO₂ y CH₄. El silicio, por ejemplo, existe en una gran variedad de compuestos pero al estar ligado casi siempre al mismo elemento (oxígeno) sus razones isotópicas varían muy poco en la naturaleza. El hidrógeno, está ligado casi exclusivamente al oxígeno

- en minerales inorgánicos como grupos –OH, pero su composición isotópica está influenciada por otros iones ligados al oxígeno del OH (Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , etc.).
- d) *Todos los elementos que forman compuestos sólidos, líquidos y gaseosos estables en un amplio intervalo de temperatura es probable que tengan variaciones en composición isotópica.* Generalmente los isótopos pesados se concentran en la fase sólida, en la cual, están más fuertemente unidos. Los isótopos más pesados tienden a concentrarse en moléculas en las que están presentes en el estado de oxidación más alto.
- e) La abundancia del elemento y el isótopo raro debe ser suficientemente alta (variando de décimas a un pequeño porcentaje de átomo) para asegurar determinaciones precisas de las razones isotópicas por espectrometría de masas.
- f) *Las variaciones isotópicas en la mayoría de los sistemas biológicos son causadas principalmente por efectos cinéticos.* Durante las reacciones biológicas (fotosíntesis, procesos bacteriales) los isótopos más ligeros están muy a menudo enriquecidos en el producto de la reacción en relación al sustrato. La mayor parte del fraccionamiento en las reacciones biológicas toma lugar generalmente durante el llamado paso determinante de la proporción o tasa, el cual es el paso más bajo y comúnmente involucra un gran reservorio donde el material usado es pequeño comparado con el tamaño del reservorio.

II.2 Aplicaciones de los isótopos estables

Los isótopos estables han sido utilizados exitosamente en la resolución de problemas en las ciencias de la tierra, ciencias humanas, ciencias biológicas y diferentes subdisciplinas (Sharp, 2007). Su aplicación en las ciencias de la tierra se puede agrupar en cuatro grandes tipos:

1. *Termometría*. La temperatura de formación de rocas y minerales en sistemas gaseosos se pueden determinar sobre la base del fraccionamiento dependiente de la temperatura de las razones isotópicas entre dos o más fases cogenéticas. La termometría de isótopos estables ha jugado un papel muy importante en estudios de paleoclimatología.
2. *Trazadores*: Una de las aplicaciones del análisis de isótopos estables es la identificación de fuentes de proveniencia de metales que afectan al entorno natural, que se basan en pequeñas pero notables diferencias que ocurren durante el desarrollo de una reacción química o en el transcurso de un proceso físico. En dichos procesos hay variaciones en las razones isotópicas que producen el fraccionamiento (Allègre, 2008; Hoefs, 2004).
3. *Mecanismos de reacción*. Ayudan a distinguir entre difusión y recristalización, en sistemas abiertos o cerrados, procesos bacteriales y termogénicos, y diferentes patrones metabólicos.
4. *Paleoclimatología*. Las razones isotópicas de minerales y fluidos e inclusiones gaseosas preservan información acerca de las condiciones en el pasado. Hay un marcado y amplio intervalo de materiales que han sido estudiados para la reconstrucción paleoclimática, que incluyen huesos, inclusiones gaseosas en hielo o propiamente el hielo, carbonatos, arcillas, pastos, ámbar, carbón, etc.

II.3 Efectos Isotópicos

Las propiedades químicas de los isótopos de un núcleo están determinadas por la configuración de los electrones en la capa electrónica más externa, mientras que las propiedades físicas dependen principalmente de la masa del núcleo. La configuración electrónica para los diferentes isótopos de un elemento es la misma sin embargo, la masa concentrada en el núcleo es la que difiere (Attendorn y Bowen, 1997). A las diferencias en las propiedades químicas y físicas derivadas de las variaciones en la masa atómica de un

elemento se les llama *efectos isotópicos*. El reemplazo de un átomo en una molécula por uno de sus isótopos produce un pequeño cambio en el comportamiento químico. Sin embargo, la adición de un neutrón puede deprimir la tasa de reacción química considerablemente. Las variaciones por efectos isotópicos son más pronunciadas en los elementos ligeros, porque los enlaces que forman los elementos ligeros son más débiles que los enlaces formados por los elementos pesados, así durante una reacción química, las moléculas que tienen los isótopos ligeros reaccionarán más fácilmente que aquellas moléculas con isótopos pesados. Las diferencias en las propiedades químicas, de un mismo elemento, pueden llevar a una considerable separación de los isótopos durante las reacciones químicas (Hoefs, 2004). Los cambios en constantes físicas debido a las variaciones en la masa se pueden observar fácilmente en H-D, H-D-¹⁶O; H-D-¹⁸O. Aparentemente, la gran diferencia relativa a la masa del hidrógeno y deuterio causa los efectos de fraccionamiento dependientes de la masa (tabla 1) Attendorn y Bowen (1997); Hoefs, (2004).

Propiedad	Isótopos del agua		
	H ₂ ¹⁶ O	D ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
Densidad (20°C, en g/cm ³)	0.997	1.1051	1.1106
Punto de fusión (760 Torr ¹ , °C)	0.00	3.81	0.28
Punto de ebullición (760Torr, °C)	100.00	101.42	100.14
Presión de vapor (a 100 °C, en Torr)	760.00	721.60	--
Viscosidad (a 20 °C, en centipoise ²)	1.002	1.247	1.056
Longitud del enlace 298 K (Å)	0.958 ángulo	104.45	--
Fuerza del enlace (KJ mol ⁻¹)	Diatómico	--	--

Tabla 1. Propiedades físicas características del H₂¹⁶O, D₂¹⁶O y H₂¹⁸O. Modificada de Hoefs (2004) y Attendorn y Bowen (1997).

¹ El torr es una unidad de presión que se define como la presión ejercida en la base de una columna de un milímetro de mercurio. Un torr equivale a 133.322368 Pa.

² La unidad para la viscosidad dinámica es el poise (P). El centipoise (cP) es más usado debido a que el agua tiene una viscosidad de 1,0020 cp a 20 °C. 1 poise = 100 centipoise = 1 g/(cm·s) = 0,1 Pa·s. 1 centipoise = 1 mPa·s.

II.4 Procesos de fraccionamiento isotópico

El proceso de fraccionamiento isotópico se refiere a las variaciones en las razones isotópicas, es decir, la separación de los isótopos entre dos sustancias o dos fases de la misma sustancia con proporciones isotópicas desiguales (Hoefs, 2004). El fraccionamiento isotópico es muy pequeño apenas de unas decenas o centenas del 1% y se encuentra muy marcado principalmente en los elementos ligeros. Actualmente estas diferencias pueden ser medidas para casi todos los elementos químicos (Allègre, 2008). Este proceso de fraccionamiento o de razones isotópicas da origen a lo que se conoce como firma isotópica, la cual, será única y específica para cada isótopo de cada elemento.

Los principales fenómenos que controlan la partición de los isótopos son:

- a) reacciones de intercambio isotópico (distribución del equilibrio isotópico)
- b) procesos cinéticos, los cuales, dependen primeramente de las diferencias en las tasas de reacción de las moléculas isotópicas.

II.4.1 Efectos isotópicos al equilibrio (intercambio isotópico)

El intercambio isotópico incluye mecanismos físico-químicos. Dentro del proceso de intercambio isotópico, se consideran las situaciones en donde no existe una reacción neta, pero sí un cambio en la distribución isotópica entre diferentes sustancias químicas, entre dos fases o entre moléculas individuales. Ocurre entre componentes similares al equilibrio químico normal y depende principalmente de la temperatura, las frecuencias vibracionales y en menor grado de la presión (Attendorn y Bowen, 1997, Sharp, 2007).

De esta manera, el intercambio isotópico está regido principalmente por el equilibrio químico y puede ser expresado como sigue:



Donde los subíndices indican que las especies A y B contienen tanto isótopos ligeros como pesados 1 y 2, respectivamente (Allègre, 2008; Hoefs, 2004; Attendorn y Bowen, 1997). Para esta reacción, la constante de equilibrio K puede expresarse de la siguiente manera:

$$K = \frac{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^a}{\left(\frac{B_2}{B_1}\right)^b} \quad (2)$$

donde los términos en paréntesis representan las fracciones molares de alguna de las especies y la constante de equilibrio K es una función de la temperatura (Hoeffs, 2004; Attendorn y Bowen; 1997). La dependencia del equilibrio hacia la presión es pequeña y usualmente se desecha por lo que la temperatura es el principal factor que controla el fraccionamiento isotópico. En el equilibrio, los isótopos son redistribuidos e intercambiados de tal manera que se obtenga el mínimo de energía libre en el sistema. Sin embargo, las razones isotópicas dependen también de otros parámetros, por ejemplo, la influencia de la salinidad en las razones isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en las conchas de moluscos; cuando esta salinidad incrementa existe un aumento en los valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ y el decremento en ella ocasiona el efecto contrario en los valores delta de estos isótopos (Attendorn y Bowen; 1997). Por lo que es importante señalar que el término fraccionamiento isotópico se utiliza en: 1) las reacciones de intercambio, como las descritas arriba, que consideran una redistribución de los isótopos dentro de las moléculas durante las reacciones químicas y 2) en procesos tales como evaporación, condensación o dilución, difusión (fraccionamiento cinético), donde las moléculas pueden contener tanto isótopos pesados como ligeros que dependiendo de su proporción se dice que están enriquecidos (mayor proporción de isótopos pesados) o empobrecidos (mayor proporción de isótopos ligeros), Attendorn y Bowen (1997).

II.4.2 Procesos de evaporación-condensación

De especial interés en geoquímica isotópica son los procesos de evaporación–condensación, debido a que las diferencias en la presión de vapor de los compuestos

permiten un fraccionamiento isotópico significativo. En este tipo de procesos, se presenta el enriquecimiento de las especies más ligeras hacia la fase de vapor que depende en gran medida de la temperatura (Hoefs, 2004). Estos procesos se pueden tratar en términos de destilación fraccional o de condensación bajo condiciones de equilibrio. El proceso de condensación se expresa en la ecuación:

$$\frac{Rv}{Rv_0} = f^{\alpha-1} \quad (3)$$

donde Rv_0 es la razón de la composición inicial del isótopo y Rv es la razón instantánea del vapor remanente (v); f es la fracción del vapor residual, y el factor de fraccionamiento α está dado por Rl/Rv (l =líquido) Hoefs, (2004).

El fraccionamiento isotópico que se presente de esta manera permitirá que los productos se aislen de los reactantes inmediatamente después de la formación presentando una tendencia característica en la composición isotópica. De tal forma que los productos de la condensación y destilación del vapor o líquido residual llegarán a estar progresivamente enriquecidos o empobrecidos con respecto a los isótopos pesados (Hoefs, 2004).

II.4.3 Efectos isotópicos cinéticos

El segundo fenómeno incluido en el fraccionamiento isotópico se refiere a efectos cinéticos asociados a procesos rápidos, incompletos y unidireccionales tales como la evaporación, difusión, reacciones de disociación y casi todas las reacciones en las que intervienen procesos biológicos (Hoefs, 2004, Sharp, 2007).

El fraccionamiento cinético, es la de mayor importancia en los procesos naturales, puesto que ocurre a través de procesos físicos y durante las reacciones químicas (Attendorf y Bowen, 1997).

Los efectos isotópicos toman lugar cuando las tasas de las reacciones químicas o procesos físicos de especies isotópicas difieren uno de otro y el fraccionamiento isotópico debido a reacciones cinéticas o de equilibrio está en función de las frecuencias vibracionales de las moléculas o átomos (Attendorf y Bowen, 1997). El efecto isotópico cinético ocurre también cuando el ritmo de una reacción química es sensible a la masa atómica en una posición particular dentro de una de las especies reactantes (Hoefs, 2004). En fenómenos de evaporación y difusión, los efectos isotópicos, se explican por las diferentes velocidades de traslación que poseen las diferentes formas isotópicas de las moléculas y de cómo ellas se mueven a través de una fase o de un límite de fase (Sharp, 2007).

Cuantitativamente durante las reacciones químicas unidireccionales, se presenta siempre un enriquecimiento preferencial de los isótopos más ligeros en los productos de reacción. Las moléculas que contienen los isótopos más pesados son más estables y tienen una energía de disociación más alta que aquellas que contienen isótopos ligeros, como consecuencia, es más fácil romper el enlace de $^{32}\text{S-O}$ que de $^{34}\text{S-O}$ (Hoefs, 2004, Sharp, 2007). El conocimiento de los efectos isotópicos cinéticos es muy importante porque proveen información a detalle de los patrones de reacción (Hoefs, 2004). Los efectos isotópicos resultan de las diferencias en las energías de disociación que pueden ser muy grandes en fenómenos propiamente de disociación y en reacciones bacteriales que ocurren en la naturaleza. Los procesos físicos y/o químicos ligados al fraccionamiento cinético se describen a continuación.

II.4.4 Fenómenos de fraccionamiento cinético

II.4.4.1 Fenómenos de transporte o difusión

Durante el transporte, como las especies isotópicas tienen diferentes masas, se mueven a diferentes velocidades (Allègre, 2008). Los isótopos más rápidos son los ligeros por lo que la difusión puede llevar a la separación de los isótopos ligeros de los pesados (Hoefs, 2009). El fraccionamiento isotópico, puede ser entonces, resultado de estas diferencias de velocidad (v_1 y v_2) expresándose de la siguiente manera:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad (4)$$

donde 1 y 2 representan a las moléculas isotópicas de masas m_1 y m_2 . La razón de la velocidad de dos “moléculas isotópicas” es proporcional a la raíz cuadrada de la razón inversa de su masa (Allègre, 2008; Hoefs, 2004).

El efecto isotópico de transporte o difusión está más o menos limitado para gases ideales, donde la colisión entre las moléculas es infrecuente y las fuerzas intermoleculares insignificantes (Allègre, 2008; Hoefs, 2004).

Sin embargo, es común en fenómenos de transporte físico. Por ejemplo, cuando el agua se evapora el vapor se enriquece en moléculas que contienen isótopos ligeros, de esta manera, encontraremos preferentemente H en lugar de D (^{16}O más que ^{18}O) Allègre, (2008).

II.4.4.2 Reacciones químicas

Las moléculas isotópicamente diferentes reaccionan químicamente en distintas proporciones. Generalmente, las moléculas más ligeras reaccionan más rápidamente y tienen una ventaja cinética que se debe a dos causas combinadas: a) como ya se mencionó, las moléculas ligeras se mueven más rápidamente que las pesadas y por supuesto colisionan más y, b) las moléculas pesadas son más estables que las ligeras. Durante las colisiones pueden disociarse en menor proporción y por supuesto serán químicamente menos reactivas, por lo tanto, durante una reacción química existirá una variación en la composición isotópica entre el producto inicial y el producto final (Allègre, 2008; Hoefs, 2004).

II.4.4.3 Temperatura

Durante el transporte, el fraccionamiento isotópico es sensible a la temperatura. Sin embargo, las colisiones y recombinaciones moleculares están en función de la energía y de

la temperatura. Se entiende entonces que el fraccionamiento isotópico varía con la temperatura durante procesos cinéticos (Allègre, 2008).

A grandes rasgos, la temperatura debería promover el fraccionamiento cinético. Sin embargo como el intercambio isotópico, el proceso por el cual el equilibrio es alcanzado, es por sí mismo un proceso cinético se activa con la temperatura, tanto es así que el incremento del fraccionamiento debido a los efectos cinéticos es progresivamente cancelado porque el proceso de equilibrio llega a ser dominante y, por lo tanto, el fraccionamiento disminuirá con un mayor incremento en la temperatura (Allègre, 2008).

Lo anterior queda representado por un comportamiento en forma de campana en donde primero se incrementa el fraccionamiento con la temperatura y, empieza a declinar a una cierta temperatura, rigiéndose por mecanismos cinéticos específicos (Allègre, 2008).

II.4.4.4 Efectos Biológicos

Muchas reacciones bioquímicas involucran al fraccionamiento isotópico. Algunos mecanismos biológicos, formados por la combinación o sucesión de reacciones bioquímicas, producen efectos isotópicos que son particularmente importantes, por ejemplo, la reducción de sulfato a sulfuro por la bacteria *Desulfovibrio desulfuricans* (Allègre, 2008).

Reducción de sulfato a sulfuro. La reacción para la reducción de sulfato a sulfuro se escribe de la siguiente manera:



esta reacción involucra un gran cambio en el estado de oxidación del azufre (+6) a (-2) y únicamente puede llevarse a cabo a baja temperatura por la bacteria *Desulfovibrio desulfuricans*, de manera inversa, bajo condiciones oxidantes la reacción $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ es fácil. Esta reducción bacterial junto con el fraccionamiento favorece el enriquecimiento de

los isótopos ligeros de azufre. Por el contrario, el sulfato es enriquecido en isótopos pesados (^{34}S) cuando existe un fraccionamiento a partir del sulfuro. Este tipo de fraccionamiento desempeña un papel en la naturaleza y ayuda a fijar la composición isotópica de los sulfuros que ocurren naturalmente a baja temperatura (Allègre, 2008).

II.4.5 Efectos isotópicos dependientes e independientes de la masa

II.4.5.1 Efectos dependientes de la masa

En el equilibrio termodinámico, la distribución de los isótopos está gobernada estrictamente por la diferencia relativa de masa entre los diferentes isótopos de un elemento. Para muchos procesos cinéticos, las relaciones dependientes de la masa son dominantes y se cree que para la mayoría de las reacciones naturales los efectos isotópicos se derivan principalmente de las diferencias de masas isotópicas. Esto significa que para un elemento con más de dos isótopos, como el oxígeno y azufre, el enriquecimiento del $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en la precipitación de carbonatos es dos veces el fraccionamiento de $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$. En la reducción bacteriana del sulfato, el fraccionamiento del $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ es la mitad del fraccionamiento de $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ (Allègre, 2008; Hoefs, 2009). Recientes avances en el análisis de isótopos estables múltiples han demostrado que los diferentes procesos dependientes de la masa (difusión, metabolismo, procesos de equilibrio a alta temperatura) pueden desviarse por un pequeño porcentaje y siguen, ligeramente diferente, las leyes del fraccionamiento dependiente de la masa (Hoefs, 2009). Estas pequeñas diferencias son medibles y se han documentado para el oxígeno, magnesio y azufre (Hoefs, 2009).

II.4.5.2 Efectos independientes de la masa

Son pocos los procesos en la naturaleza que no siguen el fraccionamiento dependiente de la masa (figura 7). Las desviaciones del fraccionamiento dependiente de la masa fueron observadas primeramente para sulfuros en meteoritos y en el ozono (O_3) en la atmósfera. Este fraccionamiento independiente de la masa (FIM) describe la relación que viola las reglas dependientes de la masa y produce composiciones isotópicas distintas de cero (Hoefs, 2009). Se ha demostrado que el FIM depende principalmente de la geometría de la

molécula más que de su simetría, lo que determina por ejemplo, la magnitud del enriquecimiento del ^{17}O (Allègre, 2008; Hoefs, 2009). En este sentido dos moléculas de $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ o $^{16}\text{O}-^{17}\text{O}$, ambas igualmente asimétricas, deberían tener un grado de fraccionamiento muy similar. Se ha demostrado que el ozono de masa 54 ($^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$) no está enriquecido en relación al ozono de masa 48 ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$), mientras que la molécula asimétrica de masa 51 ($^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$) está enriquecida un 200%. Se ha demostrado también que las moléculas simétricas $^{17}\text{O}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ o $^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ están empobrecidas, mientras que, las moléculas asimétricas $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ o $^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, etc. están enriquecidas (Allègre, 2008). Este efecto de *fraccionamiento independiente de la masa*, puede más apropiadamente llamarse el *efecto de simetría molecular* (Allègre, 2008).

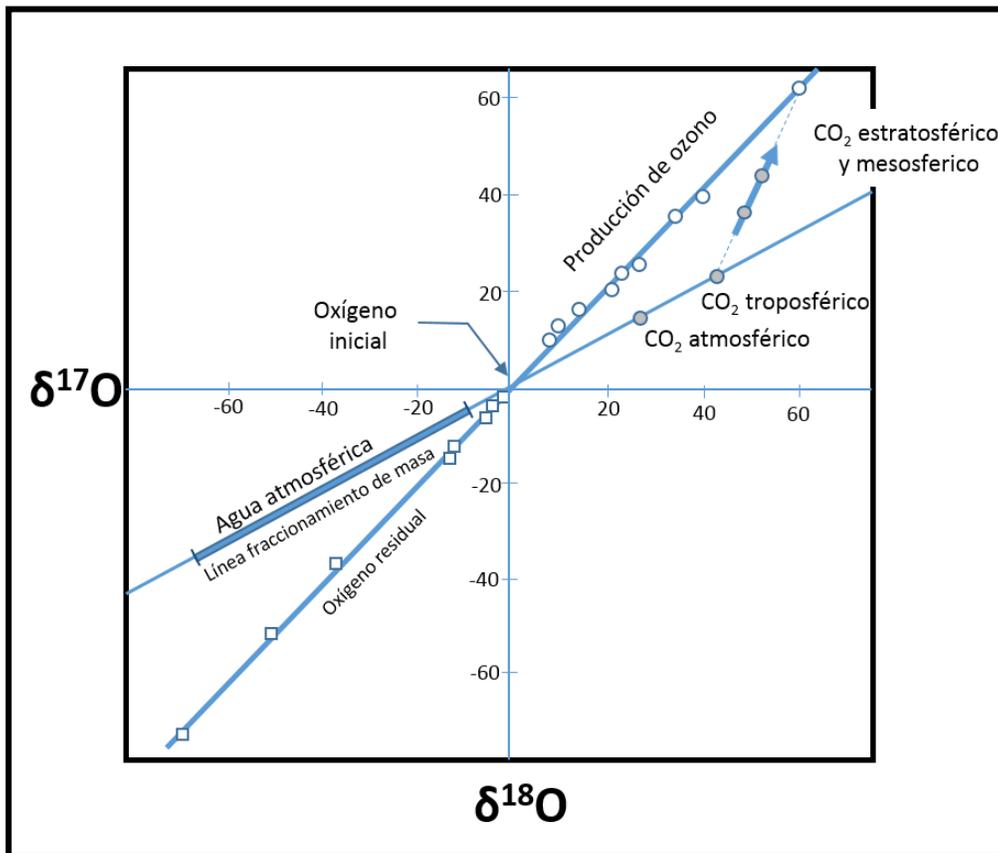


Figura 7. Fraccionamiento independiente de la masa (FIM) para isótopos de oxígeno en material atmosférico comparado con el clásico fraccionamiento dependiente de la masa. La línea de pendiente 1 es FIM; la línea con pendiente $\frac{1}{2}$ es fraccionamiento dependiente de la masa. *Modificada de Allegre (2008).*

II.4.6 Otros procesos que influyen en el fraccionamiento isotópico

II.4.6.1 Composición química

Cuantitativamente, la composición isotópica depende en un alto grado de la naturaleza de los enlaces químicos dentro del mineral y en menor grado de la masa atómica. Los enlaces hacia iones con un alto potencial iónico y de tamaño pequeño tienen una tendencia a incorporar preferentemente isótopos pesados (Hoefs, 2004). Esta relación se puede observar si se considera el enlace del oxígeno hacia el pequeño pero altamente cargado ión Si^{4+} en comparación con el ion relativamente grande de Fe^{2+} . En los conjuntos minerales naturales, el cuarzo es el mineral más rico en ^{18}O y la magnetita el más empobrecido en ^{18}O . Los carbonatos están siempre enriquecidos en ^{18}O comparado con los otros grupos minerales debido a que el oxígeno está ligado hacia el pequeño pero altamente cargado ión C^{4+} . La masa de los cationes divalentes es de menor importancia en los enlaces C–O. Sin embargo, el efecto de la masa es aparente en la distribución de ^{34}S entre los sulfuros, por ejemplo, ZnS concentra siempre ^{34}S cuando coexiste con el PbS (Hoefs, 2004).

II.4.6.2 Presión

Comúnmente se asume que la temperatura es la variable principal que determina el fraccionamiento isotópico y que el efecto de presión es insignificante, debido a que el volumen molar no varía con la sustitución isotópica. Esta suposición generalmente se cumple, excepto para el hidrógeno. Los cambios de presión pueden influenciar el fraccionamiento isotópico en las reacciones de intercambio isotópico que involucran agua. Por ejemplo, el fraccionamiento isotópico entre epidota y agua cambió de -90‰ a 1 bar a -30‰ a 4000 bars a 400°C. En el caso del sistema brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)-agua, los cálculos teóricos, demostraron que el efecto de presión afecta mayormente al agua más que a la brucita. Así, es probable que el fraccionamiento del D/H de cualquier mineral hidratado esté sujeto a un efecto de presión similar y debe tomarse en cuenta cuando se calcula la composición de isótopos de hidrógeno del fluido de la composición mineral.

II.5 Factor de fraccionamiento alfa (α)

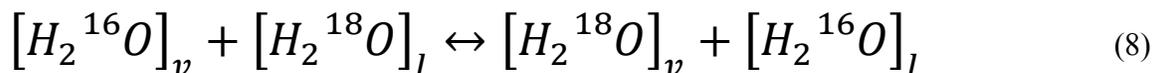
Para las reacciones de intercambio isotópico en geoquímica, la constante de equilibrio K puede reemplazarse a menudo por el factor de fraccionamiento α (Hoeffs, 2004; Attendorn y Bowen; 1997), el cual se define como la razón (R) de los números de dos isótopos en un compuesto A dividido entre la razón correspondiente de otro compuesto químico B. Más específicamente, el factor de fraccionamiento α se refiere a la distribución de las razones o proporciones isotópicas de las diferentes fases de un sistema en equilibrio (Hoeffs, 2004). De esta forma α se precisa como:

$$\alpha_{(A-B)} = R_A / R_B \quad (6)$$

si los isótopos son distribuidos aleatoriamente sobre todas las posibles posiciones de los compuestos A y B. Entonces α se relaciona a la constante de equilibrio K como sigue:

$$\alpha_{(A-B)} = K^{1/n} \quad (7)$$

donde n es el número de átomos intercambiados. Por ejemplo, para la reacción en equilibrio isotópico del oxígeno entre vapor de agua y agua líquida, $n=1$ y se escribe como:



Entonces

$$K = \frac{[H_2^{18}O]_v + [H_2^{16}O]_l}{[H_2^{16}O]_v + [H_2^{18}O]_l} = \frac{(^{18}O/^{16}O)_v}{(^{18}O/^{16}O)_l} = \alpha \quad (9)$$

El resultado demuestra que la constante de equilibrio se puede determinar analizando simplemente las razones isotópicas de dos sustancias en equilibrio. Debido a que las constantes de equilibrio son dependientes de la temperatura veremos entonces que el fraccionamiento decrece con el incremento de la temperatura, aproximándose a la unidad a muy altas temperaturas (Coplen et al., 2000). Por simplicidad, las reacciones de intercambio isotópico son escritas de tal manera que sólo un átomo es intercambiado, en este caso, el factor de fraccionamiento es cercano a la unidad y puede expresarse tal como sigue:

$$\alpha = 1 + \epsilon/1000 \quad (10)$$

donde el factor de separación ϵ está relacionado con α como:

$$\epsilon = (\alpha - 1) \times 1000 \approx (R_A/R_B - 1) \times 1000 \quad (11)$$

de donde resulta que se exprese en partes por mil lo que es muy similar al valor δ (Hoeffs, 2004; Attendorn y Bowen; 1997) que se define a continuación.

II.6 El valor delta (δ)

Las variaciones en muchas abundancias isotópicas son relativamente pequeñas, por lo que, es común en la práctica geoquímica expresarlas en términos de una unidad específica como el valor *delta* (δ) cuando una muestra es medida contra un estándar en unidades de partes por mil ‰ (Attendorn y Bowen; 1997; Coplen et al., 2000; Hoeffs, 2004; Allègre, 2008). La expresión general para la notación isotópica es:

$$\delta = \left(\frac{R_{muestra}}{R_{estandar}} - 1 \right) (1000) \quad (12)$$

El valor δ es una desviación relativa a un estándar expresada en partes por mil (‰). Las razones isotópicas son expresadas colocando al isótopo más pesado en el numerador (Allègre, 2008). Si el resultado de δ es positivo entonces la muestra está *enriquecida* en isótopos pesados con respecto al estándar. Por otro lado, si δ es negativo está *empobrecido* en isótopos pesados con respecto al estándar. Los términos enriquecido y empobrecido se entiende que están relacionados a los isótopos del numerador que por convención siempre es el más pesado (Allègre, 2008). Una muestra con un valor $\delta^{18}\text{O} = +19.7\text{‰}$ tiene una razón $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ que es 19.7 por mil, o 1.97 por ciento más alto que el estándar. Similarmente, un valor δD de -65.2‰ significa que la razón D/H de la muestra es 62.5 por mil o 6.52 por ciento más bajo que el estándar (Sharp, 2007).

El meollo del asunto en cuanto a las razones isotópicas, es que las razones isotópicas originales dependen de muchos factores, además de la temperatura, que varían de acuerdo al sistema bajo observación. La incorporación de otros datos (e.g. mineralógicos) es esencial para la interpretación de muchos resultados isotópicos (Attendorn y Bowen; 1997).

II.7 $10^3 \ln \alpha$, Δ , valor ϵ

Sabemos que el $10^3 \ln(1.00X)$ es aproximadamente igual a X, por ejemplo, el fraccionamiento del azufre entre la esfalerita (ZnS) y galena (PbS) es 1.0036 por lo que $10^3 \ln \alpha = 3.594$, lo que significa que $10^3 \ln \alpha$, es el fraccionamiento pero expresado de manera más sencilla. El $10^3 \ln \alpha$ es conocido también como el *fraccionamiento por mil* aunque se debe tener cuidado al emplear este término porque α es adimensional. Sin embargo, en la geoquímica de isótopos estables el fraccionamiento expresado en términos de $10^3 \ln \alpha$ es de suma importancia (Sharp, 2007). Una útil relación entre el valor δ y el factor de fraccionamiento es:

$$\alpha_{A-B} = \frac{10^3 + \delta_A}{10^3 + \delta_B} \quad (13)$$

La cifra obtenida se aproxima muy bien al valor Δ :

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad (14)$$

Una simple resta del valor δ es una buena aproximación al fraccionamiento por mil es idéntico al mismo dentro de los límites del error analítico, cuando los valores individuales de δ_A y δ_B , así como de Δ_{A-B} son menores o cercanos a 10 (Sharp, 2007; Coplen et al., 2000).

Pocos autores han usado el factor ε para definir un fraccionamiento isotópico, los pequeños valores de ε , nuevamente, son una función casi idéntica de $10^3 \ln \alpha$ y es una mejor aproximación que el valor Δ y se define como:

$$\varepsilon = (\alpha - 1)10^3 \quad (15)$$

Para pequeños valores de ε , $\varepsilon_{A-B} \approx \delta_A - \delta_B \approx 1000 \ln \alpha_{A-B}$ (Coplen et al., 2000).

El factor α es usado en una variedad de técnicas analíticas, por ejemplo, el valor $\delta^{18}\text{O}$ de una muestra de agua (*l*) es determinado equilibrando el agua con una pequeña cantidad de CO_2 gas a 25°C y midiendo la composición isotópica del CO_2 gas equilibrado en un espectrómetro de masas. Entonces, a 25°C el factor de fraccionamiento entre el CO_2 (g) y H_2O (*l*) es de 1.04120, lo cual, es aproximadamente igual a lo obtenido con $10^3 \ln \alpha$ (40.37‰) es decir, más pesado que el agua con el cual fue equilibrado.

δ_A	δ_B	α	Δ_{A-B}	ϵ_{A-B}	$10^3 \ln \alpha_{A-B}$
1.00	0.00	1.00000	1.00	1.00	1.00
5.00	0.00	1.00500	5.00	5.00	4.99
10.00	0.00	1.01000	10.00	10.00	9.95
12.00	0.00	1.01200	12.00	12.00	11.93
15.00	0.00	1.01500	15.00	15.00	14.89
20.00	0.00	1.02000	20.00	20.00	19.80
10.00	5.00	1.00498	5.00	4.98	4.96
30.00	5.00	1.00488	5.00	4.88	4.87
30.00	20.00	1.00980	10.00	9.80	9.76
30.00	10.00	1.01980	20.00	19.80	19.61

Tabla 2. Comparación entre valores obtenidos de distintas expresiones para el fraccionamiento isotópico. Modificado de Sharp, 2007.

II.8 Isótopos del agua: *Hidrógeno-oxígeno*

II.8.1 Generalidades

Los isótopos estables del agua se han empleado ampliamente en investigaciones hidrológicas, principalmente en regiones áridas a templadas, donde la recarga es a menudo episódica y representa una fracción relativamente pequeña de la lluvia. El uso de indicadores isotópicos permite obtener información, por ejemplo, de un sistema acuático completo a través del tiempo, los isótopos de H y O proveen información acerca de las moléculas del agua propiamente más que datos del nivel del agua o conductividades hidráulica derivadas de pruebas de bombeo (Coplen et al., 2000).

El *hidrógeno* es un gas diatómico (H_2) con número atómico 1 y una masa de 1,007825 amu. Reacciona con los óxidos y los cloruros de muchos metales (e.g. plata, el cobre, el plomo, el bismuto y el mercurio) para producir los metales libres. Reduce a su estado metálico sales como los nitratos, nitritos y cianuros de sodio y potasio. Es el medio en el cual las reacciones químicas ocurren para formar compuestos sólidos (carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, hidróxidos y óxidos). Su reacción con el oxígeno para formar agua es una reacción extraordinariamente lenta a temperatura ambiente (Faure y Mensing, 2005).

Tiene dos isótopos estables, 1H (protio) con una masa de 1 y, 2H (deuterio, D) con una masa de 2 (tabla 3), y un isótopo radiactivo denominado Tritio (3H). El estudio de los isótopos de hidrógeno es interesante debido a que es un elemento omnipresente en los ambientes terrestres y se presenta en distintos estados de oxidación (H_2O , H_3O^+ , OH^- , H_2 y CH_4) incluso a grandes profundidades dentro de la Tierra (Hoefs, 2004).

Isótopo	Abundancia (%)	Masa (amu)
1H	99.985	1.007825
2H	0.015	2.0140

Tabla 3. Abundancia y masa de los isótopos estables de Hidrógeno (H), modificada de Faure y Mensing, 2005.

Existe una enorme diferencia de masa entre el ^1H y el D, 99.8% de diferencia para el D con respecto al ^1H . Esta diferencia en la masa de los isótopos de H afecta la fuerza de los enlaces covalentes que forma con átomos de otros elementos (Hoefs, 2004; Faure y Mensing, 2005). Cuando los isótopos ligeros de un elemento en una molécula diatómica son reemplazados por isótopos pesados del mismo elemento, la frecuencia vibracional de la molécula decrece, lo que provoca una disminución gradual correspondiente de la energía de la molécula. El decremento de la energía de la molécula se manifiesta como un incremento en la fuerza del enlace covalente formado por el isótopo pesado. Una de las consecuencias de este fenómeno es que *las moléculas que contienen los isótopos pesados de un elemento son más estables que las mismas moléculas que contienen isótopos ligeros de ese elemento*. Además, las moléculas que contienen isótopos pesados son menos reactivas que las moléculas que contienen isótopos ligeros (Faure y Mensing, 2005). La diferencia en la masa de las moléculas de agua es la base para el fraccionamiento de los isótopos de H y O en dichas moléculas y toma lugar durante la evaporación del agua para formar vapor y durante la condensación del vapor para formar agua líquida (Faure y Mensing, 2005).

Los procesos que dan origen a la variación de los isótopos de hidrógeno en el ambiente terrestre son la transición del agua entre vapor, líquido y hielo a través de la evaporación–precipitación y/o ebullición–condensación en la atmósfera, en la superficie de la Tierra y en la parte superior de la corteza. El fraccionamiento isotópico del hidrógeno, se presenta a través de las diferencias en la presión de vapor del agua (H_2O) con respecto al HDO, siendo esta última ligeramente más baja. El fraccionamiento del H se presenta de manera “equilibrada” en las fases hielo–agua, bajo condiciones naturales, aunque el hielo no necesariamente se fracciona completamente en equilibrio con el agua sino que depende principalmente del punto de congelamiento. En todos los procesos que involucran la evaporación y condensación del agua, los isótopos de hidrógeno se fraccionan de manera similar a los del oxígeno con una magnitud diferente con respecto a la presión de vapor entre H_2O y HDO por un lado y, H_2^{16}O y H_2^{18}O , por el otro.

El *oxígeno* es el elemento más electronegativo detrás del F, esto se traduce en una gran importancia del enlace de H para algunos compuestos con O y prácticamente nula para los demás. En la corteza terrestre constituye el 46% de la hidrosfera (H₂O) y el 58% de la litosfera (silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfatos, etc.). Los compuestos binarios más abundantes de oxígeno son el agua, H₂O, y la sílice, SiO₂. Existe una forma molecular formada por tres átomos de oxígeno, O₃, denominada ozono cuya presencia en la atmósfera protege la Tierra de la incidencia de radiación ultravioleta procedente del Sol (Hoefs, 2004).

El oxígeno tiene tres isótopos estables: ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O cuyas abundancias se presentan en la tabla 4:

Isótopo	Abundancia (%)	Masa (amu)
¹⁶ O	99.762	15.994915
¹⁷ O	0.038	16.999131
¹⁸ O	0.200	17.999160

Tabla 4. Abundancia y masa de los isótopos estables de Oxígeno (O), modificada de Faure y Mensing, 2005.

II.8.2 Fraccionamiento

La evaporación causada por el intenso calentamiento solar de los océanos entre los trópicos produce vapor de agua. Cuando el calor y el aire húmedo asciende, el vapor de agua se condensa en finas gotas que forman nubes, pero que solo caen como lluvia cuando las gotas se juntan hasta alcanzar el tamaño suficiente para ello. Las masas de aire caliente migran hacia los polos enfriándose, haciendo que la precipitación drene progresivamente la humedad de la atmósfera (Albarède, 2009). Este fenómeno puede dilucidarse a través de mediciones de las concentraciones isotópicas de hidrógeno y oxígeno en la precipitación, por ejemplo, de agua (meteórica) y nieve, figura 8 (Albarède, 2009).

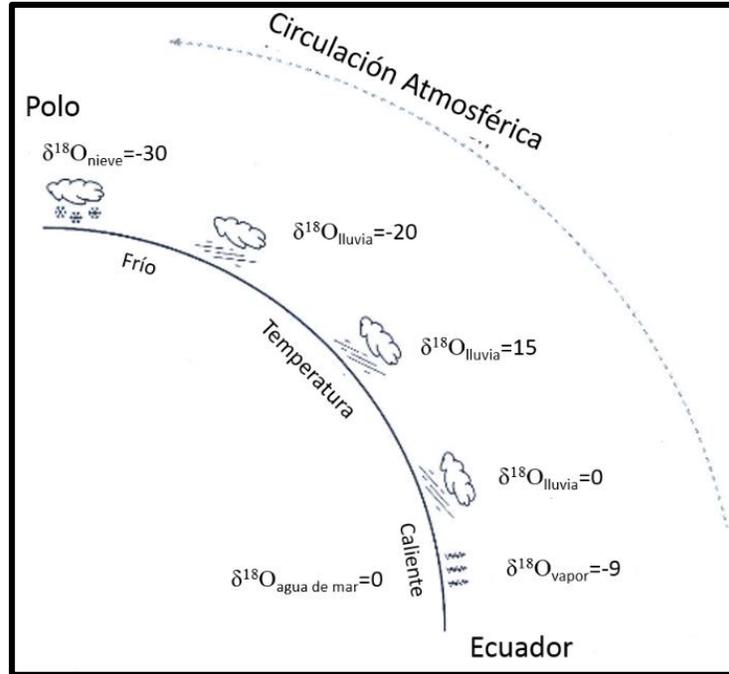


Figura 8. Ciclo atmosférico del agua y valores $\delta^{18}\text{O}$ (‰) de distintos tipos de precipitación. *Modificada de Albarède, (2009).*

II.8.3 Fraccionamiento durante la precipitación

El fraccionamiento al equilibrio describe las reacciones de intercambio isotópico que ocurren entre dos diferentes fases de un compuesto a una tasa que mantiene el equilibrio, como en la transformación del vapor de agua a precipitación líquida (Isotopes and Hydrology en: www.sahra.arizona.edu). Los isótopos pesados se concentran preferencialmente en el agua líquida y hielo, la condensación progresiva del vapor atmosférico produce hacia los polos un muy claro empobrecimiento de la precipitación en isótopos pesados de hidrógeno y oxígeno (Albarède, 2009).



Donde v es la fase vapor de agua, l es la fase líquida y la tasa de intercambio es constante ($k_1=k_2$). A pesar de que la tasa de intercambio permanece constante, varía para las

diferentes composiciones isotópicas del agua, así con ^{18}O $k_1=k_2$ y similarmente con ^{16}O $k_1=k_2$.

Sin embargo:

$$k_1^{18} \neq k_1^{16} \quad (17)$$

y

$$k_1^{18} < k_1^{16} \quad (18)$$

De tal manera que:

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{(v)} < ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{(l)} \quad (19)$$

Así ^{18}O llega a enriquecerse en el líquido y ^{16}O se enriquece en el vapor de agua. El proceso está en equilibrio en ambos casos pero al existir una tasa de intercambio diferente resulta el enriquecimiento en uno de los isótopos.

II.8.3.1. Efecto de la temperatura

El control fundamental sobre la composición isotópica de la precipitación es la temperatura. Con el incremento en la temperatura, la precipitación se enriquece en isótopos pesados ^{18}O , D, en una relación lineal. La temperatura afecta el fraccionamiento aproximadamente en 0.5‰ por cada °C para el oxígeno. El agua de lluvia de regiones templadas y el hielo polar están empobrecidos con respecto al agua de mar en isótopos ligeros por hasta varios tantos por ciento de oxígeno y hasta decenas de por ciento del hidrógeno, de esta manera, el hielo polar constituye un reservorio de agua enriquecida en ^{16}O con respecto al agua de mar. Efectos similares se presentan con el incremento en la elevación y en la distancia del ecuador en el que ambos corresponden a la temperatura más

baja, con el ascenso del aire en áreas montañosas, los diferentes tipos de precipitación llegan a empobrecerse en D y ^{18}O (Albarède, 2009; Isotopes and Hidrology en: www.sahra.arizona.edu).

II.8.3.2 Evaporación-Condensación

Este tipo de fraccionamiento se presenta durante la evaporación del agua líquida para formar vapor de agua. La curva que se genera durante este fraccionamiento ilustra el punto en el que ambos factores de fraccionamiento (D y ^{18}O) decrecen con el incremento de la temperatura. Durante el proceso de *evaporación* el agua va a concentrar los isótopos ligeros ^1H y ^{16}O en la fase de vapor porque las moléculas de agua que contienen isótopos ligeros se mueven más rápidamente y por tanto tienen mayor presión de vapor, mientras que, durante la *condensación* el agua va a concentrar los isótopos pesados D y ^{18}O en el líquido (Hoefs, 2004; Faure y Mensing, 2005).

II.8.3.3 Efecto de altitud

En el lado del barlovento de una montaña, el D y ^{18}O decrecen con el incremento de la altitud (Clark y Fritz, 1997). Este efecto está relacionado con la temperatura atmosférica (efecto de temperatura), las precipitaciones que tienen lugar en cotas altas presentan menores concentraciones de isótopos pesados (aguas isotópicamente más ligeras, δ más negativos). El valor δ promedio disminuye con la altitud y dependen de la topografía y el clima local, los gradientes típicos para el ^{18}O son de -0.15‰ a -0.5‰ por cada 100 m, y disminuye de -1 a -4‰ por cada 100 m para el deuterio (Coplen et al., 2000; Clark y Fritz, 1997; Isótopos del agua en: www.miliarium.com). El efecto de altitud tiene lugar dentro de la nube durante su ascenso a cotas más altas por el efecto orográfico: condensación preferencial de las moléculas pesadas del agua (^{18}O y D), las nubes se hacen más negativas durante el ascenso y las sucesivas fracciones de condensado generadas por la disminución de la temperatura tienden a ser más negativas (Coplen et al., 2000; Clark y Fritz, 1997; Isótopos del agua en: www.miliarium.com).

II.8.3.4 Efecto de latitud

La distribución de isótopos estables dentro una masa nubosa se caracteriza por una composición isotópica más negativa a medida que aumenta la latitud debido a que el contenido de D y ^{18}O decrece con la salida de la lluvia de la masa de aire (figura 9). Sin embargo, el cambio en el δD y $\delta^{18}\text{O}$ con la latitud es no lineal, en latitudes medias la magnitud de este efecto es alrededor de -0.5‰ por grado de latitud, en latitudes continentales los gradientes de $\delta^{18}\text{O}$ son de -0.6‰ por grado de latitud, para latitudes más frías como la Antártida, el gradiente para $\delta^{18}\text{O}$ es de alrededor de -2‰ por grado de latitud; gradientes más bajos aparentemente coinciden con latitudes bajas donde se origina más del 60% del vapor de agua atmosférico (Coplen et al., 2000; Clark y Fritz, 1997; Isótopos del agua en: www.miliarium.com).

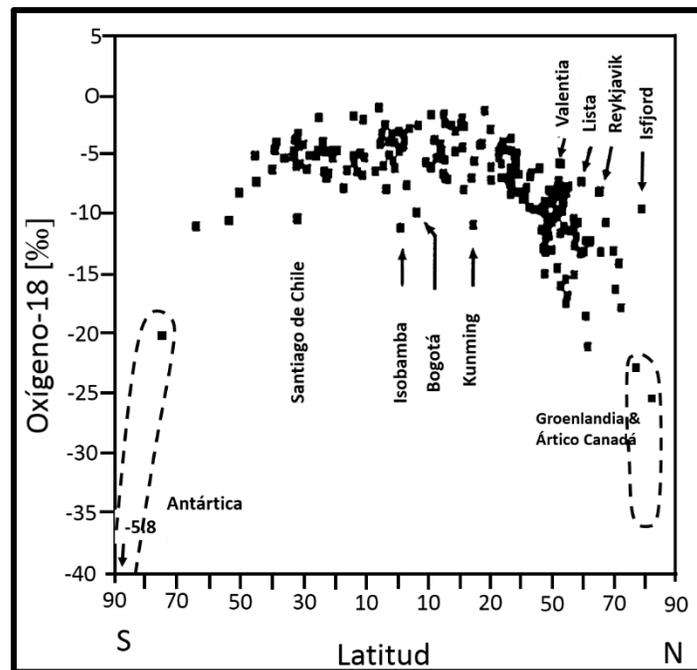


Figura 9. Distribución del contenido de ^{18}O en la precipitación alrededor del mundo con respecto a la latitud. Modificada de Rozansky, et al., 1993.

II.8.3.5 Efecto continental

Las cadenas montañosas están marcadas por valores $\delta^{18}\text{O}$ más negativos. Estos valores negativos se observan en la precipitación con el incremento de la distancia de la costa hacia

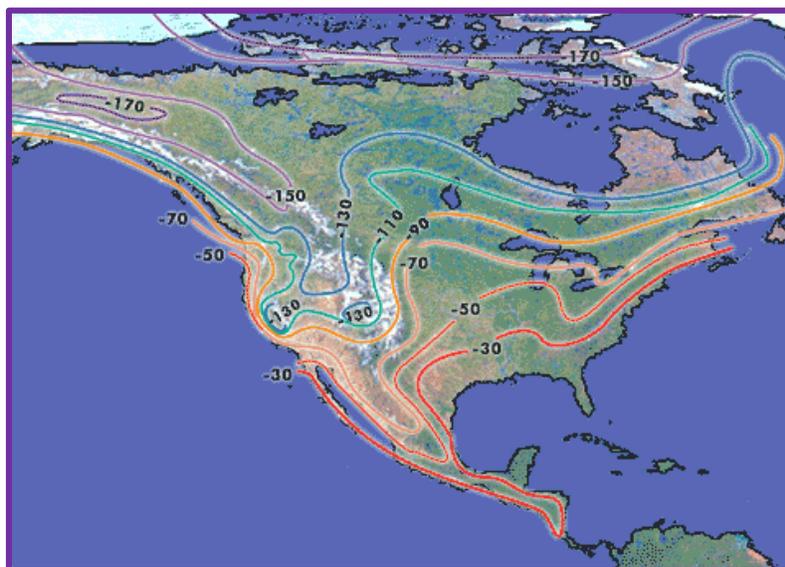


Figura 11. Valores δD promedio de la precipitación en Norteamérica. Tomada de *Isotopes and Hidrology* en: www.sahra.arizona.edu

Variación estacional. Los extremos estacionales en temperatura generan fuertes variaciones estacionales en los isótopos de la precipitación así, la precipitación durante el invierno está usualmente empobrecida en D y ^{18}O con respecto a la lluvia del verano en latitudes medias a altas (Rozansky et al., 1993; Clark y Fritz, 1997; Coplen et al., 2000). Las fluctuaciones estacionales de δD y $\delta^{18}O$ en los trópicos y su contenido en la precipitación están correlacionadas con la cantidad de precipitación, la cual, está isotópicamente empobrecida durante el periodo de lluvias. En ambientes más continentales la variación estacional de la composición isotópica pesada de la precipitación se debe a: 1) un gradiente de precipitación continental reducido durante el verano por el reciclado de la humedad atmosférica vía evapotranspiración, 2) a un gradiente termal que cambia estacionalmente entre la región fuente y el continente dando lugar a una mayor precipitación durante el invierno (Rozansky et al., 1993).

II.8.3.6 Efecto de cantidad o rainout

La lluvia ocurre a través del enfriamiento de la masa de vapor. Si la temperatura se estabiliza o calienta, la condensación se detiene o revierte y la humedad baja. Las masas de aire en su trayectoria del área fuente de vapor (altas latitudes) hacia el continente se

enfrian y pierden su vapor de agua, a lo largo del camino, en forma de precipitación. La fase líquida inicial de la lluvia está enriquecida en ^{18}O y D en comparación con la precipitación final, consecuentemente, la precipitación se vuelve más ligera conforme la lluvia continúa dando origen al *efecto rainout* o *efecto de cantidad* (figura 12). Este efecto de cantidad evoluciona hacia una precipitación más fría e isotópicamente empobrecida: la zona de climas fríos en la zona inferior empobrecida de la GMWL y la zona de ambientes caliente en la parte superior del mismo gráfico (figura 13 y 14). Un proceso que contribuye al efecto de cantidad es el intercambio isotópico y la evaporación parcial de las gotas de lluvia en la base de la nube, durante los meses de baja precipitación la baja humedad relativa en la base de la nube produce un enriquecimiento debido a la evaporación, fenómeno que no se observa durante el periodo de lluvias. Por otro lado, las lluvias pesadas tenderán a modificar el contenido de isótopos pesados de la humedad atmosférica en la base de la nube hacia un valor más negativo vía intercambio isotópico con las gotas de lluvia que caen (Rozansky et al., 1993; Clark y Fritz, 1997; Coplen et al., 2000, Isotopes and Hidrology en: www.sahra.arizona.edu).

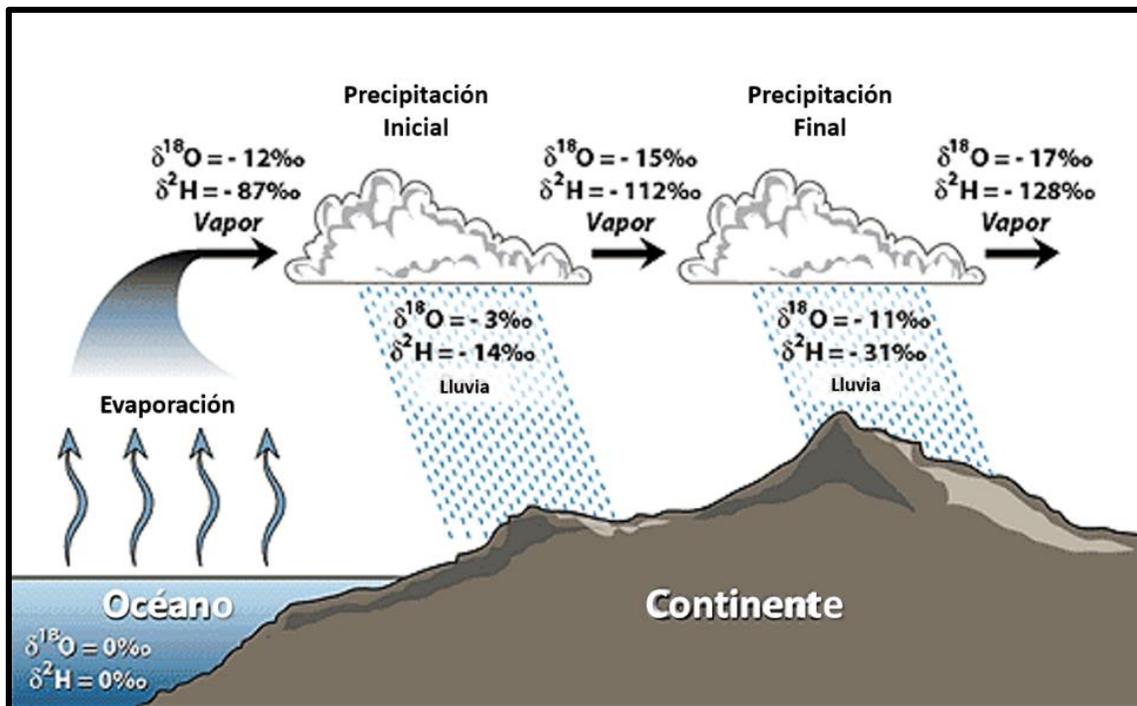


Figura 12. Efecto de cantidad o efecto rainout sobre los valores δD y $\delta^{18}\text{O}$. Modificada de *Isotopes and Hidrology* en: www.sahra.arizona.edu.

