

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

#### PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

DISTRIBUCIÓN Y FITODISPONIBILIDAD DE METALES PESADOS (Sb, Hg, As) EN LOS JALES DE LA MINA DE ANTIMONIO DE WADLEY, ESTADO DE SAN LUIS POTOSÍ.

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

#### PRESENTA

MARÍA GUADALUPE LÓPEZ DOMÍNGUEZ

#### **JURADO EXAMINADOR**

DR. GILLES PIERRE R. LEVRESSE DR. GILBERTO HERNÁNDEZ SILVA DR. JORDI TRITLLA I CAMBRA DR. LUIS GERARDO HERNÁNDEZ SANDOVAL MC GUSTAVO PEDRAZ ABOYTES



**AGOSTO 2009** 





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

#### **DEDICATORIA**

A Dios.

A mis padres, a quienes agradezco todo el apoyo que me han brindado en este logro más en mi vida. A quienes les debo lo que soy, porque todo ello me lo han dado.

A mis hermanos: Ana, Carlos, Mónica y Pablo, quienes quiero y valoro.

A mis sobrinos: Dafne, Oscar e Iván, que me caen rebien.

A todos los amigos y compañeros del CGEO y CFATA que contribuyeron a mi formación académica y personal en el Posgrado. A Caro y Janet que me apoyaron por gran parte del camino de este trayecto.

Porque... ¿A caso no es suerte? En un mar de gente Haberme encontrado a mí mísma...

### **AGRADECIMIENTOS**

Al Lic. José Cerrillo Chowell, Director General de Negociación Minera Santa María de La Paz y Anexas, S.A. de C.V por permitirnos trabajar en sus minas y facilitar la redacción de este documento.

Inmensamente al Dr. Gilles Levresse por haberme dirigido y asesorado en ésta tesis.

A mis sinodales, Dr. Gilberto Hernández, Dr. Jordi Tritlla, Dr. Luis Hernández y Mtro. Gustavo Pedraza, por sus valiosos comentarios y aportaciones.

Al Laboratorio de Geoquímica Ambiental, especialmente a Carolina Muñoz, Ofelia Pérez y a Fabián por el apoyo en el trabajo en el análisis de muestras.

Al Dr. Esteve Cardellach de la Universidad de Barcelona, por facilitarnos los análisis de jales y de sedimentos. Así como a los Drs. Alejandro Carrillo Chávez, Soler y Corbella por su participación en las campañas de muestreo.

A los profesores, administrativos, investigadores y vigilantes con los quienes llegué a conversar y no recibí más que palabras de motivación para concluir este trabajo.

Este trabajo de investigación fue financiado por los proyectos PAPIIT IN100707, IN114106 y Conacyt 49234-F, 81584, y AECI. Igualmente un agradecimiento por el apoyo de la emisión del documento de tesis por la Coordinación de Estudios y de Posgrado, a Conacyt, y al Centro Geociencias.

#### Resumen

El presente estudio está enfocado a conocer la absorción en plantas de metales pesados, principalmente antimonio, que se encuentran contenidos en suelo, sedimentos y jales, en los alrededores y jales de desperdicio de la mina de antimonio de Wadley en el Estado de San Luis Potosí, México. Existen muy pocos trabajos acerca de la absorción de metales en plantas en zonas con características como las que cuenta la mina de Wadley en el municipio de Real de Catorce (clima semiseco, baja precipitación y temperaturas templadas) para lo que este trabajo marca un precedente. Se estudiaron las características físico químicas de muestras de jales, sedimentos de arroyo, suelo y de agua en el lugar y alrededores de la mina, para conocer indicadores del potencial de contaminación en la zona debido a los metales pesados contenidos en los jales. Se determinaron niveles de metales pesados totales en estructuras de plantas endémicas y de crecimiento natural en la región en el área de jales y en los alrededores. El contenido de metales pesados en los jales y sedimentos de arroyo se determinó por MS-ICP, excepto hierro y antimonio que se empleó ICP-OES. La granulometría se llevó acabo por FP-XRF. Los elementos mayores y menores en las muestras de agua fueron determinados por MS-ICP y su isotopía por medio de Multiflow-MS.

La fitodisponibilidad del antimonio se estima a través de las condiciones de especies solubles por medio de diagramas de Eh-pH; teniendo que la movilidad del antimonio se da por medio de la valentinita y la cervantita (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); se encontraron también especies de cinc que a las condiciones de Eh y pH del lugar, pueden ser igualmente captadas por las plantas y ser absorbidas. En el tratamiento de la muestras de plantas se utiliza secado de temperatura ambiente (25°C) en condiciones de oscuridad, a diferencia del secado convencional a temperatura de 40°C hasta sequedad. Para conocer el lugar de la planta donde se tiene la mayor absorción de metales, se separaron por estructuras de hojas, tallo y raíz y se analizaron por medio de MS-ICP. Los rangos de las concentraciones de metales en los jales fueron hasta de 13 743 ppm de antimonio, y en sedimentos de arroyo hasta de 5 779 ppm de antimonio, los cuales son niveles mucho mayores a lo reportado en la bibliografía. La habilidad de las plantas para acumular en específico antimonio, fue estimada por medio de radios de acumulación (RA). Del análisis de metales se encontró que los niveles de antimonio de mayor a menor en las plantas analizadas es SOLANACEAE Nicotiana qlauca (112 ppm de antimonio) > CUPRESSASEAE Junipesus aff. Montañus (96 ppm de antimonio) > ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus (79 ppm de antimonioSb) > MYRTACEAE Eucalyptus aff. Globulus (27 ppm de antimonioSb) > AGAVEACEA yucca y CACTACEA Echinocactus platyacabthus (13 ppm de antimonio) > PINACEAE Pinus sp. (10 ppm de antimonio) > BUDDLEJACEAE Buddleja sp. (4,7 ppm de antimonio). Los radios de acumulación de planta SOLANACEAE Nicotiana glauca fue para el antimonio 1.44 en raíz y en hojas 3.05 para el mercurio; 3.50 para arsénico y de 1.80 para cinc. Esta última es la especie que muestra tener la más alta acumulación de metales pesados por

lo que se plantea con gran potencial para ser empleada en la fitorremediación en áreas contaminadas por extracción minera en climas semidesérticos.