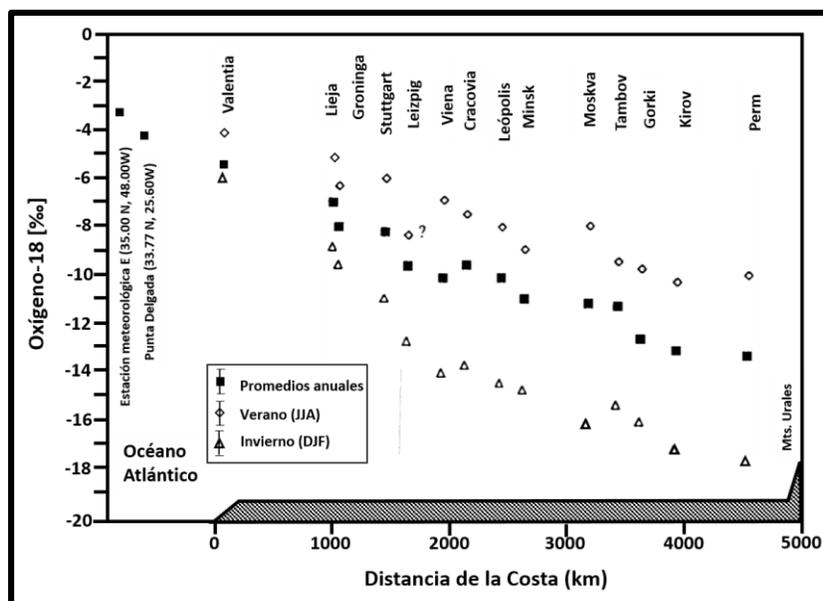


Figura 13. Contenido de ^{18}O en algunas estaciones de Europa graficadas en función de la distancia de la costa Atlántica hacia el continente. Se señalan las variaciones estacionales anuales en los valores $\delta^{18}\text{O}$ para invierno y verano. *Modificada de Rozansky et al., 1993.*

II.8.3.7 Precipitación meteórica y fraccionamiento al equilibrio

La molécula de agua tiene diversas configuraciones isotópicas con las siguientes masas: $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, HD^{16}O , HD^{17}O , HD^{18}O , D_2^{16}O , D_2^{17}O , D_2^{18}O ; sin embargo, la molécula más común del agua es $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, en la que los dos átomos de hidrógeno están unidos por un enlace covalente a cada átomo de oxígeno y estas moléculas están ordenadas aleatoriamente en el estado líquido. En el estado sólido, los dos átomos de hidrógeno están ligados a un átomo de oxígeno, el patrón completo es hexagonal como en un cristal de hielo (Bowen, 1988, Coplen et al., 2000). La combinación de hidrógeno y oxígeno en las moléculas de agua significa que los isótopos de ambos elementos están sujetos a los mismos procesos de evaporación y condensación. Por esta razón, los valores del δ isotópico para la precipitación meteórica (lluvia, nieve o granizo) de todos los sitios de la tierra forman una matriz de datos lineares cuya ecuación es:

$$\delta\text{D} = (7.96 \pm 0.02)\delta^{18}\text{O} + 8.86 \pm 0.17 \quad (20)$$

El intercepto de la línea meteórica con el eje vertical es $D = 8.86 \pm 0.17\text{‰}$ y no cero como era de esperarse. El valor numérico del intercepto es llamado *exceso de deuterio* (ED), el cual varía estacionalmente sobre una base regional. A pesar de que la causa del ED no se explica aún, se cree que puede ser originada durante la evaporación del agua de mar en la región fuente de una cierta masa de aire (Faure y Mensing, 2005; Hoefs, 2004). La ecuación anterior, puede resolverse para ED:

$$\mathbf{ED = \delta D - 7.96\delta^{18}O} \quad (21)$$

La relación entre δD y $\delta^{18}O$ se describe en la literatura como la Línea Global del Agua Meteórica (GMWL, por sus siglas en inglés) y los valores δD y $\delta^{18}O$ de la precipitación mundial se comportan de manera predecible cayendo a lo largo esta línea (Hoefs, 2004; Faure y Mensing, 2005; Isotopes and Hidrology en: www.sahra.arizona.edu) como se observa en la figura 14.

Las precipitaciones generadas a partir de una nube formada por la evaporación del agua del mar se sitúan a lo largo de la GMWL. Bajo condiciones de 100% de humedad, el vapor está en equilibrio isotópico con el agua de mar y el primer punto del gráfico cae sobre la línea del agua de mar. Cuando la humedad es baja ($h=50\%$) el vapor está fuertemente empobrecido y el segundo punto del gráfico cae muy arriba de la GMWL. Cuando la humedad es cercana al 85% la precipitación cae muy cerca de la línea meteórica mundial. En consecuencia el vapor de agua atmosférico junto con una humedad promedio ligeramente superior a 85% produce que la precipitación se desplace de la línea del agua de mar un 10‰ para el D de ahí que la línea de agua meteórica para la precipitación global de Craig (1961) tenga un exceso de deuterio de 10‰ (Clark y Fritz, 1997).

Los valores de δD y $\delta^{18}O$ para la precipitación meteórica se hacen más negativos con el incremento en la latitud norte y sur dependiendo del hemisferio terrestre. Los valores de δD y $\delta^{18}O$ de la precipitación meteórica refleja la latitud del sitio donde el agua fue colectada (Faure y Mensing, 2005), y reflejan las diferencias en sus factores de

fraccionamiento al equilibrio, la pendiente expresa esta razón la cual es ocho veces más grande para el oxígeno que para el hidrógeno (Isotopes and Hidrology en: www.sahra.arizona.edu)

Rozanski (1993), comprueba este comportamiento a través de la compilación de valores anuales promedio para estos isótopos graficándolo contra la GMWL, obtenidos a través del monitoreo de la precipitación en estaciones de muestreo de la red global de la Agencia Internacional de Energía atómica (IAEA, por sus siglas en inglés) y su comportamiento se muestra en la figura 14, cuyos datos fueron compilados por Clark y Fritz, (1997) para la construcción de la gráfica.

Líneas locales de agua meteórica en ambientes áridos exhiben la misma pendiente, pero se ubican en la parte superior de la gráfica en relación al δD debido al incremento en la evaporación. Igualmente, las líneas meteóricas locales de ambientes húmedos mantienen una pendiente de 8, pero la línea se desplaza hacia un incremento en el $\delta^{18}O$ debido a que el cambio de fase tiende hacia la precipitación líquida.

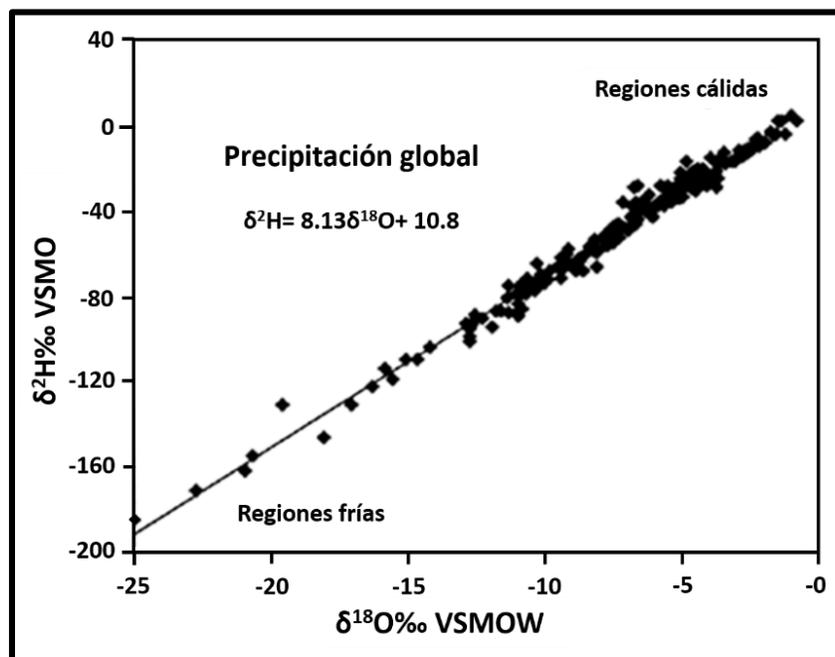


Figura 14. Relación de ^{18}O y D en la precipitación. *Modificada de Clark and Fritz, 1997(página 37).*

II.8.4 Fraccionamiento durante la evaporación

El fraccionamiento cinético está relacionado a la diferencia de masa en el núcleo de los isótopos, pero está asociado con procesos incompletos y unidireccionales como la evaporación y difusión. En general, los isótopos más ligeros reaccionarán más rápido y tenderán a concentrarse en los productos.

Para el agua con el más alto número de masa se tiene la más baja presión de vapor. La presión de vapor determina la velocidad de evaporación o de condensación del agua, por ello, las moléculas de agua más ligeras (^{16}O y ^1H) que tienen una mayor presión de vapor, se evaporan más de prisa y se condensan más lentamente que las moléculas pesadas, es decir, que tienen una mayor tendencia a permanecer en fase vapor mientras que las moléculas pesadas del agua (^{18}O y D) se concentran preferentemente en la fase líquida. Consecuentemente, en la evaporación, el vapor de agua estará enriquecido en ^{16}O y ^1H mientras que el agua líquida remanente estará enriquecida en ^{18}O y D . Más específicamente, ^{18}O y D están enriquecidos en el agua en un 1% en relación a su concentración en el vapor de agua a la misma temperatura (Isotopes and Hidrology en: www.sahra.arizona.edu, Isótopos del agua en: www.miliarium.com).

El factor de fraccionamiento α en el agua se define por la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{R_{\text{en fase líquida}}}{R_{\text{en fase vapor}}} \quad (22)$$

Donde R es la razón isotópica en la fase líquida y vapor. Como α es función de la temperatura a la cual se produce el cambio de estado su valor disminuye al aumentar la temperatura, de esta manera, la desviación isotópica del proceso de evaporación es:

$$\delta_{(\text{vapor-líquido})} = \frac{R_{\text{vapor}} - R_{\text{líquido}}}{R_{\text{líquido}}} \times 10^3 = \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \times 10^3 \quad (23)$$

Como la relación isotópica en la fase vapor es menor que en la fase líquida debido a la mayor presión de vapor de las moléculas ligeras α (factor de fraccionamiento al equilibrio) es mayor a la unidad y la desviación isotópica δ tiene siempre un valor negativo, así que a medida que progresa la evaporación en la fase líquida se concentran los isótopos pesados D y ^{18}O (Isótopos del agua en: www.miliarium.com).

Factores como la humedad, salinidad y temperatura afectan el fraccionamiento cinético del agua durante la evaporación. Si el proceso de evaporación del agua se realiza de forma rápida, por ejemplo, cuando la humedad relativa de la atmósfera es baja y cuando existe un viento que favorezca la separación del vapor de agua, la mayor difusión de las moléculas más ligeras hace que estas escapen más de prisa de la superficie del agua que las moléculas más pesadas y, por tanto, el fraccionamiento α aumente con respecto al valor correspondiente a las condiciones de equilibrio. El factor de fraccionamiento para condiciones de equilibrio sólo se da si la humedad relativa de la fase vapor es del 100%. El efecto de la humedad en el enriquecimiento en el vapor de agua se expresa como sigue:

$$10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{l-v} = 14.2(1 - h)\text{‰} \quad (24)$$

$$10^3 \ln \alpha^2\text{H}_{l-v} = 12.5(1 - h)\text{‰} \quad (25)$$

Donde h es la humedad relativa. A una humedad relativa más baja una tasa de evaporación más rápida y un factor de fraccionamiento cinético mayor. La humedad afecta al oxígeno e hidrógeno de diferente manera por lo que la pendiente de la línea de evaporación variará a consecuencia de los cambios en la humedad relativa. A una muy baja humedad relativa (<25%) la pendiente de evaporación será cercana a 4; para humedades relativas moderadas (25% a 75%) la pendiente caerá entre 4 y 5; y solo para humedades relativas arriba del 95% la pendiente se aproximará a 8, similar a de la pendiente de la GMWL (figura 12) Gonfiantini, R., (1986); Clark y Fritz, (1997), Coplen et al., (2000).

La evaporación de ríos y reservorios en regiones áridas a menudo exhiben desviaciones de las líneas meteóricas locales y son un buen ejemplo del fraccionamiento cinético (figura 15). Normalmente los procesos de evaporación del agua bajo condiciones naturales tienen lugar en condiciones de no equilibrio, debido al déficit de humedad atmosférica, mientras que los procesos de condensación se realizan en condiciones de equilibrio o casi equilibrio. Estos hechos junto con la temperatura atmosférica determinan en gran medida las composiciones isotópicas de las precipitaciones de nuestro planeta.

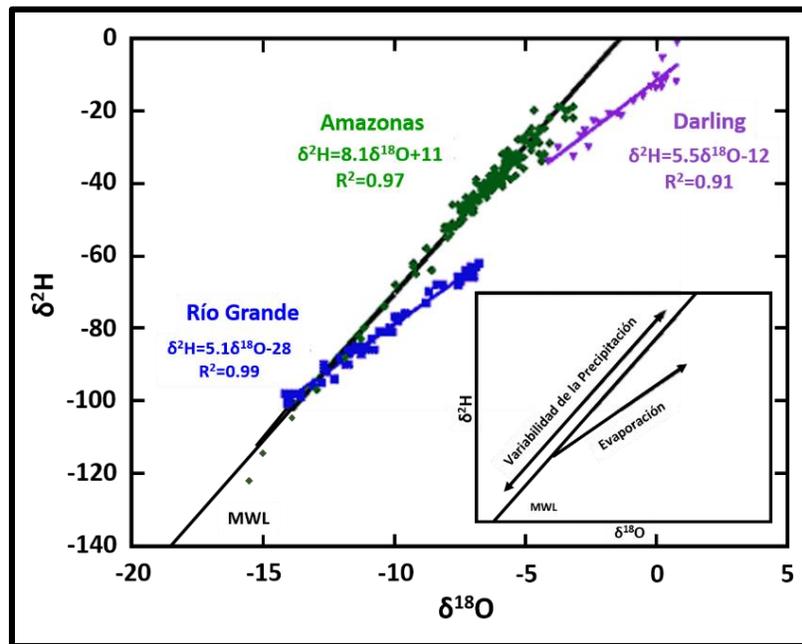


Figura 15. En ríos de regiones húmedas (Amazonas) mayormente coinciden con la GMWL. Pero en ríos de tierras áridas (Río Grande al SW de Estados Unidos y el río Darling en Australia) se desvían de la GMWL. *Modificada de Isotopes and Hidrology en: www.sahra.arizona.edu*

De igual manera, la humedad relativa afecta la composición isotópica del vapor de agua y se refleja en el valor de Deuterio o mejor conocido exceso de deuterio, de la línea de agua meteórica. Si la región fuente de vapor para la precipitación es árida (baja humedad) los valores de deuterio serán altos (arriba de 20), en contraste, los valores de deuterio para regiones húmedas serán bajos y cercanos a cero. Las aguas que han experimentado evaporación tienen valores del exceso de deuterio más bajos de 10, situándose a la derecha y por debajo de la GMWL (figura 16). La composición típica de las precipitaciones que se producen en la mayor parte de la Península Ibérica se encuentra a la izquierda de esta línea

dando excesos de deuterio entre 12‰ y 17‰. Por lo tanto, valores de DE inferiores a 12‰ o negativos indican que el agua ha experimentado una evaporación importante (Isótopos del agua en: www.miliarium.com).

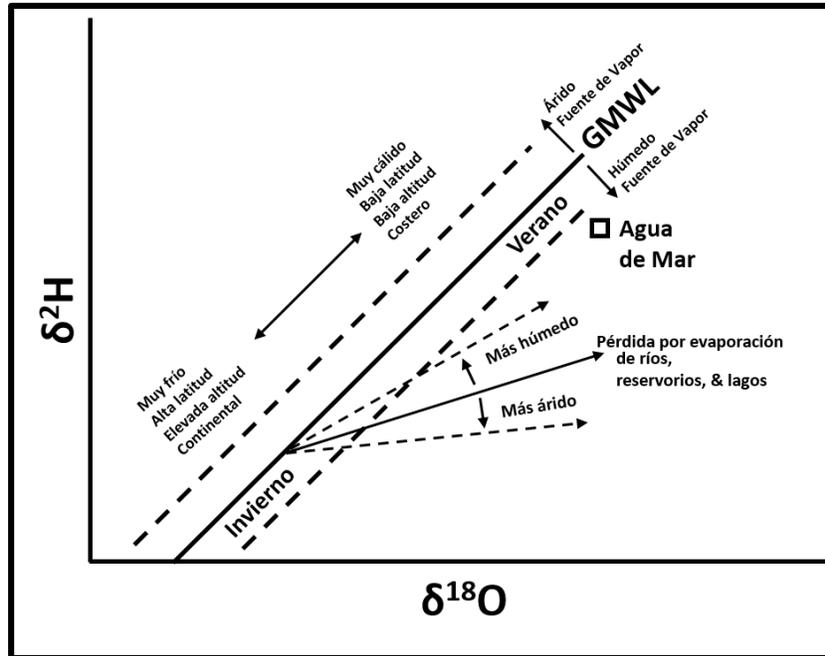


Figura 16. Diagrama de como los procesos hidrológicos afectan la composición isotópica del oxígeno e hidrógeno del agua. Modificada de *Isotopes and Hidrology* en: www.sahra.arizona.edu.

II.8.5 Aplicaciones hidrológicas

Los valores $\delta^{18}\text{O}$ y δD pueden ser usados para trazar el ciclo hidrológico, desde la evaporación en el océano hasta la precipitación local y agua subterránea. Debido a que los valores $\delta^{18}\text{O}$ y δD tienen una fuerte correlación positiva con la temperatura su medición en núcleos de hielo son valiosos indicadores de la variabilidad del clima y sus valores pueden ser usados para datar nieve y determinar su tasa promedio de acumulación. Además, los isótopos del agua pueden ser usados para determinar evaporación (en ríos, reservorios y lagos), fuentes de recarga, diferenciación de aguas connatas y meteóricas, paleoclimas o paleorecargas (Coplen et al., 2000).

II.8.6 Estándar para el análisis de los isótopos del agua

Existe un amplio rango de estándares para los isótopos de hidrógeno. El estándar $\delta^{18}\text{O}$ y δD adoptado hasta 1976 fue el Estándar Promedio de Agua Oceánica (SMOW, por sus siglas en inglés), del cual, la composición isotópica representa el promedio del agua del mar. El SMOW fue seleccionado como estándar porque representa el inicio y fin de un circuito dentro del ciclo hidrológico, además de que contiene cerca del 97% de toda el agua de la Tierra y se considera el punto cero de la escala δ (Bowen, 1988; Hoefs, 2004). En 1976, en Viena, se decide sustituir el SMOW por el Vienna-SMOW (V-SMOW) el cual es una muestra de agua hipotética puesto que fue obtenido físicamente a través de la mezcla de agua de mar destilada con pequeñas cantidades de otras aguas a fin de lograr una composición isotópica lo más cercana posible al estándar definido (SMOW), Bowen, (1988); Hoefs, (2004). Existen otros estándares que pueden emplearse para verificar la certeza en la preparación de la muestra y de la espectrometría de masa. En la siguiente tabla se mencionan algunos de ellos y los valores δ con respecto al V-SMOW.

Estándar	Descripción	Valor δ^*
+V-SMOW	Vienna Standar Mean Ocean Water	0
GISP	Greenland Ice Sheet Precipitation	-189.9
+V-SLAP	Vienna Standar Light Antarctic Precipitation	-428
NBS-30	Biotita	-65

Tabla 5. Estándares isotópicos de Hidrógeno. * El valor δ se refiere a la razón isotópica D/H. Tomada de Hoefs, (2004). + Bowen, 1988 reporta valores $\delta\text{D} = +0.2\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +0.04\text{‰}$ para V-SMOW y $\delta\text{D} = -428\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = -2.20\text{‰}$ para SLAP.

II.8.7 Preparación de las muestras para determinar las razones isotópicas de D/H

El análisis de las razones isotópicas de D/H del agua se realiza en H_2 gas. Existen dos técnicas de preparación: 1) equilibrio de algunos mililitros de muestras con hidrógeno gaseoso, seguido de la medición por espectrometría de masas y el cálculo de la razón D/H del H_2 equilibrado. 2) el agua es convertida a hidrógeno haciéndola pasar sobre metales calientes (uranio, zinc, cromo) generando reacciones de reducción. La reducción del agua

empleando Uranio, se lleva a cabo dentro de líneas de vacío con uranio metálico el cual se limpia con propanol y ácido nítrico. Como el H no se condensa a la temperatura del nitrógeno líquido, este se comprime dentro de un tubo/bulbo con una bomba de mercurio. Una vez comprimida el agua, las diferentes muestras enriquecidas con ^2H se pasan a través de un horno de uranio a una temperatura de 600°C generando un efecto de memoria isotópica (Wong y Schoeller; 1990). Por otro lado, la reducción del agua empleando zinc como agente reductor se realiza con vasos de reacción de cuarzo en condiciones de vacío de $<10^{-4}$ mbar que se rellenan con hidrógeno seco. Se deja fluir el hidrógeno a aproximadamente 50 mL/min, posteriormente se congela la muestra con nitrógeno líquido y se produce nuevamente el vacío dentro del vaso a $<10^{-4}$ mbar. Después el agua en la muestra es reducida a hidrógeno calentando una placa de zinc a 450°C por 30 min, para posteriormente enfriarla a temperatura ambiente, de esta manera, el hidrógeno está listo para determinar las razones isotópicas de D/H (Wong y Schoeller; 1990). El primero de los métodos implica una serie de complicaciones durante su medición por espectrometría de masas además, existe un gran factor de fraccionamiento el H_2 medido produciendo un gran empobrecimiento en D; por lo que el segundo método sigue siendo el método clásico y el más ampliamente empleado en la determinación de las razones isotópicas de D/H.

El análisis para la obtención del $\delta^{18}\text{O}$ se realiza con dióxido de carbono previamente equilibrado con la muestra de agua a temperatura constante (usualmente 25°C). Entre 1 y 3 mL de agua se añaden a los vasos de reacción y se bombean fuera de ellos a través de tubos capilares (sin fraccionamiento) conectados al espectrómetro de masas, como sólo dos tercios del O_2 reaccionan con el CO_2 el factor de fraccionamiento puede ser determinado (Clark y Fritz, 1997). Este método es el más habitual en la preparación de las muestras para determinar el $\delta^{18}\text{O}$ (agua en equilibrio con CO_2) en la que 1 milimol de CO_2 (10 a 20 mL) está en equilibrio con unos pocos mililitros de agua (generalmente a $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$). Para medir la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, se transfiere una alícuota de CO_2 en equilibrio al espectrómetro de masas. Ya que el cociente $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en el CO_2 y en el H_2O es diferente se ha de corregir el valor $^{18}\delta$ obtenido en este fraccionamiento. No obstante, como la muestra y el material de referencia internacional se tratan idénticamente (es decir, cantidades iguales de agua y de dióxido de carbono a una misma temperatura), la corrección es irrelevante (Mook,

2001). En otras palabras, el valor de $^{18}\delta$ del CO_2 en equilibrio con la muestra de agua es igual al valor $^{18}\delta$ del agua, donde los valores de $^{18}\delta$ se refieren a la referencia internacional V-SMOW.

El tiempo para alcanzar el equilibrio depende de la amplitud y frecuencia de la agitación y de la cantidad de muestra. Los tiempos de equilibrio típicos se encuentran entre 4 y 8 horas. Se utilizan dos métodos para extraer el oxígeno y otros gases de la muestra de agua antes de que se llegue al equilibrio (Mook, 2001):

- (i) congelando la muestra y eliminando los gases mediante un bombeo a través de la repetición del procedimiento.
- (ii) bombeando la muestra de agua a temperatura ambiente a través de un capilar para minimizar así la evaporación de la muestra (y como consecuencia, el fraccionamiento isotópico).

Para que el CO_2 disuelto y el HCO_3^- tengan una concentración mayor, el pH del agua debe encontrarse en el rango de 6 a 7, en caso contrario, se añade una gota de H_3PO_4 concentrado (Mook, 2001).

II.9 Isótopos de Azufre

II.9.1 Generalidades

El azufre es el elemento determinante de los sulfuros y provee información detallada acerca del origen de estos minerales a través de sus isótopos estables (Seal, 2006). Tiene un número atómico 16, es un no metal abundante e insípido que puede encontrarse en forma nativa en regiones volcánicas y en sus formas reducidas formando sulfuros y sulfosales o bien en sus formas oxidadas como sulfatos. Es multivalente y son comunes los estados de oxidación -2, +2, +4 y +6.

El azufre se encuentra presente en casi todos los ambientes (litósfera, biósfera y atmósfera) y puede ser el principal componente en los depósitos minerales, en los cuales es el no metal dominante, ocurre como sulfato en agua de mar oxigenada y sistemas abiertos. En su forma reducida (H_2S y otras especies) reside en cuencas anóxicas y en el agua de poro de sedimentos, como sulfuro en depósitos minerales metálicos asociados a rocas ígneas, sedimentarias o metamórficas. En su forma oxidada (sulfatos) en los océanos y rocas evaporíticas o en forma nativa en capas de rocas de domos salinos (Hoefs, 2004; Craddock, 2008; Krouse, 1980, Faure y Mensing, 2005). Es componente menor en rocas ígneas y metamórficas, en la biósfera a través de sustancias orgánicas, en agua y sedimentos marinos en forma de sulfuro y sulfato (Hoefs, 2004; Craddock, 2008). La forma en la que se presenta el azufre en los distintos ambientes terrestres cubre un amplio rango de temperatura de interés geológico, lo que lo hace de especial interés en la geoquímica de isótopos estables y se considera una herramienta poderosa en el estudio de los depósitos de sulfuros minerales (Hoefs, 2009, Faure y Mensing, 2005). El azufre tiene cuatro isótopos estables cuyas abundancias y masas se presentan en la tabla 6.

Isótopo	Abundancia (%)	Masa (uma)
^{32}S	95.02	31.972070
^{33}S	0.75	32.971456
^{34}S	4.21	33.967866
^{36}S	0.02	35.967080

Tabla 6. Abundancias y masa de los isótopos estables de azufre (S). Faure y Mensing (2005), Hoefs, (2004).

II.9.2 La Troilita como estándar para el análisis de azufre

La masa del ^{34}S es 6.2% más grande que la masa del ^{32}S , lo cual es suficiente para producir el fraccionamiento isotópico. La razón $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ es de 0.0443, la cual, está basada en las abundancias isotópicas. La composición isotópica del S se expresa en términos de $\delta^{34}\text{S}$ y está definida como:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{spl} - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{std}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{std}} \right] \times 10^3\text{‰} \quad (26)$$

El estándar para los isótopos de azufre es el azufre contenido en la troilita (FeS) del meteorito de hierro del Cañón del Diablo, cuya razón $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ es de 0.0450. La troilita es un estándar apropiado porque la composición isotópica de azufre en rocas máficas es muy similar a este tipo de meteoritos (Faure y Mensing, 2005). El valor $\delta^{34}\text{S}$ de un muestra dada para S terrestre puede ser interpretado como una medida del cambio que ha tenido su composición isotópica desde su introducción inicial hacia la corteza de la Tierra (Faure y Mensing, 2005).

II.9.3 Preparación de las muestras para el análisis de los isótopos de azufre

En muestras de suelos, la extracción del sulfato soluble puede hacerse a través de una simple lixiviación con agua destilada, mientras que los sulfuros minerales pueden tratarse con ácido clorhídrico, si son formas solubles en ácido, u oxidarlos usando $\text{HNO}_3\text{-Br}_2$ (Rees y Holt, 1991).

La preparación de las muestras para el análisis isotópico del azufre emplea generalmente dióxido de azufre (SO_2 , gas) y existen tres métodos para su producción (Rees y Holt, 1991, Hoefs, 2009), sin embargo sólo se describirá el método b por ser el más ampliamente utilizado:

- a) Combustión a alta temperatura del azufre como sulfuro en una corriente de oxígeno o de oxígeno más nitrógeno.
- b) Oxidación a alta temperatura del azufre como sulfuro empleando un donador sólido de oxígeno como el pentóxido de vanadio (V_2O_5) u óxidos de cobre (CuO o Cu_2O)
- c) Conversión directa (alta temperatura) del azufre del sulfato a dióxido de azufre.

El empleo de los óxidos de cobre (CuO y Cu_2O) demostró que a bajas temperaturas el CuO arroja mejores resultados con respecto al Cu_2O , el CuO es más estable en su almacenamiento en contacto con el oxígeno atmosférico que el Cu_2O , sin embargo, el uso del pentóxido de vanadio como oxidante presentó mejores resultados lo que lo hace el método más utilizado en un gran número de laboratorios (Rees y Holt, 1991). Al emplear SO_2 para la medición por espectrometría de masas, combinado con V_2O_5 , CuO o Cu_2O , es importante minimizar la producción del trióxido de azufre ya que se puede presentar un fraccionamiento isotópico entre el SO_2 y SO_3 (Hoefs, 2009). Para la extracción de sulfatos y azufre total se emplea un agente reductor y un ácido –Sn (II)+ácido fosfórico. La reducción térmica del sulfato a SO_2 implica que el sulfato y sulfito diseminados en la roca son convertidos a SO_2 y H_2S simultáneamente, pero analizados por separado (Hoefs; 2004).

Para la conversión directa del sulfato de bario ($BaSO_4$) a dióxido de azufre se empleaba cuarzo pulverizado fusionado en un tubo de cuarzo y se calentaba a $\sim 1400^\circ C$, el SO_2 producido se colectaba en una trampa fría y el oxígeno se bombeaba fuera del tubo. Con el tiempo la temperatura para convertir el $BaSO_4$ a SO_2 se redujo al adicionar a la reacción una mezcla de pentóxido de vanadio (V_2O_5). La mezcla empleada fue: $BaSO_4$, V_2O_5 y SiO_2 en proporción por peso 1:3:2 a una temperatura de reacción de 1000 a $1050^\circ C$, el cobre fue usado para unir al oxígeno libre formado en la reacción mediante la inclusión de alambre de cobre en el tubo de reacción (Rees y Holt, 1991). Modificaciones a este método sugieren el uso de $BaSO_4$, V_2O_5 y SiO_2 en proporciones de 1:10:10 con una temperatura de reacción de $900^\circ C$, de igual manera se emplea un alambre de cobre para asegurar una formación poco significativa de SO_3 (Rees y Holt, 1991).

Los métodos de preparación para generar el dióxido de azufre usualmente están contaminados en mayor o menor grado con agua o dióxido de carbono por lo que deben purificarse. El procedimiento normal de purificación es atrapar la mezcla de $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$ en una trampa U, usando nitrógeno líquido, se baja la temperatura hasta -80°C reemplazando el nitrógeno líquido por agua-nieve seca de hielo-acetona, así el H_2O es retenida mientras el SO_2 y CO_2 son transferidos en condiciones de vacío a otra trampa a la temperatura del nitrógeno líquido. La temperatura de esta trampa es llevada a -131°C , que es la temperatura de congelamiento del n-pentano y así, el CO_2 se bombea hacia el drenaje de desecho, mientras que el SO_2 es retenido y transferido a un vaso de almacenamiento (Rees y Holt, 1991).

Normalmente las muestras de SO_2 en la línea de preparación y listas para ser inyectadas al sistema del espectrómetro de masas no se analizan directamente. Las muestras son almacenadas por horas, días o semanas previas al análisis. La forma más simple de almacenar las muestras es empleando un tubo pyrex el cual se funde de un extremo y en el otro se coloca una llave de paso con el ajuste adecuado para fijarlo a la línea de preparación o a el espectrómetro de masas. Si se requiere un almacenamiento a largo plazo, existe el riesgo de filtración de impurezas en la muestra almacenada y será necesario purificar la muestra nuevamente, en ese caso, la mejor alternativa es almacenar la muestra en recipientes cerrados (Rees y Holt, 1991).

Una técnica alternativa al análisis de los isótopos de S es el método que emplea SF_6 que presenta otras ventajas con respecto al método con pentóxido de vanadio: no tiene el efecto de memoria en el espectrómetro de masa por que el F es monoisotópico por lo que no son necesarias las correcciones de los datos crudos obtenidos. Actualmente, se ha demostrado que esta técnica es ideal para la medición de las razones isotópicas de $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ (Hoefs, 2009). Las muestras de sulfuro de plata reaccionan con un exceso de 20x molar de BrF_5 por 16 h a 300°C en tubos de reacción de níquel produciéndose SF_6 , el cual, es separado del BrF_5 sin reaccionar y de otros productos de reacción a través de una serie de destilaciones al vacío desde trampas enfriadas con baños de acetona-hielo y hacia trampas enfriadas con nitrógeno líquido. La limpieza final del SF_6 es efectuada por

cromatografía de gases, este paso, debe ser cuidadosamente realizado puesto que el fraccionamiento isotópico puede ocurrir durante la cromatografía de gases sin que se haya recuperado por completo el SF₆ (Rees y Holt, 1991).

II.9.4 Reservorios de azufre

El análisis de los isótopos estables de azufre permite obtener información a detalle de las variaciones en la composición isotópica de los sulfuros minerales, sulfatos minerales o especies acuosas de azufre, causadas por el fraccionamiento de los isótopos entre las fases que contienen azufre. Estas variaciones derivan de las diferencias en la temperatura o en las reacciones de oxidación y reducción que actúan sobre el azufre. Las reacciones de oxidación y reducción ocurren a altas temperaturas (sistemas ígneos), temperaturas medias (sistemas hidrotermales) y a bajas temperaturas (diagénesis sedimentaria). Bajo condiciones de altas temperaturas las reacciones se realizan bajo condiciones de equilibrio, mientras que a bajas temperaturas el desequilibrio prevalece (Seal, 2006).

La variabilidad en la composición isotópica del azufre terrestre es grande debido al amplio rango de los estados de valencia del azufre, +6 a -2, (Krouse y Mayer, 2000). El azufre en su estado de valencia más alto tiende a estar enriquecido en isótopos pesados y los procesos unidireccionales son los responsables primarios de las variaciones en las abundancias isotópicas. El reservorio de referencia común para los isótopos de azufre en sistemas terrestres son el azufre meteórico y el agua de mar (Seal, 2006). El azufre de origen meteórico como el de la Troilita del Cañón del Diablo provee una referencia cercana a la composición global de la Tierra. Los meteoritos de hierro tienen valores $\delta^{34}\text{S} = 0.2 \pm 0.2\%$, valores cercanos a los de los basalto prístinos de cresta midoceánica ($\delta^{34}\text{S} = 0.3 \pm 0.5\%$). Los procesos geoquímicos como la oxidación y reducción fraccionan profundamente a los isótopos de S alejándolos de los valores globales de la Tierra en el sistema geológico (figuras 18 y 19). Los procesos de oxidación producen especies *enriquecidas* en ³⁴S respecto al material inicial, mientras que los procesos de reducción producen especies *empobrecidas* en ³⁴S (Seal, 2006).

Los compuestos naturales de azufre cubren un amplio rango de valores $\delta^{34}\text{S}$ que pueden ser tan bajos como -50‰ o tan altos como +50‰ (Krouse y Mayer, 2000). Las reacciones oxidación-reducción involucran azufre reducido del interior de la Tierra que a través de su historia ha resultado en un $\delta^{34}\text{S}$ de $21.0 \pm 0.2\text{‰}$ para el sulfato disuelto en los océanos modernos (Seal, 2006). El $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato en océanos antiguos registrado en las secuencias evaporíticas marinas ha variado desde valores cercanos a 0‰ durante el Arqueano hasta valores superiores a 35‰ durante el Cámbrico (Seal, 2006). Las variaciones isotópicas en los distintos reservorios de azufre pueden ser grandes $\delta^{34}\text{S} \sim 20$ a 50‰, por lo que pueden usarse como trazadores clave de fuentes y ciclos de las especies de azufre en procesos biológicos y geoquímicos (Craddock et al., 2008). Variaciones isotópicas del orden de 180‰ han sido documentadas; los sulfatos "más pesados" con valores $\delta^{34}\text{S}$ superiores a +120‰ y los sulfuros "más ligeros" con valores $\delta^{34}\text{S}$ cercanos a -65‰ –figuras 18 y 19, (Hoefs, 2009).

II.9.4.1 Azufre en rocas sedimentarias Precámbricas

El $\delta^{34}\text{S}$ en minerales de rocas sedimentarias de edad precámbrica provee información acerca del curso de la evolución biológica durante el Eón Arqueano. La reducción sulfato-bacterial (proceso primario responsable del fraccionamiento isotópico del azufre) no existió durante el Arqueano temprano, su evolución fue retrasada hasta que la concentración del sulfato en los océanos se incrementó lo suficiente debido a la actividad de la bacteria fotosintética verde y azul que oxidó H_2S a SO_4^{2-} hace 2×10^9 años, la concentración de oxígeno en la atmósfera se incrementó a un nivel que permitió la oxidación directa del sulfuro a sulfato (Faure y Mensing, 2005). La aparición de las bacterias sulfato reductoras quedó registrada en la composición isotópica del S en rocas Precámbricas debido a que estas bacterias fraccionan, mientras que las bacterias fotosintéticas no; por lo que los valores $\delta^{34}\text{S}$ medidos en las rocas volcano-sedimentarias más viejas de la Tierra (3.7×10^9 años) son muy cercanos a cero lo que indica que las bacterias sulfato reductoras no existieron durante el Arqueano temprano (Faure y Mensing, 2005). Existen indicios que la reducción sulfato bacterial comenzó entre 3.2 y 2.8 Ga, basándose en los valores $\delta^{34}\text{S}$ (-10 a +10‰) de la Formación de Hierro Michipicoten

(Ontario, Canadá) con 2.5 Ga; valores $\delta^{34}\text{S}$ en pirita de rocas verdes del Lago Deer (Minnesota) de edad >2.6 Ga están entre -2.3 a +11.1‰. Rocas más jóvenes como las pizarras Onwatin en Ontario, reportan valores $\delta^{34}\text{S}$ superiores a +26‰.

II.9.4.2 Azufre en sedimentos recientes

Experimentos de laboratorio con *Desulfovibrio desulfuricans* indican que el H_2S metabólico, producido por la reducción del sulfato, está enriquecido en ^{32}S por arriba de 25‰ en relación al sulfato (Faure y Mensing, 2005). Sin embargo, las diferencias entre los cultivos de laboratorio y las bacterias en ambientes naturales son importantes, las bacterias en la naturaleza no son resto de algo, sino que crecen, mueren y pueden vivir en sistemas cerrados o abiertos dependiendo de la disponibilidad de los sulfatos, las temperaturas pueden ser mucho más bajas que en un experimento de laboratorio y la comida puede fluctuar. Como una consecuencia, los ambientes euxínicos modernos comúnmente contienen H_2S enriquecido en ^{32}S un 50‰ o más con respecto al sulfato coexistente. En el Mar Negro, se han determinado valores $\delta^{34}\text{S}$ de +19.2‰ para el sulfato en relación a la Trolilita del Cañón del Diablo, mientras que el H_2S disuelto tuvo un valor de -31.9‰ (Faure y Mensing, 2005). En agua de poro de sedimentos del Mar Báltico se han reportado una diferencia entre 50 a 60‰ entre los valores $\delta^{34}\text{S}$ de sulfatos disueltos y sulfuros, esta diferencia se debe principalmente a una reducción de sulfuros vía bacterias; el valor $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros disueltos se ve influenciada también por la precipitación de pirita, la cual concentra ^{34}S principalmente. Se ha observado que los valores $\delta^{34}\text{S}$ tanto del sulfato como de los sulfuros disueltos en el agua de poro se incrementa en función de la profundidad, es decir, tanto el sulfato como el sulfuro se enriquecen en ^{34}S , por ejemplo, en el núcleo 2092 del mar Báltico se observó que los valores $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos disueltos se incrementa de +20‰ en la cima, a +60.7‰ a una profundidad de 30 cm, mientras que los sulfuros disueltos cambian de -24.6‰ a los 4 cm de profundidad, a -2.0‰ a 30 cm (Faure y Mensing, 2005). En estos sedimentos, el principal portador de S es la pirita, menores cantidades de S pueden ocurrir como FeS (hidrotrolilita), S nativo, S orgánico y sulfato, los sedimentos depositados recientemente en el mar Báltico están enriquecidos en ^{32}S en un 35 a 55‰ comparado con el sulfato marino. Se ha confirmado que los sulfuros minerales asociados a sedimentos marinos recientemente depositados están enriquecidos en ^{32}S con

respecto al sulfato marino y comúnmente tienen valores $\delta^{34}\text{S}$ negativos (Faure y Mensing, 2005).

Sulfuros minerales en sedimentos lacustres se encuentran de igual manera enriquecidos en ^{32}S respecto a los sulfatos asociados, debido a la acción de bacterias anaerobias (Faure y Mensing, 2005).

II.9.4.3 Azufre en rocas ígneas

La composición isotópica del S en rocas ígneas derivadas del manto es similar a la obtenida en meteoritos (Faure y Mensing, 2005). En basaltos de olivino de Alemania se han determinado valores promedio $\delta^{34}\text{S}$ de $+1.3\pm 0.5\text{‰}$; valores de $+0.3\text{‰}$ a $+1.6\text{‰}$ se han obtenido para el S extraído de toleítas de la Cresta del Atlántico Medio. Algunos cuerpos gabroícos intrusivos están fuertemente enriquecidos en ^{34}S con respecto al azufre meteórico lo que indica que la composición isotópica del azufre en el manto es variable o que pudo haber sido alterada, previo a su cristalización, en el magma (Faure y Mensing, 2005). Los valores para rocas graníticas son más variables, entre $+9$ hasta -4‰ , en ocasiones alcanzan valores de -11‰ . En rocas graníticas el amplio rango de valores $\delta^{34}\text{S}$ se atribuye a la incorporación de S fraccionado de rocas sedimentarias; los valores $\delta^{34}\text{S}$ positivos en los magmas graníticos se debe a que contienen S aportado por sulfatos marinos durante la fusión o asimilación de rocas sedimentarias en la zona de subducción. Por otro lado, la rocas graníticas pueden tener valores $\delta^{34}\text{S}$ negativos cuando se han formado por fusión de rocas sedimentarias o metamórficas que contienen S enriquecido previamente en ^{32}S por fraccionamiento bacterial (Faure y Mensing, 2005). Los valores $\delta^{34}\text{S}$ de las rocas derivadas del manto pueden cambiar por varios procesos: *contaminación* del magma basáltico con S derivado de rocas sedimentarias, *alteración hidrotermal* de los basaltos por el agua de mar, *desgasificación de SO_2* que produce un fraccionamiento isotópico durante el proceso, previo a la cristalización de los flujos de lava (Faure y Mensing, 2005).

II.9.4.4 Azufre en depósitos de sulfuros minerales

Una parte importante del estudio de los isótopos de S radica en contribuir a un mejor entendimiento acerca del origen y formación de los depósitos de sulfuros. Es importante distinguir entre los depósitos minerales formados como resultado de la actividad ígnea de aquellos de origen sedimentario. Así, el S que ha estado sujeto a la reducción bacteriana del sulfato en sedimentos depositados recientemente llega a enriquecerse en ^{32}S comparado con el sulfato marino. Por otro lado, el S asociado a rocas ígneas derivadas del manto superior es isotópicamente similar a los meteoritos y comúnmente tiene valores $\delta^{34}\text{S}$ cercanos a cero. Este hecho sugiere que la composición isotópica del S puede ayudar a distinguir depósitos minerales relacionados a actividad ígnea de aquellos de origen sedimentario (Faure y Mensing, 2005).

Los depósitos minerales derivados de fuentes ígneas tienen un estrecho rango de valores $\delta^{34}\text{S}$ cercanos a un valor $\delta^{34}\text{S}=0\%$, mientras que los depósitos minerales que contienen S biogénico tienden a tener valores $\delta^{34}\text{S}$ negativos y más variables (Faure y Mensing, 2005). En la práctica la determinación de la fuente del S en depósitos de sulfuros minerales es mucho más complicada y los criterios mencionados ocurren en raras ocasiones porque los depósitos minerales tienen historias complejas y a menudo no pueden ser clasificados adecuadamente como singenéticos (sedimentarios) o epigenéticos (ígneo-hidrotermal). La composición isotópica del S puede modificarse después de su deposición por metamorfismo hidrotermal, en algunos casos, los depósitos hidrotermales de origen ígneo tienen un amplio rango de valores $\delta^{34}\text{S}$ ocasionado por la presencia de diferentes generaciones de minerales depositados secuencialmente bajo diferentes condiciones. Los depósitos minerales asociados con rocas sedimentarias pueden tener un estrecho rango de valores $\delta^{34}\text{S}$ debido a que se formaron en un gran reservorio de sulfato bajo condiciones ambientales constantes (Faure y Mensing, 2005).

Mientras que la composición isotópica en algunos depósitos minerales hidrotermales tiene un rango bastante estrecho y, por lo tanto, un origen muy específico, en otros, este rango es bastante amplio y probablemente con múltiples orígenes (figura 17). Por ejemplo, los

sulfuros minerales del depósito tipo Mississippi Valley tiene un rango $\delta^{34}\text{S}$ que abarca por completo el rango composicional del azufre indicando los múltiples orígenes de este depósito, mientras que otros depósitos (tipo Kuroko, pórfidos de Cu) tienen un rango más específico (Rollinson, 1993).

Los rangos de los valores $\delta^{34}\text{S}$ en algunos depósitos hidrotermales dependen de la reducción inorgánica y bacteriológica del sulfato (alta o baja temperatura) así como de su origen (Rollinson, 1993):

- a) Reducción inorgánica del sulfato de agua de mar (alta temperatura). La mayoría de los minerales tipo Kuroko tienen un intervalo de valores $\delta^{34}\text{S}$ de sulfuros de +5 a +8‰, en los sulfatos los valores $\delta^{34}\text{S}$ tienen un intervalo de 21.5 a 28.5‰, el cual, es muy cercano al valor $\delta^{34}\text{S}$ del agua de mar contemporánea.
- b) Reducción inorgánica del sulfato (baja temperatura). La mineralización de cobre, en capas rojas de la cuenca de Chesire en Inglaterra, asociada con depósitos de evaporitas tiene un amplio intervalo de valores $\delta^{34}\text{S}$ de -1.8 a +16.2‰ para sulfuros, los valores $\delta^{34}\text{S}$ asociados a la barita abarcan de 13.8 a 19.3‰, éstos últimos valores son cercanos a los sulfatos de evaporitas de capas sobreyacentes (18.4 a 20.8‰); lo que sugiere que tanto la barita como los sulfuros derivan de la misma fuente.
- c) Reducción bacteriológica del sulfato (baja temperatura). Rammelsberg (en Alemania) es un cuerpo mineralizado de sulfuros masivos hospedado en sedimentos y está constituido de clastos que contienen una proporción variable de pirita, calcopirita, y otros sulfuros junto con silicatos. Los valores $\delta^{34}\text{S}$ de la pirita se conjuntan en tres grupos: +12 a +16‰, +3 a -3‰ y -10 a -17‰. Los más bajos valores $\delta^{34}\text{S}$ pueden explicarse por una reducción bacteriológica del sulfato de agua de mar (el factor de fraccionamiento es de alrededor de $-45 \pm 20\%$) en un sistema parcialmente abierto. Los valores $\delta^{34}\text{S}$ más altos se deben probablemente a un origen hidrotermal y los dos grupos de clastos fueron mezclados durante la sedimentación.

- d) Azufre de origen magmático. Los depósitos de pórfidos de cobre son los mayores candidatos para una fuente magmática e ígnea de S. Los valores $\delta^{34}\text{S}$ para sulfuros tienen estrecho intervalo entre -3 a +1‰, cercanos al manto. Las fases de sulfato y sulfuro están en equilibrio y caen en el intervalo de temperatura de 450-650°C.

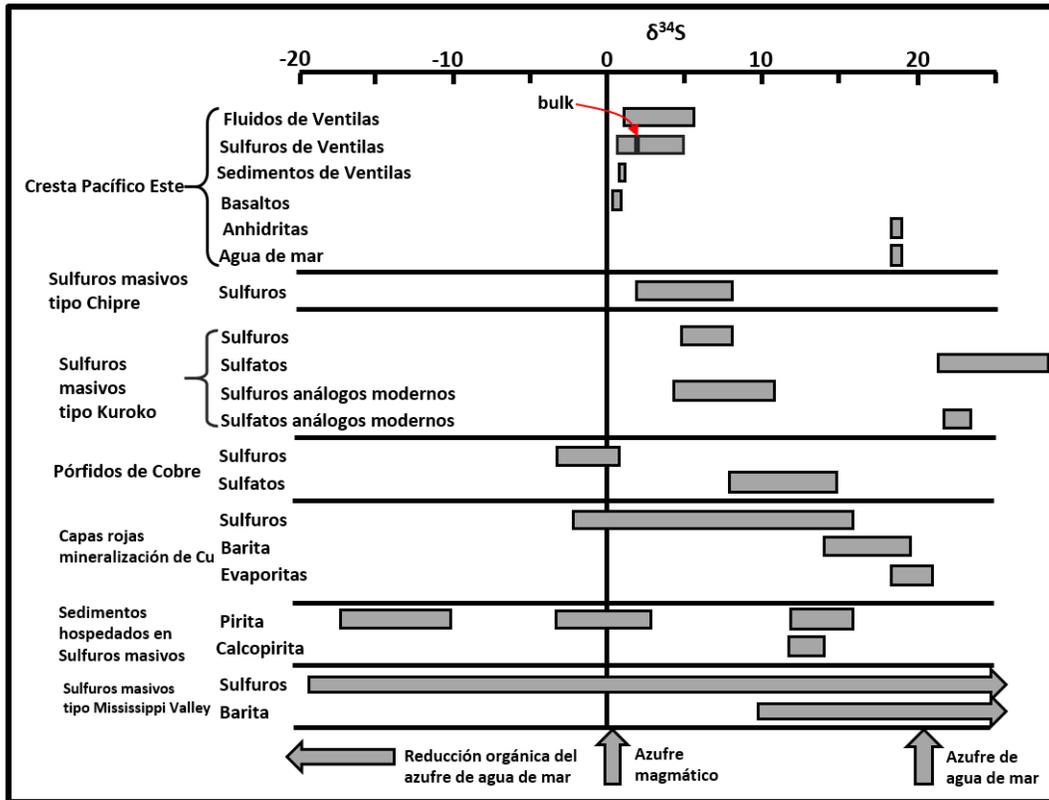


Figura 17. Valores $\delta^{34}\text{S}$ para minerales que contienen azufre en depósitos hidrotermales. *Modificada de Rollinson, 1993.*

II.9.4.5 Azufre en el ambiente

La atmósfera contiene azufre derivado de fuentes naturales y antropogénicas con un amplio intervalo de composición isotópica. Debido a ello el estudio del S, desde el punto de vista isotópico, se ha empleado para identificar la (s) fuente (s) responsables del contenido de S en la atmósfera y la precipitación. El azufre puede entrar a la atmósfera en diferentes formas químicas, SO_2 , H_2S , SO_4^{2-} , azufre nativo y una variedad de compuestos orgánicos de S (Faure y Mensing, 2005). El sulfato en la precipitación meteórica está asociado a los iones H^+ que originan la lluvia ácida que resulta en la acidificación de ríos y lagos dañando a la

flora y fauna que vive en ellos. La importancia de las fuentes antropogénicas y naturales de S en la atmósfera varía dependiendo de la actividad industrial, y el efecto de la descarga de los compuestos de S en su composición isotópica depende de la composición isotópica de esas fuentes (Faure y Mensing, 2005). La mayoría del azufre atmosférico reporta un intervalo isotópico entre -5 y 25‰ , mientras que, el sulfato derivado de fuentes marinas oscila entre $+15$ y $+21\text{‰}$ (Krouse y Mayer, 2000). Las fuentes terrestres naturales de azufre atmosférico están empobrecidas en ^{34}S con respecto al S marino. Las emisiones de gases de azufre biogénico (H_2S) de ecosistemas terrestres pueden tener valores $\delta^{34}\text{S}$ muy negativos. El azufre antropogénico liberado hacia la atmósfera durante la combustión y refinamiento de combustibles fósiles y fundición de minerales (sulfuros minerales) tienen valores $\delta^{34}\text{S}$ entre -40 a $+30\text{‰}$ (Krouse y Mayer, 2000). Valores del sulfato antropogénico en lluvia y nieve en países industrializados del hemisferio norte oscilan entre -3 a $+9\text{‰}$ (Krouse y Mayer, 2000). El SO_2 “normal” en el aire en la cercanías de Salt Lake, USA tiene una composición isotópica de $\delta^{34}\text{S} = +1.3 \pm 0.3\text{‰}$, mientras que el aire limpio colectado lejos de las fuentes antropogénicas estuvo enriquecido en ^{34}S ($+9.0 \pm 0.2\text{‰}$); Krause, (1980); Faure y Mensing, (2005). En la misma localidad, las fuentes naturales como la cuenca Great Salt Lake, ríos y H_2S bacteriogénico tuvieron valores $\delta^{34}\text{S}$ de $+1.53\text{‰}$, $+9.6\text{‰}$ y $+5.3 \pm 1.7\text{‰}$, respectivamente (Faure y Mensing, 2005).

II.9.4.6 Azufre en la pedósfera

Los compuestos orgánicos de azufre pueden ser atribuidos a la degradación de plantas muertas y restos animales a través de la transformación bacteriana subsuperficial, más del 80% del azufre total en los suelos se encuentra ligado orgánicamente como éster sulfatos o S ligado al carbón, este último compuesto se forma vía la absorción de sulfato por las plantas y microorganismos y la subsecuente sulfato reducción asimilativa resultando en pequeños efectos isotópicos (Krouse, 1980; Krouse y Mayer, 2000). El comportamiento del nivel freático influye en el movimiento ascendente y descendente de los compuestos de azufre aunque los factores biológicos son importantes también. Mientras que el transporte hacia arriba usualmente involucra los iones sulfato en solución, puede pensarse que no es el único mecanismo. Se cree que los sulfuros aparecen a profundidad como una fuente y

que tanto el H_2S como el HS^- han sido oxidados en las cercanías de la superficie. El orden de enriquecimiento en los valores $\delta^{34}S$ del sulfato < azufre elemental < sulfuro es consistente con un efecto cinético en el cual las especies más ligeras son preferencialmente oxidadas (Krosue, 1980).

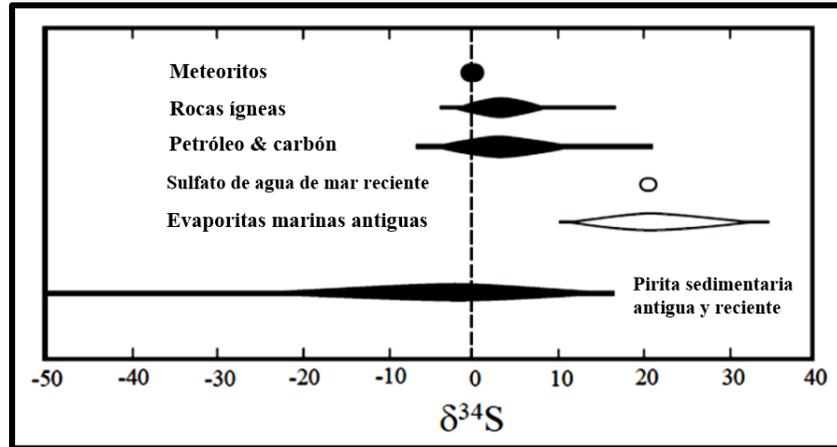


Figura 18. Valores $\delta^{34}S$ de algunos reservorios geológicos de azufre importantes. Modificada de Seal (2006), página 637.

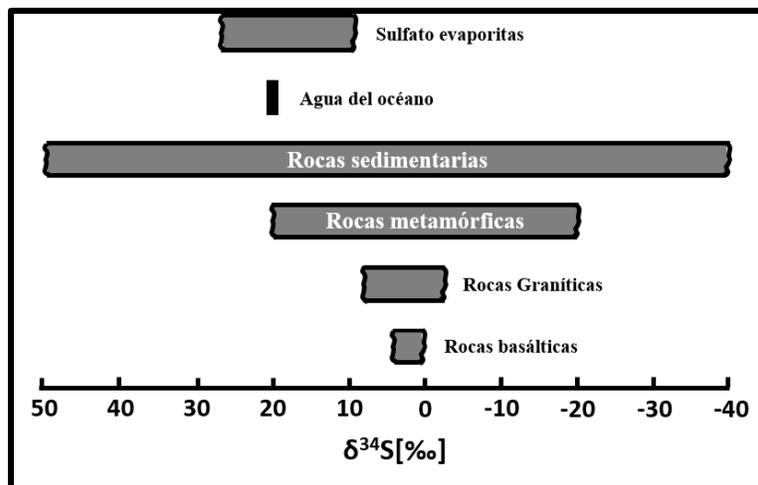


Figura 19. Valores $\delta^{34}S$ de algunos reservorios geológicos de azufre importantes. Modificada de Hoefs, (2009), página 72.

II.9.5 Fraccionamiento

La mayoría del fraccionamiento isotópico es resultado de las variaciones en las propiedades termodinámicas de las moléculas que son dependientes de la masa (Seal, 2006). Los

distintos factores que influyen la magnitud del fraccionamiento al equilibrio de los isótopos estables son la temperatura, composición química, estructura cristalina y presión. Para el caso de los isótopos de S la temperatura y la composición química son los más importantes; los efectos de presión son mínimos bajo condiciones de la corteza superior (Seal, 2006). Variables como el estado de oxidación, carga iónica, masa atómica están relacionadas con la dependencia del fraccionamiento isotópico, en sistemas que contienen azufre, pero el efecto del estado de oxidación es muy importante. Los estados de oxidación más altos del azufre están enriquecidos en isótopos pesados en relación con los estados de oxidación más bajos y el enriquecimiento general sigue la tendencia: $\text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{S}_x^\circ > \text{S}^{2-}$. Los procesos que dan lugar al fraccionamiento isotópico del azufre pueden ser dependientes e independientes de la masa, pero el primero de ellos es el proceso más importante al ocasionar las variaciones isotópicas del azufre, por ejemplo, en los sulfuros minerales (Seal 2006).

II.9.5.1 Efectos cinéticos

Reducción disimilar del sulfato. El fraccionamiento cinético del S ocurre durante procesos microbianos a través del metabolismo del azufre y principalmente durante la reducción disimilar del sulfato, este fraccionamiento es llevado a cabo por un gran número de organismos que ganan energía para crecer a través de la sulfato reducción por reacciones químicas en las cuales se oxidan carbono orgánico o H_2 , la reducción del sulfato es llevado a cabo por organismos heterotróficos particularmente por *Desulfovibrio desulfuricans* (Canfield, 2001; Sharp, 2007; Hoefs, 2009). Esta reacción está cinéticamente controlada y la tasa de reacción del ión más ligero $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ es 2.2% más grande que la del ion más pesado $^{34}\text{SO}_4^{2-}$, por lo tanto una reacción de este tipo llevada a término producirá sulfuros empobrecidos en un 22% con respecto a la fuente de agua de mar (Rollinson, 1993; Krouse y Mayer, 2000; Faure y Mensing, 2005).

La reducción disimilar del sulfato y sulfito están acompañadas por un rango muy grande de fraccionamiento isotópico (Krouse, 1980). En la sulfato reducción disimilar, las tasas rápidas están usualmente acompañadas por un fraccionamiento poco significativo que se ha interpretado como evidencia de un paso selectivo no isotópico previo a la ruptura del

enlace inicial S-O que controla la tasa de reacción (Krouse, 1980; Faure y Mensing, 2005). Por el contrario, el empobrecimiento de ^{34}S en el producto H_2S de -46‰ ha sido reportado durante la sulfato reducción por *Desulfovibrio desulfuricans* en presencia de etanol. Empobrecimientos del mismo orden se han observado durante la reducción del sulfito por *Salmonella sp.* Se ha encontrado que la reducción de azufre elemental por *Saccharomyces cerevisiae* a H_2S está acompañada de un fraccionamiento isotópico poco significativo (Krouse, 1980). Canfield (2001), reporta que existe un amplio rango de fraccionamiento durante la reducción del sulfito, desde pequeños fraccionamientos ($\Delta_{\text{sulfito-sulfuro}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfito}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfuro}}$) del orden de 6‰ con *D. salexigens* hasta un gran fraccionamiento de 37.2‰ en presencia de la levadura *S. cerevisiae*.

Los reductores de sulfatos están ampliamente distribuidos en ambientes anóxicos (bajo la interfase agua-sedimento) y pueden tolerar temperaturas que van de los -1.5°C hasta por encima de los 100°C , salinidades que varían del agua dulce a salmueras y condiciones de pH desde 5 hasta 9.5. La magnitud del fraccionamiento isotópico depende de una tasa específica ($\text{célula}^{-1} \text{ tiempo}^{-1}$) y no tanto de tasas absolutas ($\text{volumen}^{-1} \text{ tiempo}^{-1}$). Está claro que las razones de la reducción del sulfato están controladas por la disponibilidad de los compuestos orgánicos disueltos (Canfield, 2001; Hoefs, 2004, Seal 2006). La sulfato reducción en sistemas naturales tiende a producir características cinéticamente controladas, como el fraccionamiento de no equilibrio de los isótopos de azufre en ambientes bióticos y abióticos. En sedimentos depositados cerca de la superficie, bajo ambientes marinos normales (oxigenados) la actividad de la bacteria sulfato reductora está limitada por el suministro y reactividad de la materia orgánica. En cuencas euxínicas y agua dulce, en cambio, la actividad está controlada por la disponibilidad del sulfato (Seal, 2006).

La reducción de los iones de sulfato a través de bacterias anaeróbicas, como la *Desulfovibrio desulfuricans* la cual vive en sedimentos depositados en los océanos y lagos, produce sulfuros empobrecidos en ^{32}S . Estas bacterias separan el O_2 de los iones de sulfato y excretan H_2S , el cual está enriquecido en ^{32}S con respecto al sulfato remanente (Hoefs, 2004; Faure y Mensing, 2005). El fraccionamiento asociado con la reducción bacteriana del sulfato se lleva a cabo en términos de (Faure y Mensing, 2005; Krouse y Mayer, 2000):

- a) La entrada de sulfato en la célula, lo que produce un pequeño cambio en los isótopos y
- b) La ruptura del enlace S–O causa un gran cambio en la composición isotópica (arriba del 22‰) controlando el ritmo de los procesos. Este fraccionamiento se identifica como la reducción de sulfato a sulfito

Los sulfuros que se presentan naturalmente en sedimentos y aguas euxínicas están empobrecidos en ^{34}S variando desde un 45‰ hasta en un 70‰.

El fraccionamiento asociado con la sulfato reducción bacteriana típicamente tiene un rango de 15 a 71‰ en ambientes marinos en comparación con fraccionamiento abiótico al equilibrio de aproximadamente 73‰ a 25°C. Se ha podido establecer que el fraccionamiento que abarca entre 4 y 46‰ también puede ser atribuido directamente a la sulfato reducción bacteriana (Seal, 2006, Hoefs, 2009).

Otro factor de gran importancia para las variaciones de los isótopos de azufre de sulfuros naturales es cuando la reducción del sulfato toma lugar en un sistema cerrado o abierto. En un sistema abierto, en el cual, se considere un reservorio infinito de sulfato (e.g. Mar Negro) y en donde la remoción desde la fuente no produzca pérdidas detectables de material, se produce H_2S extremadamente empobrecido en ^{34}S mientras el consumo y cambio en el ^{34}S sea insignificante para el sulfato lo que significa que los valores $\delta^{34}\text{S}$ en el reservorio se preservarán sin un cambio efectivo (Hoefs, 2004; Rollinson, 1993; Krouse y Mayer, 2000). En un sistema cerrado, la pérdida preferencial de isótopos ligeros desde el reservorio tiene una reacción en la composición isotópica del material de la fuente sin reaccionar, es decir, que la composición isotópica del sulfato cambia con el decremento de la concentración del sulfato y el sulfato residual puede tener valores $\delta^{34}\text{S}$ muy altos (Hoefs, 2004, Rollinson, 1993; Krouse y Mayer, 2000).

II.9.5.2 Sulfato reducción asimilativa

Los sulfuros son producidos mayormente como un producto de la sulfato reducción bacterial. La reducción asimilativa ocurre en organismos autotróficos cuando el azufre es incorporado hacia las proteínas, particularmente como S^{2-} en los aminoácidos e involucra un cambio en estado de oxidación de +6 a -2 (Sharp, 2007). En la sulfato reducción asimilativa el azufre encontrado en los componentes celulares es asimilado del ambiente comúnmente como sulfato, en ocasiones como sulfuro o como tiosulfato, politionatos y azufre elemental. Cuando el sulfato es asimilado, debe ser reducido a sulfuro y a este proceso se le conoce como *sulfato reducción asimilativa*, para la incorporación de los principales compuestos orgánicos de azufre dentro de las células. La sulfato reducción es un proceso que requiere energía y comienza con una ingesta activa de sulfato hacia las células a través de proteínas específicas ligadas a sulfatos (Canfield, 2001). Este proceso es unidireccional, la ingesta activa de sulfato puede generarse vía adenosin-5'-fosfosulfato (APS, por sus siglas en inglés) utilizado por eucariotas fototróficas que producen oxígeno así como algunas cianobacterias, en el inicio el adenosin trifosfato (ATP, por sus siglas en inglés) se combina con el sulfato para formar el intermedio APS. De aquí, puede ser que se forme sulfato esterres o se formen compuestos de azufre reducido. Otra manera es a través del fosfoadenosin-5'-fosfosulfato (PAPS, pos sus siglas en inglés), utilizado por algunas cianobacterias. La formación de APS es precedida por la formación de PAPS conduciendo al sulfito, el cual, es además reducido a sulfuro en una reacción catalizada por enzimas sulfito reductasa (Canfield, 2001). El enlace del producto de azufre es similar al ion del sulfato disuelto y el fraccionamiento es pequeño (-4.5 a +0.5‰). El valor $\delta^{34}S$ del azufre orgánico en los organismos marinos existentes, incorporado por un proceso asimilativo, está generalmente empobrecido en ^{34}S de 0 a 5‰ en relación al océano (Sharp, 2007). El fraccionamiento asociado con la sulfato reducción asimilativa es pequeño con valores Δ ($\delta^{34}S_{\text{sulfato}} - \delta^{34}S_{\text{S-orgánico}}$) para *E. coli*, la levadura, *S. cerevisiae* y, el alga verde, *Ankistrodesmus sp.*, en el rango de 0.9 a 2.8‰. En plantas se ha documentado un pequeño fraccionamiento cercano a 1.5‰. La enzima sulfato reductasa que cataliza la sulfato reducción asimilativa, se espera tenga un efecto isotópico significativo. Se han observado fraccionamientos ($\delta^{34}S_{\text{sulfito}} - \delta^{34}S_{\text{sulfuro}}$) de 30 a 40‰ durante la reducción del sulfito a

sulfuro por *S. cerevisiae*. El pequeño fraccionamiento generalmente asociado a la reducción asimilativa del sulfato resulta de un transporte unidireccional del sulfato hacia la célula (Canfield, 2001). En pequeños brotes de *Alterniflora* con azufre orgánico se han obtenido valores $\delta^{34}\text{S}$ de -5.6‰ mientras que en hojas de manglares de Mangrove Lake, Bermudas se han obtenido valores $\delta^{34}\text{S}$ de -10‰. Estos compuestos orgánicos están empobrecidos en un 25 a 30‰ en ^{34}S con respecto a sulfato del agua de poro coexistente sugiriendo que el sulfuro fue una fuente significativa de azufre para las plantas (Canfield, 2001).

II.9.5.3 Reducción termoquímica del sulfato (RTS)

En contraste con la reducción bacteriana, la reducción termoquímica del sulfato (RTS) es un proceso abiótico en donde la reducción del sulfato a sulfuro ocurre bajo la influencia del calor. Algunos depósitos minerales presentan una clara evidencia de la reducción de las soluciones que contienen sulfato a temperaturas superiores a la favorable para la reducción del sulfato, indicando, que procede de forma inorgánica (Rollinson, 1993). Durante la reducción termoquímica del sulfato, el fraccionamiento isotópico del S es pequeño alrededor del 10 o 20‰, en un intervalo de temperatura de 200 a 100°C. En el fraccionamiento entre el gas agrio de azufre elemental y sulfuros se debe a que todo el sulfato disponible ha sido consumido y en consecuencia el fraccionamiento no ha sido conservado (Hoefs, 2004). A temperaturas de 75 a 175°C tiene lugar la reducción inorgánica de sulfato en presencia de hidrocarburos. A temperaturas superiores a 250°C la RTS puede llevarse a cabo por la intervención del ion ferroso (Rollinson, 1993). La RTS orgánica a temperaturas superiores a 100°C genera grandes cantidades de H_2S y a bajas temperaturas genera un gran fraccionamiento de los isótopos de S en la naturaleza (Krouse y Mayer, 2000). En sistemas hidrotermales a temperaturas $>400^\circ\text{C}$ las especies de azufre dominantes son H_2S y SO_2 y el factor de fraccionamiento es relativamente grande. A bajas temperaturas ($<350^\circ\text{C}$) las especies dominantes de S en un sistema hidrotermal son el sulfato y H_2S y se asume que todas las especies de sulfato tienen el mismo factor de fraccionamiento (Rollinson, 1993). Se presume además que el factor de fraccionamiento en los depósitos hidrotermales no es únicamente función de la temperatura; el factor de fraccionamiento

entre ^{34}S y las diferentes especies de azufre depende de las condiciones físico-químicas del fluido (actividad del oxígeno, actividad del azufre, actividad de cationes asociados a los sulfatos y pH), por ejemplo, los sulfuros minerales que se forman en equilibrio con la magnetita tendrán un valor $\delta^{34}\text{S}$ mucho más bajo que el fluido, mientras que a bajas actividades de oxígeno y bajo pH el fluido y minerales tendrán más o menos el mismo valor $\delta^{34}\text{S}$ (Rollinson, 1993).

II.9.5.4 Reacciones de intercambio

En las reacciones de intercambio entre sulfato y sulfuro, moléculas y sólidos, el ^{34}S está concentrado en compuestos que tienen el más alto estado de oxidación del S o la fuerza de enlace más grande. Este fraccionamiento isotópico produce un enriquecimiento de ^{34}S entre fases coexistentes de sulfuros está en función de la temperatura y en función de los radios y fuerzas de enlace de los sulfuros minerales. Durante la oxidación del azufre en los estados de valencia más bajos, los isótopos de S tienden a un fraccionamiento relativamente pequeño, una de las razones es que los reactantes, azufre elemental y sulfuros metálicos, están en fase sólida (Krouse y Mayer, 2000). Considerando los tres sulfuros más comunes, pirita, esfalerita y galena encontraremos que el enriquecimiento en ^{34}S para los sulfuros minerales más comunes decrece en el sentido: pirita > esfalerita > calcopirita > galena. Siendo el mineral más enriquecido en ^{34}S la pirita y la galena el más empobrecido (Hoefs, 2004; Faure y Mensing, 2005; Krouse, 1980). Durante la oxidación abiótica de HS^- el valor $\delta^{34}\text{S}$ del producto SO_4^{2-} es a lo sumo 5‰ más bajo que el reactante (Krouse y Mayer, 2000). En experimentos de oxidación bacteriana en laboratorio, el fraccionamiento de los isótopos de S en presencia de la bacteria *Thiobacillus sp.*, genera SO_4^{2-} con valores $\delta^{34}\text{S}$ hasta 18‰ más bajos que aquellos a partir de HS^- (Krouse y Mayer, 2000).

II.10 Isótopos de Cobre

11.10.1 Generalidades

El cobre es un elemento de transición altamente calcófilo que participa en un número importante de compuestos y reacciones biológicas (Albarède, 2004), no forma cristales casi nunca, si los presenta son cubos, octaedros o dodecaedros. La valencia más común es 2+ (cúprico) pero 1+ (cuproso) es también frecuente; la valencia 3+ ocurre sólo en unos cuantos compuestos inestables. El cobre se encuentra en minerales como la azurita, malaquita y bornita, en sulfuros como la calcopirita (CuFeS_2), covelina (CuS), calcosina (Cu_2S) u óxidos como la cuprita (Cu_2O). Sus principales asociaciones son: Calcocita Cu_2S , Malaquita $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, Calcopirita o Pirita de cobre CuFeS_2 , Bornita Cu_5FeS_4 , Brochantita $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6/\text{SO}_4]$, Calcantita $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Enargita $\text{Cu}_3[\text{AsS}_4]$, Tetraedrita CuSbS_3 , Plata Ag, Bismuto Bi, Arsénico As y Antimonio Sb.

El peso atómico del Cu es de 63.546 y tiene dos isótopos naturales estables: ^{63}Cu con 69.17% de abundancia y ^{65}Cu con un 30.83% de abundancia. Los minerales que contienen Cu en su composición son principalmente sulfuros (calcopirita, bornita, calcocita, covelita CuS , enargita Cu_3AsS_4). Las variaciones isotópicas naturales de la relación $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ son dependientes de la masa, ocurren en un 10‰, y se expresan con respecto al estándar $^3\text{NIST SRM 976}$ como $\delta^{65}\text{Cu}$ (Anbar *et al.*, 2007).

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{muestra}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{NIST976}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (27)$$

El proceso de fraccionamiento isotópico del Cu está asociado principalmente a la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ , y toma lugar entre las especies en solución y durante la adsorción hacia las superficies minerales y en sistemas naturales (Hoefs, 2004; Anbar *et al.*, 2007; Kimball *et al.*, 2009). En particular, las especies precipitadas de Cu (I) son más ligeras (3 a 5‰) en

³ NIST SRM 976 corresponde a un material estándar de referencia (SRM, por sus siglas en inglés) que consiste de un disco de cobre metálico comercial de aproximadamente 0.4 g de peso.

relación a las especies disueltas de Cu (II) durante la reducción del Cu (II), Anbar *et al.*, (2007).

II.10.2 Propiedades químicas del cobre

El Cu en su estado de oxidación 2^+ es el más frecuente en una amplia gama de condiciones ambientales. El cobre nativo (Cu^0) es un mineral de baja temperatura poco común y es un elemento de transición sensible a los procesos redox (Bigalke, 2010a). En los silicatos el Cu^{2+} sustituye al Fe^{2+} y Mg^{2+} , en sitios octahedrales, sin embargo la energía preferencial hacia el octaedro es pequeña para el Cu^{2+} por lo que este elemento no es particularmente abundante en ninguno de los principales silicatos de Fe-Mg, independientemente de su abundancia en la naturaleza. El cobre y el Zn forman un gran número de sulfuros, a menudo en asociación con el Fe, de Cu^{2+} y Cu^+ que ocupan tanto sitios octahedrales como tetrahedrales (Albarède, 2004). Forman además un sin número de carbonatos e hidróxidos. El cobre en la calcopirita está tetrahedralmente coordinado con el S, en la malaquita el Cu está coordinado octahedralmente con el O_2 .

En soluciones acuosas los complejos estables dependen del ligando dominante, por ejemplo, cuando la concentración del ion cloruro aumenta las moléculas de agua de un acua-ión coordinado octahedralmente son reemplazadas por iones de Cl^- . El acua-ión $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ se forma por dos tetraedros que comparten un mismo lado y esta configuración multinuclear cuenta particularmente para un fuerte fraccionamiento de los isótopos de Cu en soluciones ricas en Cl. De igual manera, la existencia de complejos de sulfuros multinucleares sugiere un posibilidad similar en sistemas acuosos ricos en sulfuros (Albarède, 2004).

II.10.3 Propiedades geoquímicas del cobre

Las concentraciones de Cu varían de 80 a 120 ppm en condritas carbonáceas y ordinarias, mientras que el Zn decrece en concentración de 310 ppm a 100 o hasta 50 ppm dependiendo del tipo de condrita que se trate. Se estima que contenido de Cu en la Tierra es de 30 ppm (Albarède, 2004).

En rocas máficas y ultramáficas el Cu se hospeda principalmente en sulfuros. En promedio un vidrio fresco de MORB contiene 72 ppm de Cu. En basaltos, por ejemplo, el Cu no tiene una buena correlación con otros elementos. En basaltos mg # >70 el Cu tiene una tendencia a comportarse incompatiblemente pero es ubicuo en magmas diferenciados. Los fluidos en zonas de subducción y depósitos de pórfidos de Cu son expelidos por la deshidratación del bloque de subducción y pueden ser ricos en Cu y Zn. Las inclusiones de fusión de los basaltos de la zona de subducción contienen más Cu que las inclusiones provenientes de MORB y sugiere que este enriquecimiento está presente en la fuente (Albarède, 2004).

El ión Cu^{2+} es dominante en agua dulce, mientras que los complejos de carbonatos (CuCO_3 y $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$) predominan en el agua de mar. En el mar, el Cu tiene un decremento en la concentración a profundidad, que indica tanto su absorción como un elemento biológicamente activo como su captación por la sedimentación de partículas (Albarède, 2004), por ejemplo, la concentración de Cu en los nódulos de FeMn e incrustaciones es de 800 a 600 ppm. La especiación del Cu en el mar es compleja dada la presencia de muchos ligandos orgánicos.

II.10.4 Distribución isotópica del cobre

El estudio de los isótopos de Cu es relativamente nuevo y se ha convertido en una herramienta poderosa para la identificación de ciclos biogeoquímicos en la asimilación de metales en ambientes contaminados, los mecanismos involucrados son la disolución mineral y precipitación a bajas temperaturas, metabolismo de metales por microbios, reacciones redox y la sorción de metales hacia superficies minerales y de bacterias (Anbar *et al.*, 2007; Kimball *et al.*, 2009). Se considera además, que el Cu es un metal tóxico para el fitoplancton y zooplancton debido a su capacidad de formar enlaces ligados a la materia orgánica, lo que cambia la especiación de Cu en el agua de mar determinando por tanto su biodisponibilidad y su toxicidad (Vance, 2008; Anbar *et al.*, 2007). Se han reportado valores isotópicos de -1.5% durante la ingesta biológica de Cu. Algunos valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de capas superficiales de nódulos de Fe–Mn presentan una ligera desviación con respecto a los valores de rocas basálticas con un valor medio de $0.31 \pm 0.23 \%$, lo cual puede reflejar

una pequeña variabilidad de los isótopos de Cu en el agua de mar. El estudio de los isótopos de Cu, se ha enfocado también, hacia el entendimiento de los procesos de fraccionamiento en sistemas hidrotermales del piso oceánico, sistemas magmáticos, hidrotermales y depósitos supergénicos de Cu, así como, productos de lixiviación en estudios experimentales. El fraccionamiento más grande del Cu se ha observado en sulfuros hidrotermales alterados o retrabajados por fluidos hidrotermales o, intemperizados-oxidados en el piso oceánico (Anbar *et al.*, 2007). La reducción de Cu (II) a Cu (I) en agua de poro anóxica y subóxica puede potencialmente explicar las grandes variaciones de los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ (−0.94 a −2.83‰) en sedimentos marinos en los primeros 760 cm (Albarède, 2004; Anbar *et al.*, 2007). Muy pocos datos han sido publicados para rocas basálticas, algunos de ellos reportan valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ = −0.03‰ en basaltos de volcanes activos. Estos valores coinciden con algunos $\delta^{65}\text{Cu}$ reportados para basaltos tipo MORB y OIB cercanos a cero (Albarède, 2004).

Estudios acerca del fraccionamiento del Cu en matrices ambientales, naturales y bajo condiciones de experimentación se enlistan en la tabla 7. En ella se incluyen los procesos por medio de los cuales se observó el fraccionamiento isotópico del Cu, el autor y el año en el que fueron desarrollados los estudios.

Procesos	Fraccionamiento	Autor-Año
Abiótico	Adsorción hacia oxihidróxidos ($\Delta_{\text{oxihidróxidos-solución}}$)	Balistieri <i>et al.</i> , (2008), Clayton <i>et al.</i> , (2005), Pokrovsky <i>et al.</i> , (2008)
	Precipitación reductora de Cu ($\Delta_{\text{Cu (I)-Cu (II)}}$)	Ehrlich <i>et al.</i> , (2004), Zhu <i>et al.</i> , (2002)
	Lixiviados oxidantes de Cobre ($\Delta_{\text{Cu (II)-Cu (I)}}$)	Mathur <i>et al.</i> , (2005), Asael <i>et al.</i> , (2005), Kimball <i>et al.</i> , (2009)
	Cristalización ($\Delta_{\text{Cristal-Solución}}$)	Li <i>et al.</i> , (2008)
Biótico	Ligado a la superficie de bacterias ($\Delta_{\text{bacteria-solución}}$)	Pokrovsky <i>et al.</i> , (2008), Borrok <i>et al.</i> , (2008), Mathur <i>et al.</i> , (2005), Navarrete <i>et al.</i> , (2011b), Kimball <i>et al.</i> , (2009)
	Incorporación hacia proteínas ($\Delta_{\text{proteína-solución}}$)	Zhu <i>et al.</i> , (2002)

Tabla 7. Resumen del tipo de proceso y fraccionamiento de los isótopos de Cu. Modificado de Bigalke *et al.*, (2010a).

Procesos	Fraccionamiento	Autor-Año
Suelos y plantas	Transferencia del Cu (suelo-planta-suelo)	Bigalke et al., (2010a)
	Fraccionamiento por adsorción hacia ácidos húmicos	Bigalke et al (2010b)
	Lixiviación de isótopos de Cu en el perfil del suelo	Bigalke et al., (2010c)
	Fraccionamiento del Cu durante la formación de suelo	Bigalke et al., (2011)
	Translocación en plantas ($\Delta_{\text{brotes-raíces}}$)	Weinstein et al., (2011), Navarrete et al., (2011a), Zhu et al (2010).
	Reducción de Cu en plantas	Jouvin et al., (2012)
Agua	Eyección y secuestro del Cu por material particulado en columna de agua marina	Bermin et al., (2006)
	Distribución del Cu hacia las fracciones particuladas y disueltas (ligada a complejos orgánicos) del agua dulce, procesos intraoceánicos en agua marina	Vance et al., (2008)
Experimental	Fraccionamiento por elución del Cu en columnas cromatográficas	Marechal, Télouk y Albarède (1999); Marechal y Albarède (2000) y Zhu, et al., (2002)

Tabla 7 continuación. Resumen del tipo de proceso y fraccionamiento de los isótopos de Cu. Modificado de Bigalke et al., (2010a).

II.10.5 Reservorios de cobre

II.10.5.1 Rocas ígneas y meteoritos

El cobre en los meteoritos está empobrecido en ^{65}Cu con respecto a la Tierra (Albarède, et al 2004). Los cuatro principales grupos de condritas carbonáceas (CI-CM-CO-CV) están empobrecidas un máximo de -1.5‰, por ejemplo, en condritas tipo CV como la condrita Allende cuyo empobrecimiento en elementos volátiles es muy fuerte. Encontró además que para la condritas tipo CI-CM-CO el $\delta^{65}\text{Cu}$ está correlacionado con el exceso de ^{16}O . Sin embargo, esta correlación no se observa en las condritas tipo CV, CR, CB, ni para el tipo CH la cual está particularmente empobrecida en ^{65}Cu (Luck, et al., 2003).

Las razones isotópicas de Cu en muestras lunares fueron de $\sim +1.4\text{‰}$ para el basalto lunar 74275, el cual es isotópicamente más pesado en relación a los observados en basaltos terrestres, mientras que para el vidrio lunar orange 74220 el $\delta^{65}\text{Cu}$ fue de -0.42‰ y es comparable a los observados en sulfuros terrestres y meteoritos (Moynier et al., 2006). Los

suelos lunares están enriquecidos en isótopos pesados de Cu con respecto al basalto 74275, su valor $\delta^{65}\text{Cu}$ varió de 2.6‰ a 4.5‰ asociado a la combinación de procesos como la vaporización micrometeorítica y pulverización catódica. Herzog et al., (2009) analiza isótopos de Cu en basaltos y suelos lunares y muestras terrestres similares a las descritas, con resultados muy parecidos aduciendo que el proceso de enriquecimiento en isótopos pesados de Cu en los suelos lunares puede deberse a un proceso de pulverización catódica más que a un calentamiento de impacto micrometeorítico y/o un proceso de enfriamiento hidrodinámico.

En rocas de origen ígneo se han reportado valores $\delta^{65}\text{Cu} = -0.03\text{‰}$ (basaltos del volcán activo Piton de la Fournaise, océano Índico) que son consistentes con los reportados para MORB y OIB con un $\delta^{65}\text{Cu}$ cercano a cero sugiriendo que los procesos ígneos parecen ser poco eficientes para fraccionar a los isótopos de Cu (Albarède, 2004). En materiales provenientes del manto, los resultados isotópicos de Cu son constantes con valores $\delta^{65}\text{Cu}$ cercanos a 0‰, pero en peridotitas el fraccionamiento del Cu se asocia con la presencia de sulfuros intersticiales, mientras que entre minerales (Ol, Opx, Cpx) separados de las rocas el fraccionamiento con respecto a cada uno de ellos es pequeño (Othman et al., 2006).

II.10.5.2 Rocas sedimentarias

Existen pocos datos de isótopos de Cu para material sedimentario. Valores $\delta^{65}\text{Cu}$ se han reportado para un núcleo del pacífico central variando de -0.94 a -2.83‰ en los primeros 760 cm. Estos datos sugieren una remoción reductora preferencial de Cu isotópicamente ligero durante la diagénesis temprana que puede estar relacionada con el material orgánico ligado al Cu. En capas superficiales de nódulos de manganeso se han determinado valores promedios $\delta^{65}\text{Cu}$ de $0.31 \pm 0.23\text{‰}$, su baja dispersión sin una aparente tendencia geográfica, indica que el Cu es mucho menos demandado por la actividad biológica con respecto, por ejemplo, al Zn (Albarède, 2004).

Se han identificado variaciones estacionales de alrededor del 0.2‰ en sedimentos del sitio EUMELI a una profundidad de 1000 a 2500 m. El empobrecimiento máximo del ^{63}Cu se

observó en primavera y verano. Valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ inferiores a -1.0‰ han sido reportados para las lutitas negras de Belingwe (Albarède, 2004). En silicatos de Cu provenientes de areniscas-pizarras Cámbricas asociadas a la mineralización de Cu en un depósito sedimentario en Israel, los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ fueron cercanos a cero ($0.09 \pm 0.24\text{‰}$), Asael et al., (2007). Por otro lado, Mathur et al., (2012) reporta un rango de valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de -0.17 a 0.25‰ para lutitas negras de la Formación Marcellus (Pennsylvania, USA).

II.10.6 Variaciones naturales del Cu en muestras ambientales

II.10.6.1 *Minerales de cobre*

Los minerales de Cu se pueden encontrar tanto en ambientes hipogénicos (que resultan del enfriamiento de soluciones hidrotermales) o supergénicos (precipitación a través de fluidos acuosos de baja temperatura). La calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S) y bornita (Cu_5FeS_4) son ejemplos de minerales de ambientes hipogénicos. La covelita (CuS), cuprita (Cu_2O) y malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) entre otros, son ejemplo de minerales de ambientes supergénicos (Pérez-Rodríguez, 2012). De acuerdo con Albarède, (2004) existen datos relativamente abundantes con respecto al fraccionamiento del Cu en minerales de ambientes de depósitos continentales y fumarolas negras. Marechal et al., (1999) menciona que los sulfuros minerales (cobre nativo, sulfuros y carbonatos de Cu) tienen un amplio rango de valores $\delta^{65}\text{Cu}$ alcanzando hasta $\approx 9\text{‰}$.

Datos isotópicos de malaquita y azurita provenientes de ambientes continentales muestran una tendencia hacia el enriquecimiento en isótopos pesados con un intervalo de -2.58 a $+15.85 \text{‰}$ ($\times 10^4$), con respecto a los intervalos isotópicos de Cu nativo (-3.1 a $+1.2$) del mismo ambiente (Zhu, et al., 2000). Los sulfuros continentales (calcopirita) de depósitos minerales hospedados en rocas ígneas presentan pequeñas variaciones isotópicas (-6.17 a $+3.98$), en general se encuentran enriquecidos en ^{63}Cu con respecto al Cu nativo y los carbonatos de Cu supergénicos (Zhu et al., 2000). Graham et al., (2004) reportan valores isotópicos $\text{‰}\delta^{65}\text{Cu}$ de -2.7 a 13.4 en calcopiritas del complejo ígneo Grasberg y provenientes de depósitos tipo skarns, datos de calcopiritas hospedadas en intrusiones máficas caen

dentro del intervalo de la calcopirita de ambientes marinos, las fumarolas negras activas (elevadas temperaturas) e inactivas tienen valores isotópicos $\epsilon^{65}\text{Cu}$ con una gran variación respecto a la calcopirita continental, que van de -4.81 a +11.47, pero las fumarolas inactivas tienden hacia valores $\epsilon^{65}\text{Cu}$ bajos (Zhu et al., 2000, Rouxel et al., 2004). La calcopirita de depósitos continentales muestra una composición isotópica mundial más homogénea ($\epsilon^{65}\text{Cu} = -5$ a $+5$) lo que indica que las variaciones en los valores $\epsilon^{65}\text{Cu}$ han involucrado soluciones acuosas a temperaturas relativamente bajas y reflejan principalmente un fraccionamiento de la masa en respuesta a procesos de baja temperatura más que a una heterogeneidad de la fuente. Por otro lado, las muestras de cobre nativo, CuCO_3 y calcopirita de fumarolas negras presentaron diferencias significativas en los valores $\epsilon^{65}\text{Cu}$ aún dentro de una misma localidad relacionadas a vetas hidrotermales activas de alta temperatura y estas variaciones podrían provenir de la heterogeneidad de la fuente, fraccionamiento de la masa en procesos hidrotermales o por la mezcla de diferentes fuentes de Cu (Zhu et al., 2000, Graham et al., 2004).

Larson et al., (2003), reporta datos isotópicos de Cu en calcopirita proveniente de intrusiones máficas, minerales primarios de ambientes hipogénicos hidrotermales (Cu nativo, bornita, calcopirita del distrito Michigan) y minerales secundarios de ambientes supergénicos. La *calcopirita de intrusiones máficas* tiene valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de -0.25 a 0.16‰ y cae dentro del intervalo de -0.10‰ y -0.20‰ que incluye el intervalo en el que se ubica la calcopirita de fumarolas negras y los meteoritos de hierro. Valores isotópicos del *cobre nativo hidrotermal* (distrito Michigan) presentan un rango isotópico muy estrecho (0.02 a 0.54‰) que sugiere una fuente homogénea para el Cu. Sulfuros de cobre tardíos y arseniuros del mismo distrito tienen valores cercanos a 2‰ en relación al cobre nativo. La calcopirita y bornita de pórfidos de alta a moderada temperatura, skarns y depósitos de reemplazamiento tienen un rango isotópico cercano a 2.5‰ con variaciones de 1‰. El fraccionamiento entre calcopirita y bornita de una misma muestra es cercano a 0.4‰ sugiriendo un fraccionamiento al equilibrio entre minerales de temperaturas moderadas. *Para ambientes supergénicos*, el cobre nativo, tiene un rango isotópico cercano a 5.5‰ asociado a un gran fraccionamiento isotópico en ambientes de intemperismo. La cuprita típicamente está enriquecida en ^{65}Cu con respecto al cobre nativo, por lo que el

fraccionamiento entre el Cu^+ sólido (cuprita, Cu_2O) y el Cu^0 (cobre nativo, Cu) durante la oxidación del cobre nativo a cuprita enriquece la fase cuprosa en ^{65}Cu (Larson et al., 2003).

Datos isotópicos de sulfuros de fumarolas negras, sulfuros masivos y sus productos de alteración provenientes de sistemas hidrotermales indican que la atacamita (cloruro de cobre hidratado, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) formada sobre el anillo exterior de los conductos de las fumarolas negras es 2.5‰ más pesada que la calcopirita formada en las paredes de los conductos y el principal proceso de fraccionamiento de los isótopos de cobre en los sistemas hidrotermales ($> 3\%$) es la oxidación en el piso oceánico de los sulfuros primarios (Rouxel et al., 2004). El enriquecimiento en isótopos pesados de cobre puede explicarse por procesos como re-trabajo hidrotermal de sulfuros alterados previamente por fluidos de alta temperatura. Los sulfuros masivos caracterizados por valores $\delta^{65}\text{Cu}$ negativos se asocian a una frecuente recristalización. En conjuntos minerales de calcopirita, atacamita, bornita-covelita, isocubanita, el ^{65}Cu típico de sulfuros alterados ha sido lixiviado y redepositado en zonas externas o incorporados en los fluidos hidrotermales Rouxel et al., (2004). Minerales como la calcopirita, bornita, covelita y atacamita de fumarolas negras reportan un rango más amplio ~ -1.0 y 4.0% . Se considera que la bornita es más ligera por arriba del 0.4% con respecto a la calcopirita coexistente que concuerda con datos obtenidos en fumarolas negras. Minerales de depósitos de baja temperatura (crisocola, azurita, malaquita, cuprita, cobre nativo) presentan un amplio rango de composiciones isotópicas de Cu desde -3.0% hasta por arriba de $+5.6\%$ sugiriendo que la variabilidad isotópica está relacionada con la alteración de los depósitos primarios de alta temperatura (Albaréde et al., 2004).

En las estructuras de depósitos minerales de sulfuros masivos (VHMS) como vetas hidrotermales-metasomáticas de stockwork, vetas de chimeneas hidrotermales y sulfuros clásticos retrabajados, existe un fraccionamiento isotópico muy limitado del Cu, por ejemplo, en sulfuros primarios de chimeneas y de stockworks los valores promedio son de $0.29 \pm 0.03\%$ y $0.23 \pm 0.16\%$, respectivamente; mientras que en los sulfuros clásticos el valor $\delta^{65}\text{Cu}$ varió entre -0.30 y $+0.28\%$, los valores de la zona clástica caen parcialmente

dentro del rango de valores observados para las chimeneas y stockworks (Mason et al., 2005).

Los minerales primarios no alterados de Cu (I) caen dentro del valor $\delta^{65}\text{Cu}$ de $0 \pm 0.5\%$ (Markl et al., 2006). Los relictos de minerales primarios en muestras oxidadas (calcopirita en una matriz de óxido de hierro con una cubierta exterior de malaquita) presentan valores isotópicos inferiores a -2.9% . Minerales secundarios de Cu (I) como la cuprita tienen valores $\delta^{65}\text{Cu}$ entre 0.4 y 1.65% , mientras que minerales secundarios de Cu (II) como la malaquita presentan un rango entre -1.55 y 2.41% , pero típicamente tienen valores superiores a $+0.5\%$ (Markl et al., 2006). En la oxidación supergénica de calcopiritas frescas (con un $\delta^{65}\text{Cu}$ de 0%) el fraccionamiento más significativo se observó a escala de un centímetro entre la malaquita ($>1.49\%$) y el relicto de la calcopirita ($<-2.92\%$). Los procesos hidrotermales de alta temperatura no permiten variaciones significativas y que se correlacionen con las razones isotópicas de Cu dentro del distrito mineralizado a través de un largo periodo de tiempo. Por el contrario, los procesos redox a baja temperatura afectan seriamente la composición isotópica de los minerales hidrotermales de Cu (Markl et al., 2006).

En depósitos de Cu estratiforme hospedado en sedimentos (SSC, por sus siglas en inglés), el fraccionamiento isotópico es negativo entre minerales de cobre oxidados y reducidos, con valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de los sulfuros de Cu significativamente más bajos (-3.4 a -1.2%) que los hidróxidos y carbonatos coexistentes (-1.2 a 0.5%). En cuanto a los silicatos de Cu (II), presentaron un fraccionamiento en relación a la solución madre de Cu (II) muy pequeño ($0.09 \pm 0.24\%$) consistente con el hecho de que la fuente primaria de cobre sedimentario fue la interacción con pequeños reservorios de una solución de Cu con H_2S (Asael et al., 2007).

En depósitos tipo pórfidos de Cu, Mathur, et al., (2009), reporta que la calcopirita de la mineralización primaria de altas temperaturas tiene valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de 1% a -1% mientras que minerales secundarios de baja temperatura revelan valores $\delta^{65}\text{Cu}$ -16.96 a 9.98% . La calcocita secundaria es relativamente pesada con valores $\delta^{65}\text{Cu}$ que varían de -0.3% a

6.5‰, los minerales de las capas de lixiviación dominadas por óxidos de Fe (jarosita, hematita y goetita) son relativamente ligeros teniendo rangos de -9.9‰ a 0.14‰. Los minerales de la capa de lixiviación son isotópicamente más ligeros que la zona de enriquecimiento cuyos minerales son isotópicamente pesados. En los minerales hipogénicos obtuvieron un valor $\delta^{65}\text{Cu}$ cercano a 0‰. Kimball et al., (2009), reporta datos isotópicos para calcopirita de $1.37 \pm 0.14\text{‰}$ y enargita de $0.98 \pm 0.14\text{‰}$.

II.10.6.2 Suelos y plantas

El fraccionamiento isotópico del Cu es un tema de debate cuando se habla del fraccionamiento asociado a la actividad de las plantas y los suelos (Jouvin, 2008). Existen algunos estudios realizados en suelos (Bigalke et al., 2010a; Bigalke et al., 2010b, Bigalke et al., 2011) y plantas (Weinstein et al., 2011; Navarrete et al., 20011a; Jouvin et al., 2012) que vislumbran algunos procesos y rutas de fraccionamiento del Cu a través de los distintos horizontes del suelo y de las diferentes partes de las plantas.

Bigalke et al., 2010a, determina el fraccionamiento isotópico del Cu en suelos anegados (Skeletal-stagnic-luvisol, Stagnic Cambisol) y suelos influenciados por agua subterránea (Calcari-Humic Gleysol y District Gleysol) con horizontes orgánicos del orden de 3 a 14.5 cm de profundidad. Señala que en todos los horizontes el $\delta^{65}\text{Cu}$ varió entre -0.34 y +0.33‰. Observó que el ^{65}Cu estuvo empobrecido en las capas orgánicas en relación al suelo mineral. En suelos contaminados, provenientes de áreas cercanas a un horno de fundición y su lecho rocoso, observó el mismo comportamiento y sus valores isotópicos variaron de -0.12 a 0.18‰ desde el horizonte Oa hasta el horizonte Bw, C y Bwg (4 a 42 cm de profundidad), en los horizontes superficiales Oi y Oe (0 a 14 cm de profundidad) el $\delta^{65}\text{Cu}$ varió de 0.36‰ a 0.20‰ (Bigalke et al., 2010c). En suelos con alteración óxica (cambisoles) y tipo podzols, Bigalke et al., (2011) reporta valores $\delta^{65}\text{Cu}$ -0.57 a 0.44 ‰, observó que los horizontes orgánicos tuvieron una composición isotópica más ligera que el suelo mineral subyacente. En plantas, este mismo autor, reporta valores $\delta^{65}\text{Cu}$ ligeros en el follaje (0.41‰) mientras que las hojas están enriquecidas en ^{65}Cu con respecto al tallo en un 0.3‰ aproximadamente (figura 20). En los suelos formados vía intemperismo de

rocas sedimentarias ricas en materia orgánica y metales pesados Mathur et al., (2012) encontró que los suelos más superficiales están isotópicamente empobrecidos (promedio $\delta^{65}\text{Cu} = -0.5 \pm 0.2\text{‰}$) con respecto a la roca madre ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.03 \pm 0.15\text{‰}$), observando dos patrones en la composición isotópica del Cu con respecto a la profundidad.

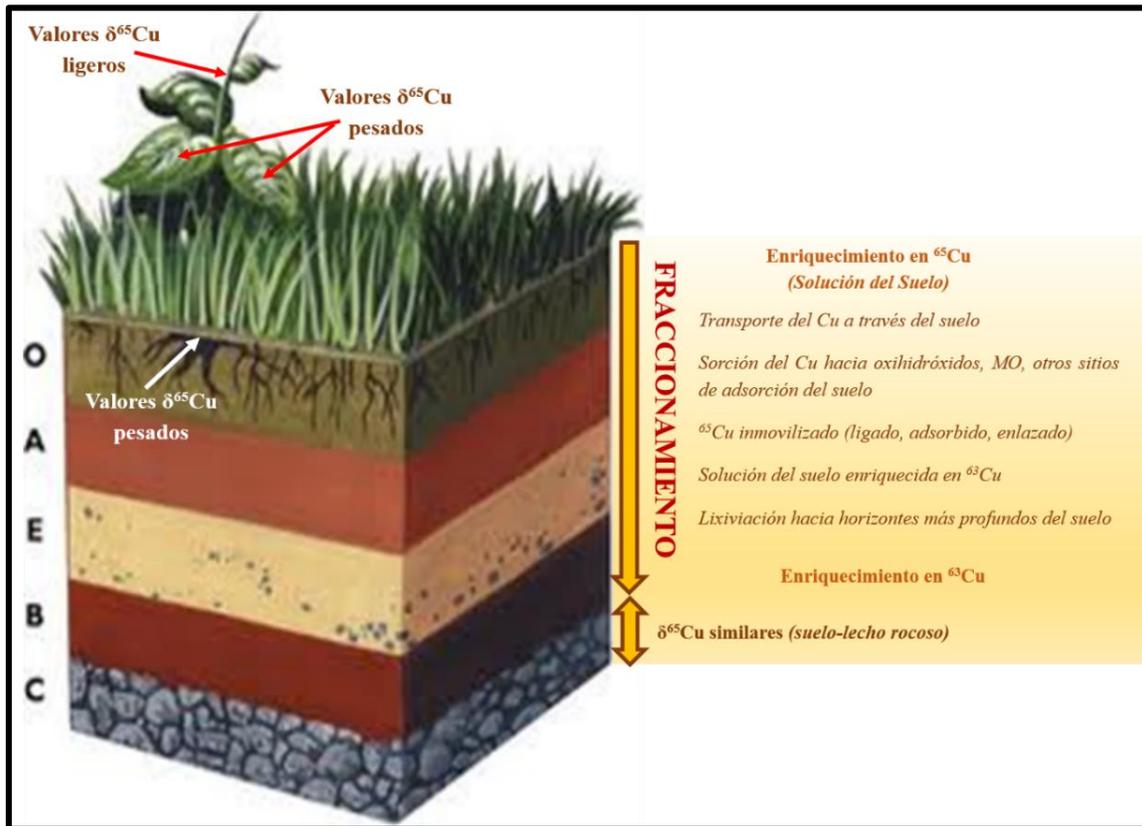


Figura 20. Resumen del fraccionamiento del Cu en suelos y plantas de acuerdo con Bigalke et al., (2010a); Bigalke et al., (2010b); Bigalke et al., (2011).

Bajo condiciones controladas, Zhu et al., (2010), encontró que las plantas en relación a los suelos presentan un enriquecimiento en isótopos ligeros (^{63}Cu) en el sentido del suelo hacia raíz y de raíz hacia tallo, por lo que la composición isotópica se torna progresivamente más ligera. En el follaje, las hojas están enriquecidas en ^{65}Cu ca. 0.3‰, esto sugiere un cambio en la forma de transporte del Cu del tallo hacia las hojas tomando preferencialmente ^{65}Cu . Weinstein, et al., (2011) estudia el fraccionamiento isotópico del Cu en el sistema planta-suelo-agua en tres tipos de angiospermas: una dicotiledónea (le: *Lens culinaris*)

y dos gramíneas monocotiledóneas (centeno salvaje tipo Virginia: *Alymus virginicus* y semillas de Juncia con hojas vellosas: *Carex Hirsutella*). Estos autores encontraron que la dicotiledónea tuvo valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de $0.24 \pm 0.05\text{‰}$ en semillas sin germinar previo a cualquier tratamiento, mientras que en semillas germinadas el $\delta^{65}\text{Cu}$ fue de $0.36 \pm 0.05\text{‰}$, en los retoños o brotes se obtuvieron valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de 0.02 y $0.03 \pm 0.05 \text{‰}$. En tallo, hojas y semillas de centeno salvaje tipo Virginia observaron un enriquecimiento en isótopos ligeros (-0.17 a -0.32‰ , -0.30 a -0.071‰ , -0.36 a -0.75‰ , respectivamente) con una tendencia: $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{tallo}} > \delta^{65}\text{Cu}_{\text{hojas}} > \delta^{65}\text{Cu}_{\text{semillas}}$; el suelo empleado como medio de crecimiento tuvo un valor isotópico $\delta^{65}\text{Cu} = 0.19 \text{‰}$. Los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ fueron más ligeros en las semillas (-0.48 a -0.58‰) que en las hojas (-0.14 a -0.48‰) de *Carex Hirsutella*; pero el tallo fue isotópicamente el más ligero (-0.60‰). El fraccionamiento del Cu inducido por las plantas ocurre durante la absorción de Cu dentro de la planta con un enriquecimiento en isótopos ligeros en cualquier ambiente de crecimiento (controlado y natural). La figura 21 resume el fraccionamiento del Cu descrito por Weinstein et al., (2011).

En plantas desérticas (*P. pubescens*), los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ están asociados a las concentraciones de este elemento (50 mg/L hasta 400 mg/L), Navarrete, et al., (2011a) reportó que a bajas concentraciones de Cu su fraccionamiento no fue importante, sin embargo al aumentar la concentración de Cu hasta ~ 400 mg/L observó que el fraccionamiento fue más significativo. El tallo fue ligeramente más pesado con respecto a la solución inicial, mientras que las hojas de la planta presentaron un enriquecimiento en isótopos ligeros a través de todo el rango de concentración empleado. El fraccionamiento comenzó a ser menos significativo cuando la concentración de Cu superó los 400 mg/L. De igual manera, menciona que las plantas incorporan preferencialmente ^{63}Cu hacia sus componentes biológicos, mientras que el ^{65}Cu tiende a estar enriquecido en la solución acuosa, además, de que el fraccionamiento del Cu se debe a la incorporación preferencial

de ^{63}Cu por las hojas, el Cu asociado a las raíces no tiene un marcado fraccionamiento y, el fraccionamiento del Cu asociado al tallo fue variable.

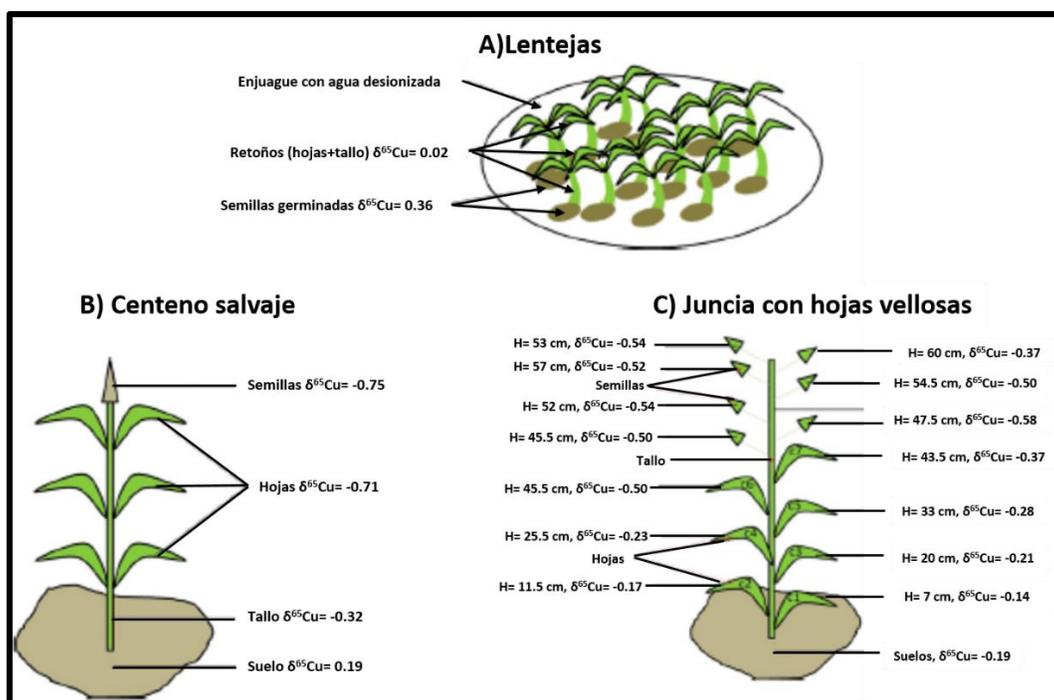


Figura 21. Distribución de los valores isotópicos de Cu en plantas. *Modificada de Weinstein, et al., (2011).*

En plantas domésticas como la lechuga, tomate, arroz y sémola de trigo, Jouvin *et al.*, (2012) encontró en las raíces un enriquecimiento en isótopos ligeros de Cu en todos los casos ($\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{raíces-solución nutriente}} = -0.84$ a -0.11‰). Para el arroz y la sémola de trigo obtuvo un enriquecimiento en ^{63}Cu en los brotes con respecto a las raíces ($\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{brotes-raíces}} = -0.41 \pm 0.31\text{‰}$ para la sémola de trigo, y $-0.23 \pm 0.15\text{‰}$ para el arroz); en el caso del tomate el fraccionamiento entre el medio de crecimiento y los brotes tuvo un rango entre -0.34 y -1.06‰ , acorde con lo descrito por Weinstein *et al.*, 2011 (figura 22).

II.10.6.3 Agua

Los estudios acerca del fraccionamiento isotópico del Cu en agua dulce o de mar son escasos, existen dos estudios en relación a la hidrósfera: Bermin *et al.*, (2006) determina la composición isotópica de Cu y Zn en agua de mar a través de métodos de preconcentración o coprecipitación. Experimentalmente, el valor $\delta^{65}\text{Cu}$ obtenido con el método de

preconcentración fue similar al obtenido a través coprecipitación (0.7-0.8‰ y +0.6-0.9‰, respectivamente), el valor $\delta^{66}\text{Zn}$ fue de 0.35‰ y 0.31‰ vía preconcentración y coprecipitación, respectivamente. En muestras reales de agua de mar, por arriba de los 400 m de la columna de agua, se obtuvieron resultados idénticos tanto para el Cu como para el Zinc con un valor $\delta^{65}\text{Cu}$ cercano a 0.1‰ que pueden reflejar la eyección del Cu y su secuestro por material particulado y el reciclado biológico para el Zn.

Vance et al., (2008) obtiene datos isotópicos para Cu disuelto en ríos, estuarios y agua de mar. En los ríos reporta valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de +0.02 a +1.45‰, mientras que la descarga promedio de Cu disuelto (18.8 nmol/kg) en estos tiene un valor $\delta^{65}\text{Cu}$ de 0.68‰. En los estuarios, los datos isotópicos (+0.42 a +0.94‰) de las fases disueltas tuvieron una variación menor a través del gradiente de salinidad y fueron similares a los obtenidos aguas arriba y aguas abajo (costeras) de los mismos. En fases particuladas los datos isotópicos fueron más ligeros (-0.24 a -1.02‰) y la composición isotópica del Cu total es cercana a la fuente cortical. Lo que indica que la parte disuelta (isotópicamente pesada) de todos los ríos se origina por la separación isotópica de un “concentrado” de Cu que se divide entre una fracción ligera adsorbida a las fases particuladas y una fracción pesada disuelta dominada por el Cu enlazado a fuertes complejos orgánicos. El agua de mar exhibe composiciones isotópicas más pesadas que la entrada fluvial con un valor $\delta^{65}\text{Cu}$ de +0.9 a +1.5‰, asociado a procesos intraoceánicos. Kimball et al (2009), reporta un intervalo de valores isotópicos para agua de un arroyo en un área minera de Colorado, USA, de +1.38 a +1.69‰ que son más pesados con respecto a los sulfuros ($-0.01 \pm 0.10\%$ y $0.16 \pm 0.10\%$, enargita y calcopirita, respectivamente) de la mina.

El fraccionamiento del Cu en agua, materiales biológicos y suelos de acuerdo con Navarrete et al., (2011a) se resumen en la figura 23.

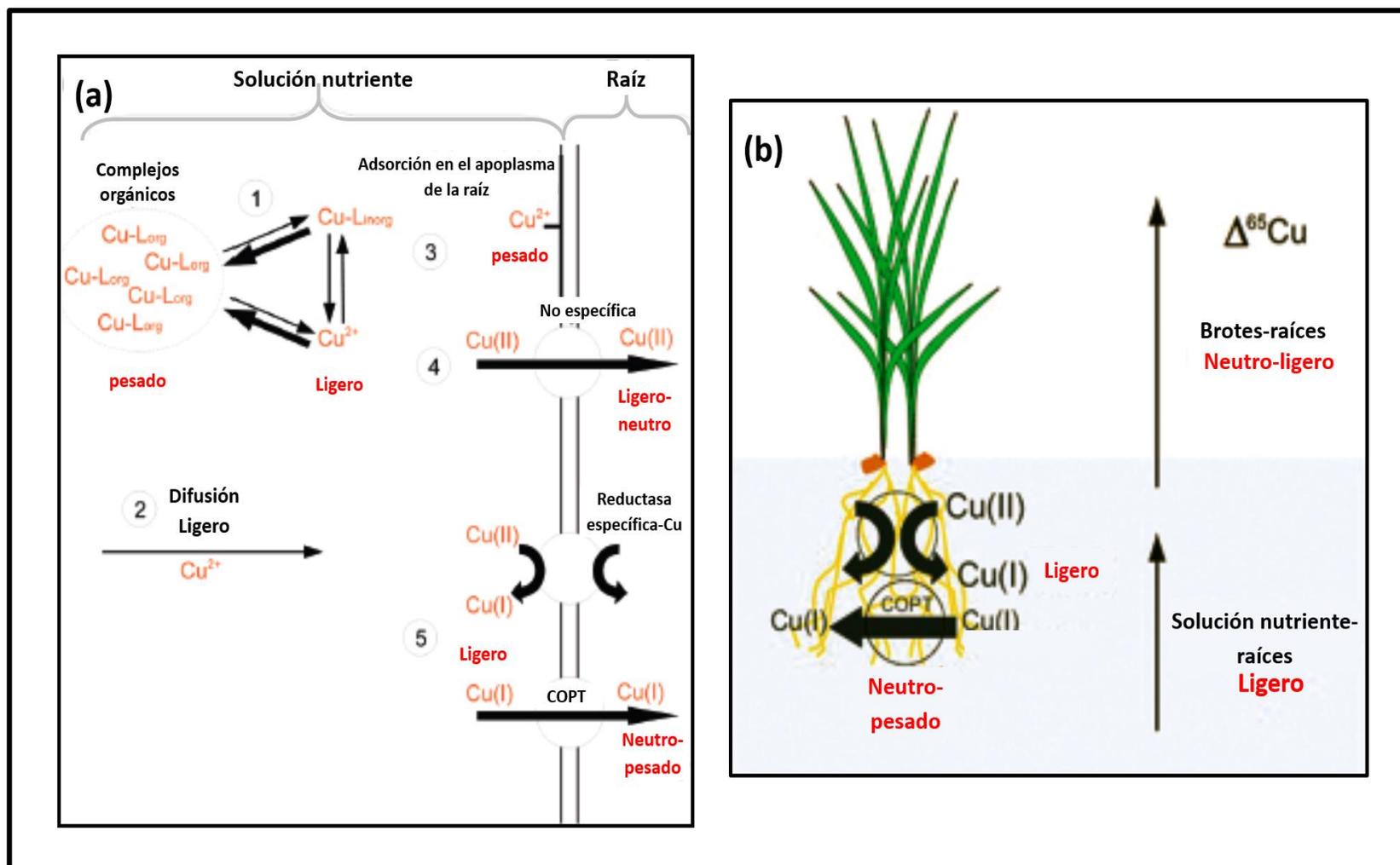


Figura 22. a) Detalle del proceso de fraccionamiento del Cu en raíces. b) Transportadores específicos del Cu y su reducción asociado al enriquecimiento en isótopos ligeros en raíces. *Modificada de Jouvin et al., (2012).*

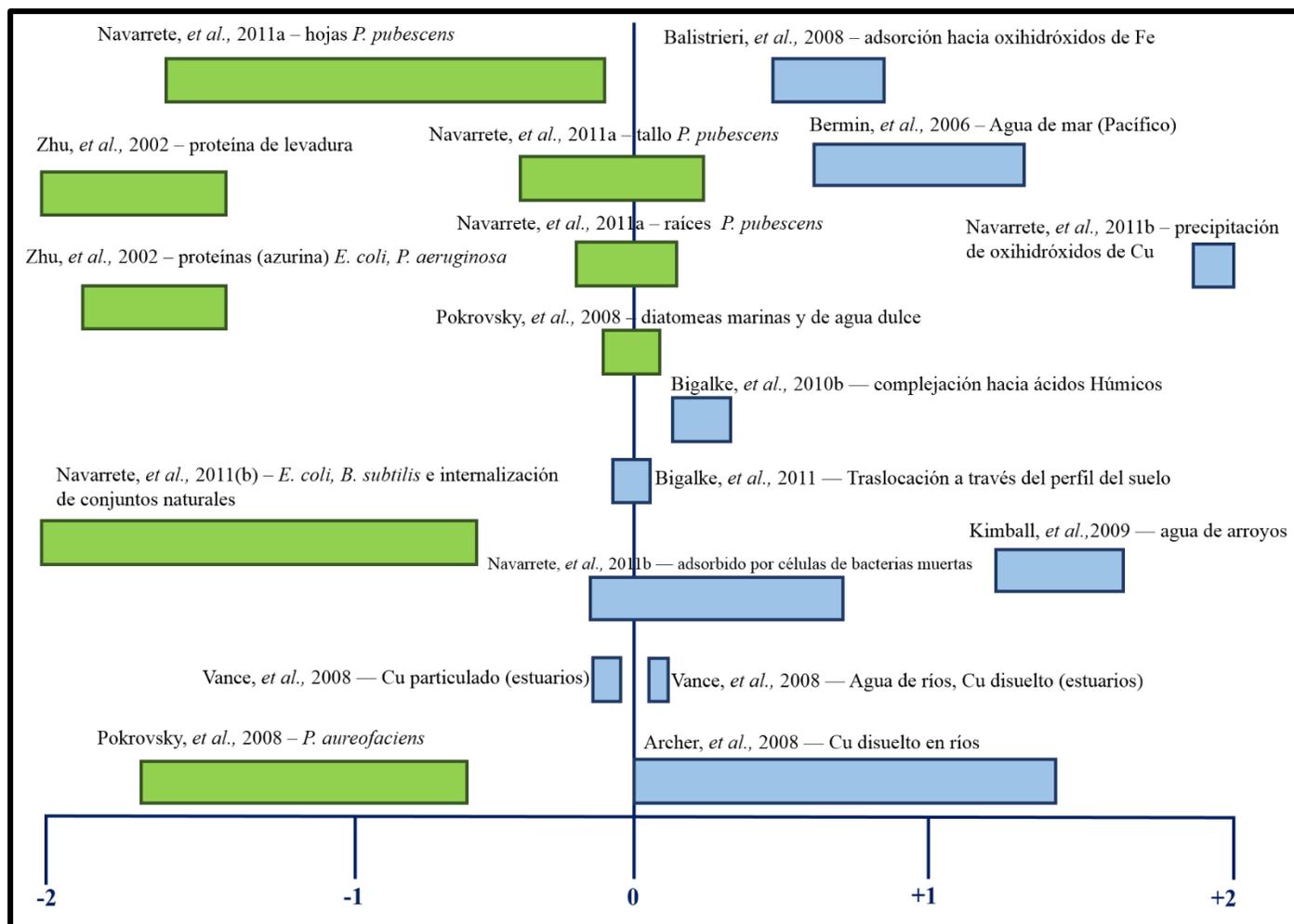


Figura 23. Valores $\delta^{65}\text{Cu}$ reportados para Cu acuoso, biológico y en suelos de estudios seleccionados. Modificada de Navarrete et al., (2011a).

II.10.7 Fraccionamiento

El principal proceso que da origen al fraccionamiento de los isótopos de Cu se asocia con la oxidación-reducción (REDOX) tanto en ambientes bióticos como abióticos. Otros procesos que influyen en este fraccionamiento están relacionados con la disolución mineral (biogénica-abiogénica), la precipitación del Cu, la sorción del Cu hacia minerales y materia orgánica, así como los procesos puramente biológicos.

II.10.7.1 Procesos de óxido-reducción (redox)

El Cu es un elemento altamente sensible a las reacciones redox y un poderoso trazador de dichos procesos. Se ha encontrado que los isótopos de los metales de transición fraccionan durante los procesos de óxido-reducción debido a las diferencias en la longitud y fuerza de los enlaces entre especies oxidadas y reducidas, lo que permite la incorporación preferencial de los isótopos pesados en las especies oxidadas; los procesos redox biogénicos y abiogénicos permiten un fraccionamiento significativo de los isótopos de Cu y juegan un papel muy importante en la geoquímica de los depósitos minerales hidrotermales y sedimentarios (Asael et al., 2012; Asael et al., 2007; Zhu et al., 2002). Experimentalmente (a baja temperatura hidrotermal) se ha encontrado que las especies de sulfuros de Cu (I) concentran los isótopos ligeros de cobre en relación a las especies oxidadas de Cu (II), mientras que, los procesos de reacción isovalente resultan en un pequeño fraccionamiento isotópico (Asael et al., 2012).

El fraccionamiento de los isótopos de Cu entre especies reducidas y oxidadas de Cu fue reportado por Asael et al., (2007) en un depósito sedimentario de Cu. Observó un fraccionamiento negativo entre los minerales de Cu reducidos y oxidados con valores $\delta^{65}\text{Cu}$ más bajos en los sulfuros de Cu con respecto a los carbonatos e hidróxidos de Cu (II) coexistentes, asociado a un transporte del Cu bajo condiciones oxidantes. En los sulfuros de Cu proveniente de diatomeas, observó un zoneamiento isotópico relacionando la formación de los sulfuros a una interacción de la solución de Cu con un reservorio de H_2S , formado a través de la reducción bacteriana de los sulfatos contenidos en el agua de poro. En el mismo sentido, Asael et al., (2012), observa un fraccionamiento isotópico bimodal al analizar concreciones de sulfuros de Cu, asocia el fraccionamiento del Cu a una oxidación *in situ* de

los sulfuros de Cu hacia una fase de Cu (II), más que a una precipitación de los sulfuros de Cu desde una solución rica en Cu (II). Las variaciones en la salinidad y los procesos redox (Eh) son los principales parámetros que controlan la variación en la composición isotópica del Cu y la movilización y precipitación de minerales de Cu; el decaimiento de la materia orgánica y la sulfato reducción bacteriana influyen localmente las condiciones redox en el sitio de formación de las concreciones de Cu. El comportamiento bimodal sugiere que la mayor fase de mineralización de cobre ocurrió bajo condiciones relativamente reductoras, mientras que una segunda fase más localizada ocurrió bajo condiciones ligeramente más oxidantes.

Durante el intemperismo oxidativo de rocas ricas en calcopirita, el fraccionamiento del Cu resulta en soluciones ricas en ^{65}Cu en un 2‰ con respecto a la roca y en un decremento en la razón $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ en función del Cu lixiviado, el proceso involucrado es la oxidación de la capa superficial de los sulfuros minerales por acción del aire, que se enriquece en ^{65}Cu y que a su vez es preferencialmente lixiviado hacia la solución, provocada por un fraccionamiento gobernado por las tasas relativas de la oxidación superficial de los sulfuros minerales y la mezcla isotópica entre las capas oxidadas (Fernández y Borrok, 2009). Siguiendo la misma línea del intemperismo oxidativo, Wall et al., (2011) encuentra que los depósitos minerales de baja temperatura exhiben una gran variación en los valores $\delta^{65}\text{Cu}$, cercanas al 12‰, asociado a las reacciones de intemperismo de minerales primarios como la calcocita y calcopirita, derivado de un proceso de destilación tipo Rayleigh y/o procesos de fraccionamiento cinético y no meramente a una mezcla isotópica entre las capas oxidadas por el aire y el mineral total propuestas por Fernández y Borrok (2009).

El fraccionamiento de los isótopos de cobre en condiciones anóxicas y a bajas temperaturas durante la precipitación de covelita desde una solución rica en Cu (II) a 2 y 40°C depende de las condiciones redox en sistemas abióticos, mientras que a temperaturas superiores a 40°C indican un factor de fraccionamiento inversamente proporcional a la temperatura (Ehrlich et al., 2004). Durante la reacción de Cu (II) acuoso con sulfuros de Fe (II), pirrotita y piritita, Pękala et al., (2011) observó que el $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{solución-minerales}}$ fue de 1.97 a 3.23‰ con un valor $\delta^{65}\text{Cu}$ promedio de 2.64‰. Los cambios observados en la composición isotópica se deben a

una transferencia preferencial del ^{63}Cu de la solución hacia el mineral, relacionada con el proceso de reducción del Cu (II) a Cu (I). Durante la precipitación reductora del ioduro cuproso, Zhu et al., (2002) observó un fraccionamiento significativo entre el CuI y la solución remanente, con un enriquecimiento en isótopos ligeros con respecto a la composición isotópica inicial de los precipitados de CuI. Sin embargo, el fraccionamiento entre el CuI y las fracciones solubles remanentes permanecen constantes a 4‰, por lo tanto el ión Cu^{2+} es alrededor de 4‰ más pesado que el ión Cu^+ de la sal de ioduro. Considerando que está diferencia isotópica se debe más bien al paso de la reducción del $2\text{Cu}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$ más que a la precipitación del $\text{Cu}^+ + \text{I}^- \leftrightarrow \text{CuI}$ y que el proceso de oxidación-reducción es un control muy importante en el fraccionamiento isotópico de los metales de transición con múltiples valencias.

Los procesos redox en presencia de bacterias inducen el fraccionamiento del Cu. Las bacterias vivas adsorben preferencialmente al ^{63}Cu durante experimentos de adsorción dependientes del pH (2.5 a 6), y dejan la solución enriquecida en ^{65}Cu asociado a la transferencia de Cu a través de las membranas intracelulares y la reducción del Cu (II) a Cu (I), Navarrete et al., (2011b). En bacterias muertas, por el contrario, la preferencia de adsorción fue hacia el ^{65}Cu por complejación con ácidos orgánicos.

En suelos hidromórficos, el fraccionamiento del Cu vía cambios en el estado redox, que modifica la especiación del Cu, y procesos de adsorción-desorción y órgano-complejación resultan en el fraccionamiento del Cu (Bigalke et al., 2010a). En plantas, la reducción del Cu (II) ocasiona el fraccionamiento de los isótopos de Cu y su enriquecimiento en isótopos ligeros y es el mecanismo predominante en la adquisición de Cu por las plantas (Jouvin, et al., 2012).

II.10.7.2 Disolución abiótica y biótica de minerales

La máxima variabilidad en la composición isotópica de Cu se presenta en minerales de baja temperatura (Albarède, 2004). La composición isotópica de Cu (además de Fe y Zn) en los fluidos generados en experimentos de lixiviación con rocas ricas en py, calcopy y esfalerita, muestran importantes variaciones ($\Delta^{65}\text{Cu}_{(\text{solución-roca calcopy})}$ de 0.0 a + 2.0‰). En el sistema Cu-

Fe el fraccionamiento está controlado por el intercambio electrónico en la superficie de los sulfuros minerales durante las reacciones químicas del aire y acuosas. Bajo condiciones ácidas estas reacciones tienden a enriquecer la fase fluida en los isótopos más pesados de Cu y Fe (Fernández & Borrok, 2009). El fraccionamiento del Cu en experimentos “batch” para la identificación del mineral que domina y favorece la presencia de Cu durante la lixiviación metalúrgica ha sido estudiado por Mathur y Schlitt (2010). Los minerales estudiados fueron enargita/calcopirita y covelita/calcopirita/calcocita. Los valores isotópicos para los materiales supergénicos son más ligeros que los valores para los minerales hipogénicos, asociado a múltiples eventos de lixiviación, es decir, los minerales que han sufrido eventos múltiples de lixiviación tendrán sulfuros de Cu residual isotópicamente más ligeros mientras que minerales que han experimentado menos eventos de lixiviación tenderán a generar composiciones isotópicas más pesadas. En los lixiviados de minerales supergénicos (covelita/calcocita/calcopirita) el total del Cu soluble deriva de la covelita, mientras que el total del Cu soluble en los lixiviados de minerales hipogénicos (enargita/calcopirita) proviene de la enargita.

En procesos de disolución oxidante, Wall et al., (2011) analiza el fraccionamiento del Cu en la bornita (Cu_5FeS_4) vía sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Observó que el Cu disuelto se enriquece en ^{65}Cu en relación al sólido, cuando menos de 5 mol% del Cu total se lixivía. Cuando el Cu lixiviado del sólido fue >20 mol% la diferencia entre la composición isotópica de Cu de la fase acuosa y mineral se aproxima a cero, lo que evidencia que a mayor Cu lixiviado de la bornita el grado de fraccionamiento isotópico aparente entre el sólido y la fase fluida disminuye. Este mismo autor, observó cambios en la estructura atómica de la bornita con un fraccionamiento isotópico aparente conforme la reacción de disolución progresaba. El grado más grande de fraccionamiento isotópico aparente está acompañado por una fuerte contracción en las células por unidad de volumen asociado a una transición de la bornita estequiométrica a una bornita no estequiométrica. Por lo que el $\Delta^{65}\text{Cu}_{(\text{líquido-mineral})}$ inicialmente elevado es el resultado de la concentración isotópicamente pesada de ^{65}Cu dentro del Cu^{2+} durante la disolución. El decremento en el fraccionamiento isotópico aparente, conforme la reacción progresa, ocurre a partir de la destilación de Cu isotópicamente pesado (^{65}Cu) durante la disolución o por efectos isotópicos cinéticos

asociados al empobrecimiento del Cu de las superficies de las partículas de bornita. En este mismo sentido, Mathur et al., (2005) reporta para el fraccionamiento isotópico del Cu disuelto y minerales sólidos ricos en Cu (calcocita y calcopirita), durante una oxidación abiótica, que tanto la calcocita como la calcopirita fueron isotópicamente más pesadas ($\delta^{65}\text{Cu}= 5.34\text{‰}$ y $\delta^{65}\text{Cu}=1.90\text{‰}$) que el material inicial ($\delta^{65}\text{Cu}= 2.60 \pm 0.16\text{‰}$, $\delta^{65}\text{Cu}= 0.58 \pm 0.16\text{‰}$, respectivamente) debido a que el Cu liberado hacia la solución es isotópicamente pesado ocasionado por la precipitación del Cu mineral que “arrastra” o “lava” al Cu más ligero, lo que sugiere que los minerales supergénicos deben tener valores isotópicos más pesados que el material parental. En presencia de bacterias oxidantes, el cobre lixiviado de la calcocita y calcopirita inoculadas con *Thiobacillus ferrooxidans (Tf)* fue isotópicamente similar al material inicial; las células de *Tf* en la lixiviación oxidante promueven la formación de nano-partículas de óxidos de Cu isotópicamente pesados y actúan como un sumidero para los isótopos pesados de Cu. Kimball et al., (2009), durante la lixiviación de calcopirita y enargita reporta que el lixiviado está enriquecido en ^{65}Cu con respecto a la calcopirita ($1.37 \pm 0.14\text{‰}$) y enargita ($0.98 \pm 0.14\text{‰}$) cuando los microorganismos están ausentes. En la lixiviación biótica menciona que no hay una asociación preferencial del $^{65}\text{Cu}_{\text{aq}}$ hacia las células de *A. ferrooxidans* y precipitados relacionados. El fraccionamiento biótico en este caso es muy pequeño e indistinto a la fuente.

II.10.7.3 Precipitación de minerales

El fraccionamiento del Cu durante la precipitación de malaquita empleando soluciones de CuCl_2 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a 30°C en la malaquita es de 0.38 a 0.20‰, más ligera que la solución de cloruro y nitrato, respectivamente. A 50°C el fraccionamiento se reduce ligeramente a 0.31‰ para el cloruro y a 0.17 ‰ para el nitrato y sugiere que la coordinación del ion Cu dicta su fraccionamiento, (Maréchal y Shepard 2002). En procesos de cristalización del Cu vía soluciones saturadas, Li et al., (2008), reporta que los cristales de Cu son isotópicamente más pesados en relación al sobrenadante y reporta un factor $\alpha_{\text{cristal/sobrenadante}}= 1.00017$ sugiriendo un alcance del equilibrio isotópico entre los cristales y el sobrenadante. La precipitación reductora del Cu a 20°C produce un fraccionamiento isotópico significativo (Zhu et al., 2002) resultando en precipitados de CuI enriquecidos en isótopos ligeros con respecto a la composición isotópica inicial. La precipitación de sulfuros de Cu como la covelita, de igual

manera, ocasiona un gran fraccionamiento en los isótopos de Cu (alrededor del 3‰ a temperaturas entre 2 y 40°C) mostrando una dependencia del fraccionamiento hacia la temperatura y la formación abiogénica de la covelita; por el contrario, a temperaturas superiores a los 40°C el fraccionamiento es inversamente proporcional a la temperatura (Ehrlich *et al.*, 2004). En experimentos de lixiviación biótica en calcopirita y enargita, Kimball *et al.*, (2009) reporta la precipitación de Cu alrededor de bacterias (*Acidithiobacillus ferrooxidans*), así como en granos intracelulares de polifosfatos con un fraccionamiento isotópico del Cu muy pequeño que produce un empobrecimiento en $^{65}\text{Cu}_{\text{acuoso}}$ debido a que el Cu pesado se asocia con las células a través de su precipitación o sorción hacia las membranas de las células o por la introducción de $\text{Cu}_{\text{acuoso}}$ hacia las células. En pórfidos de Cu, se ha observado un patrón de decremento isotópico desde la zona de alteración periférica de bajo grado ($\delta^{65}\text{Cu} > 8\text{‰}$) hacia los márgenes de las zonas mayormente mineralizadas ($\delta^{65}\text{Cu} \sim -0.4\text{‰}$). La zonación isotópica del Cu se asocia al fraccionamiento entre las fases de vapor, solución y sulfuros a alta temperatura durante el proceso de ebullición y la consecuente precipitación de sulfuros (Li *et al.*, 2010).

II.10.7.4 Sorción del Cu

La adsorción del Cu hacia oxihidróxidos férricos produce un fraccionamiento $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{solución-sólido}} = -73 \pm 0.08\text{‰}$. Este factor de fraccionamiento indica que los isótopos más pesados preferencialmente se adsorben sobre la superficie de los oxihidróxidos férricos y está intrínsecamente relacionado con las constantes de equilibrio que definen las interacciones del metal acuoso con los sitios superficiales de los oxihidróxidos. El fraccionamiento más grande ocurre con el enlace metálico más fuerte en el sentido preferencial hacia el Cu seguido de Zn y Fe (II), Balistreri *et al.*, (2008). Siguiendo la misma línea, Pokrovsky *et al.*, (2008) cuantifica el factor ambiental que controla el fraccionamiento del Cu durante su adsorción de soluciones acuosas hacia superficies orgánicas e inorgánicas (oxihidróxidos). Las reacciones inorgánicas de la adsorción del Cu a pH 4-6 produjeron el enriquecimiento de la superficie de los oxihidróxidos en isótopos pesados ($\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{(sólido-solución)}} = 1 \pm 0.25\text{‰}$ (gibbsita) y $0.78 \pm 0.2\text{‰}$, para goethita), lo cual coincide con lo señalado por Mathur *et al.*, (2005) que reporta el enriquecimiento en isótopos pesados de Cu sobre oxihidróxidos férricos amorfos. Los autores señalan que los fuertes y bidentados complejos de esfera interna que presenta el Cu

coordinado tetrahedralmente sobre las superficies de los óxidos metálicos resultan en un enriquecimiento en isótopos pesados sobre su superficie con respecto a la solución acuosa. En presencia de diatomeas la incorporación del Cu a pH de 7.5 a 8.0 no produjo un fraccionamiento significativo entre la célula y la solución y observó el mismo comportamiento en presencia de bacterias acuáticas y del suelo a pH 4 a 6.5. Sin embargo, bajo condiciones de pH ácido (1.8 y 3.5), el fraccionamiento del Cu en bacterias del suelo (*P. aureofaciens*), exhibió un enriquecimiento en isótopos ligeros con respecto a la solución y asocia el fraccionamiento del Cu, de pH neutro a ácido, a un cambio en la protonación de los grupos funcionales de la superficie de la células.

El fraccionamiento del Cu durante su complejación hacia ácidos húmicos insolubles (IHA, por sus siglas en inglés) a pH= 2 y 7 es documentado por Bigalke et al., (2010b). Sus resultados muestran un enriquecimiento en ^{65}Cu en IHA con respecto a la solución. El fraccionamiento isotópico entre el Cu complejado y el Cu en solución puede atribuirse a las diferencias en las frecuencias vibracionales y el punto cero de energía de los distintos isótopos. Los isótopos más pesados tienen una baja fuerza vibracional y forman enlaces moleculares más fuertes; así, cuando el Cu complejado por IHA y el Cu en solución están en equilibrio, el ^{65}Cu estará enriquecido en las especies en las cuales el Cu esté más fuertemente ligado.

II.10.7.5 Procesos biológicos

El fraccionamiento del Cu en materiales biológicos es poco conocido con respecto a otros materiales terrestres. Estudios realizados en sangre humana reportan valores $\delta^{65}\text{Cu}= 0.30\%$, mientras que para muestras de la hemocianina de pulpos, los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ son más altos alcanzando hasta un 0.62% , aunque, en tejidos de mejillones los valores isotópicos de Cu son cercanos a cero (Albarède, 2004). El fraccionamiento del Cu entre enzimas y metaloproteínas con respecto a la solución usada como medio de cultivo es presentado por Zhu et al., (2002) quien indica que durante el proceso biológico no únicamente las membranas de las células pueden causar el fraccionamiento del Cu sino que la entrada de este metal hacia las proteínas dentro de una simple célula podría causar el fraccionamiento

en un experimento *in vitro*. Mientras que en un cultivo *in vivo* la entrada de Cu hacia la azurina consiste de al menos dos pasos: el consumo de Cu de un cultivo en solución por el sistema de la célula y de la inserción de cobre hacia la azurina, propiamente; ocasionando que en el cultivo *in vivo* los valores isotópicos de Cu sean más ligeros con respecto al experimento *in vitro* (de -0.5 a -1.5‰). Esto puede interpretarse como la incorporación preferencial de ^{63}Cu de esta proteína hacia proteínas subsecuentes dentro de la célula en el experimento *in vivo*. En ambos experimentos se observó que el fraccionamiento del Cu ocurre paso a paso dentro de los diferentes patrones de asimilación de un sistema biológico, con respecto a una fuente de Cu en cultivos de azurina, metalotioneína y superóxido dismutasa con composición isotópica conocida.

En experimentos “batch”, en presencia de *Thiobacillus ferrooxidans (Tf)*, Mathur, et al., (2005) reporta que el cobre lixiviado de la calcocita y calcopirita inoculadas con *Tf* fue isotópicamente similar al material inicial. La ausencia de fraccionamiento en el cobre acuoso durante el experimento biótico se debe a que las paredes de las células actúan como un “sumidero” para el cobre isotópicamente pesado, es decir, cuando existen células ferrooxidantes el Cu isotópicamente pesado, oxidado y arrastrado en el material celular se asocia con las capas de lixiviación, causando que el Cu acuoso liberado esté menos enriquecido en isótopos pesados y promueve la formación de nano-partículas de óxidos de ^{65}Cu . Prokovsky et al., (2008), corrobora el enriquecimiento en isótopos pesados en precipitados de oxihidróxidos de Fe e hidróxidos metálicos sobre las membranas externas de bacterias como *Rhodobacter sp* y *P. aureofaciens*. Los procesos descritos fueron también observados por Kimball et al., (2009) quien asocia el fraccionamiento biótico del Cu a la formación de precipitados alrededor de las bacterias y en gránulos intracelulares de polifosfatos.

II.10.7.6 Otros factores que fraccionan al Cu

Evidencias del fraccionamiento isotópico entre diferentes complejos fueron obtenidas por Maréchal (1999) y Maréchal y Albarède (2002), quienes observaron distintas tasas de elución para ^{63}Cu y ^{65}Cu , lo cual, fue confirmado por Zhu (2002) con resultados muy similares sobre los coeficientes de fraccionamiento; refiriéndose a que los isótopos más pesados de Cu (^{65}Cu)

son menos retenidos dentro de la columna con respecto a los isótopos más ligeros (^{63}Cu) en un medio de HCl. Maréchal y Albarède (2002) establecen además el coeficiente de fraccionamiento para los isótopos 63 y 65 de Cu entre la resina y el eluente obteniendo un valor ${}_{65}^{63}\alpha$ para diferentes normalidades de HCl indicando una retención preferencial de ^{63}Cu por la resina que varía entre 0.5 y 0.7‰, valores que coinciden razonablemente con sus experimentos “batch” de los cuales obtuvieron un valor de 0.4‰. Evidencian una gran habilidad del Cu para participar en una variedad de complejos, principalmente hidratos y haluros, con muy diferente coordinación, incluyendo componentes polinucleares, siendo la fuente de la variación isotópica más fuerte.

II.10.8 Aplicación de los isótopos de Cu

La aplicación de los isótopos de Cu ha sido enfocada en su búsqueda para comprender las causas de su fraccionamiento. Las investigaciones han demostrado el potencial que tienen los isótopos de Cu para trazar procesos redox, biológicos, de traslocación, así como fenómenos de sorción y precipitación.

Los isótopos de Cu han sido empleados para trazar procesos redox en ambientes sedimentarios y fuentes de mineralización del cobre por Asael et al., 2007 y Asael et al., 2012. Su aplicación en el conocimiento del proveedor dominante de Cu soluble en minerales fue realizado por Mathur y Schlitt (2010). Siguiendo la línea de los depósitos minerales, el fraccionamiento de los isótopos de Cu ha sido exitoso para trazar los procesos de oxidación en jales mineros y su influencia en la generación de minerales secundarios de Cu de acuerdo con Pérez-Rodríguez et al., 2013. Desde el punto de vista ambiental, la identificación del movimiento del Cu a través del perfil del suelo y su empleo como trazador de fuentes de Cu en suelos contaminados fue empleado por Bigalke et al., 2010c, aunque en la identificación del transporte a través del perfil del suelo el Cu resultó exitoso, su uso como trazador de fuentes fue poco prometedor.

II.10.9 Análisis de Cu y preparación de las muestras

Los primeros intentos para analizar los isótopos de Cu incluyeron el empleo de TIMS. Sin embargo la separación de las masas no puede controlarse fácilmente. El progreso analítico se logró con el empleo de espectrómetros de masas acoplados inductivamente a un colector múltiple con un analizador de masas magnético. Con esta técnica se logró demostrar que la combinación de un estándar “limitante” (puntos inferior y superior bien definidos) y la normalización con un elemento externo (típicamente Zn para Cu y Cu para Zn) son eficientes para corregir la separación de la masa (fraccionamiento de masa instrumental) y producir datos de una variedad de minerales, rocas y materiales biológicos con una precisión de 40–50 ppm (0.04 a 0.05 unidades delta) Albarède, (2004).

Como con otros materiales cuyas proporciones isotópicas son buscadas, la extracción de Cu de rocas y muestras biológicas debe ser de tal manera que se evite el fraccionamiento de las masas. Después de una digestión ácida en HF (para rocas) o HNO₃ (para materiales biológicos) el Cu es extraído usualmente a través de columnas de intercambio aniónico. Los resultados normalmente se expresan en la notación convencional delta (δ) para isótopos estables con respecto al estándar natural NIST–SRM 976 para Cu (Albarède, 2004).

La metodología de preparación y análisis de los isótopos en muestras de distinto origen se basan primordialmente en la establecida por Marechal et al., (1999). Posteriores modificaciones en la cromatografía de las muestras han sido realizadas por Archer y Vance (2004) y Borrok et al., (2007).

Capítulo III

Metodología

III. Generalidades

En este capítulo se describen las características de cada uno de los depósitos de jales estudiados, del arroyo Xochula y los ríos Taxco y Cacalotenango, así como la metodología de obtención de las muestras en jales, rocas, suelos, precipitados y agua. Se menciona el procedimiento de preparación de las muestras en laboratorio y el procedimiento de análisis para cada tipo de muestra. En las tablas 8 a 12, se presenta un resumen de las características de las muestras obtenidas, y la ubicación de las muestras se indica en las figuras 24 a 26. La figura 34 integra de manera breve los análisis realizados.

III.1 Características generales de los depósitos de jales

III.1.1 Jales El Fraile

Los depósitos de jales El Fraile ubicados en el poblado homónimo dentro de las coordenadas N2048159 y W 0433152; están conformados por dos grandes montículos (El Fraile I y El Fraile II) de materiales producidos entre 1940 y 1970. Descansan sobre la ribera de dos tributarios del río Cacalotenango sobre areniscas calcáreas y lutitas que debido a su baja permeabilidad permiten que los lixiviados de estos jales drenen directamente al río Cacalotenango. Estos jales contienen alrededor de 5 millones de toneladas de jales mineros (Talavera-Mendoza et al., 2006). El Fraile I, se encuentra cercano a la ribera del río Cacalotenango (foto 1), presenta una coloración amarilla con tintes rojizos, altamente compactado; pero existen pequeños lentes en los que se observa una coloración grisácea cuando la costra oxidada es retirada de la superficie (parte no oxidada de los jales). El Fraile II se ubica en la parte posterior del Fraile I. Se caracteriza por su coloración amarillo–ocre con algunos tintes de color rojizo, compacto, se observaron en campo la presencia de eflorescencias de color amarillo ocre (fotos 2 y 3).

III.1.2 Jales La Concha

Este depósito fue generado en el periodo de 1940 a 1950 y está ubicado en las cercanías de los tributarios adyacentes al río Cacalotenango y se constituye de dos horizontes: la parte

inferior (horizonte II) que es el depósito más antiguo y oxidado, es compacto, no se observa desarrollo de vegetación, tiene una coloración ocre-rojizo y una abundante presencia de precipitados de color blanco (fotos 4 y 5). La parte superior (horizonte I) corresponde al depósito “moderno”, a simple vista aparece como no oxidado. Existen pequeños arbustos creciendo sobre este horizonte, es poco compacto y tiene una coloración grisácea a café (Dótor-Almazán, 2002; Talavera-Mendoza et al., 2005).

III.1.3. Jales Guerrero

Estos jales conforman el mayor depósito del distrito minero de Taxco con aproximadamente 20 millones de toneladas (Talavera-Mendoza et al., 2005). Se constituye por dos horizontes: el más antiguo está ubicado en la base de la presa de jales caracterizado por un color rojizo amarillento, altamente consolidado y con desarrollo de vegetación; su extensión alcanza la ribera y lecho del arroyo Xochula tributario del río Taxco (foto 6). El horizonte superior de los jales Guerrero presenta una coloración gris oscura, no están consolidados y son anhidros, se observa el desarrollo de vegetación pero su baja consolidación permite que se dispersen fácilmente con la acción del viento (foto 7).

De acuerdo con Talavera-Mendoza et al., (2005), la totalidad de los depósitos de jales mineros constituyen alrededor de 25 millones de toneladas de jales y desechos de rocas.



Fotos 1 y 2. Depósito de jales El Fraile I y El Fraile II.



Foto 3. Eflorescencias observadas en los jales El Fraile II.



Foto 4. Jales La Concha y los horizontes (no oxidado y oxidado) que la conforman. Foto 5. Horizonte II (oxidado), jales La Concha, precipitados de color blanco observados en la superficie de este horizonte.



Foto 6. Horizonte inferior y el más antiguo de los jales Guerrero.

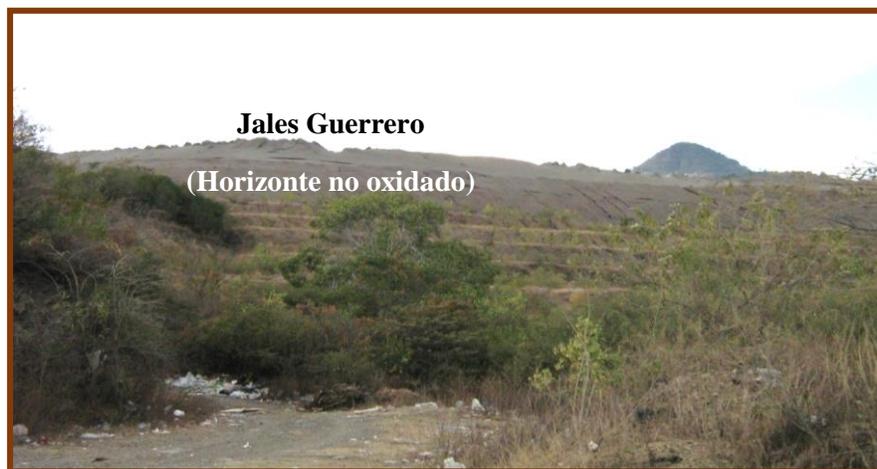


Foto 7. Jales Guerrero, horizonte superior (no oxidado) y más reciente del depósito.

III.2 Características de los arroyos y ríos

III.2.1 Arroyo Xochula

El arroyo Xochula es un tributario del río Taxco que corre cercano al horizonte inferior de los jales Guerrero. Se encuentra dentro de las coordenadas N 437452, W 2048887. Tiene aproximadamente 2 km de longitud y un ancho promedio de 0.50 m, es poco profundo y el flujo de agua es moderado. En las orillas del arroyo existe una gran cantidad de desechos urbanos (bolsas plásticas, botellas, basura) y se percibe un olor fétido producto de la descarga de aguas residuales que llegan a este arroyo. El lecho del arroyo presenta una coloración amarillo–ocre proveniente de los jales Guerrero que al erosionarse sus partículas se depositan a todo lo largo del cauce y lecho del mismo (foto 8).

III.2.2 Arroyo RF2

El arroyo RF2 corresponde a un tributario del río Cacalotenango y su paso por los jales El Fraile II se observa a través de un túnel que recorre este depósito. El lecho del arroyo, tiene una coloración rojizo oscuro, que conforma una capa de precipitados provenientes de la erosión de los jales. Se observó una gran cantidad de vegetación hacia las riberas de este arroyo, así como, una abundante presencia de hojarasca dentro de su cauce. A todo lo largo de este arroyo se pudo observar la presencia de mangueras, probablemente, conectadas por

los habitantes cercanos a estos depósitos y arroyo para captar el agua. El cauce del arroyo es de aproximadamente 1.5 a 2 m, con un tirante de agua poco profundo.

III.2.3 Ríos Taxco y Cacalotenango

Los ríos Taxco y Cacalotenango son los principales cuerpos de agua de Taxco con una longitud de 29.3 km y 11.5 km, respectivamente. Ambos ríos se unen aguas abajo en el poblado de Taxco el Viejo para formar el río Iguala (también conocido como Cocula) con una longitud de 75 Km (fotos 9 y 10). Durante el trayecto del río Cacalotenango se ubican los poblados El Fraile, Santa Rosa y Dolores, además de los jales La Concha, El Fraile y las minas San Antonio, La Concha, El Fraile y Mina Jesús (inactivas). A lo largo del cauce del río Taxco se localizan los poblados de Xochula, Hueymatla, Taxco el Viejo y los depósitos de jales El Solar, La Mina y jales Guerrero (Armienta et al., 2003; Talavera et al., 2005). Adicionalmente este río recibe la descarga directa de aguas municipales crudas de la ciudad de Taxco y los poblados asentados a lo largo de su cauce, aproximadamente $50,000 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$ (Méndez-Ramírez y Armienta; 2012; Talavera et al., 2005), foto 11.

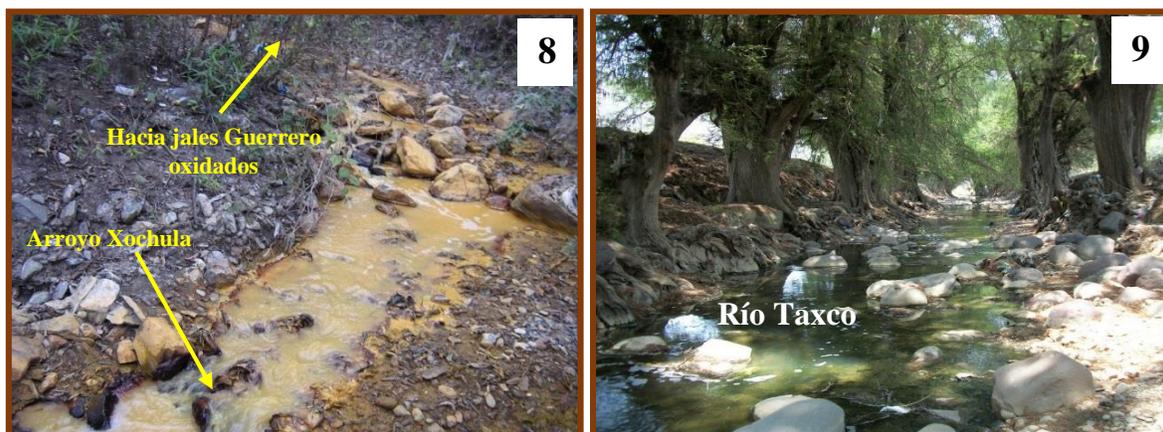


Foto 8. Arroyo Xochula tributario del río Taxco, se observa la presencia de precipitados de color ocre sobre el lecho del arroyo, provenientes del horizonte oxidado de los jales Guerrero. Foto 9. Río Taxco en las inmediaciones del poblado de Taxco El Viejo y previo a su unión con el río Cacalotenango para formar el río Iguala.

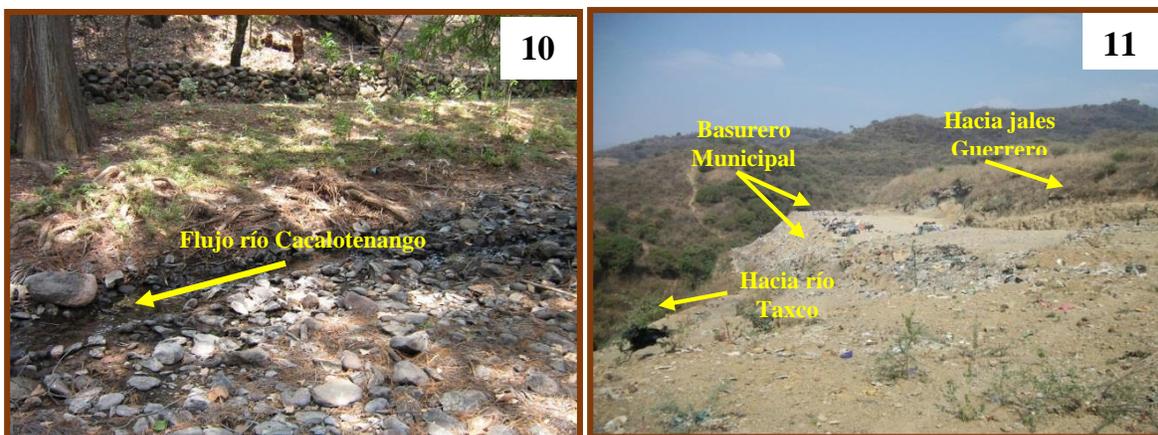


Foto 10. Río Cacalotenango en la cercanía de los poblados El Fraile y Santa Rosa. Foto 11. Detalle del basurero municipal cercano al acceso hacia Xochula y los jales Guerrero, pendiente abajo se localiza el río Taxco.

III.3 Muestreo

Durante el recorrido por el área de trabajo se recolectaron tres muestras de agua de arroyos, cinco muestras de agua de los ríos Taxco y Cacalotenango (época de secas y lluvias), cuatro de precipitados, ocho de jales, siete muestras de roca y diez muestras de suelos. Un resumen de las características de las muestras recolectadas se presenta en las tablas 8 a 12.

III.3.1 Agua

Se obtuvieron muestras de agua superficial del arroyo Xochula que recibe la descarga de los jales Guerrero y desemboca en el río Taxco, de los arroyos de El Fraile I y El Fraile II que desembocan en el río Cacalotenango y reciben la descarga de los jales homónimos. Las muestras fueron identificadas como JG (foto 12), RF2-1 y RF2-2 (fotos 13 y 14) haciendo referencia a los depósitos de jales cercanos a los arroyos. Se recolectaron cinco muestras de los ríos Taxco, Cacalotenango y aguas abajo de la unión de ambos ríos durante la época de secas (Mayo de 2009, TX1-S a TX5-S) y lluvias (Septiembre de 2010, TX1-L a TX5-L) las muestras de ambas estaciones fueron seleccionadas para el análisis de las relaciones isotópicas de ^{18}O , D y ^{34}S y poder determinar el comportamiento isotópico-estacional de los ríos Taxco y Cacalotenango (fotos 15 a 19).

Las muestras fueron colectadas en botellas de polietileno previamente lavadas con HCl al 10% y enjuagadas abundantemente con agua tipo MQ. Una vez recolectadas se preservaron en un contenedor térmico a 4°C hasta su análisis en el laboratorio. El pH y CE fueron determinados en campo y en laboratorio en muestras sin acidificar. Se recolectó 0.5 L de muestra para el análisis de Cu, Pb, Zn, Fe, Cd y As, ajustando previamente el pH <2 con HNO₃ concentrado en campo. Su determinación se hizo por la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica por Flama (FAAS, Perkin Elmer Analyst® 200) y por Generador de Hidruros Perkin Elmer MHS 15, en el caso del As. El Límite de Detección (LD) para el Zn, Cd, Cu, Pb fue de 0.05 y 0.3 mg/L para el Fe. Para el As el LD fue de 0.001 mg/L. Durante el análisis de las muestras de agua superficial se emplearon estándares y muestras unielementales de Zn, Cd, Pb, Cu, Fe y As marca High Purity® de 1000 mg/L trazables a NIST para la evaluación de la reproducibilidad del método. La precisión (mg/L) de los análisis fue de ±0.002 para Zn, ±0.001 para Cd, ±0.004 para Pb, ±0.020 para Fe, ±0.003 para Cu y de ± 0.001 para el As.



Foto 12. Arroyo Xochula el cual tiene su color del material particulado proveniente del horizonte oxidado de los jales Guerrero ubicado en sus riberas. **Foto 13.** Punto de muestreo RF2-1 ubicado en la base de los jales el Fraile II.



Foto 14. Muestra RF2-2 aguas abajo del túnel que atraviesa los jales el Fraile II y que fluye hacia el río Cacalotenango. Foto 15. Punto de muestreo TX1 en el río Taxco para ambos periodos de muestreo (secas y lluvias).



Foto 16. Punto TX2 en la unión de los ríos Taxco y Cacalotenango en la época de secas y lluvias. Foto 17. Arroyo Xochula, punto de muestreo TX3 en secas y lluvias.



Foto 18. Punto de muestreo TX4 (secas y lluvias), ubicado en un torrente agua proveniente del socavón de la mina La Concha (?).



Foto 19. Punto TX5 (secas y lluvias) entre los jales El Fraile y el poblado de Santa Rosa.

III.3.2 Jales y precipitados

Se recolectaron ocho muestras de jales y cuatro muestras de precipitados. De los jales se tomaron los primeros 10 cm y se colocaron en bolsas de polietileno previamente lavadas, cerradas herméticamente y marcadas para su identificación hasta su procesamiento en el laboratorio. Las muestras fueron etiquetadas como JF1, JF1ox, JF2, JF2 (2) JC, JCoX GRO, GROox, que hacen referencia a los depósitos de jales El Fraile I, El Fraile II, La Concha y Guerrero, respectivamente. En todos los casos se incluyeron los horizontes no oxidados y oxidados de los jales (fotos 20 a 23). Los precipitados se muestrearon con una pala plástica, lavada previamente con agua desionizada para cada uno de los puntos muestreados, se recolectó la capa más superficial del material precipitado sobre el lecho de los arroyos Xochula (PJG y PTX3), El Fraile I (PRF1) y El Fraile II (PRF2) en bolsas de polietileno cerradas herméticamente y se almacenaron en un contenedor cerrado para su traslado al laboratorio (fotos 24 a 26).

En el laboratorio las muestras de jales y precipitados se secaron a temperatura ambiente, se cuartearon y tamizaron para recuperar la fracción más fina (0.063 mm) empleando un tamiz ASTM E-230. Para su digestión se tomó una alícuota de 1 g y se digirió con 20 mL de una solución 3:1 v/v de HNO₃:HCl en horno de microondas CEM modelo MDS2000. La

determinación de Zn, Cd, Pb, Cu y Fe se realizó en FAAS modelo AAnalyst 200 de Perkin Elmer®, el As se determinó por generador de hidruros modelo MHS 15 de Perkin Elmer®. Como control de calidad durante la digestión y análisis de los jales y precipitados se empleó el estándar del Proyecto Canadiense de Materiales de Referencia Certificados (CCRMP, por sus siglas en inglés) RTS-4 representativo de jales ricos en sulfuros. Los porcentajes de recuperación del estándar tuvieron un intervalo del 80 a 106% con relación a su valor certificado (Zn= 158 ± 14 ppm, Cu= 280 ± 15 ppm, Pb= 60 ± 24 ppm, Fe= 56.7 ± 1.8 ppm, As= 207 ± 44).

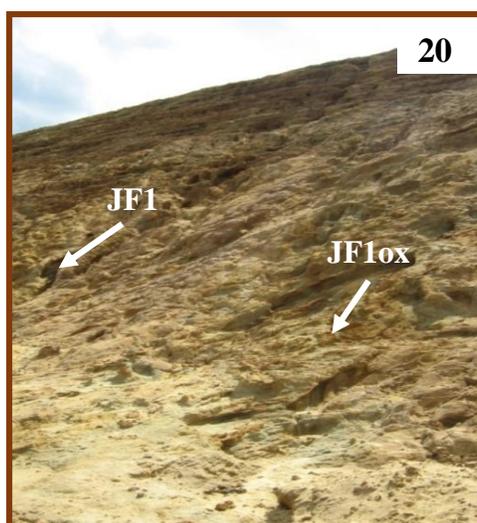


Foto 20. Puntos de muestreo en los jales el Fraile I. Foto 21. Muestras recuperadas en los jales El Fraile II.



Foto 22. Muestras obtenidas en los horizontes I y II de los jales La Concha.



Foto 23. Muestreo de los jales Guerrero de los horizontes no oxidado (izquierda) y oxidado (derecha).

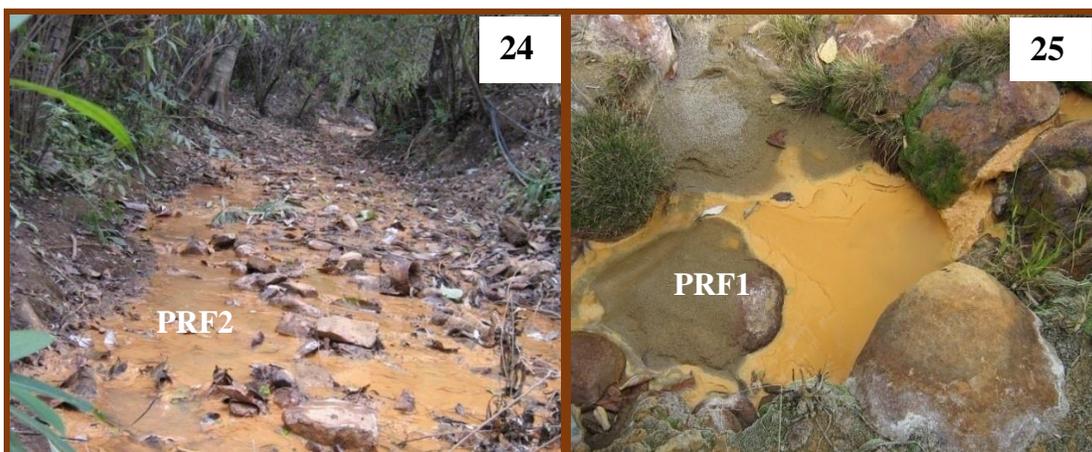


Foto 24. Punto del cual se obtuvo la muestra del material precipitado en el lecho Arroyo El Fraile II. Foto 25. Punto de muestreo para la obtención de precipitados en el arroyo proveniente de El Fraile I.



Foto 26. Muestras de precipitados obtenidas en el lecho del arroyo Xochula.

III.3.3 Rocas

Se recolectaron siete muestras de las rocas representativas de las litologías aflorantes en el área. Se seleccionaron rocas frescas y no alteradas de la Formación Mexcala que incluyen areniscas, lutitas y pizarras calcáreas (Ar–Mex, Lut–Mex, Piz–Mex), Formación Tilzapotla (RT), Esquisto Taxco (ET), Conglomerado Balsas (CB) y Formación Morelos (Cz–Mor). Las muestras se guardaron en bolsas plásticas selladas y etiquetadas, se almacenaron en un contenedor fresco y seco hasta su arribo al laboratorio (fotos 27 a 31). En el laboratorio se descostraron, trituran y pulverizaron en mortero de ágata para obtener un tamaño menor de 75μ (malla 200). Para la digestión de las rocas se pesó 1g de la muestra y se agregó $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ en proporción 3:1 v/v utilizando un horno de microondas CEM modelo MDS2000. El Zn, Cd, Pb, Fe, Cu se determinaron por FAAS AAnalyst 200 de Perkin Elmer® y el As se determinó por generador de hidruros modelo MHS 15 de Perkin Elmer®. El estándar empleado como control de calidad durante la digestión de las rocas fue el San Joaquin Soil 2709 trazable con NIST. Los porcentajes de recuperación estuvieron entre 86 y 113% respecto del valor certificado (Zn= 106 ± 3 ppm, Cd= 0.38 ± 0.01 ppm, Cu= 34.6 ± 0.7 ppm, Fe= 3.5 ± 0.11 %, Pb= 18.9 ± 0.5 ppm, As= 17.7 ± 0.8 ppm).

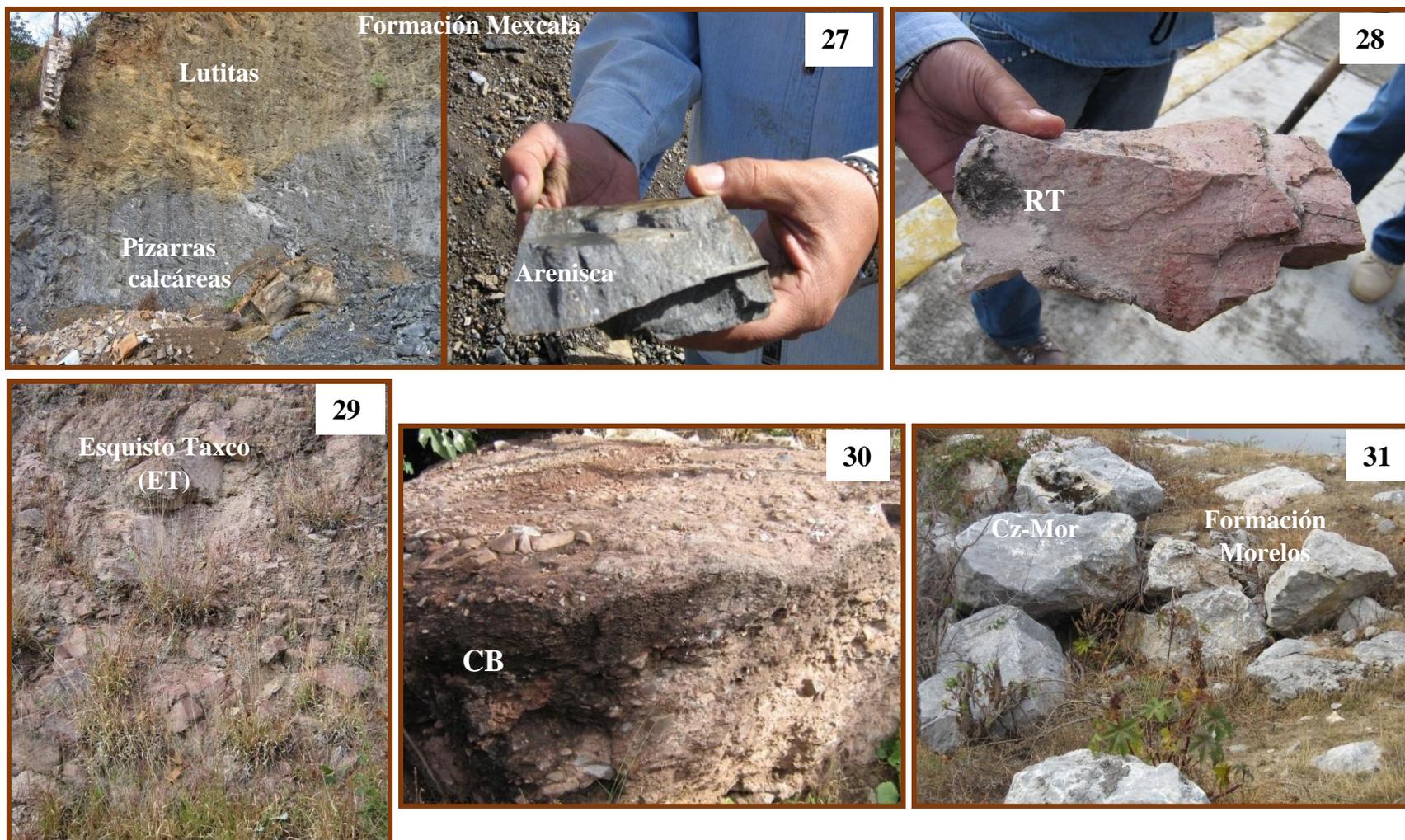


Foto 27. Muestras de la formación Mexcala en el punto identificado como El Gigante en la ciudad de Taxco. Foto 28. Muestra de mano de la formación Tilzapotla. Foto 29. Afloramiento del Esquisto Taxco sobre el libramiento hacia la autopista Taxco-México. Foto 30. Detalle del Conglomerado Balsas en las cercanías del poblado Tehuilotepec. Foto 31. Punto de muestreo de la Formación Morelos en el sitio Rancho Viejo-entronque Carretera Cuota y Federal.

III.3.4 Suelos

El muestreo de los suelos incluyó áreas cercanas a los depósitos de jales y minas, así como, áreas alejadas de la influencia de las actividades mineras. Se recolectaron diez muestras de suelos derivados de las litologías previamente descritas. Las muestras se identificaron como S1 a S10.

Del área a muestrear se retiró la hojarasca, ramas y/o pequeños troncos. La muestra recolectada incluyó los primeros 5 cm de suelo, se emplearon bolsas plásticas selladas herméticamente, etiquetadas y almacenadas en un lugar fresco y seco para preservar la muestra hasta su procesamiento y análisis en el laboratorio. Las fotos 32 a 35 muestran los puntos ubicados en sitios alejados de los depósitos de jales mineros, las fotos 36 y 37 señalan los sitios de muestreo ubicados en las cercanías de los depósitos de jales mineros.

En el laboratorio, las muestras fueron vertidas en contenedores plásticos, previamente lavados con HCl al 10%, para evaporar el agua o humedad a temperatura ambiente que pudiera estar presente en el suelo. Una vez secas las muestras, se cuartearon sobre papel encerado. Se seleccionó una fracción para tamizar y obtener la fracción más fina empleando un tamiz ASTM E-230 (0.063 mm). Para su digestión se pesó una alícuota de ~1 g de suelo, se agregaron 20 mL agua regia (HCl:HNO₃ 3:1, v/v), y se digirieron en horno de microondas CEM modelo MDS2000. El estándar empleado como control de calidad en la digestión de los suelos fue Montana II Soil 2711a trazable con NIST y representativo de suelos con concentraciones moderadamente elevadas de elementos traza. Se utilizaron además blancos de digestión. Se analizaron Zn, Cd, Cu, Fe, Pb, As y los porcentajes de recuperación respecto de los valores certificados (Zn= 414 ± 11 ppm, Cd= 54.1 ± 0.5 ppm, Cu= 140 ± 2ppm, As= 107 ± 5 ppm, Fe= 2.82 ± 0.04 %, Pb= 0.140 ± 0.001 %) oscilaron entre el 70 y 94%. El LD fue de 0.05 mg/Kg para el Zn, Cd y Cu, de 0.2 mg/Kg para el Pb, para el Fe de 0.3 mg/Kg y 0.001 mg/Kg para el As.



Foto 32. Muestras S1 y S2 (antes del poblado de Julianitla y en las cercanías de la entrada del mismo poblado) ambos derivados de la Fm. Morelos.



Foto 33. Muestras de suelos provenientes de la Riolita Tilzapotla (S3) y Esquisto Taxco (S4).



Foto 34. Muestras S5 y S9 obtenidas en el cerro del Huizteco y a un costado del camino Tecapulco-Paintla, respectivamente.



Foto 35. Suelo derivado de la Fm. Mexcala, camino hacia el poblado de Taxco El Viejo (alejado de jales y minas).



Foto 36. Muestras de suelo S6 cercana a una parcela de cultivo y a los jales La Concha y S7 frente a los jales El Fraile.



Foto 37. Suelo obtenido a un costado del camino que conduce a los jales Guerrero, Basurero Municipal y al poblado de Xochula.

Resumen de las muestras obtenidas de los arroyos cercanos a los jales, precipitados y jales					
Clave	Coordenadas (UTM)	Altura (m)	Tipo de muestra	Referencia	Características
RF2-1	N 2048148 W 0433192	1431	Agua	Salida de agua proveniente de los jales El Fraile II	Salida de agua a través de un túnel que atraviesa el depósito de jales. Se observaron precipitados de color rojizo desde la salida del túnel y a través del arroyo al que se encuentra encausado el túnel. Se observaron mangueras conectadas dentro del túnel que corren arroyo abajo para desembocar en el río Cacalotenango. El agua es clara, no se detectó olor, o sólidos suspendidos.
JF2	N 2048159 W 0433152	1443	Jales	Depósito de jales Fraile II	Depósito de jales El fraile II. Coloración amarillo–ocre (oxidación), compactos, con baja humedad. Se observa la presencia de precipitados secundarios de color amarillo intenso.
JF2(2)	N 2048134 W 0433153	1444			
RF2-2/PRF2	N 2048267 W 0433318	1425	Agua	Aguas abajo del túnel proveniente de los jales el Fraile II	Arroyo al cual se encuentra encausada el agua proveniente del túnel de los jales el Fraile II. El agua se observó clara, no se detectó olor o sólidos suspendidos. Hacia el fondo del arroyo y sobre las orillas, se observó una capa de precipitados secundarios muy finos de color rojizo, sin compactar y saturados.
PRF1	N 2048537 W 0433184	1426	Precipitados	Parte inferior de los jales el Fraile I	Lixiviados provenientes de los jales el Fraile I con precipitados de coloración amarillo–ocre, no consolidados y saturados. Se ubican en la parte inferior del depósito de jales El fraile I y desembocan al río Cacalotenango.
JF1	N 2048504 W 0433185	1482	Jales oxidados	Depósito de jales el Fraile I.	Jales el Fraile I. Depósito consolidado con una coloración amarillo–rojizo que evidencia la oxidación presente en este depósito. Hacia el lado norte del depósito los jales están completamente oxidados, tienen poca humedad y están consolidados. Hacia la parte sur del depósito, los jales presentan una costra de oxidación de aproximadamente 5 cm que al ser retirada se observan los jales de coloración gris, indicando que no se encuentran oxidados.
JF1	N 2048444 W 0433310		Jales grises		
JCox	N 2050210 W 0432845	1496	Jales oxidados	Jales La Concha	Jales La Concha. Depósito de jales constituido por dos horizontes: el primero de ellos corresponde a la parte inferior del depósito y presentan una coloración amarillo–ocre que indica que este horizonte se encuentra oxidado, se observó además, una coloración rojiza y tonalidades más oscuras en este mismo horizontes; esta compactado y presenta baja humedad. El segundo horizonte corresponde a la parte superior del depósito; en este horizonte se observa escasa vegetación y una coloración grisácea oscura lo que señala que no se encuentra oxidado, es compacto y la humedad es baja.
JC	N 2050212 W 0432897		Jales grises		
GRO	N 2048401 W 0437187	1407	Jales grises	Jales Guerrero I	Jales Guerrero I. Depósito de jales no consolidados, de color gris oscuros (no oxidados), secos. Este depósito tiene dos horizontes el primero de ellos corresponde a la parte no oxidada (coloración gris oscuro). El segundo horizonte, corresponde a la parte inferior del depósito, la cual, se encuentra muy oxidada, presenta una coloración amarillo–ocre, muy compacta y con muy baja humedad.
GROox	N 2048841 W 0437639		Jales oxidados		
JG	N 2048645 W 0437785	--	Agua	Arroyo Xochula	Muestras de agua y precipitados provenientes del Arroyo Xochula, que desemboca en el río Taxco. En este tributario, se observó la presencia de precipitados de colores ocre–rojizo, saturados depositados dentro del cauce del arroyo y sobre las orillas del mismo. El agua del arroyo se observó clara a simple vista sin embargo, los parámetros físicos químicos indicaron una alta conductancia y valores bajos de pH (2.64).
			Precipitados		

Tabla 8. Características generales de las muestras de agua de los arroyos, jales y precipitados.

Características físico-químicas en campo				
Clave	pH	CE (mS/cm)	ORP (mV)	Observaciones
RF2-1	6.73	3.68	27-30	Valor de Eh bajó a 0.001 a 0.004 positivo.
RF2-2	7.35	3.09	141	Agua potable (?)
JG	2.69	3.72	602	Arroyo Xochula

Tabla 9. Muestras de agua obtenidas en los arroyos cercanos a los depósitos de jales.

Características físico-químicas agua de los ríos								
Clave	pH-S	pH-L	CE-S (mS/cm)	CE-L (mS/cm)	ORP-S (mV)	ORP-L (mV)	Coordenadas (UTM)	Observaciones
TX1	7.34	8.05	1.659	0.546	289	839	N 204255 W 438900	Muestra recolectada en el río Taxco en las cercanías de la escuela de Ciencias de la Tierra y aguas arriba de la unión de este río con el río Cacalotenango. Existen descargas de aguas residuales municipales crudas hacia el cauce del río Taxco además de la presencia de depósitos de jales mineros localizados a lo largo del río Taxco. Se percibió olor fétido durante la recolección de la muestra, pero el agua era clara y con poco material particulado en suspensión.
TX2	7.49	8.38	1.655	0.765	299	714	N 2040196 W 438866	Muestra obtenida aguas abajo en la unión de los ríos Taxco y Cacalotenango (Río Iguala/Cocula). En los alrededores se observan sembradíos de maíz y frijol regados con agua del río Iguala/Cocula. El agua se observó clara y sin precipitados a simple vista.
TX3	2.62	6.5	4.48	1.443	640	129	N 2048633 W 437768	Recolectada sobre el arroyo Xochula, que es un efluente del río Taxco. Se localizan a un lado del depósito de jales Guerrero, presenta precipitados de color ocre rojizo y probablemente provienen directamente de la mina. En las riberas del arroyo se observaron precipitados de color blanco y el agua se encontraba turbia en el momento del muestreo.
TX4	7.57	7.59	1.464	0.877	330	138	N2048190 W437112	La muestra fue recuperada en la mina La Concha que está actualmente inactiva. Sin embargo existe un "tanque" afuera de una entrada a la mina del cual probablemente proviene un flujo abundante de agua. El agua proveniente del tanque es clara, sin precipitados observables a simple vista.
TX5	7.61	7.75	768	0.272	315	160	N 2049213 W 432901	El punto de muestreo se ubica entre los depósitos de jales de La Concha y El fraile. El flujo de agua era escaso pero el agua era clara, sin precipitados, material particulado y sin coloración alguna.

Tabla 10. Muestras de agua de los ríos Taxco y Cacalotenango. Se presentan los parámetros físico-químicos medidos en campo para las épocas de secas (S) y lluvias (L).

Litologías del Distrito minero de Taxco					
Clave	Litología	Referencia	Coordenadas		Características
			as	Altura (m)	
			(UTM)		
ET	Esquisto Taxco	Libramiento Taxco	N 2052127 W 0437734	--	Esquistos cericíticos granulares de color gris cuando se retira la capa intemperizada.
Lut-Mex	Formación Mexcala	El Gigante	N 2050919	1725	Intercalación rítmica de lutitas, areniscas y pizarras calcáreas que varían de un color ocre claro (lutitas) hasta un color gris oscuro (pizarras). Secuencia estratificada en la que predominan las lutitas, seguidas de areniscas y subyacidas por las pizarras calcáreas.
Ar-Mex			W 0435427		
Piz-Mex					
RT	Riolita Tizapotla	Estación de gas sobre el libramiento	N 2052790 W 0437350	1671	Roca muy compacta de coloración rosada. El afloramiento observado presenta una estructura masiva.
CR-Bal	Balsas (Capas Rojas)	Tehuilotepic	N 2052148 W 0438993	1702	Conglomerado constituidos por fragmentos de subangulosos a redondeados, muy compacto, de color rojizo cuando se retira la capa intemperizada. La granulometría varía de gravas finas a muy gruesas
Cz-Mor	Formación Morelos	Rancho Viejo – Entronque Carretera Cuota y Federal	N 2055451 W 0441196	1749	Rocas de color gris claro que varía a gris oscuro en roca fresca, muy compactas. El afloramiento observado exhibe pequeñas colinas redondeadas en donde aparecen las calizas como pequeños montículos.

Tabla 11. Características generales de las muestras de rocas.

Muestras de Suelo del distrito minero de Taxco		
ID muestra	Coordenadas (UTM)	Referencia
S1	N2046315 W441565	Caliza Morelos (camino a Tlamacazapa). Suelo sin impacto de la minería
S2	N2048903 W441131	Caliza Morelos (camino a Tlamacazapa, cerca de la salida de Juliantla). Suelo sin impacto de la minería
S3	N2053263 W436666	Riolita Tizapotla, (monte Taxco) suelo sin impacto de la minería
S4	N2051861 W437012	Esquisto Taxco–roca Verde Taxco Viejo (libramiento Taxco).
S5	N2054473 W434706	Riolita Tizapotla, (Cerro del Huizteco) suelo sin impacto de la minería, cercano a una carretera de terracería.
S6	N2048190 W437112	Fm. Mexcala con impacto de la actividad minera (a 20 metros de los jales La Concha)
S7	N2046841 W435338	Fm. Mexcala con impacto de la actividad minera (Casa Rebeca)
S8	N2048064 W437015	Fm. Mexcala suelo con impacto de la actividad minera (Camino Xochula). Cerca del basurero municipal
S9	N204458 W435510	Fm. Mexcala sin impacto de la minería (camino Tecapulco-Pointla)
S10	N2042948 W438623	Fm. Mexcala sin impacto de la minería (cercanías de la Hacienda ERCT)

Tabla 12. Descripción general de las muestras de suelos, se incluye las coordenadas del punto muestreado y la litología del cual deriva.

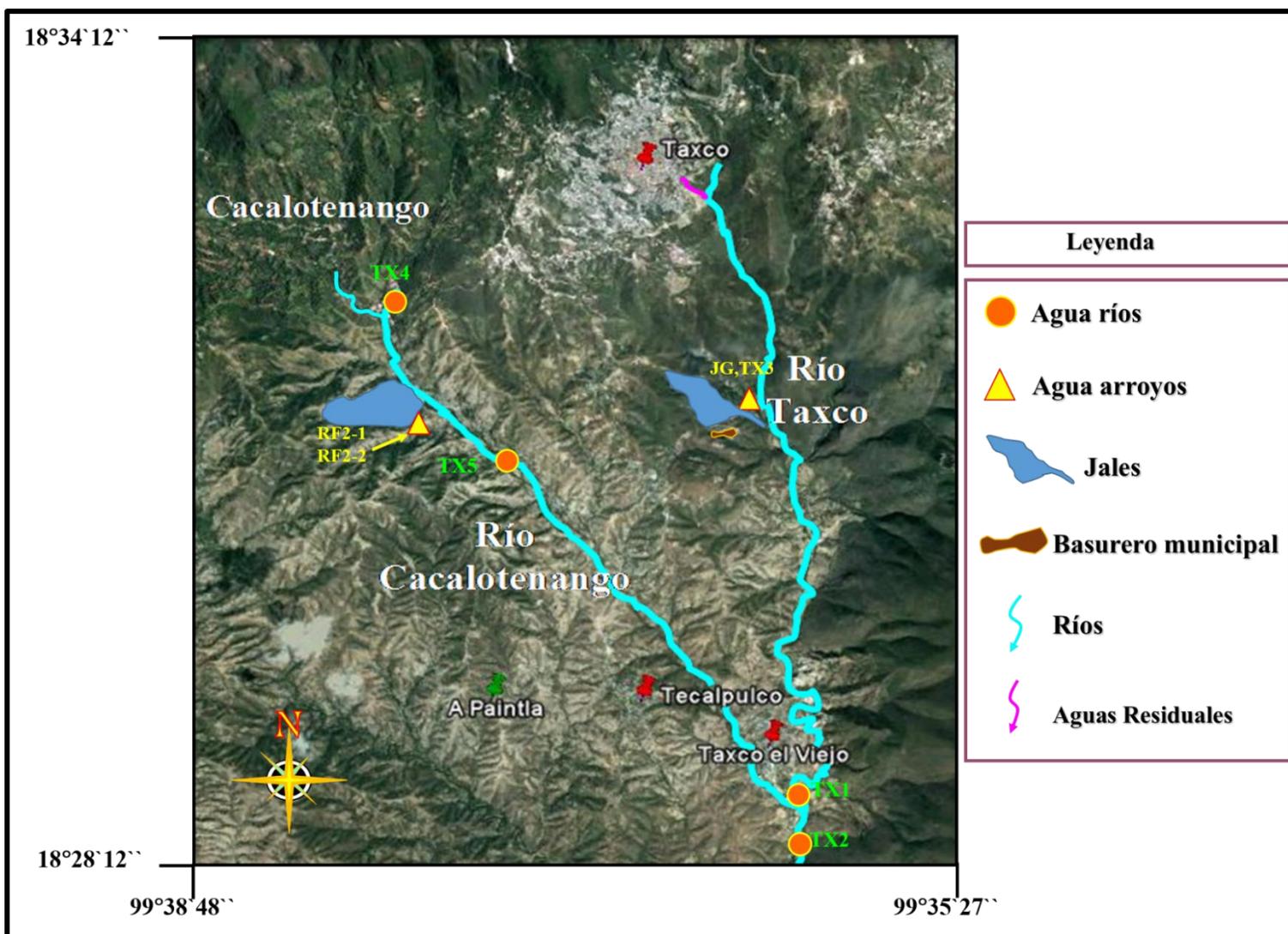


Figura 24. Ubicación de muestras agua de ríos y arroyos. Modificado de Google Earth® 29 Nov de 2013.

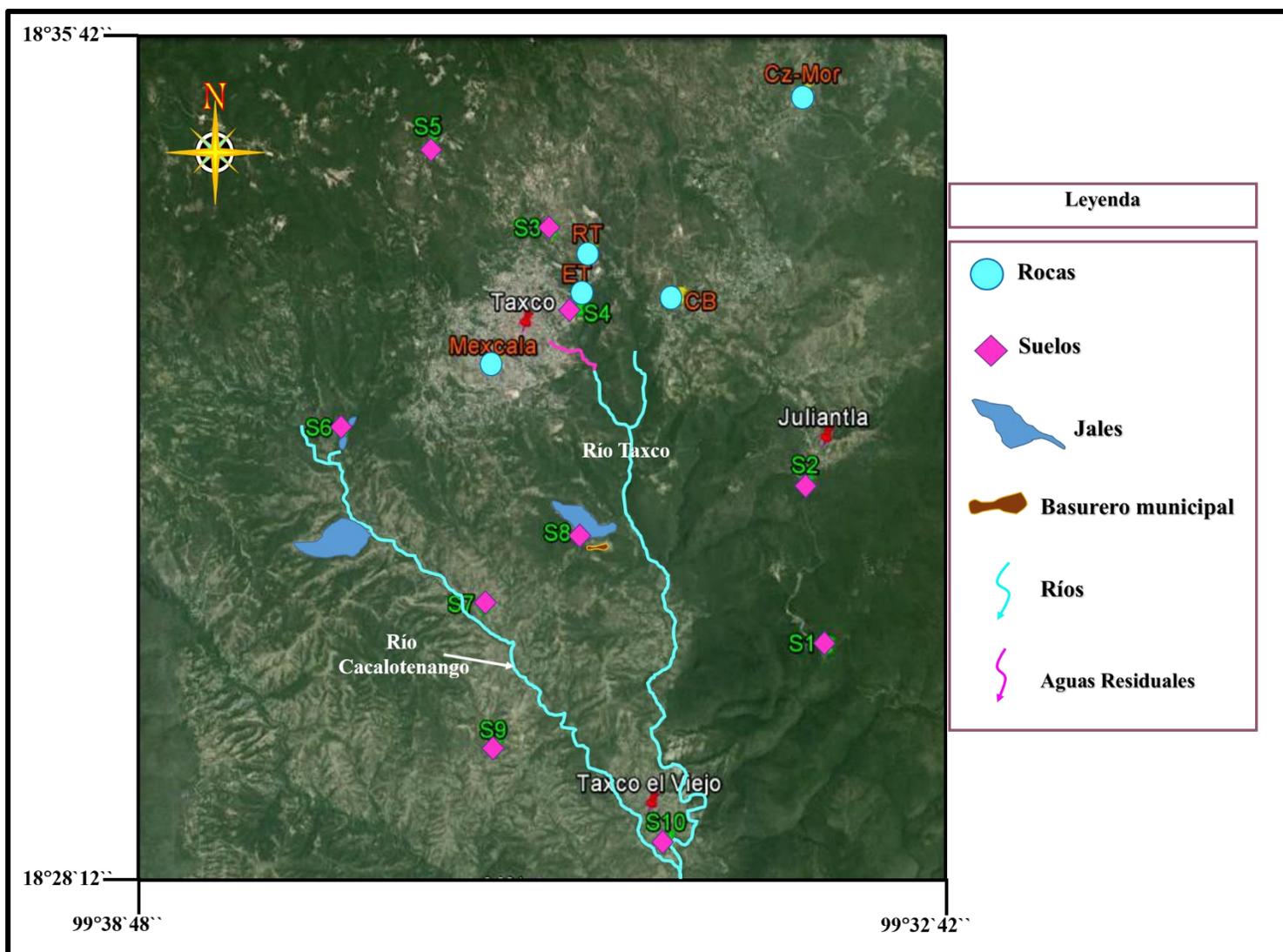


Figura 25. Ubicación de las muestras de rocas y suelos. Modificado de Google Earth® 29 Nov de 2013.

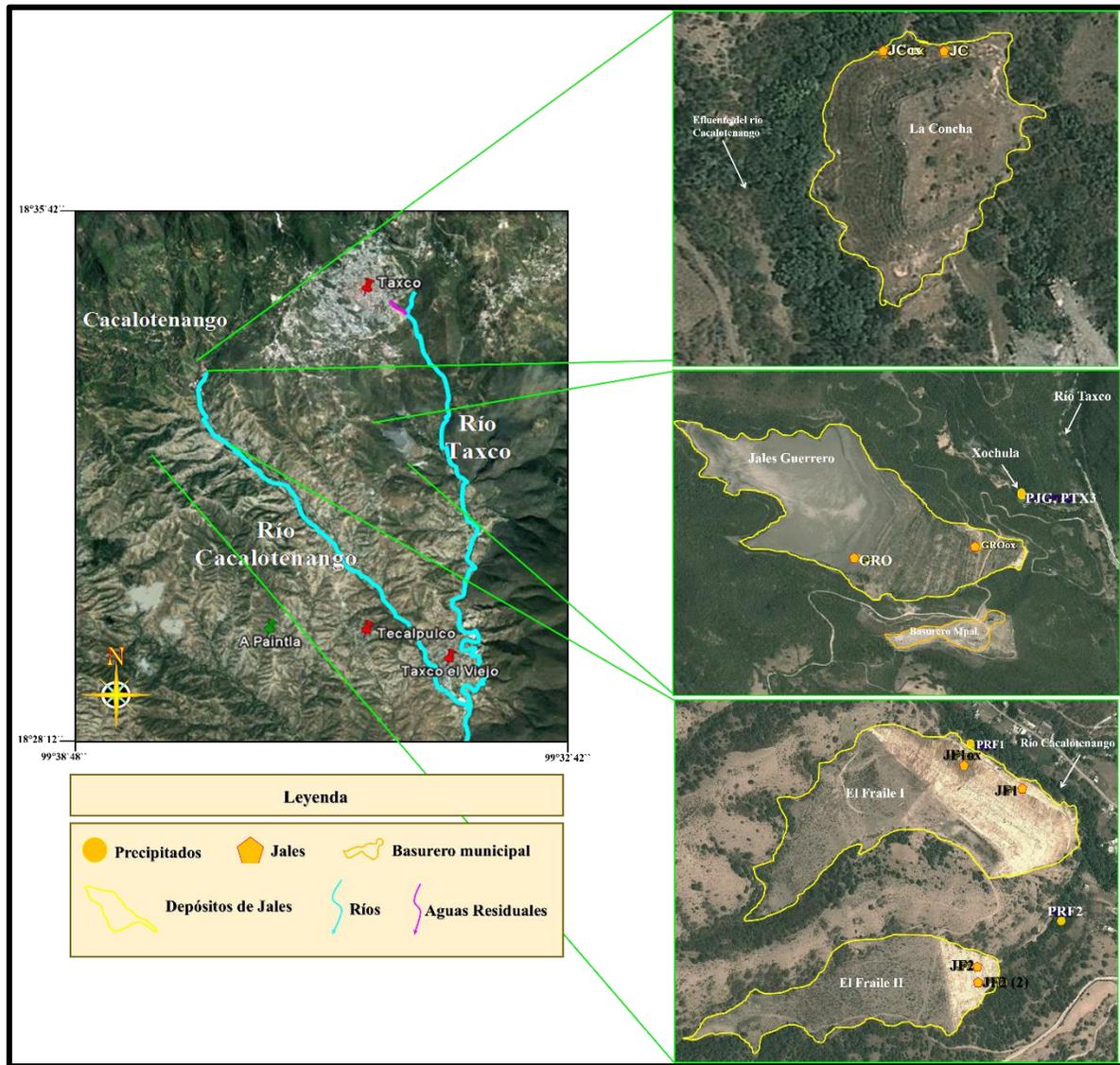


Figura 26. Ubicación de las muestras de jales y precipitados. Modificado de Google Earth® 29 Nov de 2013.

III.4 Determinación de pH, conductancia eléctrica (CE), azufre total.

III.4.1 pH y CE

El pH se determinó de acuerdo a los métodos EPA 1312 (1994) y EPA 9045D (2004) modificando la proporción de muestra:solución de 1:20 y 1:1, respectivamente para obtener un sobrenadante suficiente para las mediciones de pH y CE. De la muestra se pesó aproximadamente 5 g y se agregaron 50 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado manteniendo en todo momento la proporción 1:10. Las muestras fueron agitadas en un termo-agitador magnético marca Felisa® por alrededor de 15 min y se dejaron reposar 5 min para permitir la sedimentación de las partículas finas y evitar interferencias con los electrodos al realizar la lectura. Posterior al reposo se midió el pH y CE de las muestras utilizando un equipo OAKTON pH/conductancia/TDS/°C/°F meter® previamente calibrado con soluciones buffer de referencia J.T. Baker® a pH 4, 7 y 10.

III.4.2 Azufre total

El contenido de azufre total fue determinado por la técnica de infrarrojo empleando un Horno LECO modelo S-144DR. Se pesó aproximadamente 0.1 g de la fracción más fina (malla ASTM E-230, 0.063 mm) de las muestras de jales, rocas, suelos y precipitados empleando “liners” de níquel que se colocaron sobre cápsulas de porcelana una vez pesadas las muestras. La temperatura de ignición para la lectura de azufre fue de 1400°C (tabla 6). Se emplearon materiales de referencia certificados LECO® en concentraciones 1.09% (recuperación del 100%, desviación estándar (SD) de $\pm 0.04\%$, RSD= 3.4%), 5.00% de azufre en carbón (recuperación del 100%, SD de $\pm 0.17\%$, RSD= 3.13%), 32.91% de azufre como sulfuro de Zn (recuperación del 100%, SD de $\pm 0.17\%$, RSD= 0.53%).

III.5 Análisis isotópicos

III.5.1 Isótopos del agua (^{18}O y D)

Para la determinación de ^{18}O y D se recolectaron 125 mL de agua en botellas de polietileno evitando al momento de su obtención la formación de burbujas en el interior. Su análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables perteneciente al LUGIS de la UNAM. El $\delta^{18}\text{O}$ fue determinado con un Espectrómetro Thermo Finnigan MAT 253 a través del método por equilibrio con CO_2 a 25°C por 36 h, empleando un Gas Bench con una incertidumbre de 0.2‰. La determinación δD , se realizó empleando un Espectrómetro de Masas Finnigan Delta Plus XL con un TC/EA a 1400°C cuya incertidumbre fue de 0.2‰.

III.5.1.1 Estadística

Como parte del análisis de los resultados de los isótopos del agua, se realizó un análisis multivariado exploratorio de agrupamiento (Árcega-Cabrera *et al.*, 2009) utilizando el método de Ward y la correlación de Pearson por ser los análisis más estrictos con respecto al grado de similitud entre los elementos de un grupo. Así también se realizó un análisis gráfico (proyección 3D) para identificar tendencias ambientales generales indicadas por los isótopos del agua. Los análisis estadísticos se llevaron a cabo con el programa STATISTICA de STATSoft®.

III.5.2 Isótopos de azufre (^{34}S)

III.5.2.1 Sulfatos disueltos (muestras de agua)

La relación $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ se determinó en los sulfatos disueltos de las muestras de agua. El procedimiento de precipitación y recuperación de los sulfatos fue similar a lo descrito por Smuda *et al.*, (2008), Dold y Spangenberg, (2005).

1. Filtrado de las muestras de agua. Se utilizó un equipo Millipore® con filtros de nitrocelulosa de 0.45μ de diámetro para eliminar el material particulado y evitar su

- interferencia durante el procedimiento. La recuperación de la muestra se hizo en matraces Erlenmeyer. Posteriormente se añadió HCl ultrapuro para ajustar el pH <2.
2. Ebullición. Las muestras se colocaron sobre una plancha de calefacción-agitación para llevar a ebullición durante 3 a 5 min y así extraer los compuestos carbonatados durante su agitación. Transcurrido el tiempo de ebullición-agitación se dejaron enfriar a temperatura ambiente cubriéndolas con un vidrio de reloj para evitar su contaminación.
 3. Solución de BaCl₂. Se preparó una solución de BaCl₂ hidratado (ultrapuro) pesando 20 g del reactivo y disolviendo en 500 mL de agua miliQ. Una vez preparada la solución se dejó reposar para comprobar que no precipitara ninguna sal o la solución se tornara turbia, lo cual puede estar indicando que el agua no es pura y posiblemente tenga sulfatos o carbonatos. Si esto pasara se debe desechar esa solución y prepararla nuevamente asegurando que el agua y el reactivo están puros.
 4. Precipitación del sulfato disuelto. En las muestras frías se agregó la solución de BaCl₂ en exceso a cada una de ellas de manera que el sulfato disuelto contenido en ellas precipite como BaSO₄, dejándolas reposar para sedimentar el sulfato y filtrar con membranas de nitrocelulosa Millipore® de 0.45μ de diámetro. Se enjuaga el equipo de filtrado y el filtro con el sulfato precipitado antes de retirarlo para eliminar el exceso de Cl⁻. El filtro con el sulfato recuperado se colocan sobre vidrios de reloj perfectamente identificados. En todos los casos se añade el BaCl₂ en dos ocasiones para comprobar que todo el sulfato de las muestras ha sido extraído. En caso de que durante este paso del procedimiento se precipitara nuevamente BaSO₄ se debe homogeneizar con el extraído primeramente.
 5. Secado de los filtros. El filtro con el sulfato precipitado se colocan en vidrios de reloj y se secan en estufa a 75°C.
 6. Recuperación del sulfato. El sulfato precipitado y seco se vertieron en viales plásticos perfectamente rotulados.

Nota. Deben emplearse reactivos y agua suprapuros para evitar la contaminación de las muestras añadiendo sulfatos de los reactivos y agua empleados. Enjuagar previamente el material a utilizar (matraces Erlenmeyer, Kitasatos, vidrios de reloj, matraces aforados, y

equipo de filtrado) con el mismo HCl (ultrapuro) a emplear durante la precipitación de los sulfatos disueltos.

III.5.2.2 Sulfatos en muestras sólidas (rocas, suelos, jales, precipitados)

Los sulfatos de las muestras sólidas fueron puestos en solución agregando agua en equilibrio con CO₂ (pH 5.5 ± 0.2) a la muestra en proporción 1:20 (muestra: agua) agitando por 18 h a 200 RPM y separando la fase sólida (muestra) del extracto por filtración con Whatman® No. 4 y posteriormente con membranas de celulosa de 0.45 µm. El procedimiento para la precipitación y recuperación de los sulfatos en la solución obtenida de las muestras fue similar a la descrita para las muestras acuosas. Una vez seca la fase sólida se recuperó cuidadosamente en viales plásticos perfectamente sellados e identificados.

En ambos casos la determinación del $\delta^{34}\text{S}$ se llevó a cabo en la Universidad de Arizona, USA (Laboratory of Isotope Geochemistry, Department of Geoscience). El $\delta^{34}\text{S}$ fue medido en SO₂ gas en un espectrómetro de masas (ThermoQuest Finnigan Delta PlusXL) en relación a un flujo continuo de gas. La combustión de las muestras fue a 1030 °C con CO₂ y V₂O₅ usando un analizador elemental Costech acoplado al espectrómetro de masas. La normalización se basó en los estándares de referencia internacional OGS-1 and NBS123. La calibración fue lineal en el intervalo -10 a +30 por mil. La precisión se estimó en ± 0.15 o mejor (1s), con base en las normas internas repetidas.

III.5.3 Isótopos de Cobre (Cu)

La determinación del $\delta^{65}\text{Cu}$ se realizó en el Laboratory of Isotope Geochemistry, Department of Geoscience de la Universidad de Arizona, USA. La preparación de las muestras se describe a continuación.

Digestión ácida de las muestras. Para la digestión de las muestras se pesaron 50 mg de PRF1 y PRF2, para el resto de las muestras se pesaron 100 mg, con la finalidad de obtener una solución stock y posteriormente tomar la cantidad necesaria para cargar a la columna de intercambio aniónico un máximo de 200µg de Cu. Los ácidos empleados fueron del tipo 2X

(ultrapuros) para evitar la introducción de contaminantes a niveles traza que pudieran interferir en la determinación de Cu.

III.5.3.1 Digestión de Rocas

Durante la digestión total de las rocas se emplearon vasos de teflón que se colocan dentro de las bombas Parr® (figura 27). Los vasos de teflón incluyen una base de teflón, una tapa y un jacket o funda de teflón que cubre al vaso antes de colocarse dentro de la bomba Parr®. En todo momento debe utilizarse equipo de seguridad (guantes para HF, careta y delantal) y el procedimiento debe realizarse bajo campana de extracción con flujo laminar. Los ácidos empleados fueron bidestilados.

1. Para la digestión de las rocas se agregaron HF+HNO₃ 16M en proporción 9:1 en los vasos de teflón y se colocaron abiertos sobre plancha caliente a 180 °C evitando rebasar los 200 °C (temperatura de fusión de los vasos) para un primer ataque de los silicatos. Durante este primer ataque ácido se generan vapores blancos por lo que esta operación se repite hasta que no haya emisión de humo blanco, se evapora a sequedad y se dejan enfriar a temperatura ambiente.
2. Se agrega nuevamente HF:HNO₃ (9:1), la base de teflón se coloca en el interior de la bomba Parr®, se cierra el vaso de teflón y se le coloca perfectamente el jacket para evitar pérdida de muestra y escape de HF, asegurado el vaso de teflón, se introduce en las bombas Parr® y se cierra perfectamente.
3. Colocar las bombas en estufa a 150°C por 5 días con sus noches y apagar la estufa el día 6. Dejar enfriar un día completo y retirar de la estufa el día 7. Abrir las bombas Parr® y extraer los vasos de teflón: retirar el jacket (con extremo cuidado) y colocar sobre plancha caliente (180°C). Evaporar a sequedad el HF:HNO₃ y dejar enfriar a temperatura ambiente.
4. Agregar 2 mL de HClO₄ concentrado y calentar sobre la plancha a 200°C con bomba abierta para evaporar lentamente el HClO₄. Este paso demora alrededor de 2 días. Una vez evaporado el ácido perclórico se debe estar seguro de que no quedan residuos de la muestra en el fondo del vaso, en caso de que los haya repetir el procedimiento agregando únicamente 1 mL de HClO₄. Enfriar a temperatura ambiente.

5. Adicionar 5 mL de HNO₃ 16 M y calentar (180°C) sobre plancha y evaporar a sequedad, enfriar a temperatura ambiente.
6. Agregar 3 mL de HNO₃ 8M, tapar nuevamente las bombas Parr® como se describió en el punto 2 e introducir las nuevamente a la estufa a 150°C por 24 a 36 h. Apagar el horno, dejar enfriar y retirar las bombas del horno para colocarlas sobre la plancha a 40°C para mantener la muestra digerida tibia.

La roca ya digerida será el stock para poder alimentar las columnas de intercambio iónico (ver texto columnas de intercambio iónico).



Figura 27. Bomba Parr® para digestión ácida.

III.5.3.2 Digestión de Jales, suelos y precipitados

Las muestras de jales, suelos y precipitados se atacaron primeramente con agua regia (3HCl:1HNO₃) utilizando bombas Savillex® sobre plancha caliente.

1. El agua regia fue agregada lentamente para evitar reacciones violentas de la muestra al contacto con la solución, se agitó ocasionalmente hasta que la muestra dejó de reaccionar y se colocó sobre la plancha a 80°C hasta evaporar el agua regia.
2. En caso de existir MO se ataca con H₂O₂ ultrapura, repetir hasta la completa oxidación de la MO y evaporar a sequedad sobre plancha caliente (80°C).

3. Agregar HNO_3 16M sobre plancha caliente (entre 80 y 100 °C máximo) y llevar a sequedad.
4. Retirar de la plancha caliente y adicionar HCl 10M manteniendo la temperatura del punto 3, evaporar a sequedad.
5. Adicionar HCl 12 M y evaporar a sequedad.
6. Agrega 2 mL de HNO_3 8M para mantener la muestra digerida en solución previo a la realización de las columnas.

En todos los casos (rocas, suelos, jales, precipitados) el HNO_3 8M adicionado en el último paso se evapora a sequedad (100–110 °C) y la muestra se pone en solución nuevamente agregando 2 mL de HCl 6 N sobre plancha caliente (40°C) para mantener tibia la muestra, puesto que esta será la base para la separación del Cu durante la cromatografía.

III.5.3.3 Columnas de intercambio aniónico

Materiales para la cromatografía del Cu. Una vez que las muestras son puestas en solución con HCl 6N, se realiza la separación de Cu. En la figura 28 se presenta el resumen del procedimiento para la cromatografía del Cu. La resina de intercambio aniónico empleada fue RAD AG MP-1® y las columnas empleadas fueron columnas para cromatografía poli-prep marca Bio Rad® de 10 mL (figura 29). El agua utilizada fue tipo MQ y los ácidos (HNO_3 y HCl) empleados durante la separación del Cu fueron bidestilados. Las picetas para la adición de los ácidos y agua durante la separación de Cu, fueron de teflón (figura 30). Durante el proceso de separación del Cu, todos los materiales fueron manejados en un ambiente limpio (clean box) con flujo de aire hacia el exterior, utilizando en todo momento guantes de vinilo libres de talco.

Limpieza de la resina AG MP-1Bio Rad®. Previo a la cromatografía del Cu, se realizó la limpieza de la resina de intercambio aniónico AG MP-1 (Bio Rad®). Para ello se vertió una porción de la resina dentro de una piceta de teflón, previamente lavada con HCl 10N y enjuagada con agua tipo MQ. Se agregaron HCl 10N + agua-MQ en proporción 40:60, se mezclaron hasta homogeneizar y se dejó reposar hasta que la resina sedimentó totalmente. Se tiró cuidadosamente la solución y se enjuagó la resina con agua-MQ al menos en 5

ocasiones, para desechar las partículas más finas, esperando entre cada enjuague a que la resina vuelva a precipitar y finalmente conservar en agua-MQ (Marechal et al., 1999; Mathur et al., 2005).

III.5.3.4 Cromatografía del Cu

El protocolo para la separación del Cu se describe a continuación:

1. Colocar las columnas en el rack y cortar cuidadosamente la cubierta que protege la punta de la columna evitando tocarla para no contaminarlas (figura 29 y 31).
2. Colocar debajo de las columnas recipientes para recolectar los residuos del paso 3 al 8 (figura 31).
3. Lavar las columnas al menos 3 veces con agua-MQ.
4. Cargar 1.6 mL de la resina AG MP-1 (Bio Rad®) a las columnas, dejar sedimentar y, enjuagar cuidadosamente con 10 mL de agua-MQ evitando la formación de burbujas dentro de la misma. La presencia de burbujas dentro de la resina provoca que la separación del cobre sea más lenta y/o evita su paso a través de esta.
5. Lavar la resina 3 veces con 10 mL de HNO₃ 0.5N evitando la formación de burbujas.
6. Acondicionar la resina con 7 mL HCl 6N.
7. Cargar los 2 mL de la muestra tibia (previamente puesta en solución con HCl 6N, si la muestra está fría poner sobre la plancha a 40°C por 5 min. máximo, figura 32) en las columnas.
8. Eluir la muestra con 4 mL de HCl 6N.
9. Retirar los recipientes con los residuos obtenidos del paso 3 al 8.
10. Colocar debajo de las columnas bombas Savillex® con capacidad suficiente para recolectar la muestra y proseguir de acuerdo a los pasos 11 a 13.
11. Colectar la muestra lavando la columna 4 veces con 5 mL de HCl 6N y 1 vez con 4 mL del mismo ácido.
12. Evaporar a sequedad los 24 mL de muestra recuperada en un ambiente limpio (clean box) a 80°C, ver figura 33.
13. Poner en solución la muestra evaporada agregando 2 mL de HNO₃ al 2% y preservar cuidadosamente hasta su análisis.

Muestra	No. Columna	Adicionar	Lavar (1 vez)	Lavar (3 veces)	Acondicionar resina	Cargar	Ehlar (1 vez)	COLECTAR MUESTRA					28
		1.6 mL resina	Agu a MQ	0.5N HNO ₃	7 mL 6N HCl	2 mL muestra	4 mL 6N	5 mL 6N HCl	5 mL 6N HCl	5 mL 6N HCl	5 mL 6N HCl	4 mL 6N HCl	

Figura 28. Resumen-control del procedimiento de las columnas de intercambio iónico para la separación de Cu en muestras de rocas, jales, precipitados y suelos.

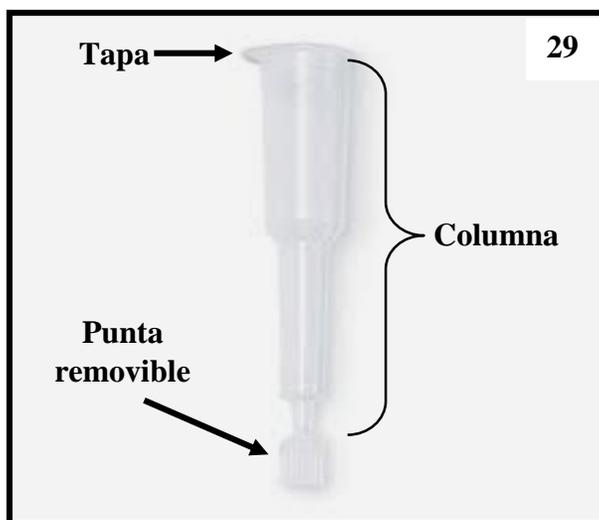


Figura 29. Columna para cromatografía poli-prep, Bio Rad®.

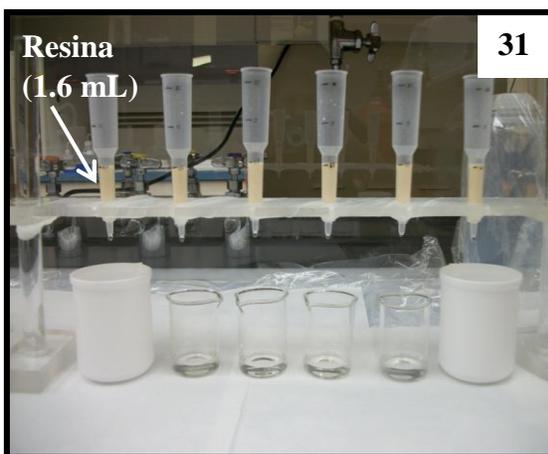


Figura 30. Picetas de teflón empleadas durante la cromatografía del Cu. Figura 31. Columnas colocadas en el rack con la resina cargada, listas para iniciar el protocolo de separación del Cu.

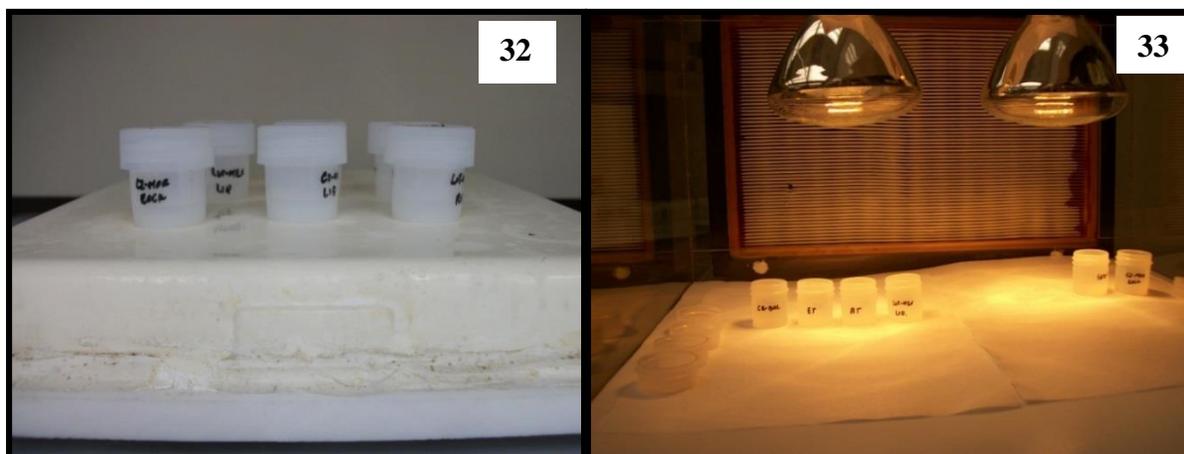


Figura 32. Muestras sobre plancha caliente para poner en solución previo a cargarlas en las columnas (paso 7). Figura 33. Evaporación de las muestras una vez separado el Cu (paso 12). La separación de las muestras se realizó en un ambiente limpio (clean box) bajo lámparas de luz infrarroja.

III.5.3.5 Determinación de $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$

El análisis de las razones isotópicas de $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ se realizó en un Micromass Isoprobe MC-ICPMS (espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente a un multicolector) en la Universidad de Arizona. El análisis de ^{65}Cu se hizo por el método de bracketing de acuerdo a Marechál et al., (1999) y Mathur et al., (2005) el cual consiste en analizar primeramente el estándar (NIST-976) seguido de la muestra y cerrando el análisis con el estándar. Los resultados se presentan en notación δ con respecto al estándar NIST-976 para Cu en unidades por mil.

$$\delta^{65}\text{Cu}\text{‰} = \left[\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{muestra}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{estándar}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (28)$$

El formato de los resultados crudos, arrojados por el equipo, se muestra en el capítulo de anexos. La precisión de los análisis fue de 0.01‰. Todos los análisis isotópicos fueron corregidos con respecto al valor isotópico del estándar NIST-976 para reducir el error asociado con el instrumento. Los resultados detallados del análisis de las muestras se muestran en la sección de anexos.

Durante el análisis de las muestras se observó la interferencia del Fe con respecto al Cu, principalmente en las muestras de jales, suelos y precipitados cuyas concentraciones de Fe

variaron entre 11.7-28.5%, 2.51-5.00% y 14.2-40.1%, respectivamente. Esta interferencia se solucionó realizando nuevamente la separación cromatográfica del Cu para conseguir una mayor retención del Fe en las columnas y obtener una proporción de Fe1:3 Cu. Realizada la segunda cromatografía se analizaron las muestras de acuerdo a la rutina de análisis. La introducción de las muestras en solución fue por nebulizador (para producir un aerosol muy fino), vía un flujo continuo de plasma caliente de argón (aproximadamente 8,000 °C) como vía de ionización. Debido a la naturaleza de las muestras el desarrollo del análisis fue lento teniendo lecturas de las muestras de 15 a 20 minutos con intervalos de lavado con HNO₃ al 2% de alrededor de 15 minutos entre muestras para evitar al máximo la interferencia matricial.

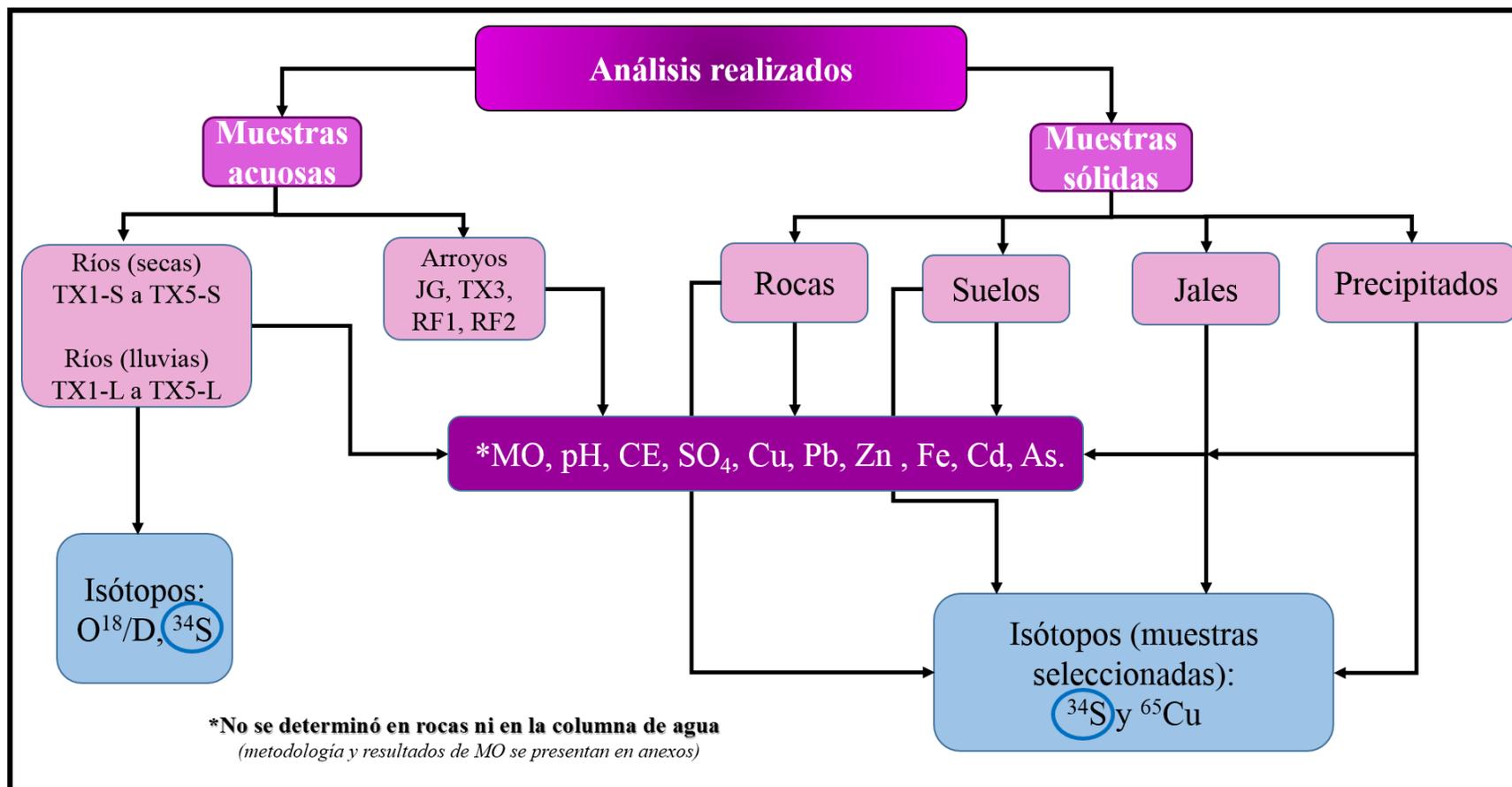


Figura 34. Resumen de los análisis realizados en muestras del distrito minero de Taxco.

Capítulo IV

Resultados y Discusión

Muestras de Agua:
*Caracterización, isótopos del agua (^{18}O
y D) y ^{34}S en sulfatos disueltos.*

IV.1 Resultados

IV.1.1 Caracterización de arroyos y ríos

IV.1.1.1 Arroyos

Los valores de pH determinados en los arroyos RF2-1, RF2-2 y JG, así como los de la conductancia eléctrica, las concentraciones de Zn, Cd, Cu, Fe, Pb, As y el contenido de sulfatos se presentan en la tabla 13. Los valores de pH, las concentraciones de sulfatos y metales se compararon con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994; únicamente la muestra JG tuvo un pH inferior al intervalo establecido esta norma (6.5-8.5). Los sulfatos, al igual que la concentración de metales y As, excepto Pb y Zn (en RF2), superaron el Límite Máximo Permisible (LMP) establecido en esta norma (tabla 13).

Muestra	pH	CE (mS.cm ⁻¹)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	Metales y As (mg/L)					
				Zn	Cd	Cu	Fe	Pb	As
RF2-1	6.98	4.13	1933	9.75	<LD	<LD	35.5	<LD	0.449
RF2-2	8.14	3.24	2369	3.6	<LD	<LD	10.0	<LD	0.105
JG	2.92	41.10	2584	260	1.80	5.2	158	<LD	0.140
LMP	6.5-8.5	NE	400	5	0.005	2.0	0.30	0.03	0.025

Tabla 13. Parámetros físico-químicos, metales y As en los arroyos del distrito. En negrita se resaltan las muestras que rebasaron el LMP para el agua de uso y consumo humano de acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994. NE= No especificado, <LD= Inferior al Límite de Detección

IV.1.1.2 Ríos

Los valores de pH, CE y las concentraciones de metales y As se resumen en la tabla 14. El pH determinado en las muestras osciló entre 2.60 y 8.28 manteniéndose prácticamente constante de la época de secas hacia la época de lluvias. La excepción fue la muestra TX3 que presentó el pH más ácido (2.60) en época de secas y un valor cercano a neutro en época de lluvias (6.72). La CE fue variable para ambos periodos con valores entre 0.247 y 4.84 mS/cm. Este último coincide con la muestra TX3-S de pH más ácido, mientras que TX3-L

tuvo una CE de 1.32 mS/cm (tabla 13). Al comparar el pH con la NOM-127-SSA1-1994, se determinó que la muestra TX3-S se encontró fuera del intervalo de pH 6.5 a 8.5 establecido por esta norma. La concentración de Zn en TX3-S y TX3-L fue de 337 y 70 mg/L, respectivamente. La concentración más baja para el mismo elemento fue en la muestra TX5-S (>LD); para TX5-L la concentración de Zn fue de 0.300 mg/L. El Cd varió de 2.50 mg/L en TX3-S a 0.530 mg/L en TX3-L, en TX4-S la concentración fue de <LD y de 0.060 mg/L en TX4-L. El Pb presentó las concentraciones más elevadas durante la época de secas (0.330 mg/L, en TX3-S), en época de lluvias tuvo una concentración menor al LD en todos los sitios de muestreo. La concentración de Fe varió entre <0.3 mg/L (TX5-S) y 183 mg/L (TX3-S) en época de secas y 0.44 mg/L (TX5-L) a 48 mg/L (TX3-L) en época de lluvias. El Cu (secas y lluvias) se detectó en la muestra TX3-S y TX3-L con 6.30 y 1.04 mg/L, respectivamente y en la muestra TX1-L con una concentración de 0.120 mg/L. El As se detectó en la totalidad de las muestras para ambos periodos (secas y lluvias) principalmente en las muestras TX3-S y TX3-L con 0.038 y 0.112 mg/L, respectivamente y TX4-L con 0.027 mg/L. En relación a la NOM-127-SSA1-1994, el Zn, Pb y Fe para la época de secas son los principales metales que rebasaron los LMP. Durante la época de lluvias principalmente el Zn y Fe superaron el LMP establecido por esta norma. El As superó el LMP esencialmente en la época de lluvias, en la época de secas la muestra TX3-S rebasó el LMP.

Muestra	pH	CE (mS.cm ⁻¹)	Metales y As (mg/L)					
			Zn	Cd	Pb	Fe	Cu	As
Secas								
TX1-S	7.82	1.606	3.00	<LD	0.270	0.920	<LD	0.016
TX2-S	7.89	1.603	3.00	<LD	0.300	0.810	<LD	0.016
TX3-S	2.60	4.840	337	2.5	0.330	183	6.30	0.038
TX4-S	7.90	1.331	11.0	<LD	0.220	1.42	<LD	0.012
TX5-S	8.28	0.736	<LD	<LD	0.280	<LD	<LD	0.011
Lluvias								
TX1-L	7.96	0.690	7.75	<LD	<LD	4.72	0.12	0.020
TX2-L	8.13	0.538	3.10	<LD	<LD	2.35	<LD	0.013
TX3-L	6.72	1.323	70	0.53	<LD	48	1.04	0.112
TX4-L	7.85	0.835	9.75	0.06	<LD	2.04	<LD	0.027
TX5-L	8.10	0.247	0.300	<LD	<LD	0.440	<LD	0.002
LMP	6.5-8.5	NE	5	0.005	0.03	0.3	2.0	0.025

Tabla 14. pH, CE, concentración de metales y As en los ríos. En negrita se resaltan las muestras que superaron el LMP para el agua de uso y consumo humano de acuerdo con los LMP establecidos en la NOM-127-SSA1-1994. NE= No especificado, <LD= Inferior al Límite de Detección

IV.1.1.3 Estadística

El análisis multivariado, utilizando la concentración de metales y los parámetros fisicoquímicos, muestra la formación de tres grupos. El primer grupo está integrado por TX1-L, TX2-L, TX4-L, TX5-L y TX5-S, el segundo por TX1-S, TX2-S y TX4-S, y el tercer grupo por TX3-S y L, JG, RF1 y RF2. Este agrupamiento indica que entre las muestras obtenidas existe una diferenciación dirigida por los cambios ambientales entre lluvias y secas. La excepción a esto son TX5 y TX3 donde no se presenta una diferencia entre sus variaciones temporales. Respecto a la variación espacial se observa que TX3 es un sitio con poca similitud con respecto a los ríos o arroyos, pero similar a los jales de la zona (figura 35).

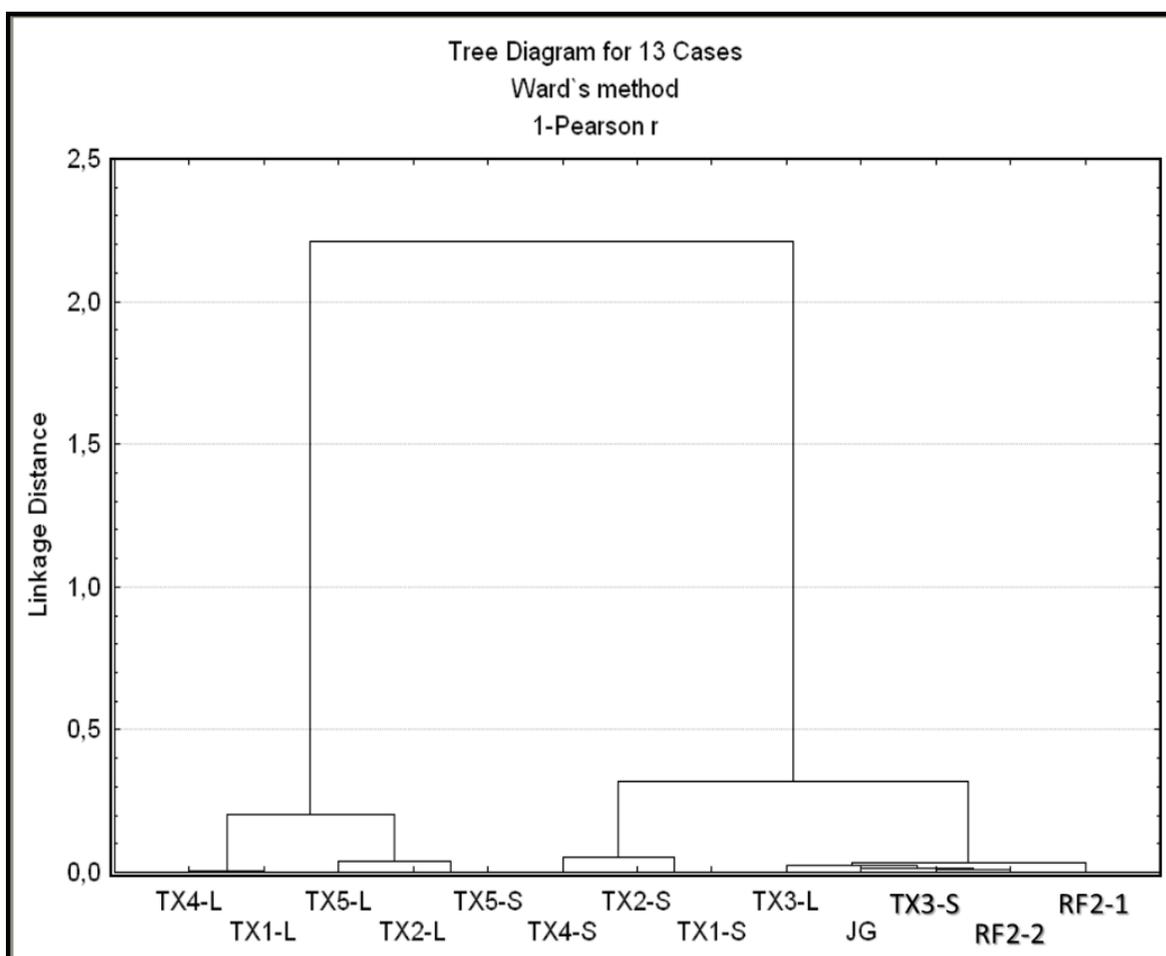


Figura 35. El análisis multivariado exhibe la separación de las muestras en tres grupos: a) agrupa a TX1-L, TX2-L, TX4-L, TX5-L y TX5-S; b) incluye a TX1-S, TX2-S, TX4-S y c) TX3-S, TX3-L, JG, RF1 y RF2.

IV.1.1.4 Isótopos del agua ($\delta^{18}O$ y δD)

Los resultados isotópicos en el agua de los ríos fueron invariablemente negativos para los dos periodos de muestreo. El valor $\delta^{18}O$ fluctuó entre -9.25 y -7.72‰, durante la época de secas y -10.65 a -9.57‰, en la época de lluvias. El δD presentó valores igualmente negativos variando de -65.70 a -59.10‰ en la época de estiaje y durante el periodo de lluvias entre -74.70 y -67.50‰ (Tabla 15). La pendiente de la línea $\delta^{18}O$ vs δD para la época de secas y lluvias fue $\delta D = 3.998 * \delta^{18}O - 29.02$ y $\delta D = 6.109 * \delta^{18}O - 9.69$, con un intercepto de $\delta D = -9.75$ y $\delta D = -10.41$, respectivamente. Un mayor acercamiento a la Línea Meteorica Mundial (LMM = $\delta^{18}O * 8 + 10$, Craig (1961)) se observó en la pendiente de la línea de la época de lluvias (LEL-LL); mientras que la pendiente de la línea en época de secas (LEL-S) se aleja de LMM (figura 36).

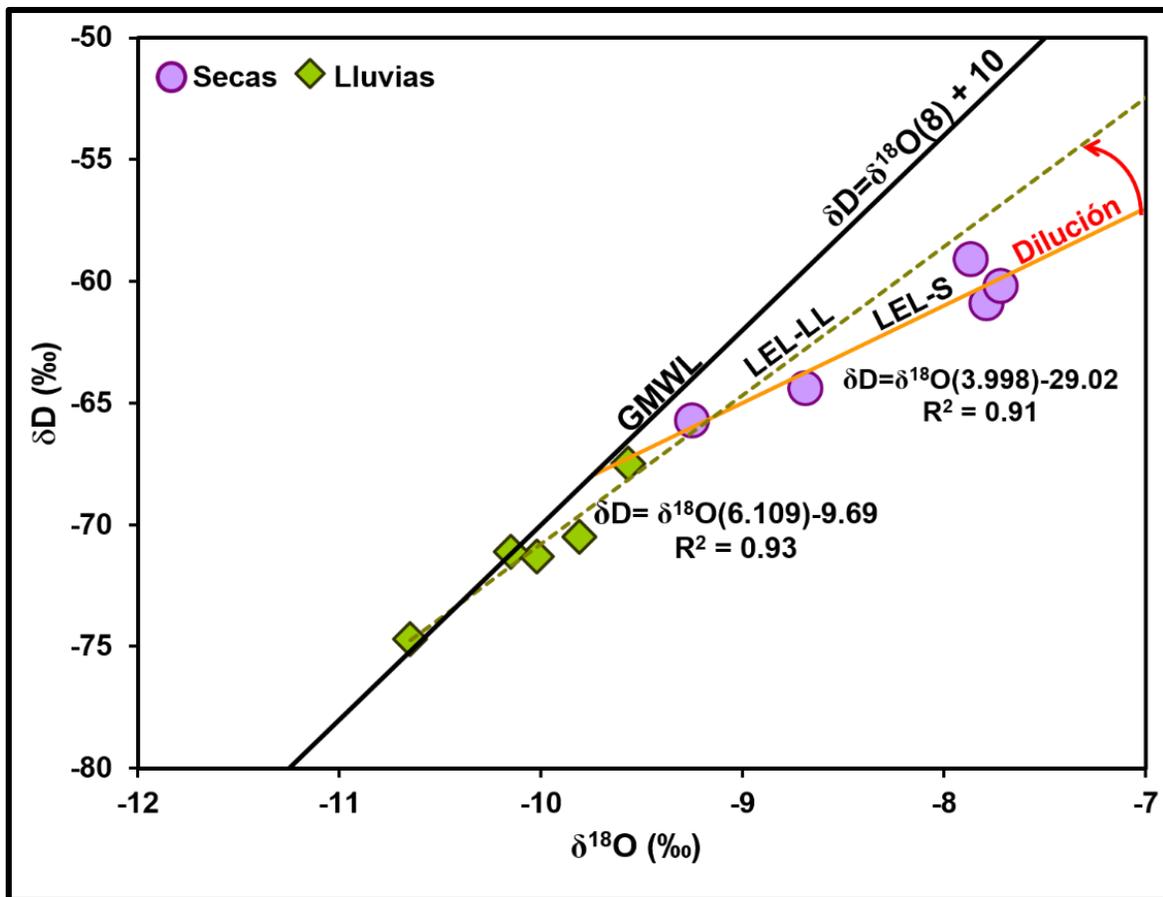


Figura 36. Líneas de Evaporación Local para las épocas de secas (LEL-S) y lluvias (LEL-LL) del distrito minero de Taxco con respecto a la Línea Meteorica Mundial (GMWL).

IV.1.1.5 Sulfatos y $\delta^{34}\text{S}$

Los ríos presentaron concentraciones de sulfatos disueltos entre 23.1 mg/L y 3734 mg/L (Tabla 15). El contenido de sulfatos se comparó con la norma mexicana NOM-127-SSA1-1994 y las muestras TX1-S, TX2-S, TX3-S, TX4-S y TX3-L rebasaron el LMP (400 mg/L) para el contenido de sulfatos en el agua. El $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos disueltos presentó valores de -5.4 a -0.6‰ en época de lluvias y en época de secas el $\delta^{34}\text{S}$ fue de -6.8 a +2.2‰ (Tabla 15). Los datos isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$ fueron graficados contra el $\delta^{18}\text{O}$ y el comportamiento de las muestras se puede observar en la figura 37. La figura 38 muestra la distribución en 3D del $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ vs δD en la que se observa que durante la época de secas existe una mayor tendencia de las muestras hacia el $\delta^{34}\text{S}$, por el contrario, en época de lluvias esta tendencia se aleja del $\delta^{34}\text{S}$, acercándose hacia el $\delta^{18}\text{O}$, δD .

Muestra	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	SO_4^{2-} (mg/L)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
Secas				
TX1-S	-7.79	-60.9	536	-1.1
TX2-S	-7.72	-60.2	529	-1
TX3-S	-7.87	-59.1	3734	-6.8
TX4-S	-9.25	-65.7	651	-1.2
TX5-S	-8.69	-64.4	126	2.2
Lluvias				
TX1-L	-9.81	-70.5	189	-2.9
TX2-L	-10.02	-71.3	94	-2.3
TX3-L	-9.57	-67.5	771	-5.4
TX4-L	-10.15	-71.1	256	-3.7
TX5-L	-10.65	-74.7	23.1	-0.6

Tabla 15. Resultados isotópicos en agua de los ríos Taxco y Cacalotenango. Los resultados se expresan con respecto al V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water) para el $\delta^{18}\text{O}$ y δD , el $\delta^{34}\text{S}$ se expresa con respecto a los estándares de referencia internacional OGS-1 y NBS123. En el caso del $\delta^{34}\text{S}$ se incluye la concentración de sulfatos, los datos en negrita corresponden a las muestras que superan el LMP (400 mg/L) de la NOM-127-SSA1-1994.

IV.2 Discusión

IV.2.1 Arroyos

Con excepción de JG (pH 2.92), RF2-1 y RF2-2 presentan valores de pH de cercanos a neutros a ligeramente alcalinos asociado a la presencia de calcita reportada en los jales del distrito (Talavera-Mendoza et al., 2005). Las mayores concentraciones de metales (Zn, Cd, Fe y Cu) se presentaron en el arroyo Xochula (JG) que desemboca en el río Taxco. Este arroyo recibe la descarga directa de los lixiviados de los jales Guerrero que se forman cuando el agua meteórica interactúa con este depósito y acarrea en forma de escorrentías superficiales metales como el Zn, Cu, Fe, Pb, derivados de la oxidación de minerales como la esfalerita, calcopirita, pirita, magnetita y galena (Talavera-Mendoza et al., 2005 y Romero et al., 2007). Méndez-Ramírez y Armienta-Hernández (2012) señalan que el Cu en el arroyo Xochula (JG) está asociado principalmente a la calcopirita y que su forma disuelta está favorecida por la ausencia de materia orgánica en este arroyo. Espinosa y Armienta (2007) mencionan que en sedimentos del mismo arroyo el Zn se encuentran asociado a la fase de carbonatos, por lo que la presencia de este metal se puede explicar a través de la disolución de los mismos puesto que el pH obtenido en esta muestra fue 2.92, y los carbonatos no ocurren a un pH <4.5 (Libes, 2009). Espinosa y Armienta (2007), Romero et al. (2007), Romero et al., (2008) señalan que la galena es la principal fuente de Pb y se asocia hacia las fases de oxihidróxidos de Fe/Mn y residual de los sedimentos lo que limita su movilidad, manifestándose en concentraciones no detectables en el agua. Elevadas concentraciones de As se presentan en la totalidad de las muestras, la presencia de este metaloide se encuentra asociada a sulfuros como la pirita, galena y esfalerita que contienen cantidades traza de As, entre otros elementos, que al oxidarse liberan este metaloide incorporándolo al agua en los lixiviados o escorrentías superficiales (Talavera-Mendoza et al., 2005; Romero *et al.*, 2007). El contenido de Zn, Fe en RF2-1 y RF2-2 está asociado a los sulfuros minerales (esfalerita y pirita) que al oxidarse incorporan estos metales al agua por escorrentías superficiales y al momento en que el arroyo atraviesa este depósito de jales. Los contenidos de Cd, Cu, y Pb en RF2-1 y RF2-2 fueron <LD, en el caso del Cd, puede deberse a que las cantidades traza de este elemento asociadas a la pirita y esfalerita (Romero et al., 2007) se diluyen al entrar en contacto con el agua del arroyo, en el caso del Cu y Pb la calcopirita y galena son principales sulfuros proveedores de

Cu y Pb, pero son poco abundantes en los jales El Fraile, por lo que la cantidad de Cu y Pb que entra al arroyo, por oxidación de los sulfuros, se diluye reflejándose en concentraciones no detectables.

El contenido de sulfatos, en las tres muestras, rebasa el LMP establecido por la normatividad mexicana y puede considerarse como una expresión de los procesos de oxidación que se están llevando a cabo en los depósitos de jales, puesto que en el lecho de los arroyos existe una capa de material particulado proveniente de los jales que se introducen vía escorrentías superficiales o por erosión modificando la concentración natural de los mismos en el agua.

IV.2.2 Ríos

En las muestras de los ríos Taxco y Cacalotenango el pH se mantuvo neutro a ligeramente alcalino para ambas épocas estacionales, a excepción de la muestra TX3 cuyo pH fue ácido (2.60) en época de secas, lo que indica una fuerte oxidación de sulfuros provenientes principalmente de los jales Guerrero. Durante la época de lluvias el pH de esta muestra se eleva (6.72) debido principalmente al aumento en el caudal de los ríos, que adicionalmente acarrea minerales como la calcita y dolomita (Mendez- Ramírez y Armienta- Hernández, 2012) que contribuyen a elevar el pH en los sedimentos de este punto.

La dilución en el arroyo Xochula (TX3) y el río Taxco se evidencia por el aumento del caudal del río durante la época de lluvias lo que produce la disminución en la concentración de metales durante este periodo, mientras que en secas la disminución del caudal del río Taxco (de $36.4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en lluvias a $2.6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en secas, Arcega-Cabrera et al., 2009) provoca una disminución en la velocidad del flujo y la concentración de metales por evaporación del agua. Isotópicamente, el proceso de dilución en los ríos se refleja en el aumento de la pendiente de la línea de evaporación local en época de lluvias (LEL-LL, figura 36) para el río Taxco.

En el río Taxco, el Cu se detectó en TX1-L (lluvias) pero no fue detectado en su unión con el río Cacalotenango (TX2-L), lo cual puede deberse a un transporte físico de partículas muy finas conteniendo Cu y a una ligera disminución en el flujo, lo que provoca su sedimentación (Arcega-Cabrera et al., 2009; Méndez-Ramírez y Armienta-Hernández, 2012). En el punto

de unión del río Taxco con el Cacalotenango, este metal está asociado a la fracción residual de los sedimentos lo que lo hace poco soluble (Armienta et al., (2007). El Cd, sin embargo, no fue detectado en estas muestras. Bajas concentraciones de Cu y Cd en rocas ($<43 \text{ mg kg}^{-1}$, $<4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente) y suelos ($\text{Cu}<73 \text{ mg kg}^{-1}$, $\text{Cd}<9 \text{ mg kg}^{-1}$) se han determinado para el área (tabla 18). Talavera-Mendoza et al., (2005) menciona que la calcopirita, sulfuro que contiene Cu en su estructura, es poco abundante en los distintos depósitos de jales, por otro lado, Talavera-Mendoza et al., (2005) y Romero et al., (2007) señalan que el Cd se asocia principalmente al Zn (esfalerita) en cantidades traza por lo que el aporte de Cu y Cd de la cuenca, jales y sulfuros minerales hacia los ríos es poco significativo diluyéndose al momento de distribuirse hacia los cuerpos de agua acentuándose en la época de lluvias.

El análisis multivariado (agrupamiento de metales y parámetros fisicoquímicos), muestra la separación de las muestras en dos grupos en los que se asocian a la generación de procesos similares que controlan la liberación de metales dependientes de la época estacional, con la mayor concentración de metales en época de secas y su dilución en lluvias (figura 35), confirmando que las condiciones en secas para ríos (y arroyos) son significativamente similares a las de los jales, pero no así en lluvias (con excepción de TX3). Esta similitud muestra la importancia de los cambios estacionales en los procesos de intemperismo y lavado de los componentes de los jales en lluvias (Van Griethuysen et al., 2005), con su posterior transporte por escorrentía hacia los cuerpos de agua de la zona. La variación de la concentración de metales entre lluvias y secas puede estar indicando dos procesos acoplados, 1) descarga con erosión (Bradley, 1984; Bradley y Cox, 1986a y 1986b) y 2) dilución proporcional (Salomons, 1995). La descarga con erosión se comprueba si se encuentra una mayor concentración cuando hay un incremento en los procesos erosivos, principalmente asociados a la lixiviación de los materiales pocos consolidados (jales, sedimentos, suelos) de la cuenca. La dilución proporcional la observamos cuando hay una disminución en la concentración en presencia de un incremento del flujo y requiere que haya una baja erosión y lixiviación de los materiales. La descarga con erosión la observamos para el Zn, Fe y As principalmente, mientras que la dilución proporcional se observa para el Pb. En el caso del Cd y Cu, su comportamiento puede ser reflejo de ambos procesos.

La muestra TX3-S y TX3-L (Xochula) fue la que presentó sistemáticamente elevadas concentraciones de metales (Tabla 14). El tercer grupo observado en el análisis multivariado (figura 35) indica que TX3-S y TX3-L se asocian con los arroyos cercanos a los jales y evidencia que corresponde a un sitio con procesos diferentes al resto de las muestras de la región y coincide con la ubicación de la muestra que proviene del arroyo Xochula (tributario del río Taxco) cuyo cauce y riberas están en contacto directo con el horizonte inferior de los jales Guerrero (depósito más antiguo y oxidado). Esta asociación hacia los arroyos cercanos a los jales se refleja en un valor $\delta^{34}\text{S}$ de -6.8 y -5.4‰ que expresa la entrada de sulfatos a estos arroyos producto de la oxidación –vía intemperismo- de los jales (en secas) y su lavado (en lluvias), que en este caso, se atribuye al intemperismo y el lavado de los jales Guerrero. La oxidación de los sulfuros durante la época de secas se refleja en una disminución del pH (2.6), mientras que durante la época de lluvias el aumento en el caudal del arroyo produce la dilución de los metales y un cambio en el pH (6.72) debido a la presencia de minerales neutralizadores (Méndez-Ramírez y Armienta-Hernández, 2012).

En el punto de muestreo TX4-S y TX4-L el agua obtenida proviene del interior de la mina La Concha como resultado de la inundación de la misma debido al cese de actividades. La presencia de Zn y Pb en época de secas, Cd, Fe y As en lluvias refleja los procesos de transporte para ambos periodos de muestreo; el caudal del agua en este punto se mantiene constante lo que sugiere una probable disolución de sulfuros minerales.

El cadmio se presenta en concentraciones <LD en todas las muestras, exceptuando a TX3 (secas y lluvias) y TX4-L. Su origen está asociado al Zn derivado de la esfalerita que contiene trazas de Cd, sulfuro mineral reportado en los jales La Concha, El Fraile y Guerrero cuyos cauces atraviesan los ríos Cacalotenango y Taxco (Talavera-Mendoza, et al., 2005, Romero et al., 2007; Méndez-Ramírez y Armienta-Hernández, 2012).

El contenido de metales en TX5-S y TX5-L, obtenidas en el río Cacalotenango (Fig. 24), se debe a una importante disminución en el flujo del río en el periodo de secas, lo que provoca la sedimentación de las partículas y evita su transporte a lo largo del cauce. Armienta et al., (2007), señala que el As, Fe y Cu se asocian a las fracciones residuales de los sedimentos, lo

que evita su introducción al agua de este río; el Pb y Zn se asocian principalmente a la fase de carbonatos que ante un cambio en el pH del río pueden disolverse y liberar estos metales al tirante de agua. No obstante el comportamiento descrito de estos elementos, los resultados en este estudio, indican que existe además un fenómeno físico importante que contribuye al aporte de los mismos vía el lavado de la cuenca y transporte de los sedimentos en la época de lluvias; comportamiento comparable al observado por Arcega-Cabrera et al. (2009) para el Pb en la misma zona. La presencia de Fe y Zn, está relacionada con el intemperismo de los jales El Fraile I y II, La Concha, así como, de la cuenca y la introducción del material intemperizado (como material particulado) al caudal del río en época de lluvias, elevando su concentración; durante la época de secas, por el contrario, el aporte de estos elementos se limita al intemperismo de los depósitos de jales que en conjunto con la disminución del flujo del río y los arroyos efluentes evita su transporte, lo que se manifiesta en menores concentraciones de estos metales. Un comportamiento inverso se observa en el As y Pb, en secas las condiciones ambientales de mayor temperatura, escasa precipitación y menor humedad resultan en una disminución importante en el tirante de agua, lo que genera que la concentración de As y Pb se incremente. El Cd y Cu en ambos periodos tuvieron concentraciones no detectables confirmando nuevamente que su aporte, por el lavado de los jales y la cuenca, hacia los ríos y arroyos es poco significativo.

IV.2.3 Isótopos del agua ($\delta^{18}\text{O}$ y δD)

De acuerdo al comportamiento isotópico observado en las muestras de agua (figura 36), el alejamiento de la pendiente ($\delta\text{D}=3.998*\delta^{18}\text{O}-29.02$, $r=0.91$) con respecto a la GMWL ($\delta\text{D}=8*\delta^{18}\text{O}+10$) propuesta por Craig (1961), durante la época de secas (mayo), indica un marcado proceso de evaporación el cual se ve incentivado por la baja presencia de precipitación (1.2 mm) durante los meses de febrero a finales de junio, siendo el periodo más seco el mes de mayo, con una temperatura superior a los 30°C (Romero et al., 2007; Romero et al., 2008). Las variaciones en la pendiente de la línea de evaporación local con respecto a la GMWL se presenta cuando la humedad relativa del área es inferior al 25% produciendo una pendiente ~ 4 (Gonfiantini, 1986; Clark y Fritz, 1997), que corresponde a la línea de evaporación local (LEL-S) para el periodo de secas. Sin embargo, durante la época de lluvias

(septiembre) la tendencia fue un aumento en la pendiente ($\delta D = 6.109 * \delta^{18}O - 9.69$, $r = 0.93$) logrando un acercamiento hacia la GMWL, lo que indica que el principal aporte de agua hacia los ríos de la región es a través de la precipitación. De acuerdo con Clark y Fritz, (1997) este comportamiento ocurre cuando la humedad relativa supera el 75%, lo que corresponde a una segunda línea de evaporación local relativa a la época de lluvias (LEL-LL). Las pendientes obtenidas se encuentran en el rango indicado por Coplen et al., (2000) y Clark & Clark y Fritz (1997) quienes mencionan que pendientes inferiores (entre 3 y 6) a la de la GMWL se deben a cambios en la humedad relativa, temperatura y variaciones estacionales. Los procesos de evaporación (LEL-S) y dilución (LEL-LL) en las estaciones de secas y lluvias, respectivamente, se reflejan en la elevada concentración de metales, principalmente para la época de secas, mientras que en la época de lluvias las concentraciones decrecen significativamente alcanzando en algunos casos concentraciones no detectables.

IV.2.4 Sulfatos y valore $\delta^{34}S$

En los ríos, los sulfatos superan el LMP (400 mg/L) de la NOM-127-SSA1-1994 sugiriendo que existe un proceso de oxidación (posiblemente de sulfuros como la pirita, calcopirita, esfalerita, galena, arsenopirita descritos por Talavera-Mendoza et al., (2005) que da origen a los sulfatos secundarios en el distrito y refleja la interacción del agua meteórica con los depósitos de jales principales proveedores de sulfatos hacia los cuerpos de agua. Los valores $\delta^{34}S$ obtenidos, indican que el proceso de oxidación en el distrito para la generación de sulfatos secundarios está asociado principalmente a sulfuros minerales (Dold y Spangenberg, 2005; Butler, 2007; Smuda et al., 2008).

Los valores $\delta^{34}S$ del S de los sulfatos de las muestras de agua fueron negativos para la época de lluvias, exceptuando a TX5-S cuyo valor $\delta^{34}S$ fue +2.2‰. Los resultados isotópicos de este estudio se compararon con los valores $\delta^{34}S$ reportados por Camprubí et al., (2006) para pirita de vetas (-4.0‰ a +0.9‰), pirita de mantos (+0.1‰ a +5.9‰), esfalerita de vetas (+0.0‰ a +3.2‰ y de -4.3‰ a -0.7‰), esfalerita de mantos (+1.5‰ a +3.2‰ y de -4.1‰ a -0.9‰) y galena de vetas (-5.5‰ a -1.4‰), provenientes de las principales estructuras que hospedan la mineralización del distrito minero de Taxco. Esta comparación evidencia que el S contenido en los sulfatos disueltos proviene principalmente de la oxidación de los sulfuros

contenidos en los depósitos de jales. Los valores $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos coinciden en su mayoría con el intervalo de valores $\delta^{34}\text{S}$ de la esfalerita (vetas y mantos) y pirita (vetas y mantos) y en menor grado con el intervalo de la galena (figura 40), reforzado por las elevadas concentraciones de sulfatos disueltos en el agua.

El contenido de sulfatos en la muestra TX3-S es el más elevado y corresponde con un $\delta^{34}\text{S} = -6.8\text{‰}$ que no se encuentra dentro de los valores $\delta^{34}\text{S}$ reportados para los sulfuros primarios del distrito. La literatura reporta intervalos más amplios para la pirita como sulfuro. Rollinson (1993) proporciona tres grupos de valores para pirita clástica variando de +12 a +16‰, +3 a -3‰, -10 a -17‰. Clark y Fritz (1997) reportan para el mismo sulfuro valores $\delta^{34}\text{S}$ de -20 a 0‰. Seal (2006) indica valores dentro de un amplio intervalo ($\delta^{34}\text{S}$ de -50‰ a ~+16‰) para pirita sedimentaria. Smuda et al., (2008) reporta valores de oxidación para sulfuros primarios de -6.7 a +1.7‰, que coinciden con lo obtenido en la muestra TX3-S. En el periodo de lluvias TX3-L, tuvo un valor $\delta^{34}\text{S}$ de -5.40 ‰, el cual coincide mayormente con el rango isotópico de la galena de vetas, de lo cual se puede elucidar que el S de los sulfatos en TX3 (S y L) proviene principalmente del intemperismo y oxidación de la pirita, durante la época de secas, explicando el valor de -6.8‰, y durante la época de lluvias existe un aporte de S que proviene principalmente de la oxidación de la galena; la figura 35 indica que esta muestra se asocia principalmente con los arroyos cercanos a los jales lo que refuerza la hipótesis de que su valor $\delta^{34}\text{S}$ negativo es producto del intemperismo-oxidación y erosión de la pirita y galena, sulfuros abundantes en los jales Guerrero (Talavera-Mendoza et al., 2005).

El análisis de la relación isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ en los sulfatos disueltos evidencia el aporte de los mismos hacia los ríos a través de su oxidación de los sulfuros minerales, además de un proceso de intemperismo de la cuenca en época de secas y la erosión y mezcla de partículas conteniendo sulfuros a través de escorrentías superficiales durante la época de lluvias. Este fenómeno se observó al comparar el $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ (figura 37) ya que las muestras de agua correspondientes al periodo de secas tienen una distribución más amplia y heterogénea indicando un proceso de intemperismo de la cuenca, mientras que las muestras del periodo de lluvias coexisten en un patrón más definido indicando la erosión de partículas y su mezcla. Las muestras TX3-S y TX4-S, se separan del resto del grupo lo que sugiere que están

influenciadas por procesos más complejos; para definir de una mejor manera estos procesos se realizó el análisis gráfico 3D (figura 38) el cual refuerza nuestra hipótesis de los procesos de intemperismo (secas), erosión y mezcla (lluvias) al observarse la separación en dos grupos: el primero de ellos conformado por las muestras del periodo de secas cuyos valores $\delta^{18}\text{O}$ y δD , más alejados de la LMM (evaporación), exhiben su cercanía con el $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos indicando una mayor exposición de los jales (ricos en sulfatos y sulfuros), sedimentos (constituidos por partículas de los jales y rocas), rocas (que hospedan la mineralización), suelos (derivados de las rocas aflorantes en el área) a condiciones de altas temperaturas ($>30^\circ\text{C}$), mínima precipitación y baja humedad que los hacen susceptibles a intemperizarse; mientras que el segundo grupo constituido por las muestras del periodo de lluvias los valores $\delta^{18}\text{O}$ y δD (cerca de la LMM, dilución) se alejan del $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros indicando un mayor aporte de agua, la erosión de partículas y su mezcla asociado al aumento en el volumen de agua en el cauce de los ríos en esta época del año. Las muestras TX3-S y TX4-S se ubicaron en la parte media del gráfico lo que sugiere que los procesos que producen la separación de estos puntos (figura 38) están influenciados tanto por el intemperismo como por la erosión de partículas y su mezcla, sin dominar un proceso en particular.

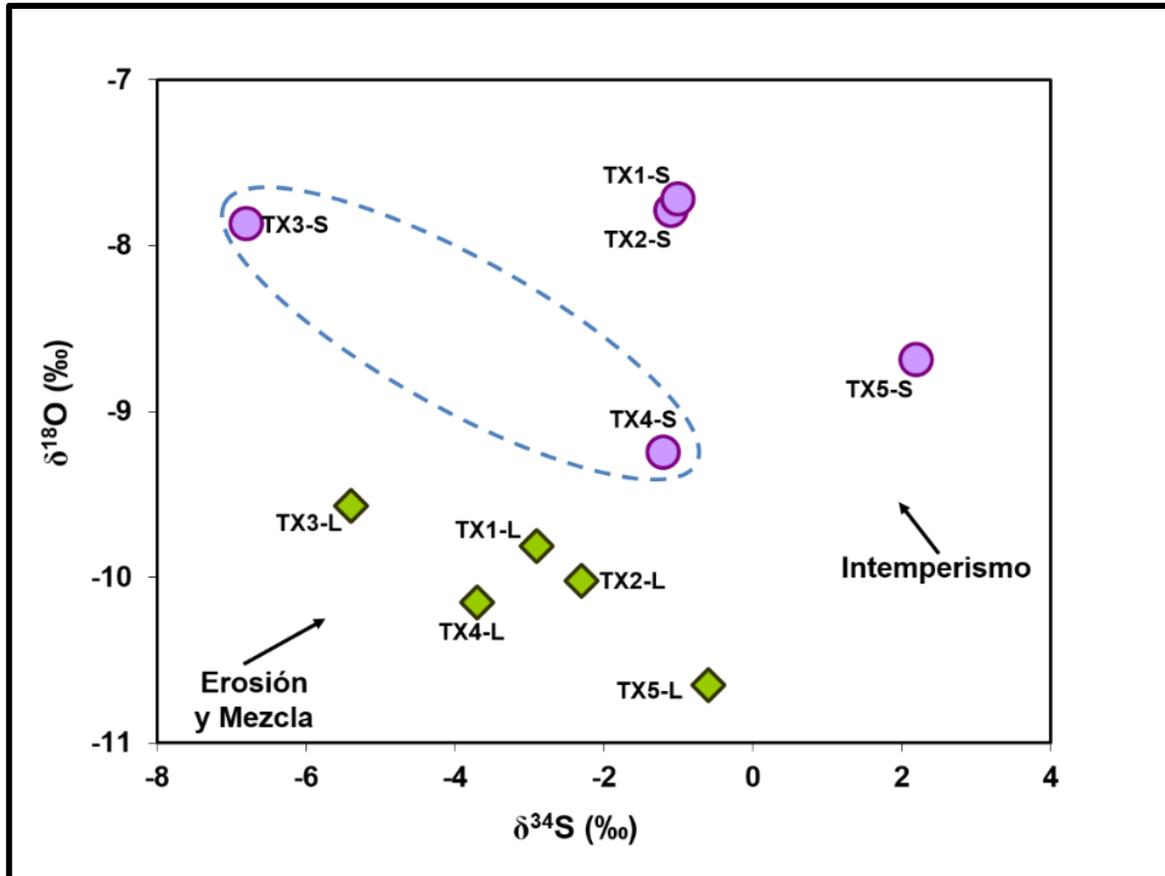


Figura 37. Grafico $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ que exhibe los procesos de intemperismo (secas), y mezcla de partículas (lluvias) en el distrito minero de Taxco. Las muestras dentro del ovalo (TX3 y TX4 de secas) se separan del resto del grupo sugiriendo procesos más complejos.

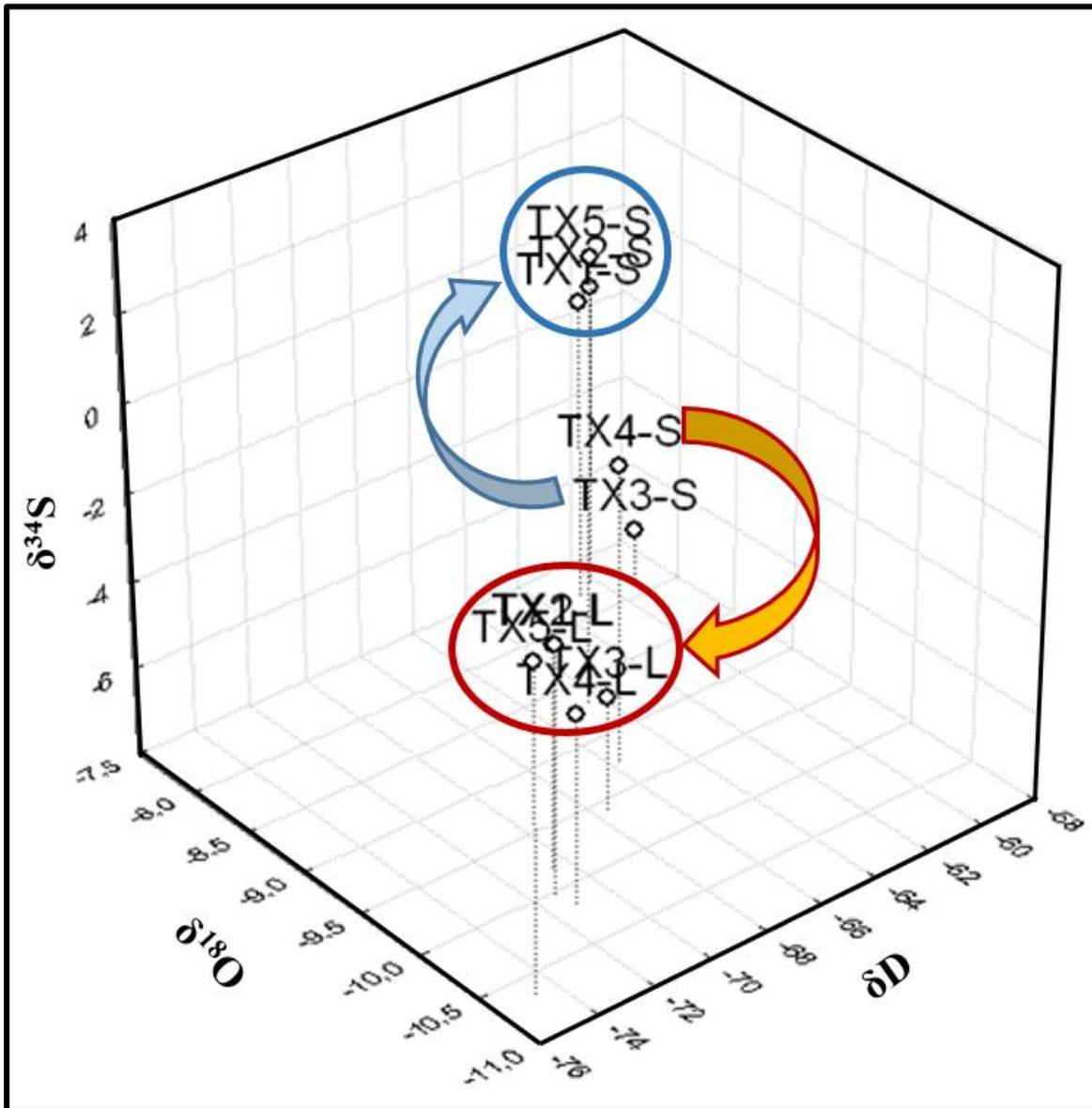


Figura 38. Análisis gráfico 3D. Se compara el δD vs $\delta^{18}O$ vs $\delta^{34}S$ observándose un acercamiento hacia el $\delta^{34}S$ del $\delta^{18}O$ y δD en secas y su alejamiento del $\delta^{34}S$ en época de lluvias.

Muestras Sólidas:
Isótopos de azufre (^{34}S) y Metales

IV.3 Resultados

IV.3.1 Isótopos de azufre ($\delta^{34}\text{S}$) en rocas, suelos, jales y precipitados

Los resultados isotópicos de las rocas, suelos, jales y precipitados se resumen en la tabla 16. Los valores isotópicos en los precipitados variaron de -7.2 a -3.2‰, mientras que en las muestras de jales el $\delta^{34}\text{S}$ fue de -2.60 a +1.20‰. En los suelos la muestra S2 tuvo un valor isotópico más ligero (-0.80‰), el resto de las muestras tienen valores predominantemente positivos variando de +1.9 a +4.5‰. La muestra de roca analizada corresponde a la pizarra de la Fm. Mexcala cuyo $\delta^{34}\text{S}$ fue negativo (-7.7‰). Los resultados obtenidos en este estudio fueron comparados con los valores $\delta^{34}\text{S}$ reportados para sulfuros y sulfatos primarios del distrito minero de Taxco (tabla 17). En la figura 40 se presentan los intervalos isotópicos de los sulfuros primarios (Camprubí, et al., 2006), así como, de las muestras del presente estudio y los lixiviados de los jales el Fraile (Ribera-Bustos; 2009) para su comparación.

Muestra	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Muestra	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Muestra	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
Rocas		Jales		Precipitados	
Piz-Mex	-7.7	JF1	-0.30	PRF1	-4.3
Suelos		JF1ox	0.40	PRF2	-3.2
S1	3.7	JF2	-1.80	PJG	-6.8
S2	-0.80	JF2 (2)	-2.20	PTX3	-7.2
S4	2.3	JC	1.20		
S7	1.9	JCox	-2.60		
S8	3.9	GROox	-2.10		
S9	4.5				

Tabla 16. Resultados isotópicos de ^{34}S en muestras obtenidas en el distrito minero de Taxco.

$\delta^{34}\text{S}$ en Sulfuros y Sulfatos	
Esfalerita Vetas	0.0 a 3.2
	-4.3 a -0.7
Esfalerita Mantos	1.5 a 3.2
	-4.1 a -0.9
Pirita Vetas	-4.0 a 0.9
Pirita Mantos	0.1 a 5.9
Galena vetas	-5.5 a -1.4
Anhidrita Fm. Morelos	15 a 15.3

Tabla 17. Valores isotópicos $\delta^{34}\text{S}$ determinados por Camprubí et al., 2006 en sulfuros primarios del distrito de Taxco y en sulfatos de la Formación Morelos usados como referencia en este estudio.

IV.3.2 Metales, S_{total} y Sulfatos en rocas, suelos, jales y precipitados

Los metales totales analizados en las muestras de rocas, suelos, jales, precipitados se muestran en la tabla 18. Las concentraciones de Zn, Cu, Fe, Pb y SO_4^{2-} se expresan en ppm a excepción del Fe cuya concentración es expresada en %, se incluye el contenido de S_{total} y parámetros físico-químicos las muestras (pH, CE). En este apartado se reportan únicamente los metales asociados a los sulfuros del distrito: esfalerita (ZnS), calcopirita (CuS), pirita (Fe_2S) y galena (PbS) considerando que son los principales generadores de sulfatos secundarios en el distrito minero de Taxco. El arsénico, en esta investigación, no fue considerado debido a que este metaloide en su forma iónica se ha reportado en cantidades traza asociado a la pirita por Romero et al., (2008), mientras que como sulfuro (arsenopirita) solo se ha identificado en los jales La Concha (Talavera-Mendoza et al., 2005).

Las menores concentraciones de metales se presentan en las rocas y suelos incrementándose hacia las muestras de jales y precipitados. El Zn se presenta sistemáticamente en concentraciones elevadas comparado con el Cu, Fe y Pb. Por el contrario, el Cu exhibe las menores concentraciones en la totalidad de las muestras con respecto al Zn, Fe y Pb. El Fe es un elemento omnipresente en la Tierra y sus concentraciones superaron el 4 % en las rocas; en los suelos rebasó el 5% mientras que en los jales y precipitados las concentraciones

variaron entre 11 y 40%. El plomo, considerado altamente tóxico tuvo concentraciones de 6.83 a 29.0 ppm en las rocas, en los suelos alcanzó concentraciones de 25.0 a 317 ppm, en los jales varió de 926 a 27239 ppm y en los precipitados de 59.9 a 1311 ppm.

El contenido de S_{total} y SO_4^{2-} se comportan de manera similar a los metales, observándose las menores concentraciones en las rocas y suelos e incrementándose hacia las muestras de jales y precipitados. El contenido de S_{total} en la mayoría de las rocas es bastante homogéneo entre los 3514 y 3591 ppm salvo las muestras Lut-Mex y Piz-Mex que superaron las 4000 ppm. Las muestras con la mayor concentración de S_{total} coinciden con aquellas de mayor contenido de sulfatos (tabla 18). En los suelos, el contenido de S_{total} fue variable oscilando de 943 a 2080 ppm a excepción de las muestras S3, S6 y S8 que superaron las 4000 ppm. El mayor contenido de sulfatos se presentó en las muestras S1, S2, S7 y S10 seguidas de S3, S4, S5 y S8, las menores concentraciones de sulfatos se determinaron en S6 y S9. Los jales presentaron los mayores contenidos de S_{total} y sulfatos en las muestras JF1, JF1ox, JF2, JF2(2), GROox. Las menores concentraciones de S_{total} y sulfatos se detectaron en los jales JC, Jcox y GRO. En los precipitados el S_{total} varió entre 10003 y >40000 ppm, mientras que la concentración de sulfatos estuvo entre 8030 y superior a 31000 ppm.

Muestra	Zn	Cu	Fe (%)	Pb	S _{total}	SO ₄ ²⁻	pH	CE (mS/cm)
Rocas								
RT	79.0	2.329	2.05	7.65	3591	75.6	8.64	0.021
ET	69.6	3.482	2.65	9.45	3558	<LD ^a	6.44	0.010
CB	69.9	8.986	3.01	20.5	3524	<LD	8.47	0.068
AR-Mex	28.5	11.0	1.94	6.83	3580	51.1	8.95	0.076
LUT-Mex	56.0	20.0	2.71	29.0	4055	98.7	8.63	0.106
PIZ-Mex	129	43.8	4.56	15.4	8399	151	8.96	0.120
Cz-Mor	9.98	7.486	0.075	35.4	3514	<LD	9.31	0.064
Suelos								
S1	144	19.2	5.00	40.4	943	13.7	6.81	0.139
S2	140	22.0	3.29	86.0	2080	9.23	6.82	0.215
S3	79.9	5.00	3.04	67.0	4010	4.94	5.60	0.088
S4	278	34.8	4.39	119	2720	5.61	6.77	0.120
S5	102	6.99	2.72	60.6	1590	5.61	5.70	0.041
S6	1204	73.2	4.47	457	5800	1.42	7.24	0.162
S7	325	50.5	3.28	147	2020	9.75	7.60	0.196
S8	916	69.5	4.52	317	4380	6.86	7.14	0.168
S9	127	49.2	3.94	25.0	1920	2.80	7.06	0.186
S10	450	51.9	3.10	231	1820	8.83	6.64	0.189
Jales								
JF1	39145	661	16.7	10211	120900	28441	7.57	2.30
JF1ox	1299	156	16.2	9946	116600	34157	2.87	3.13
JF2	765	223	12.6	9975	117700	31628	3.77	2.35
JF2 (2)	440	220	16.8	13091	112300	29309	3.20	2.76
JC	630	1319	17.4	27239	8900	106	8.37	1.96
JCox	3598	304	28.5	15090	69300	32182	3.08	2.76
GRO	3575	80.2	21.7	926	66100	29389	7.85	0.007
GROox	1294	75.7	11.6	1553	122400	29255	3.05	2.90
Precipitados								
PRF1	15976	78.9	14.2	1311	10003	8030	6.58	0.613
PRF2	23491	1479	14.3	449	MI ^b	MI	5.91	3.29
PJG	2550	87.0	36.8	102	70100	28796	2.05	2.19
PTX3	3870	83.9	40.1	59.9	47016	31921	2.33	4.04

a= Inferior al Límite de Detección

b= Muestra Insuficiente

Tabla 18. Contenido de metales, S_{total} y sulfatos en rocas, suelos, jales y precipitados expresado en ppm, salvo el Fe expresado en %. Se incluyen el pH, la conductancia eléctrica (CE). El total de los jales y precipitados se analizaron por ³⁴S, las rocas y suelos sombreadas se seleccionaron para su análisis por ³⁴S.

IV.4 Discusión

IV.4.1 $\delta^{34}\text{S}$ en rocas, precipitados y jales

Isotópicamente las muestras de jales y precipitados caen dentro del intervalo de los sulfuros reportados para el distrito minero de Taxco (Figura 40), con excepción de las muestras Piz-Mex, PJG y PTX3 que tienen valores $\delta^{34}\text{S}$ fuera de estos intervalos. La muestra Piz-Mex es la más enriquecida en isótopos ligeros (^{32}S) con respecto a la totalidad de las muestras y se presenta aislada al comparar su valor $\delta^{34}\text{S}$ con el contenido de sulfatos (figura 39). Farpoor et al., (2008) reporta que la oxidación de la pirita resulta en valores $\delta^{34}\text{S}$ negativos y presenta un $\delta^{34}\text{S}$ de -3.6 a -9.6‰ para sulfuros metálicos de una región en Irán Central. Smuda et al., (2008) reporta de igual manera valores de -6.7 a 1.7‰ para la oxidación de sulfuros primarios en un depósito de pórfido de Cu en Chile. En ambos casos, los valores $\delta^{34}\text{S}$ reportados coinciden con el obtenido en la muestra Piz-Mex. Lo que confirma que los sulfatos son producto de la oxidación de los sulfuros primarios de la mineralización del distrito, en este caso, desarrollada durante la formación de la roca y, puede considerarse como la firma isotópica inicial del sistema al no ser comparable con los valores isotópicos de los sulfuros de las vetas y mantos del distrito. Esta muestra pertenece a la Fm. Mexcala principal roca huésped de la mineralización en Taxco y se evidencia por las elevadas concentraciones de $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Pb}$, con respecto al resto de las muestras (tabla 18). Valores isotópicos muy cercanos a Piz-Mex se presentan en PTX3 y PJG ($\delta^{34}\text{S} = -7.2\text{‰}$ y -6.8‰ , respectivamente) evidenciando nuevamente que el S_{SO_4} contenido en estos precipitados deriva de los sulfuros de la mineralización que hospeda la roca Piz-Mex y coincide con un proceso de oxidación de los sulfuros para generar sulfatos que resulta en un fraccionamiento similar al sulfuro mineral parental (Seal, 2006). A diferencia de Piz-Mex en la cual su valor $\delta^{34}\text{S}$ puede considerarse la firma isotópica del sistema, en PTX3 y PJG los valores isotópicos obtenidos están relacionados a procesos de acarreo y estancamiento de partículas en lluvias y secas respectivamente, de acuerdo a lo descrito en el capítulo IV.1., de esta manera en época de secas, la introducción de partículas al arroyo disminuye considerablemente y es posible que los precipitados estén en mayor contacto con la roca aflorante (Fm. Mexcala) resultando en un valor $\delta^{34}\text{S}$ similar a esta. En conjunto, las muestras Piz-Mex, PTX3 y PJG son las más enriquecidas en ^{32}S (valores $\delta^{34}\text{S}$ negativos), lo que sugiere que la principal fuente de S_{SO_4}

proviene de la oxidación de la pirita (Farpoor et al., 2008). En el caso de la muestra Piz-Mex es posible que contenga pirita singenética (?) lo que genera que su firma isotópica sea distinta al resto de las muestras analizadas.

Las muestras PRF1, PRF2 -arroyos cercanos a los jales El Fraile I y II- reportan valores isotópicamente ligeros (-4.3 y -3.2 ‰) pero distintos a los obtenidos en PJG y TX3. El $\delta^{34}\text{S}$ de PRF1 y PRF2 cae dentro del intervalo reportado para la esfalerita y pirita (-4.3 a 3.2‰ y -4.0 a +5.9‰, respectivamente) y está relacionado con la oxidación de estos sulfuros identificados por Romero et al., (2007) y Talavera-Mendoza et al., (2005). La comparación del $\delta^{34}\text{S}$ de los precipitados con respecto a su contenido de sulfatos indica que el azufre de los mismos proviene de los sulfuros de los jales al agruparse esencialmente hacia estos, evidenciando que su oxidación es el proceso que da origen a los sulfatos en los precipitados (figura 39).

El contenido de sulfatos en los jales con respecto a su valor $\delta^{34}\text{S}$ muestra su separación hacia valores isotópicos ligeros pero con altos contenidos de sulfatos (>30000 ppm) y su asociación con los precipitados (figura 39), reflejando el proceso de oxidación que regula la formación de sulfatos secundarios y la influencia de los sulfuros de los jales en los sulfatos de los precipitados. Isotópicamente los jales se asocian con la esfalerita, que representa al sulfuro responsable del aporte Zn (Torres-Tafoya y González-Niño, 2009; Romero et al., 2007 Talavera-Mendoza et al., 2005) y del azufre, vía el proceso de oxidación de este sulfuro, durante la generación de sulfatos secundarios. La pirita, principal proveedor de Fe en el distrito (Romero et al., 2007), es el otro sulfuro al cual se puede asociar la contribución del azufre en la formación de los sulfatos secundarios en los jales; su oxidación se evidencia en la formación de sulfatos como la jarosita reportada por Romero et al., (2007) y Talavera-Mendoza et al., (2005).

La muestra JC es la muestra más enriquecida en isótopos pesados (+1.20‰), con respecto al resto de las muestras de jales cuyos valores isotópicos son más ligeros, y presenta el menor contenido de sulfatos (106 ppm). Estas características se reflejan al separarse totalmente de los jales asociados a los precipitados y sugiere que en los jales La Concha (depósito del cual

deriva la muestra) la oxidación de los sulfuros no es el proceso dominante en la generación de sulfatos secundarios (figura 39). Por un lado, el valor $\delta^{34}\text{S}$ de esta muestra es similar a la firma isotópica de la esfalerita de mantos (1.5 a 3.2‰) que exhibe la contribución de azufre en los sulfatos secundarios a través de su oxidación. Por otro lado, su valor $\delta^{34}\text{S}$ es similar también a la de los suelos muestreados, lo cual, puede atribuirse a la presencia de vegetación sobre este horizonte que indica el probable desarrollo de suelo que al estar en contacto con los jales obtiene un valor isotópico similar a estos. Lo anterior permite observar la influencia de los sulfuros presentes en los jales en la generación de sulfatos secundarios y su influencia en la firma isotópica de los suelos cercanos a estos depósitos.

La formación de sulfatos secundarios en las rocas, jales y precipitados del distrito es resultado de la oxidación de la esfalerita y pirita. Sin embargo, es posible que en la formación de sulfatos secundarios exista influencia de sulfuros minerales como la galena, aunque esto no se evidencie al comparar los resultados isotópicos de este estudio con los reportados por Camprubí et al., (2006). La galena es el sulfuro mineral reportado como el principal proveedor de Pb en los jales al respecto, Talavera-Mendoza, et al, (2005); Romero et al., (2007) reportan a este sulfuro como la fuente primaria de Pb en lixiviados de los jales El Fraile. El Cu ha sido reportado como parte de la mineralogía primaria en forma de calcopirita o en minerales secundarios como la calcosina, aunque poco abundantes en los jales (Talavera-Mendoza et al., 2005) lo que puede explicar las bajas concentraciones de Cu, con respecto al Zn, Fe y Pb analizados, sin embargo no existen datos isotópicos que nos permitan plantear su influencia en la formación de sulfatos en los jales.

De acuerdo a lo descrito en párrafos anteriores, el aporte de S para la formación de sulfatos secundarios se puede resumir en el siguiente orden:

Esfalerita vetas \geq Esfalerita de mantos $>$ Pirita de vetas \geq Pirita de mantos $>$ Galena de vetas $>$ Pirita sedimentaria o singenética (?)

Esto expone que el proceso de oxidación del azufre a sulfatos está dominado por el sistema esfalerita–pirita, sulfuros primarios y abundantes en los jales del distrito de Taxco (Talavera–

Mendoza et al., 2005), lo cual se refleja en las elevadas concentraciones de Zn y Fe con respecto a las concentraciones de estos mismos metales en las rocas. El proceso de oxidación de la pirita se confirma por la presencia de jarosita [$\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$] en los jales oxidados (Romero et al., 2008; Romero et al, 2007 y Talavera–Mendoza et al., 2005), sulfatos de zinc como la boyleita [$(\text{Zn, Mg})(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] se ha identificado en los jales por Talavera–Mendoza et al., (2005). La oxidación preferencial de la esfalerita sobre la pirita y su producto de oxidación (jarosita) fue observado por Zapata–Aguirre (2008) en presencia de bacterias oxidantes. El valor isotópico de la muestra PJG ($\delta^{34}\text{S} = -6.8$) es idéntico al obtenido en los sulfatos disueltos de la muestra del arroyo Xochula (TX3-S, tabla 15) y fortalece la hipótesis de que el aporte del S en los sulfatos de este arroyo proviene de la pirita oxidada de los depósitos de jales cercanos a las riberas de este arroyo y de la posible erosión de la pirita de los depósitos de jales que se encuentran aguas arriba del arroyo Xochula (afluente del río Taxco) como los jales Guerrero parte no oxidada (Gro) y de los jales El Solar (no incluidos en este apartado). La elevada concentración de sulfatos (>20000 ppm) en los jales reafirma que el aporte de S en la formación de los mismos es vía oxidación de sulfuros primarios comprobada, por la presencia de minerales secundarios como la plumbojarosita ($\text{PbFe}_3^{6+}(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$) y anglesita (PbSO_4) identificados por Romero et al., (2007) en la zona oxidada de los jales El Fraile y que pueden considerarse como una fuente secundaria de plomo dentro de los jales.

IV.4.2 $\delta^{34}\text{S}$ en suelos

Los valores $\delta^{34}\text{S}$ determinados en los suelos fueron predominantemente positivos y coinciden con el intervalo de valores de la esfalerita y pirita (tabla 17). Al comparar el contenido de sulfatos en los suelos *versus* su valor $\delta^{34}\text{S}$ se observa que todos los suelos se congregan hacia los valores más bajos de sulfatos y los más enriquecidos en ^{34}S (figura 39). El suelo S2 es el más empobrecido en ^{34}S ($\delta^{34}\text{S}$ negativo) lo que deja al descubierto la influencia de los sulfuros de la mineralización en la formación de sulfatos, puesto que su valor isotópico (-0.8 ‰) es muy cercano al valor isotópico de la esfalerita (-0.9‰) confirmando que el origen del S_{SO_4} proviene de la oxidación de los sulfuros aunque el bajo contenido de sulfatos (9.23 ppm) puede indicar que la oxidación no ha sido intensa. En la figura 39, se observa la separación

de los suelos del resto de las muestras lo que señala que el proceso de generación de los sulfatos en ellos no está asociado únicamente a un proceso de oxidación, sino, que existen otros fenómenos (procesos biológicos (?)) que originan su enriquecimiento en ^{34}S .

La muestra S1, al igual que S2, tiene como roca madre a la caliza de la Fm. Morelos, S4 al Esquisto Taxco y S7 a la Fm. Mexcala, litologías que hospedan la mineralización del distrito. El contenido de Zn se incrementa en el sentido $\text{S2} > \text{S1} > \text{S4} > \text{S7}$ (tabla 18) y se puede atribuir a la esfalerita. La concentración de Fe se mantiene más o menos homogénea y está relacionada con la pirita, ampliamente distribuida en la mineralización del distrito. La presencia de Zn, Fe y el S_{SO_4} se deben a la esfalerita y pirita, confirmado por su valor isotópico correspondiente a estos sulfuros minerales, principalmente para S1, S2, S4, y con la erosión de los sulfuros contenidos en los depósitos de jales en los suelos cercanos a ellos (S7). El S_{total} en S1, S2, S4 y S7 oscila entre 900 y supera las 2000 ppm y posiblemente se relaciona con la presencia de sulfuros sin oxidar.

Las muestras S8 y S9 tienen un valor isotópico (3.9 y 4.5 ‰, respectivamente) que coincide con los valores isotópicos más pesados de la esfalerita vetas-mantos (3.2‰) y pirita de mantos (5.9‰). El contenido de Fe es bastante homogéneo al igual que en S1, S2, S4 y S7; el S_{total} es variable entre 900 y 4000 ppm que en ambos casos, pudiera asociarse una porción de la concentración a la pirita proveniente de la roca madre (Fm. Mexcala) en el caso de S8 y S9, aunque en muestra de mano, la Fm. Morelos (S1) presentó pirita diseminada reforzando la hipótesis de la influencia del S de la pirita en la formación de sulfatos en estos suelos. Con excepción de S2, cuyo valor $\delta^{34}\text{S}$ está enriquecido en isótopos ligeros, el resto de los suelos están enriquecidos en S pesado lo que sugiere que se están llevando procesos biológicos en la formación de sulfatos. Van Stempvoort et al., (1990) reporta que el mayor fraccionamiento del S ($>3\text{‰}$) se asocia a procesos redox dentro del ciclo biológico, lo que se refleja en un enriquecimiento en ^{34}S en los suelos. Valores de 3.7, 3.9 y 4.5‰ fueron obtenidos en S1, S8 y S9, respectivamente lo que refuerza la hipótesis de una influencia por actividad biológica. Los valores isotópicos de los suelos estudiados son congruentes tanto con procesos de oxidación de sulfuros (valores δ^{34} similares a los reportados para el distrito minero de Taxco) como con procesos biológicos (valores δ^{34} positivos y superiores a 3‰), así como, con el

posible aporte de S a través de la simple erosión de los sulfuros (sin oxidar) que se refleja en las bajas concentraciones de sulfatos (< 13 ppm).

El aporte de S en los sulfatos contenidos en los suelos se puede resumir como sigue:

- a) Esfalerita vetas–Esfalerita mantos (S1, S2, S4, S7)

- b) Esfalerita vetas > Pirita mantos >pirita sedimentaria (S8,S9)

- c) Procesos biológicos (?) (S1, S8, S9)

Las concentraciones de Cu y Pb en los suelos son significativas y pueden estar relacionadas con los sulfuros minerales del distrito de Taxco (calcopirita y galena), sin embargo su contribución al oxidarse para la formación de sulfatos en los suelos es poco significativa al no encontrarse una relación isotópica que los incluya en el rango de la galena de vetas, para el caso del Pb; en el caso del Cu no se cuenta con información isotópica de la calcopirita, principal sulfuro de Cu en el distrito de Taxco, que permita suponer el aporte de este sulfuro en la formación de sulfatos. El Zn y Fe tienen concentraciones significativas que se atribuyen a la mineralización del área y a su liberación vía oxidación para generar sulfatos secundarios.

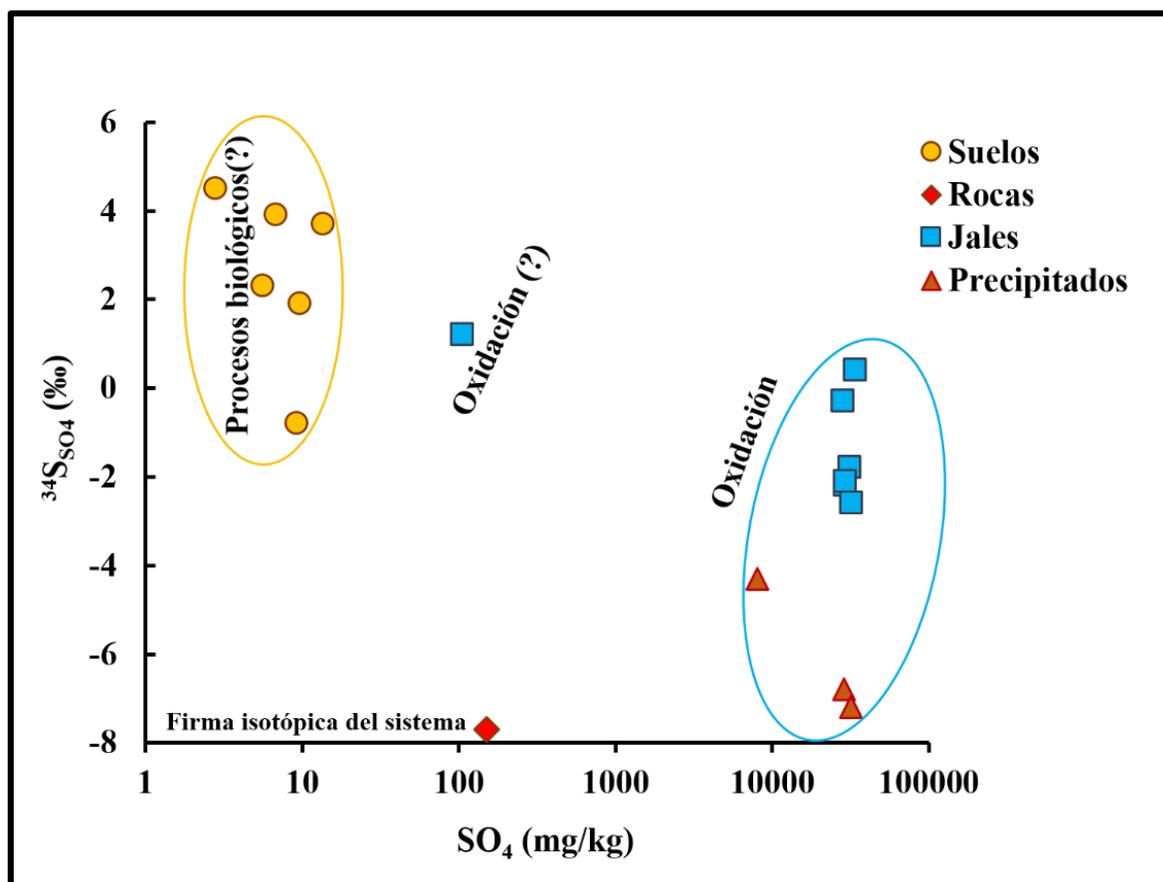


Figura 39. Procesos involucrados en la formación de sulfatos secundarios que se evidencian al comparar los valores $\delta^{34}S$ vs SO_4^{2-} . La agrupación de los jales y precipitados indican que un mismo proceso (oxidación) genera los sulfatos secundarios. En el caso de los suelos evidencia un proceso totalmente distinto que puede estar asociado a cuestiones biológicas. La muestra en el centro del gráfico no corresponde a ninguno de los extremos mencionados es posible que exista un proceso de oxidación pero que no sea dominante en la generación de sulfatos secundarios.

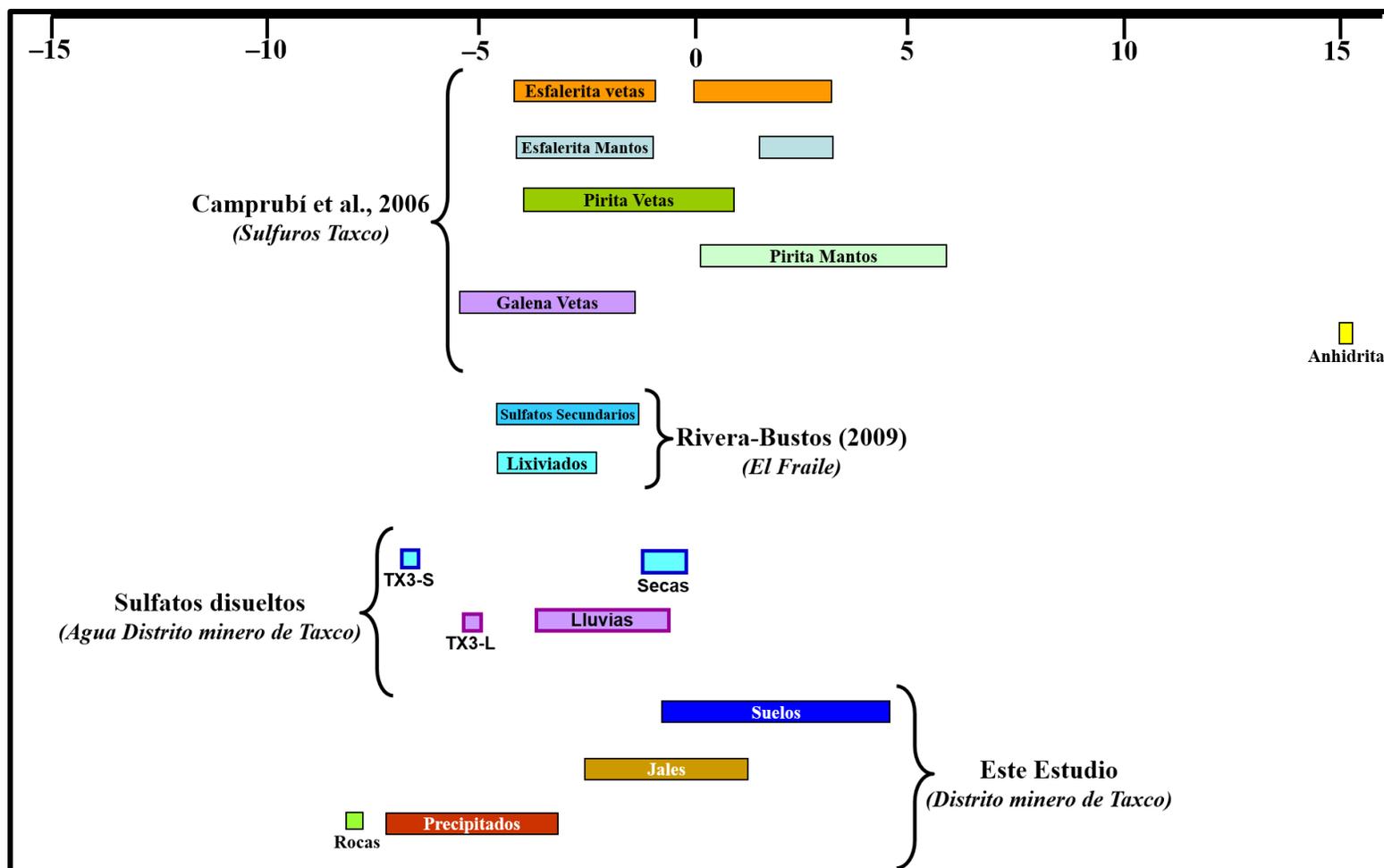


Figura 40. Distribución isotópica de ^{34}S en el distrito minero de Taxco, se muestran datos de otros autores para la comparación de los obtenidos en este estudio. Los rangos isotópicos de las muestras en este estudio coinciden a grandes rasgos con los rangos isotópicos de los sulfuros primarios del distrito reportados por Camprubí et al., (2006) y con los rangos isotópicos para sulfatos secundarios y lixiviados de los jales El Fraile reportados por Ribera-Bustos (2009).

Muestras Sólidas:
Isótopos de cobre (^{65}Cu)

IV.5 Resultados

IV.5.1 Isótopos de cobre ($\delta^{65}\text{Cu}$) en rocas, suelos, jales y precipitados

Los resultados isotópicos de Cu se expresan en unidades $\delta^{65}\text{Cu}$ (‰) con respecto al estándar NIST 976. Los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de las muestras de las rocas, suelos y precipitados son predominantemente positivos con excepción de las muestras PRF1 y PIZ-Mex cuyo valor $\delta^{65}\text{Cu}$ fue negativo (tabla 19). Las muestras de jales por el contrario, reportan valores $\delta^{65}\text{Cu}$ principalmente negativos y únicamente las muestras GRO, JS-06 y JS-15 reportaron valores $\delta^{65}\text{Cu}$ positivos. Los sulfuros minerales reportaron valores $\delta^{65}\text{Cu}$ ligeros (Sph) y pesados (Py) con respecto al estándar NIST 976.

Muestra	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)	Muestra	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)
Precipitados		Suelos	
PRF1	-0.36 ± 0.03	S2	+0.26 ± 0.01
PRF2	+0.92 ± 0.03	S4	+0.55 ± 0.02
PJG	+0.56 ± 0.02	S6	+0.95 ± 0.02
PTX3	+0.42 ± 0.02	S8	+1.23 ± 0.01
Jales		S10	+1.72 ± 0.01
JF1	-0.07 ± 0.01	Rocas	
JF1ox	-1.19 ± 0.02	RT	+0.02 ± 0.04
JF2	-0.85 ± 0.01	CB	+0.54 ± 0.05
JF2(2)	-1.02 ± 0.01	Piz-Mex	-0.09 ± 0.006
JCox	-0.79 ± 0.001	ET	+0.24 ± 0.03
GRO	+0.52 ± 0.02	Sulfuros	
GROox	-0.26 ± 0.01	Py	+0.18 ± 0.01
*GROI-05	-0.70 ± 0.01	Sph	-0.20 ± 0.01
*GROI-12	-0.42 ± 0.01		
*JS-06	+0.91 ± 0.01		
*JS-15	+0.32 ± 0.01		

Tabla 19. Valores $\delta^{65}\text{Cu}$ para muestras de precipitados, jales, suelos, rocas y sulfuros minerales primarios del distrito de Taxco.

* Muestras proporcionadas por el Dr. Oscar Talavera Mendoza (Unidad Académica de Ciencias de la Tierra, UAGro), únicamente se emplearon para el análisis de los isótopos de Cu. Las muestras GROI pertenecen a los jales Guerrero (descritos en el capítulo III), las muestras JS corresponden a los jales El Solar y su descripción se presenta en el capítulo de anexos.

IV.6 Discusión

La distribución isotópica de los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ obtenidos en los sulfuros, rocas, suelos, jales y precipitados analizados se resume en la figura 42.

IV.6.1 $\delta^{65}\text{Cu}$ en rocas y sulfuros minerales

Los análisis isotópicos de Cu en rocas engloban valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ en general positivos y cercanos a cero lo que evidencia que no existe un fraccionamiento importante para las rocas de origen ígneo-metamórfico ($\text{ET}=0.24\text{‰}$, $\text{RT}=0.02\text{‰}$) que coincide con Albarède (2004), Othman et al., (2006) quienes reportan valores isotópicos alrededor de cero (0.03‰ y $\sim 0\text{‰}$) para basaltos. En las rocas de origen sedimentario (CB, Piz-Mex) los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ son de igual manera cercanos a cero ($+0.54$ y -0.09 , respectivamente). Al respecto, se han reportado valores $\delta^{65}\text{Cu}$ para capas superficiales de nódulos de manganeso de $0.31 \pm 0.23\text{‰}$ (Albarède, 2004). En silicatos de Cu, provenientes de areniscas-pizarras, Asael et al., (2007) reporta valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de $0.09 \pm 0.24\text{‰}$. Archer y Vance (2002), señalan que el $\delta^{65}\text{Cu}$ en lutitas negras de Belingwe, Mozambique varía de -0.1 a -1.0‰ . Mathur et al., (2012) para lutitas negras carbonáceas de la formación Marcellus en Pennsylvania reporta valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de -0.17 a 0.25‰ .

Con respecto a los sulfuros primarios del distrito, el análisis isotópico incluyó pirita, esfalerita y galena. Desafortunadamente, las concentraciones de Cu en la galena no fueron suficientes para poder obtener un valor isotópico contundente. De esta manera, se consideraron únicamente los valores obtenidos en la pirita ($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{py}}= +0.18\text{‰}$) y esfalerita ($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{sph}}= -0.20\text{‰}$) observándose que sus valores coinciden con el intervalo isotópico de sulfuros primarios de Cu (-1 a $+1\text{‰}$, Kimball et al., 2009).

Partiendo de lo anterior, se puede considerar que los valores isotópicos de Cu corresponden a la firma isotópica inicial del sistema, entendiendo por sistema las rocas hospedantes de la mineralización durante su formación, confirmado al observarse valores isotópicos cercanos a cero en rocas donde se hospeda la mineralización ($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{Piz-Mexcala}}= -0.09\text{‰}$) y en aquellas

donde la mineralización es incipiente o no existe ($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{RT}} = 0.02$). En el mismo sentido, la muestra CB presenta un valor isotópico cercano a cero al igual que la pirita ($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{CB}} = +0.54\text{‰}$, $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{Py}} = +0.18\text{‰}$, respectivamente) lo que confirma que los datos isotópicos de las rocas y sulfuros reflejan la firma isotópica inicial del sistema y que no existe un fraccionamiento producido por procesos distintos a las condiciones de formación (fraccionamiento al equilibrio). Lo descrito se exhibe en su estrecho intervalo isotópico: -0.09 a 0.54‰ en las rocas y de -0.20 a 0.18‰ en los sulfuros.

IV.6.2 $\delta^{65}\text{Cu}$ en suelos

El tipo de suelo que predomina en la zona norte del estado de Guerrero son del tipo Feozem háplico que se caracteriza por tener una profundidad promedio de 1.50 m, presentan una coloración café en seco y oscuro en húmedo (Díaz-Villaseñor, 2006; Ruiz-Huerta, 2012). Los resultados isotópicos de los suelos analizados revela un enriquecimiento en ^{65}Cu que sugiere la presencia de minerales que contienen principalmente Cu (II), siendo el Cu^{2+} la forma más común dentro de la solución del suelo (Bradl, 2004; Bigalke et al., 2010c).

Las muestras de suelos, S2, S4, S6, S8, S10 tienen valores isotópicos positivos: 0.26‰, 0.55‰, 0.95‰, 1.23‰, 1.72‰, en el orden correspondiente. Los datos isotópicos menos pesados (suelos S2 y S4) corresponden con las menores concentraciones de Cu (22.0 y 34.8 ppm, respectivamente). Conforme la concentración de Cu se eleva (S6= 73.2 ppm, S8=69.5 ppm, S10=51.9 ppm) el $\delta^{65}\text{Cu}$ tiende a ser isotópicamente más pesado (figura 41). Este comportamiento está relacionado con la ubicación de las muestras. Los suelos con los menores contenidos de Cu y los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ más bajos (S2 y S4) se obtuvieron en áreas alejadas de las actividades mineras y provienen de rocas con mineralización incipiente (caliza Morelos y Esquisto Taxco-roca verde Taxco Viejo, respectivamente), lo que explicaría su bajo contenido de Cu, respecto del resto de los suelos. Las concentraciones de Cu en los suelos están asociadas a minerales que contienen Cu, posiblemente pirita con Cu. La calcopirita, principal sulfuro proveedor de Cu, es poco abundante en el distrito (Talavera-Mendoza et al., 2005). Por otro lado, los suelos S6, S8 y S10, provienen de la Fm. Mexcala principal roca huésped de la mineralización del distrito. Las muestras S6 y S8 se recolectaron

en las cercanías de los jales La Concha y Guerrero. En este sentido, el incremento en la concentración de Cu en S6 (73.2 ppm) y S8 (69.5 ppm) es el reflejo de su cercanía a los depósitos de jales y de la influencia de la mineralización en su formación. En S10 (Cu= 51.9 ppm), el incremento en la concentración de Cu es el reflejo de la mineralización que hospeda la roca madre (Fm. Mexcala), puesto que, esta muestra se obtuvo en un área alejada de las actividades mineras y depósitos de jales. Lo anterior, se refleja además en el enriquecimiento en ^{65}Cu ($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{S6}}= 0.95\text{‰}$, $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{S8}}= 1.23\text{‰}$, $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{S10}}= 1.72\text{‰}$).

Los valores $\delta^{65}\text{Cu}$ positivos determinados en estos suelos están relacionados con una oxidación poco significativa. Lo que quiere decir que al ser incipiente este fenómeno la generación de lixiviados es baja o nula evitando que el ^{65}Cu se lave fuera de la fase sólida, lo que explica su valor $\delta^{65}\text{Cu}$ positivo. La hipótesis de una oxidación incipiente se refuerza con el hecho de que los suelos, en general, presentan el menor contenido de SO_4 (<13 ppm) con respecto a las rocas, jales y precipitados.

Otro factor que puede intervenir en su enriquecimiento en ^{65}Cu , es la presencia de plantas. Weinstein et al., (2011) y Jouvin et al., (2012), señalan que las raíces de las plantas retienen preferencialmente al ^{63}Cu lo que ocasiona un empobrecimiento de los isótopos ligeros en el suelo y, por tanto, un enriquecimiento en ^{65}Cu . De acuerdo con esto, es posible que la presencia de plantas, árboles y arbustos en los suelos contribuyan en su enriquecimiento en ^{65}Cu , lo que resulta en valores $\delta^{65}\text{Cu}$ positivos.

IV.6.3 $\delta^{65}\text{Cu}$ en jales

En las muestras obtenidas de los jales se consideraron los horizontes oxidados y no oxidados. Los primeros presentan en campo una coloración rojiza o amarilla con tintes ocres y sales eflorescentes, minerales secundarios como el yeso y la jarosita se han identificado en el distrito y constituyen a los sulfatos secundarios más abundantes en estos depósitos (Talavera-Mendoza et al., 2005). Los horizontes no oxidados en campo tienen una coloración de gris a gris oscuro y su contenido de sulfatos secundarios es menor con respecto a los horizontes oxidados.

El análisis isotópico de Cu, exhibe que en los jales el proceso de oxidación se está desarrollando e incluye aquellos depósitos considerados no oxidados como JF1. En la figura 41 se presenta la distribución isotópica de los jales vs su concentración de Cu.

Los procesos abióticos son los que producen el mayor fraccionamiento del Cu a bajas temperaturas, principalmente en sulfuros minerales (Fernández y Borrok, 2009; Kimball et al., 2009, Alabrède, 2004). Los valores isotópicos obtenidos en los jales son predominantemente negativos (JF1= -0.07‰, JF1ox= -1.19‰, JF2= -0.85‰, JF2(2)= -1.02‰, JCoX= -0.79‰, GROox= -0.26‰, GROI-05= -0.70‰, GROI-12= -0.42‰) exceptuando la muestras GRO, JS-06 y JS-15 cuyo valor $\delta^{65}\text{Cu}$ es positivo (0.52‰, 0.91‰ y 0.32‰, respectivamente).

Los jales Guerrero, en el horizonte moderno no oxidado (muestra GRO), tienen un color gris, son anhidros y tienen una baja concentración de Cu (80.2 ppm). El análisis isotópico de Cu indica que en estos jales la oxidación de los sulfuros que contienen Cu (pirita con Cu y/o calcopirita (?)) no se está llevando a cabo, no obstante, que sí existe la oxidación de otros sulfuros. Además el hecho de que estos jales sean anhidros, contribuye a que el Cu pesado se conserve en la fase sólida, confirmado por un $\delta^{65}\text{Cu}$ positivo (0.52‰). No obstante, el análisis de ^{34}S , indica que si existe la oxidación de sulfuros (Sph-Py) en este depósito, reforzada por el elevado contenido de sulfatos en estos jales (>29000 ppm).

Contrario a lo descrito, las muestras JS-06 y JS-15 provienen de jales altamente oxidados y con un alto contenido de óxidos e hidróxidos de Fe-Mn como hematita, goetita, limonita (De la Cruz-Cisneros, 2003). Su valor $\delta^{65}\text{Cu}$ positivo (0.91‰ y 0.32‰, respectivamente), en este caso, refleja un proceso de oxidación que originó lixiviados ricos en ^{65}Cu y la posterior reprecipitación del cobre isotópicamente pesado sobre oxihidróxidos de Fe. Esto, coincide con lo observado por Balistrieri et al., (2008) quien señala que los isótopos pesados de Cu preferencialmente se alojan sobre la superficie de los oxihidróxidos durante un fenómeno de adsorción.

Los valores isotópicos de Cu se observan más empobrecidos en: JF1ox (-1.19‰), JF2 (-0.85‰), JF2(2) (-1.02‰), JCox(-0.79‰), GROox (-0.26‰), GROI-05 (-0.70‰), y GROI-12 (-0.42‰), que representan los horizontes oxidados de los jales, con respecto a JF1= -0.07‰ (horizonte “no oxidado”). Mathur et al., (2005) menciona que el principal proceso que origina valores isotópicos negativos durante un proceso de oxidación es el lavado del material sólido, en este caso los jales. Durante la producción de lixiviados (e.g. drenaje ácido de mina, agua de mina) el ^{65}Cu es arrastrado en la solución fuera del sólido dejando la fase sólida enriquecida en isótopos ligeros ($\delta^{65}\text{Cu}$ negativos). Bajo condiciones ácidas y durante un proceso redox, la solución estará enriquecida en isótopos pesados de Cu (Fernández y Borrok, 2009; Kimball et al., 2009), de acuerdo con lo anterior, la liberación de metales en los jales está dominada por procesos de oxidación, acrecentada por las condiciones de acidez predominantes en ellos (pH= 2.87 a 3.77).

IV.6.4 $\delta^{65}\text{Cu}$ en precipitados

Las muestras de precipitados (PRF2, PJG, PTX3) exhiben valores $\delta^{65}\text{Cu}$ positivos (0.92‰, 0.56‰, 0.42‰, en el orden descrito), la muestra PRF1 sin embargo tiene un $\delta^{65}\text{Cu}$ negativo (-0.36 ‰). En estas muestras la concentración de Cu fue de: 78.9 ppm, 1479 ppm, 87.0 ppm, 83.9 ppm, respectivamente. Su comportamiento isotópico con respecto a la concentración de Cu se observa en la figura 41.

Los precipitados están formados por los sólidos derivados a partir de los lixiviados de los jales, así como por la erosión de los mismos, de suelos y rocas circundantes cuyas partículas se sedimentan en el lecho de los arroyos, en este caso, cercanos a los depósitos de jales El Fraile I y II, y Guerrero. En general, los precipitados tienen un $\delta^{65}\text{Cu}$ positivo, excepto PRF1. No obstante, en todos los casos se puede considerar que su valor $\delta^{65}\text{Cu}$ representa la firma isotópica de la mezcla de los materiales que los constituyen. Este comportamiento se puede observar en la figura 41. En la cual, se observa que los precipitados se ubican al centro (círculos azules) del mismo, excepto PRF2, cuya desviación hacia la derecha del gráfico se debe a la elevada concentración de Cu (1479 ppm), y no a una valor isotópico distinto, puesto que el $\delta^{65}\text{Cu}$ es positivo (0.92‰) y similar al suelo S6 (0.95‰).

El $\delta^{65}\text{Cu}$ positivo en los precipitados, puede atribuirse a dos procesos: a) La salida del Cu pesado de los depósitos de jales a través de lixiviados vía oxidación (Mathur et al., 2005; Kimball et al., 2009). b) La presencia de plantas y materia orgánica en el lecho y ribera de los arroyos, que produce la retención preferencial del ^{63}Cu lo que resulta en un enriquecimiento en ^{65}Cu en la fase sólida (Weinstein et al., (2011) y Jouvin et al., (2012), Bigalke et al., (2011)). En los arroyos PRF2, PJG y PTX3, existen abundantes plantas y materia orgánica (hojarasca, ramas, ect.), tanto en las riberas como en el lecho de ambos arroyos, lo que refuerza la hipótesis planteada (foto 41).

En PRF1, la presencia de plantas es menor y se distribuyen esencialmente hacia las riberas rocosas del arroyo (foto 39). Sus dimensiones son menores en comparación con los arroyos RF1 y Xochula (foto 38 a y b), lo que evitaría una mayor interacción del precipitado con otros materiales. De esta manera, se puede plantear que el arroyo RF1, simplemente transporta las partículas erosionadas de los jales, y que no existe un proceso adicional (a la oxidación de los jales mismos) que produzca un empobrecimiento en Cu pesado. Lo que se evidencia en un $\delta^{65}\text{Cu}$ negativo. Por lo tanto, el valor $\delta^{65}\text{Cu}$ en PRF1, se puede considerar como parte de la firma isotópica de los jales El Fraile I.

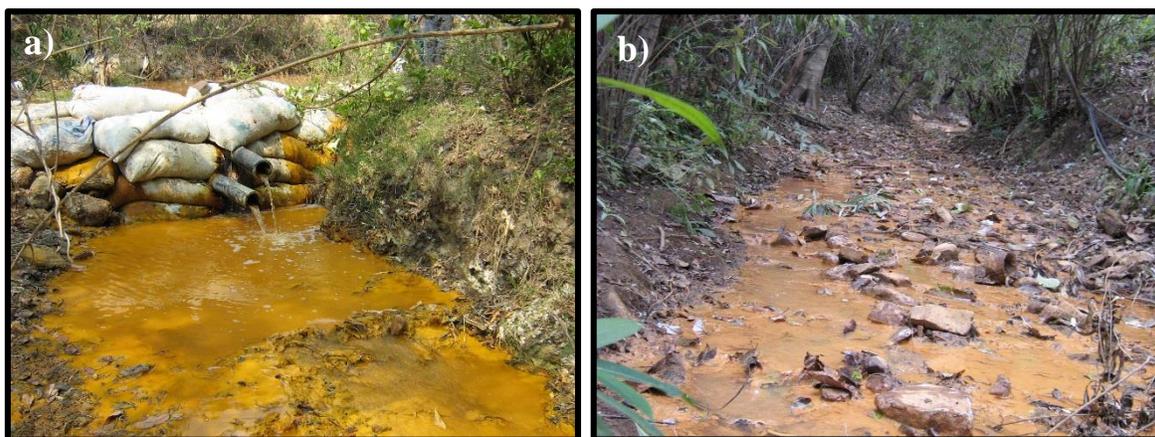


Foto 38. a) Arroyo Xochula. b) Arroyo RF2. En ambos casos se observa la presencia abundante de plantas y hojarasca, tanto en el lecho como en las riberas de los arroyos.

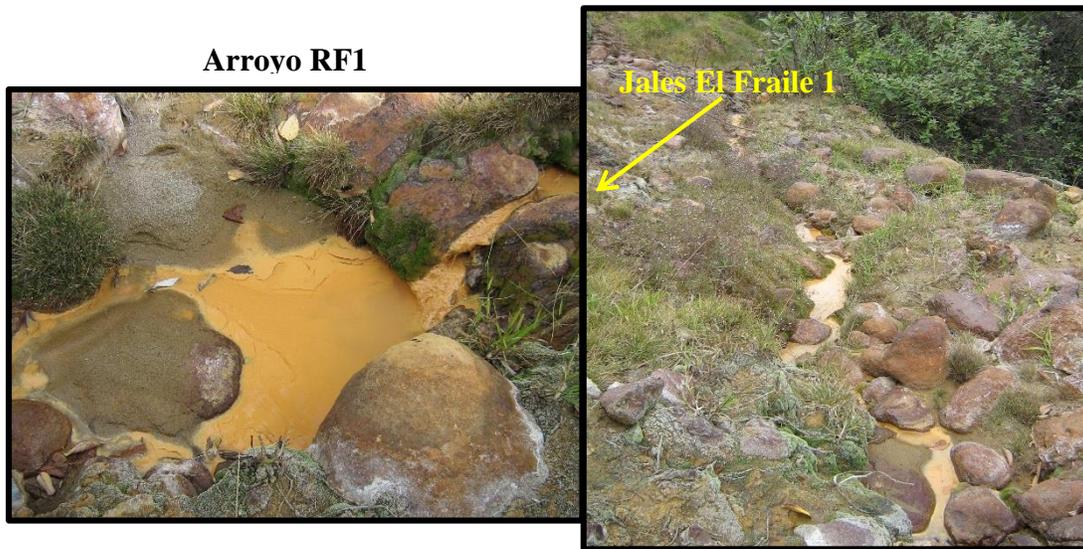


Foto 39. Arroyo RF1, proveniente de los jales El Fraile 1. La presencia de plantas es menor y no se observa hojarasca o ramas en el lecho del arroyo. Su cauce tiene menores dimensiones si se compara con los arroyos RF2 y Xochula.

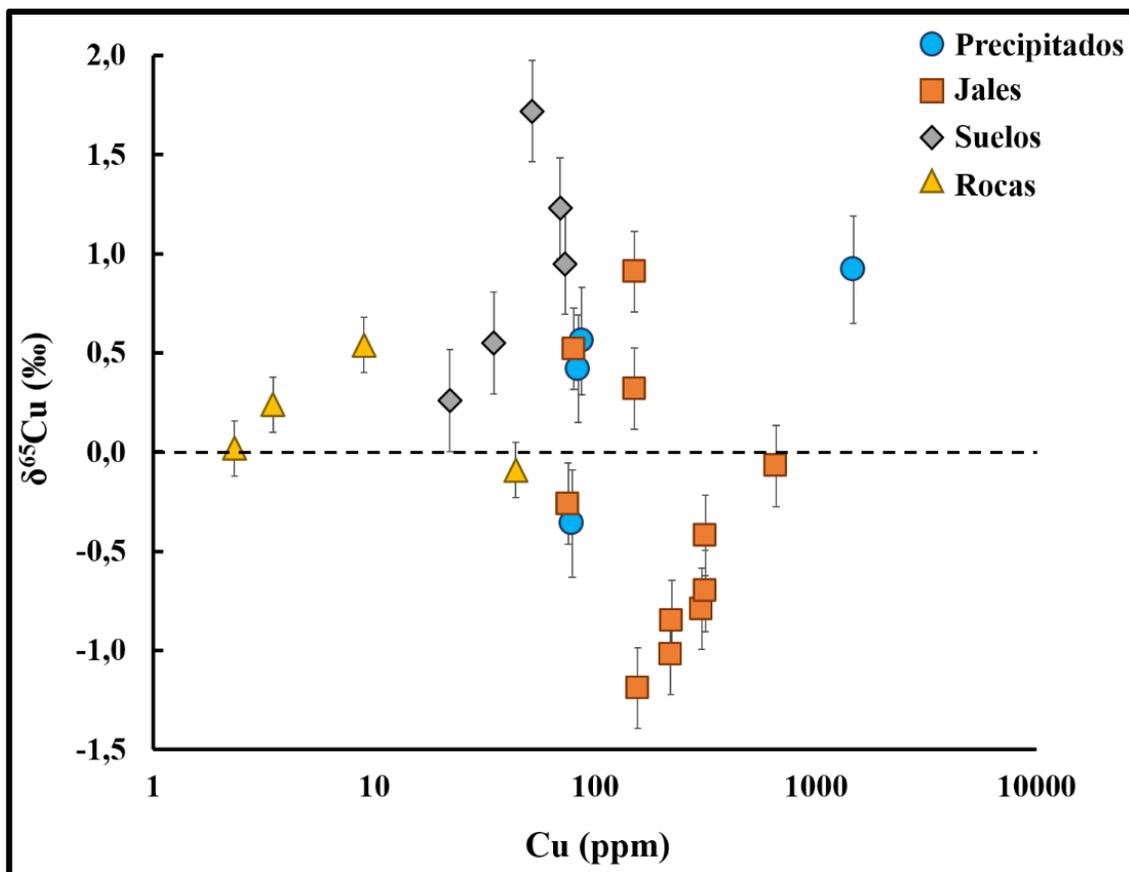


Figura 41. Comportamiento isotópico de las muestras con respecto a su contenido de Cu. El error representado en el gráfico es de ± 0.001 y ± 0.05 ‰. La línea punteada corresponde al cero.

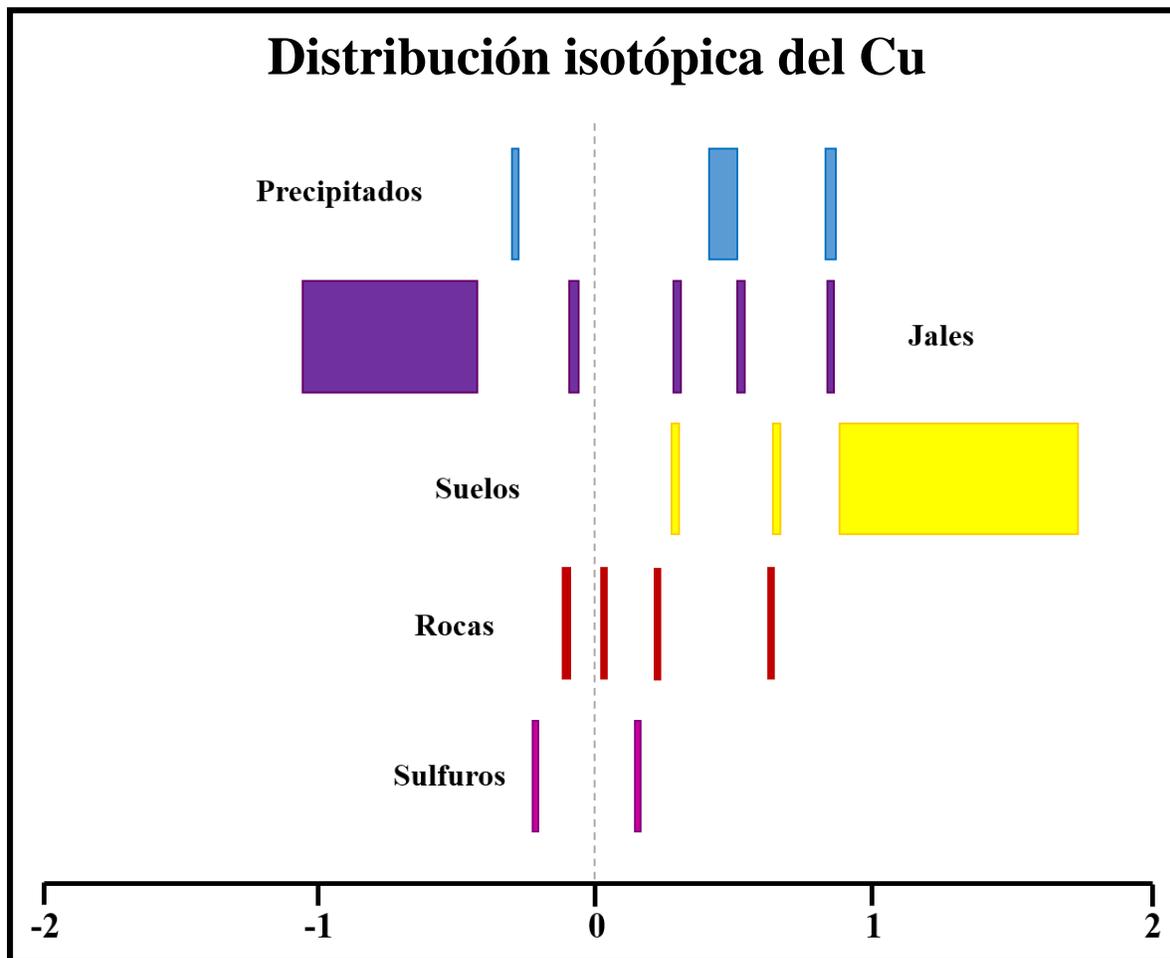


Figura 42. Distribución de los isótopos de Cu en muestras geológico-ambientales del distrito minero de Taxco.

Capítulo V

Conclusiones y Recomendaciones

V.1 Conclusiones

1. Los valores isotópicos $\delta^{18}\text{O}$ y δD confirmaron los procesos de evaporación en la época de secas y dilución en época de lluvias (congruente con la precipitación típica de la zona). El Pb fue el metal más sensible a los procesos de evaporación y dilución.
2. La relación en 3D del $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ vs δD confirmó los fenómenos de intemperismo, transporte del material particulado (de los jales y de la cuenca) y su mezcla.
3. En las rocas, el valor $\delta^{34}\text{S}$ de la Piz-Mex, es el primer dato isotópico de esta litología en el distrito y representa la firma original del sistema.
4. Los datos isotópicos de ^{34}S en los jales, precipitados y suelos revelan que la oxidación es un proceso mayoritariamente abiótico dominado por el sistema esfalerita-pirita y que el aporte de azufre para la formación de sulfatos secundarios sigue el orden: Esfalerita vetas \geq Esfalerita de mantos $>$ Pirita de vetas \geq Pirita de mantos $>$ Galena de vetas $>$ Pirita sedimentaria o singenética (?)
5. En las muestras sólidas, la oxidación se presenta en el sentido jales $>$ precipitados $>$ rocas $>$ suelos, reforzado por el descenso en el contenido de sulfatos en el mismo orden.
6. En los suelos el aporte de azufre proviene de: esfalerita de vetas, esfalerita de mantos, pirita de mantos, pirita sedimentaria y probablemente procesos biológicos que están modificando su firma isotópica al enriquecerlos en ^{34}S .
7. Los isótopos de azufre se revelan como un instrumento poderoso en la identificación de los procesos relacionados con el aporte y distribución de los metales y metaloides en la cuenca y los cuerpos de agua. Su análisis, tanto en sulfatos disueltos como en los contenidos en las muestras sólidas, fue determinante para exhibir que la fuente de azufre en estos proviene de la oxidación de los sulfuros primarios del distrito minero de Taxco (pirita, esfalerita, galena).
8. Respecto al Cu, los resultados de esta investigación constituyen los primeros datos isotópicos de este elemento y describen, en un primer acercamiento, su comportamiento en un ambiente contaminado por la minería.
9. Los valores $\delta^{65}\text{Cu}$, confirman que la oxidación en el distrito es mayoritariamente abiótica. Los procesos que influyen en la isotopía del Cu en la zona son la oxidación-

lixiviación del Cu contenido en los jales y su precipitación-sorción en los precipitados, así como la mezcla de los materiales que constituyen a estos últimos. La distancia que existe entre la fuente de contaminación (jales) y los suelos influye en la modificación de su firma isotópica.

10. Los valores isotópicos de ^{65}Cu en las rocas y sulfuros reflejan la firma isotópica original del distrito de Taxco.
11. El análisis de ^{65}Cu confirma que existe un fuerte proceso de oxidación en el distrito minero de Taxco, principalmente en los jales, al comportarse de acuerdo a lo descrito en la literatura durante un proceso de oxidación. Su determinación permitió identificar procesos de oxidación en residuos de jales aparentemente no oxidados.
12. En los precipitados el análisis del ^{65}Cu permitió determinar un proceso de mezcla de los sólidos derivados a partir de los lixiviados de los jales y su erosión, así como de la erosión de suelos y rocas circundantes que los constituyen. Evidenció que la materia orgánica presente en los lechos de los arroyos contribuye a enriquecer a los precipitados en ^{65}Cu al retener ésta preferentemente al ^{63}Cu .
13. La firma isotópica de los suelos está determinada por: a) la cercanía a los depósitos de jales y la roca madre que modifican su contenido de Cu; b) la presencia de minerales de Cu (calcopirita y/o piritita con Cu) sin oxidar y la presencia de plantas, que en conjunto, contribuyen a que los suelos tengan un valor $\delta^{65}\text{Cu}$ positivo.
14. El estudio de ^{65}Cu permitió comprobar la oxidación de los minerales de Cu (calcopirita y/o piritita con Cu) que contribuyen a su liberación para la formación de lixiviados, así como los procesos de reprecipitación del Cu en jales altamente oxidados (JS-06 y JS-15) al obtenerse valores $\delta^{65}\text{Cu}$ positivos, fenómenos que no pudieron identificarse con los isótopos de ^{34}S .
15. La aplicación de los isótopos estables ^{18}O , D, ^{34}S y ^{65}Cu , se constituyen como una fuerte herramienta en la identificación-confirmación de procesos que controlan la liberación y movilización de metales en zonas contaminadas por residuos mineros, en algunos casos (e.g. oxidación-liberación de metales), expuestos en estudios previos.

16. Los estudios isotópicos mostraron ser una herramienta de gran utilidad para distinguir entre fuentes antrópicas y naturales de metales tóxicos en zonas con coexistencia de ambas, como las regiones mineras.
17. Las hipótesis fueron comprobadas al obtenerse los resultados planteados: 1) existe un control climático estacional (evaporación-dilución) que permite la liberación de metales y su movilización en el distrito minero de Taxco. 2) Se demostró que la fuente principal de S para la formación de sulfatos secundarios proviene de la oxidación de los sulfuros primarios. 3) Los isótopos de Cu comprobaron que el principal proceso que domina en los depósitos de jales es la oxidación. Se plantea que existe influencia de la materia orgánica en la firma de los precipitados y suelos, al obtenerse en ambos valores $\delta^{65}\text{Cu}$ positivos sin embargo, no se cuenta con información isotópica suficiente para su confirmación.

V.2 Recomendaciones

1. Realizar análisis isotópicos de ^{34}S en calcopiritas para determinar su influencia en la generación de sulfatos secundarios en el distrito.
2. Análisis de pirita en la formación Mexcala por ^{34}S para determinar su firma isotópica.
3. Análisis de materia orgánica por ^{34}S y ^{65}Cu para corroborar o descartar procesos bióticos.
4. Análisis de ^{65}Cu en sales eflorescentes, agua de ríos y arroyos, como complemento de los sistemas estudiados en el distrito minero de Taxco, que servirán para constreñir los procesos descritos.

Capítulo VI

Referencias

VI.1 Referencias

1. Alaniz-Álvarez, S.A., Nieto-Samaniego, A.F., Morán-Zenteno, D.J., and Alba-Aldave, L. 2002. Rhyolitic volcanism in extension zone associated with strike-slip tectonics in the Taxco region, southern Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 118: 1-14.
2. Albarède, Francis. 2004. The stable isotope geochemistry of copper and zinc. In *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*. Johnson, Clark. M., Beard, Brian. L., & Albarède, Francis (eds). *Reviews in mineralogy & geochemistry*. 55: 409–427 pp.
3. Albarède, Francis. 2009. *Geochemistry: An introduction*. 2a. Ed. Cambridge. 342 pp.
4. Allègre, Claude J. 2008. *Isotope geology*. Cambridge University Press. 512 pp.
5. Anbar, Ariel, D., and Rouxel, Olivier. 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 35:717–746.
6. Arcega-Cabrera, F., S.E. Castillo-Blum & M.A. Armienta, M.A. 2005. Kinetic study of the release of lead in a mine-impacted tropical river. *Bull. Environmental Contamination and Toxicology* 75:523–529.
7. _____, 2006. Factores geoquímicos que regulan los niveles de contaminación, fraccionamiento geoquímica y toxicidad potencial de plomo derivado de la actividad minera en el río Cacalotenango, Taxco, Guerrero. Tesis Doctoral. UNAM. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. 152 p.
8. _____, Armienta, M.A., Daesslé, L. W., Castillo-Blum, S.E., Talavera, O., Dótor, A. 2009. Variations of Pb in a mine-impacted tropical river, Taxco, Mexico: Use of geochemical, isotopic and statistical tools. *Applied Geochemistry*. 24, 162–171.
9. _____, Castillo-Blum, S.E., and Armienta, M.A. 2010. Tetraethyl lead release from sediments in a mine-impacted tropical river. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 26 (2): 119-127.
10. Armienta, M. A., Dótor, A., Arcega-Cabrera, F. E., Talavera, O., Aguayo, A., Cenicerros, N., and Cruz, O. 2007. Assessing water-sediment processes for metals in Rivers polluted by mining to predict environmental impacts in developing countries. *Water Quality and Sediment Behaviour of the Future: Predictions for the 21st century*. Edited by B. Webb and D. de Boer, IAHS Pub. 314: 155–162.
11. _____, Talavera, O., Villaseñor, G., Espinosa, E., Pérez-Martínez, I., Cruz, O., Cenicerros, N., and Aguayo, A., 2004. Environmental behaviour of metals from tailings in shallow rivers: Taxco, centrl Mexico. *Applied Earth Science*. (Trans. Inst. Min. B) 113: B76–B82.

12. _____, Talavera O., Morton O., Barrera M., 2003. Geochemistry of metals from mine tailings in Taxco, México. *Environmental Contamination and Toxicology*. 71, 387– 393.
13. Archer, C., and Vance, D. 2004. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes. *J. Anal. At. Spectrom.* 19: 656-665.
14. Asael, D., Matthews, A., Bar-Matthews, M., Halicz, L., Ehrlich, S., and Teplyakov, N. 2005. Redox fractionation of copper isotopes in sedimentary conditions. *Goldschmidt Conference Abstracts. Non-Traditional Stable Isotopes*.
15. _____, Matthews, A., Bar-Matthews, M., Halicz, L. 2007. Copper isotopic fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). *Chemical Geology* 243: 238-254.
16. _____, Matthews, A., Bar-Matthews, M., Harlavan, Y., Segal, I. 2012. Tracking redox controls and sources of sedimentary mineralization using copper and lead isotopes. *Chemical Geology* 310-311: 23-35.
17. Attendorf, H. G., and Bowen, R.N.C. 1997. *Radioactive and stable isotope geology*. Chapman & Hall. 522 pp.
18. Balistrieri, L., Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ridley, W.I. 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe (III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 311-328.
19. Bermin, J., Vance, D., Archer, C., and Statham, P.J. 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chemical Geology* 226: 280– 297.
20. Bigalke, M., Weyer, S., and Wilcke, W. 2010a. Stable copper isotopes: A novel tool to trace copper behavior in hydromorphic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74:60-73.
21. Bigalke, M., Weyer, S., and Wilcke, W. 2010b. Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid. *Environ. Sci. Technol.* 44: 5496-5502.
22. Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., Wilcke, W. 2010c. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 6801-6813.
23. Bigalke, M., Weyer, S., and Wilcke, W. 2011. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 3119-3134.

24. Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ridley, W.I., Wolf, R., Lamothe, P.J., Adams, M. 2007 Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement. *Chemical Geology* 242:400-414.
25. _____, Ridley, W. I., and Wanty, R.B. 2008. Isotopic fractionation of Cu and Zn during adsorption onto bacterial surfaces. *Goldschmidt Conference Abstracts*.
26. Bowen, R. 1988. *Isotopes in the earth science*. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., New York. 647 p.
27. Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277: 1-18.
28. Bradley, S.B. 1984. Flood effects on the transport of heavy metals. *International Journal of Environmental Studies* 22: 225-230.
29. Bradley, S.B., & J.J. Cox. 1986a. Heavy metals in the Hamps and Manifold valleys, North Staffordshire UK: distribution in flood plain soils. *Science of the Total Environment* 65:105-128.
30. Bradley, S.B., & J.J. Cox. 1986b. Heavy metals in the Hamps and Manifold valleys, North Staffordshire UK: partitioning of metals in flood plain soils. *Science of the Total Environment* 65:135-156.
31. Butler, T. 2007. Isotope geochemistry of drainage from an acid mine impaired watershed, Oakland, California. *Applied Geochemistry* 22: 1416–1426.
32. Campa, M.F., y Iriondo A., 2004, Significado de dataciones Cretácicas de los arcos volcánicos de Taxco, Taxco Viejo y Chapolapa, en la evolución de la plataforma Guerrero-Morelos: Unión Geofísica Mexicana, Reunión Nacional de Ciencias de la Tierra, GEOS, v. 24, n. 2, p. 173.
33. Campa, U.M.F. and Coney, P. 1983. Tectonostratigraphic terranes and mineral resources distribution in Mexico.” *Canadian Journal Earth Sci C*.
34. Campa, U.M.F., y Ramírez, J. 1979. Evolución geológica y metalogénesis del noroccidente de Guerrero. Serie Técnico–científica, No.1. UAGro.
35. Campa, M. F., Oviedo, A., Tardy, M., 1976. “La cabalgadura laramídica del dominio volcánico–sedimentario (Arco de Alisitos–Teloloapan) sobre el miogeosinclinal mexicano en los límites de los estados de Guerrero y México.” En III Congreso Latinoamericano de Geología, Resúmenes: México, D. F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, 23.
36. Campa, M.F., Campos, M., Flores, R. y Oviedo, R., 1974. “La secuencia mesozoica volcánica sedimentaria metamorfizada de Ixtapan de la Sal, Mex.–Teloloapan, Gro.” *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 35, p. 7–28.

37. Camprubí A., González-Partida E. Torres-Tafolla E. 2006. Fluid inclusion and stable isotope study of the Cobre-Babilonia polymetallic epithermal vein system, Taxco district, Guerrero, Mexico. *Journal of Geochemical Exploration* 89: 33-38.
38. Canfield, D. E. 2001. Biogeochemistry of sulfur isotopes. In: J. W. Valley and D. R. Cole (Eds). *Stable isotopes geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America. Washington, D.C. USA. Vol. 43: 607-635.*
39. Castro De Dios, M. 2002. Caracterización químico-mineralógica de los sedimentos de los ríos Taxco y Cacalotenango, en la región minera de Taxco Gro., como una guía para evaluar los mecanismos de dispersión de desechos mineros. Tesis de Licenciatura. UAGro, ERCT. 80 p.
40. Clark, I., & P. Fritz. 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology.* Lewis Publisher, Boca Raton. pp. 35-61.
41. Clayton, R.E., Hudson-Edwards, K. A., and Houghton, S.L. 2005. Isotopic effects during Cu sorption onto goethite. *Goldschmidt Conference Abstracts. Non-Traditional Stable Isotopes.*
42. CONAGUA-OCB (Comisión Nacional del Agua-Organismo de Cuenca Balsas), 2010. *Estadísticas del agua en la cuenca del río Balsas.*
43. Coplen, T. B., Herczeg, A. L., and Barnes, C. 2000. Isotope engineering-using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems. In: P. Cook & L. Herczeg (Eds.). *Environmental tracers in subsurface hydrology. Second printing. Kluwer Academic Publishers, USA, pp.79-110.*
44. Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
45. Craddock, P. R., Rouxel, O. J., Ball Lary, A., Bach, W. 2008. Sulfur Isotope measurement of sulfate and sulfide by high-resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology* 253: 102-113.
46. De La Cruz-Cisneros, M. G. 2003. Evaluación del potencial de liberación de metales pesados al medio ambiente de los jales El Solar en Taxco, Guerrero. Tesis de Licenciatura. UAGro, UACT. 70 p.
47. Dold, B., and Spnagenberg, J. E. 2005. Sulfur speciation and stable isotope trends of water-soluble sulfates in mine tailings profiles. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5650-5656.
48. Dótor, A., 2006. Fraccionamiento Geoquímico de Zn, Cu, Fe, Pb y As en sedimentos del río Cacalotenango en el distrito minero de Taxco, Guerrero. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geofísica, UNAM. 107 p.
49. Dótor, A., 2002. Validación de métodos analíticos para la determinación de metales pesados en muestras ambientales por ICP-AES y su aplicación en el estudio de la

- biodisponibilidad de metales en jales mineros. Tesis de Licenciatura. UAGro, ERCT. 82 p.
50. Díaz–Villaseñor E., 2006. Transferencias de metales entresuelo y plantas de maíz (*Zea mays* L.), sembradas en terrenos impactados por jales mineros en la región de Taxco, Guerrero. Tesis de Maestría. UAGro., Unidad Académica de Ciencias Agropecuarias y Ambientales. 123 p.
51. Ehrlich, S., Butler, I., Halicz, L., Rickard, D., Oldroyd, A., Matthews, A. 2004. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu (II) and Covellite, CuS. *Chemical Geology* 209: 259-269.
52. Environmental Protection Agency (EPA). 1994. Method 1312. Synthetic Precipitation Leaching Procedure.
53. _____, 2004. Method 9045D. Soil and Waste pH.
54. Espinosa, E., and Armienta, M. A. 2007. Mobility and fractionation of Fe, Pb and Zn in river sediment from a silver and base–metals mining area: Taxco, Mexico. *Journal of Environmental Science and Health Part A*. 42, 1391–1401.
55. Espinosa–Serrano, E. 2003. Especiación y movilidad de metales pesados en sedimentos del río Taxco. Tesis de Maestría. ICMYL, UNAM. 110 p.
56. Fantle, M. S. and Bullen, T. D. 2009. Essentials of iron, chromium, and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology* 258: 50–64.
57. Farfán-Panamá, J. L. y Gonzáles-Partida, E. 2010. Edad de la mineralización del distrito minero de Taxco, Estado de Guerrero, México por medio del método Ar/Ar. INAGEQ, Resumen en extenso.
58. Farpoor, M.H. and Krouse, H. R. 2008. Stable isotope geochemistry of sulfur bearing minerals and clay mineralogy of some soils and sediments in Loot Desert, central Iran. *Geoderma* 146: 283–290.
59. Faure, Gunter; and Mensing, M. Teresa. 2005. *Isotopes principles and applications*. 3a. Edición. John Wiley and Sons, INC.
60. Fernández, A., and Borrok, D.M. 2009. Fractionation of Cu, Fe and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide rocks. *Chemical Geology* 264: 1-12.
61. Fries, Carl Jr. 1960. Geología del estado de morelos y de partes adyacentes de México y Guerrero, región central meridional de México.” *Boletín del Instituto de Geología*, No.60. UNAM, México.

62. Fritz, P., and Fontes, J. Ch. 1980. Introduction. In: Fritz, P., and Fontes, J. Ch. (Eds). Handbook of environmental isotopes geochemistry. Vol 1. The terrestrial environment.
63. Gaviría, J.P., Quattrini, D., Fouga, G., Bohé, A., Pasquevich, D. 2005. Estudio cinético de la descomposición del carbonato de calcio por cromatografía gaseosa. *Revista Materia* 10 (1): 170–177.
64. Gonfiantini, R. 1986. Environmental Isotopes in lake Studies. In P. Fritz and J.Ch. Fontes (Eds.) Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 2, The Terrestrial Environment., B. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands: 113–168.
65. Graham, S., Pearson, N., Jackson, S., Griffin, W., O'Reilly, S. Y. 2004. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu–Au deposit. *Chemical Geology* 207: 147– 169.
66. Guay, B.E and Eastoe, C.J. 2007. Tracking groundwater sources with environmental isotopes. *Southwest Hydrology* 6 (4): 18-19.
67. Herzog, G.F., Moynier, F., Albaréde, F., Berezhnoy, A. A. 2009. Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele's hairs, and a terrestrial basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:5884–5904.
68. Hoefs J., 2004. *Stable Isotope Geochemistry*. 5th edition. Springer. 244 p.
69. Hoefs J., 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. 5th edition. Springer. 244 p.
70. INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática) (1999). *Síntesis geográfica del Estado de Guerrero*. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, Aguascalientes, México, 120 p.
71. Jackson, M.L. (1982). *Análisis químico de suelos*. Barcelona: Ediciones Omega, p.282-309.
72. Jouvin, D., Weiss, D.J., Mason, T.F.M., Bravin, M.N., Louvat, P., Zhao, F., Ferec, F., Hinsinger, P., and Benedetti, M.F. 2012. *Environ. Sci. Technol.* 46: 2652-2660.
73. Jouvin, D. Louvat, P., Marechal, C., and Benedetti, M. F. 2008. Fractionation of copper in plants. *Goldschmidt Conference Abstract* A441.
74. Kimball, B.E., Matrhur, R., Dohnalkova, A.C., Wall, A.J., Runkel, R.L. Brantley, S.L. 2009. Copper isotope fractionation in acid mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 1247–1263.
75. Krouse, H.R. 1980. Sulphur isotopes in our environment. In: Handbook of environmental isotope Geochemistry. Vol 1. The Terrestrial Environment, A. Fritz, P., and Fontes, J.Ch., (eds). Amsterdam: Elsevier. 435–471.

76. Krouse, H. R. and Mayer, B. 2000. Sulfur and oxygen isotopes in sulphate. In: P. Cook & L. Herczeg (Eds.). *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Second printing. Kluwer Academic Publishers, USA, pp. 195-231.
77. Larson, P.B., Maher, K., Ramos, F.C., Chang, Z., Gaspar, M., Meinert, L.D. 2003. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chemical Geology* 201: 337-350.
78. Libes, S. M. 2009. *Introduction to marine biogeochemistry*. Second Edition. Elsevier, USA. 910 p.
79. Li, J., Zhu, X.K., and Tang, S.H. 2008. Cu isotopic anomalies around porphyry Cu deposits. *Goldschmidt Conference Abstracts* A546.
80. Li, W., Jackson, S. E., Pearson, N. J. and Graham, S. 2010. Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu–Au deposit, SE Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 4078–4096.
81. Luck, J. M., Othman, D. B., Barrat, J.A., and Albarède, F. 2003. Coupled ^{63}Cu and ^{16}O excesses in chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67 (1):143–151.
82. Lugo, H.J. y Córdova, C. 1992. Regionalización geomorfológica de la República Mexicana. *Investigaciones Geográficas, Boletín del Instituto de Geografía*, No. 25. UNAM, México.
83. Markl, G., Lahaye, Y., and Schwinn, G. 2006. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 4215-4228.
84. Maréchal, C.N., Télouk, P., Albarède, F. 1999. Precise analysis of copper and zinc compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156: 251-273.
85. Maréchal, C.N., and Sheppard. 2002. S. M. F., Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30° and 50°C. *Goldschmidt Conference Abstracts*. A484.
86. Maréchal, C.N., and Albarède, F. 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (9):1499-1509.
87. Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Chapman, J.B., Wilkinson, J.J., Tessalina, S.G., Spiro, B., Horstwood, M.S.A., Spratt, J., Coles, B.J. 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrika volcanic-hosted massive-sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chemical Geology* 221: 170-187.
88. Mathur, R., Ruiz, J., Titley, S., Lierman, L., Buss, H., and Brantley, S. 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (22): 5233-5246.

89. _____, Titley, S., Barra, F., Brantley, S., Wilson, M., Phillips, A., Munizaga, F., Makshev, V., Vervoort, J., and Hart, G. 2009. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *Journal of Geochemical Exploration* 102: 1–6.
90. _____, and Schlitt, W.J. 2010. Identification of the dominant Cu ore minerals providing soluble copper at Cañariaco, Peru through Cu isotope analyses of batch leach experiments. *Hydrometallurgy* 101: 15–19.
91. _____, Jin, L., Paul, J., Ebersole, C., Fornadel, A., Williams, J.Z., Brantley, S. 2012. Cu isotopes and concentrations during weathering of black shale of the Marcellus Formation, Huntingdon County, Pennsylvania (USA). *Chemical Geology* 304-305: 175-184.
92. Méndez-Ramírez, M. & M. A. Armienta. 2012. Distribución de Fe, Zn, Pb, Cu, Cd y As originada por residuos mineros y aguas residuales en un transecto del río Taxco en Guerrero, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 29: 450-462.
93. Miyazawa, M., Pava, M. A., de Oliveira, E.L., Ionashiro, M., Silva, A.K. 2000. Gravimetric determination of soil organic matter. *Braz.arch.biol.technol.* vol: 43. no. 5, Curitiba, Brazil.
94. Mook, W. G. 2001. Water sampling and laboratory treatment. In: *Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications.* IAEA, Vienna. Vol. 1. Introduction, theory, methods, review. 99-103 p.
95. Morán-Zenteno, D.J., Alba-Aldave, L.A., Solé, J., y Iriondo, A., 2004, A major resurgent caldera in southern Mexico: the source of the late Eocene Tilzapotla ignimbrite: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 136, p. 97-119.
96. Morán-Zenteno, D.J., Martiny, B., Tolson, G., Solís-Pichardo, G.N., Alba-Aldave, L., Hernández-Bernal, M.S., Macías-Romo, C., Martínez-Serrano, R.G., Schaaf, P., Silva-Romo, G. 2000. Geocronología y características geoquímicas de las rocas magmáticas Terciarias de la Sierra Madre del Sur. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, LIII: 27–58p.
97. Moreno, M. E., Acosta-Saavedra, L.C., Meza-Figueroa, D., Vera, E., Cebrian, M. E., Ostrosky-Wegman, P., Calderon-Aranda, E. S. 2010. Biomonitoring of metal in children living in a mine tailings zone in Southern Mexico: A pilot study. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 213, 252–258.
98. Moynier, F., Albarède, F., Herzog, G. F. 2006. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 6103–6117.
99. Navarrete, J.U., Viveros, M., Ellzey, J.T., Borrok, D. 2011a. Copper isotope fractionation by desert shrubs. *Applied Geochemistry* 26: S319-S321.

100. Navarrete, J.U., Borrok, D.M., Viveros, M., Ellzey, J. 2011b. Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 784-799.
101. Ontiveros-Tarango, G. 1973. Estudio estratigráfico de la porción noroccidental de la cuenca Morelos-Guerrero. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*. 25: 190-234.
102. Othman, B. D., Luck, J. M., Bodinier, J. L., Arndt, N. T., Albarède, F. Cu–Zn. 2006. Isotopic variations in the Earth's mantle. *Goldschmidt Conference Abstracts*, A46.
103. Pękala, M., Asael, D., Butler, I.B., Matthews, A., Rickard, D. 2011. Experimental study of Cu isotope fractionation during the reaction of aqueous Cu(II) with Fe(II) sulphides at temperatures between 40 and 200 °C. *Chemical Geology* 289: 31-38.
104. Pérez Rodríguez, N. 2012. Fractionation of Cu and Fe isotopes in metal-rich mine sites: biotic and abiotic processes. Licentiate Thesis. Luleå University of Technology, Sweden.
105. Pérez Rodríguez, N., Engström, E., Rodushkin, I., Nason, P., Alakangas, L., Öhlander, B. 2013. Copper and iron isotope fractionation in mine tailings at the Laver and Kristineberg mines, northern Sweden. *Applied Geochemistry* 32: 204–215.
106. Pokrovsky, O.S., Viers, J., Emnova, E.E., Kompantseva, E.I., Freydier, R. 2008. Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: Possible structural control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 1742-1757.
107. Rees, C. E., and Holt, B.D. 1991. The isotopic analysis of sulphur and oxygen. In: H.R. Krouse and V. A. Grinenko (Eds). *Stable isotopes in the assessment of natural and anthropogenic sulfur in the environment*. John Wiley & Sons, Ltd. 43-64 p.
108. Rivera–Bustos, R. 2009. Hidrogeoquímica e isótopos estables (2H, 18O, 34S) de los lixiviados de los jales del Fraile, Taxco de Alarcón, Guerrero. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Guerrero, Taxco, México.
109. Romero, F.M., Núñez, L., Gutiérrez, M. E., Armienta, M. A., Cenicerós–Gómez, A. E. 2011. Evaluation of the potential of indigenous calcareous shale for neutralization and removal of arsenic and heavy metals from acid mine drainage in the Taxco mining area, Mexico. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 60 (2), 191–203.
110. Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutierrez, M. E., Villaseñor, G. 2008. Factores Geológicos y Climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de los Jales Mineros. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24 (2), 43–54.
111. Romero, F. M., Armienta, M.A., and González–Hernández, G., 2007. Solid–phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry* 22: 109–127.

112. Rollinson, H. 1993. Using Geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation. Pearson Education Limited, England. 352 p.
113. Rouxel, O., Fouquet, Y., and Ludden, J. N. 2004. Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev Sea-Floor Hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge. *Economic Geology*, Vol. 99, pp. 585–600.
114. Rozanski, K., L. Araguás-Araguás, and R. Gonfiantini. 1993. Isotopic patters in modern global precipitation. In Swart, P.K., Lohmann, K.C., Mackenzy, J., Savin, S. (Eds). Climate change in continental isotopic records. Geophys Monogr. Ser., 78, pp. 1-36, AGU, Washington, DC.
115. Ruiz Huerta, E. A., y Armienta Hernández, M. A. 2012. Acumulación de arsénico y metales pesados en maíz en suelos cercanos a jales o residuos mineros. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28 (2): 103-117.
116. Salomons, W. 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration* 52:5-23.
117. Seal II, Robert R., 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Vol. 61, pp. 633–677.
118. SECOFI., 1999. Monografía Geológico–Minera del Estado de Guerrero.
119. Secretaría de Salud Ambiental (SSA). Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano–límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación, 3 de Febrero de 1995.
120. Sharp, Z. 2007. Principles of stable isotope geochemistry. Prentice Hall, USA. 334 p.
121. Smuda, J., Dold, B., Spangenberg, Jorge E., Pfeifer, Hans–Rudolf. 2008. Geochemistry and stable isotopes composition of fresh alkaline porphyry copper tailings: Implications on sources and mobility of elements during transport and early stages of deposition. *Chemical Geology*. 256, 62–76.
122. Talavera–Mendoza, O, Armienta Hernández, M. A., García Abundis, J., & Flores Mundo, N. 2006. Geochemistry of leachates from the El Fraile sulfide tailings piles in Taxco, Guerrero Southern Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, 28: 243–255.
123. Talavera–Mendoza, O. Yta, M., Moreno Tovar, R., Dótor Almazán, A., Flores Mundo, N., and Duarte Gutierrez, C. 2005. Mineralogy and geochemistry of sulfide–bearing tailings from silver mines in the Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact. *Geofísica Internacional*, Vol. 44. Num. 1, pp. 49–64.

124. Torres-Tafoya, E., y Gonzalez-Niño, M.A. 2009. Mineralización de Pb y Zn en mantos alojados en la Caliza morelos del distrito Taxco, Guerrero. En: Geología económica de México. 2ª. Ed. Clark, K., Salas-Pizá, G., y Cubillas-Estrada, R. (eds). México: AIMMGM y SGM: 642-649.
125. Van Griethuysen, C. M. Luitwieler, J. Joziase, A. A. Koelmans. 2005. Temporal variations of trace metal geochemistry in flood plain lake sediment subject to dynamic hydrological conditions. *Environmental Pollution* 137(2):281-294.
126. Van Stempvoort, D.R., Reardon, E. J., and Fritz, P. 1990. Fractionation of sulfur and oxygen isotopes in sulfate by soil sorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 2817-2826.
127. Vance, D., Archer, C., Bermin, J., Perkins, J., Statham, P.J., Lohan, M.C., Ellwood, M. J., Mills, R.A., 2008. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 274: 204–213.
128. Wall, J. A., Mathur, R., Post, J. E., and Heaney, P. J. 2011. Cu isotope fractionation during bornite dissolution: An in situ X-ray diffraction analysis. *Ore Geology Reviews* 42: 62–70.
129. Weinstein, C., Moynier, F., Wang K., Paniello, R., Foriel, J., Catalano, J., Pichat, S. 2011. Isotopic fractionation of Cu in plants. *Chemical Geology* 286: 266-271.
130. Wong, W., and Schoeller, D. 1990. Mass spectrometric analysis. In *The Doubly-labelled Water Method for Measuring Energy Expenditure: A consensus Report by the IDECG working group*. International Atomic Energy Agency. NAHRES-4, IAEA, Vienna, Chapter 3.
131. Zapata-Aguirre, Dioni M., Ossa Henao, Diana M., Márquez Godoy, Marco A. 2008. Caracterización Mineralógica de los productos de oxidación del sistema Pirita-Esfalerita por bacterias nativas oxidantes de Fe. *Dyna* (75)154, pp. 59–64.
132. Zhu, X.K., O’Nions, R.K., Guo, Y., Belshaw, N.S., Rickard, D. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology* 163: 139-149.
133. Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.J.P., O’Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., de Waal, E.C., Weser, U., Burgess, B.K., Salvato, B. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Sciences Letters* 200: 47-62.
134. Zhu, X. K., LI, S. Z., LUO, Y. M. and WU, L.H. 2010. Copper isotope fractionation by higher plants. *Goldschmidt Conference Abstracts*, A1234.
135. <http://www.miliarium.com/Proyectos/Nitratos/isotopos/IsotoposAgua/IsotoposAgua.asp>

136. <http://www.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>

137. <http://www.smn.cna.gob.mx/climatologia> (12 de octubre de 2011, 16:25 h).

138. <http://www.guerrero.gob.mx> (12 octubre 2011, 15:13 h).

139. <http://www.sct.gob.mx> (12 octubre 2011, 15:40 h).

ANEXOS

Jales El Solar

Los jales El Solar se ubican al N de la mina Guerrero, sobre un arroyo que desemboca a su vez en el arroyo Xochula, tributario del río Taxco. Este depósito fue acumulado a través de tuberías en forma de lodos sobresaturados. Tienen una estratificación horizontal y en algunas partes se observa un ángulo de inclinación debido a asentamientos durante su compactación y litificación. El espesor en los bancos horizontales varía de 1 a 3 m. El volumen calculado de estos depósitos es de 1.2 millones de toneladas, aproximadamente. Mineralógicamente, están constituidos de minerales primarios como, calcita, cuarzo, pirita, esfalerita, galena. Los minerales secundarios corresponden a hematita, limonita y goethita.

Para mayor detalle de estos depósitos, consultar a De La Cruz-Cisneros (2003), referencia empleada en el párrafo superior para la descripción de estos jales.

Determinación de Materia orgánica

La materia orgánica fue determinada de acuerdo al método descrito por Miyazawa *et al.*, (2000), el cual, consiste en determinar el % de MO por calcinación, es un método reproducible, preciso y que no emplea reactivos ambientalmente riesgosos como el método clásico de Walkley-Black (Jackson, 1982). La determinación consistió en tarar primeramente capsulas de porcelana en una mufla a 600 °C por 1 h. Transcurrido el tiempo se pasaron a una estufa previamente calentada a 100°C por alrededor de 15 min, para evitar un choque térmico, y finalmente se colocaron dentro de un desecador sellado herméticamente para enfriar a temperatura ambiente. Una vez frías las cápsulas se pesaron en una balanza analítica y se anotó el peso de cada una de ellas verificando a los 5 min si el peso se mantuvo constante. En el caso de que el peso de las cápsulas no sea constante se repite el proceso de tarado. Por el contrario, si el peso de la capsula es constante, inmediatamente se pesa 1 g de muestra seca y se coloca en la mufla a 300°C por 30 min. Después de 30 min se colocaron en la estufa previamente caliente a 100 °C por 15 min y se dejan enfriar totalmente dentro de un desecador. Una vez frías las muestras se pesan nuevamente en una balanza analítica y se

realiza la diferencia de pesos. Las muestras deben estar completamente frías al momento de pesarlas para evitar variaciones en las cifras durante su pesado. Los resultados reflejan el contenido MO presente en las muestras ya que el CO₂ y CaO provenientes de los carbonatos solo se obtienen a temperaturas de entre 700 y 750°C (Gaviría et al., 2005). Los resultados obtenidos se pueden consultar en el apartado de anexos.

En la tabla I y II, se presenta el contenido promedio de materia orgánica en muestras de jales, precipitados y suelos.

ID muestra	%MO	SD	%CV
GRO	1.84	0.001	4.63
GROox	10.03	0.004	3.77
JF1	4.99	0.006	11.30
JF1ox	7.35	0.001	1.23
JCox	14.11	0.004	2.69
JC	10.66	0.002	1.74
JF2(2)	5.38	0.001	2.35
JF2	6.70	0.002	3.72
PRF1	9.11	0.001	1.04
PRF2	23.35	0.001	0.451
PJG	23.58	0.003	1.29

Tabla I. Contenido promedio de MO en los jales y precipitados.

ID muestra	%MO	SD	%CV
S1	25.77	0.019	7.28
S2	11.61	0.029	25.18
S3	4.66	0.008	17.23
S4	4.97	0.001	2.325
S5	3.67	0.006	15.69
S6	8.33	0.003	3.643
S7	6.07	0.004	5.815
S8	10.42	0.003	2.934
S9	6.57	0.006	8.632
S10	4.70	0.003	6.568

Tabla II. Contenido promedio de MO en suelos.

Resultados del análisis de $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$

Un ejemplo de los resultados crudos del análisis isotópico de Cu se presenta en la figura 1.

Las figuras 2 a 8 contienen los resultados reales de los análisis realizados.

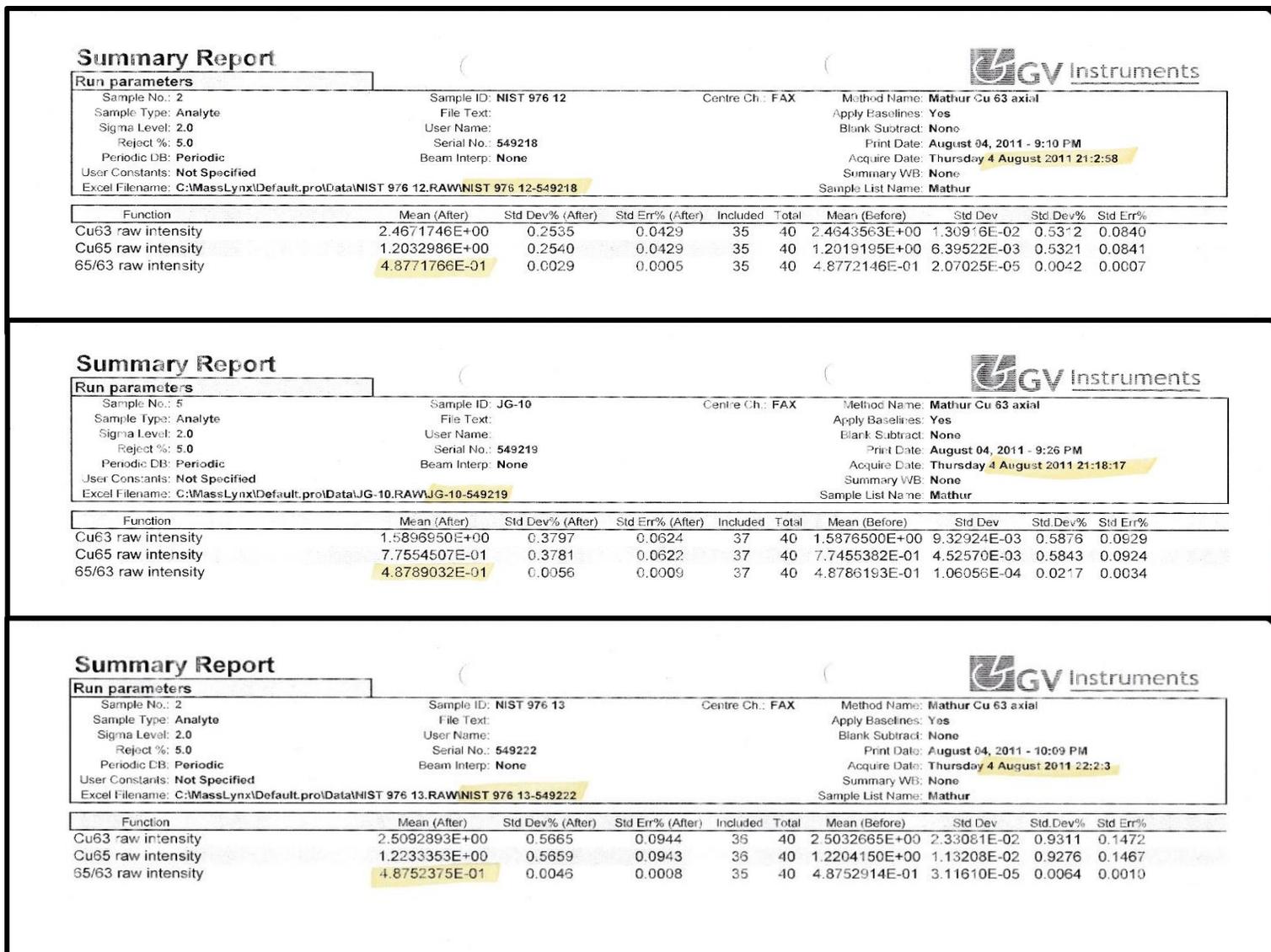


Figura 1. Muestra de los resultados crudos obtenidos al momento del análisis de las muestras del distrito de Taxco.

Muestras de sulfuros					
Muestra	Valor determinado	Corrección respecto NIST976	Valor real muestra	$\delta^{65}\text{Cu}$	2σ
STD	0.48771766	0.913643357			
Py	0.48769084	0.913693601	0.445669234	0.16	0.00962
STD	0.48751254	0.91402777			
STD	0.48441298	0.919876259			
Py (2)	0.48441884	0.919865132	0.4456895	0.20	0.00704
STD	0.48423018	0.920223518			
STD	0.48735858	0.914316518			
Sph	0.48725259	0.914515406	0.44551142	-0.20	0.00573
STD	0.48734036	0.914350701			

Figura 2. Resultados corregidos del análisis de los sulfuros.

Muestras de rocas					
Muestra	Valor determinado	Corrección respecto NIST976	Valor real muestra	$\delta^{65}\text{Cu}$	2σ
STD	0.48675843	0.915443827			
RT	0.48706646	0.914864883	0.445607447	0.02	0.0445246
STD	0.48735858	0.914316518			
STD	0.48730743	0.914412489			
ET	0.4874371	0.914169233	0.44570884	0.24	0.0347752
STD	0.48732871	0.91437256			
STD	0.48564318	0.917546088			
CB	0.48616012	0.91657045	0.445838478	0.54	0.0466093
STD	0.48615724	0.91657588			
STD	0.48732871	0.91437256			
Piz-Mex	0.4872836	0.914457207	0.445560398	-0.09	0.0061926
STD	0.48732511	0.914379314			

Figura 3. Resultados corregidos del análisis de las rocas.

Muestras de suelos					
Muestra	Valor determinado	Corrección respecto NIST976	Valor real muestra	$\delta^{65}\text{Cu}$	2σ
STD	0.48732388	0.914381622			
S2A	0.48744434	0.914155655	0.445717669	0.26	0.0076267
STD	0.48730743	0.914412489			
STD	0.48539745	0.918010591			
S4	0.48578862	0.917271384	0.445846273	0.55	0.0224997
STD	0.48564318	0.917546088			
STD	0.48775158	0.913579819			
S6	0.48822066	0.912702056	0.446044052	1.00	0.0260214
STD	0.48771766	0.913643357			
STD	0.4844717	0.919764766			
S6(2)	0.48483013	0.919084794	0.445967508	0.82	0.0081028
STD	0.4843895	0.919920849			
STD	0.48775158	0.913579819			
S8	0.48835331	0.912454141	0.446165243	1.27	0.0080248
STD	0.48771766	0.913643357			
STD	0.4844717	0.919764766			
S8(2)	0.48496716	0.918825101	0.446093554	1.11	0.0072733
STD	0.4843895	0.919920849			
STD	0.48738007	0.914276203			
S10	0.488274	0.91260235	0.44636745	1.72	0.0089955
STD	0.48748894	0.91407202			

Figura 4. Resultados corregidos del análisis de las muestras de suelos.

Muestras de jales					
Muestra	Valor determinado	Corrección respecto NIST976	Valor real muestra	$\delta^{65}\text{Cu}$	2σ
STD	0.48748894	0.91407202			
JF1	0.48745448	0.914136639	0.445568501	-0.07	0.01086
STD	0.48748894	0.91407202			
STD	0.48734036	0.914350701			
JF1ox	0.48683393	0.915301857	0.445144472	-1.02	0.03152
STD	0.48732388	0.914381622			
STD	0.4885496	0.912087534			
JF1ox (2)	0.48782648	0.913439549	0.444994111	-1.36	0.00786
STD	0.48843179	0.91230753			
STD	0.48748894	0.91407202			
JF2	0.48709607	0.91480927	0.445240889	-0.81	0.01792
STD	0.48748894	0.91407202			
STD	0.484655	0.919416905			
JF2 (2o)	0.48419611	0.920288269	0.445203715	-0.89	0.00782
	0.48459921	0.919522754			
STD	0.48748894	0.91407202			
JF2 (2)	0.48698645	0.915015192	0.445140688	-1.03	0.00687
STD	0.48748894	0.91407202			

Figura 5. Resultados corregidos del análisis de las muestras de jales.

Muestras de jales, cont...					
Muestra	Valor determinado	Corrección respecto NIST976	Valor real muestra	$\delta^{65}\text{Cu}$	2σ
STD	0.48459921	0.919522754			
JF (2) 2o	0.48413851	0.92039776	0.445151777	-1.01	0.00687
STD	0.48465277	0.919421135			
STD	0.48694568	0.915091802			
JCox	0.48644529	0.916033127	0.445245861	-0.79	0.00108
STD	0.48671877	0.915518421			
STD	0.48728098	0.914462124			
GRO	0.4874457	0.914153105	0.445833347	0.52	0.02094
STD	0.4871002	0.914801513			
STD	0.48751254	0.91402777			
GROox	0.48729778	0.914430597	0.445464234	-0.30	0.00755
STD	0.48738007	0.914276203			
STD	0.48423018	0.920223518			
GROox (2)	0.48406045	0.920546184	0.445500896	-0.22	0.00687
STD	0.4841061	0.920459379			
STD	0.48751254	0.91402777			
GRO1-05	0.48709336	0.914814359	0.445277363	-0.72	0.01205
STD	0.48738007	0.914276203			
STD	0.48419573	0.920288991			
GRO1-05 (2)	0.4839257	0.920802512	0.445326847	-0.61	0.00913
STD	0.48424933	0.920187128			

Figura 6. Continuación, resultados corregidos del análisis de las muestras de jales.

Muestras de jales, cont...					
Muestra	Valor determinado	Corrección respecto NIST976	Valor real muestra	$\delta^{65}\text{Cu}$	2σ
STD	0.48735501	0.914323216			
GroI-12	0.48711222	0.914778939	0.445411843	-0.42	0.02823
STD	0.48728098	0.914462124			
STD	0.4871002	0.914801513			
JS-06	0.48746507	0.91411678	0.446004537	0.91	0.00846
STD	0.48694568	0.915091802			
STD	0.48746592	0.914115186			
JS-15	0.48756636	0.913926876	0.445742528	0.32	0.00945
STD	0.48735501	0.914323216			

Figura 7. Continuación, resultados corregidos del análisis de las muestras de jales.

Muestras de precipitados					
Muestra	Valor determinado	Corrección respecto NIST976	Valor real muestra	$\delta^{65}\text{Cu}$	2σ
STD	0.4877	0.9136			
PRF1	0.4874	0.9142	0.4454	-0.37	0.03
STD	0.4875	0.9140			
STD	0.4844	0.9199			
PRF1(2)	0.4842	0.9204	0.4454	-0.35	0.02
STD	0.4842	0.9202			
STD	0.4867	0.9155			
PRF2	0.4872	0.9146	0.4460	0.92	0.03
STD	0.4868	0.9154			
STD	0.4878	0.9136			
PTX3	0.4879	0.9132	0.4458	0.42	0.02
STD	0.4877	0.9136			
STD	0.4877	0.9136			
PJG	0.4879	0.9133	0.4459	0.56	0.02
STD	0.4875	0.9140			

Figura 8. Resultados corregidos del análisis de las muestras de precipitados.