Palabras clave: fitodisponibilidad, antimonio, metales pesados, mineria.

# Índice general

Ι	INTRODUCCIÓN GENERAL	15
1.	INTRODUCCIÓN	17
2.	LOS METALES PESADOS  2.1. El Antimonio	
3.	MECANISMOS DE ACUMULACIÓN Y ASIMILACIÓN EN PLANTAS  3.1. Flujo de masa	31 31 32 32 32
4.	OBJETIVOS	41
II	RESULTADOS	43
<b>5</b> .	PRESENTACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	45
6.	METODOLOGÍA 6.1. Jales y sedimentos	<b>51</b> 51 54 55
7.	JALES Y SEDIMENTOS  7.1. Granulometría de las muestras de jales	66

8.	AG	$U\mathbf{A}$	73
	8.1.	Datos	en campo
	8.2.	Elemen	ntos mayores
	8.3.	Elemen	ntos trazas
	8.4.	Datos	isotópicos
	8.5.	Metale	s pesados
	8.6.	Diagra	mas Eh-pH
9.	PLA	NTAS	83
	9.1.	Caract	erización
		9.1.1.	BUDDLEJACEAE Buddleja sp
		9.1.2.	RUSCACEAE (nolinaceae) Dasylirion sp
		9.1.3.	ASTERACEAE Compositae Gymnosperm glutinosum
		9.1.4.	PINACEAE Pinus sp
		9.1.5.	ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus
		9.1.6.	SOLANACEAE Nicotiana glauca
		9.1.7.	CUPRESSACEAE Juniperus aff. Montañes
		9.1.8.	MYRTACEACE Eucalyptus aff. Globulus
		9.1.9.	AGAVACEAE Yucca
		9.1.10.	ANACARDIACEAE Schinus molle
		9.1.11.	CACTACEAE Echinocactus platyacanthus
		9.1.12.	BERBERIDACEAE Berberis trifolioata
		9.1.13.	ZYGOPHYLLACEAE Larrea tridentata
		9.1.14.	CACTACEAE Opuntia leptocaulis
	9.2.	Análisi	s elemental de las plantas recolectadas
		9.2.1.	Muestra 5:
		9.2.2.	Muestra 20:
		9.2.3.	Muestra 27:
		9.2.4.	Muestra 1:
		9.2.5.	Muestra 2:
		9.2.6.	Muestra 3:
		9.2.7.	Muestra 4:
		9.2.8.	Muestra 6:
		9.2.9.	Muestra 9:
		9.2.10.	Muestra 12:
		9.2.11.	Muestra 13:
		9.2.12.	Muestra 14:
		9.2.13.	Muestra 16:
		9.2.14.	Muestra 17:
		9.2.15.	Muestra 18:
			Muestra 19:
		9.2.17.	Muestra 21:
		9.2.18.	Muestra 22:

9.2.19. Muestra 24:	126
9.2.20. Muestra 29:	128
9.2.21. Muestra 32:	128
9.2.22. Muestra 34:	128
9.2.23. Muestra 35:	128
9.3. Comparacion entre las concentraciones de una misma especi	ie de planta en
diferentes muestras	131
9.4. Radios de acumulación Planta	136
III DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN	141
III DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN 10.DISCUSIÓN	141 $143$
10.DISCUSIÓN	143
	143 143
10.DISCUSIÓN 10.1. Jales y sedimentos	143 143
10.DISCUSIÓN  10.1. Jales y sedimentos	143

# Índice de figuras

2.1.	Distribución mundial de antimonio por producción 2005 (Anwar Saadat, 2007)	23
2.2.	Fases del suelo: Sólido - Aire - Agua	25
2.3.	Rutas y procesos biogeoquímicos de los metales que se pueden llevar acabo en el suelo (Sparks, 2005)	26
2.4.	Diagrama esquemático de la geoquímica e hidrología en un jale minero (Bowes y Ptacek, 1994)	29
2.5.	Diagrama esquemático de un jale minero (Ritchie, 1994)	29
2.6.	Dispersión de material de jales por corrientes eólicas	30
3.1.	A) Zona de absorción de la raíz para compuestos solubles y B) Zona de absorción para inmóviles (www.agclassroom.org.ak)	33
5.1.	Ubicación área de estudio	46
5.2.	Municipio de Wadley	47
5.3.	Flora predominante	48
5.4.	Mineralización de Antimonio derecha sulfuros; izquierda oxidos	49
6.1. 6.2.	Ubicación de las zonas de muestreo en plantas, sedimentos y jales Procedimiento general de preparación de muestras de sedimento y jales para análisis de elementos	52 53
6.3.	Mapa de localización de las muestras de agua	54
6.4.	Crecimiento natural de plantas sobre los jales	56
6.5.	Procedimiento de a) Lavado, b) Secado y c) Separación de material, en las	
6.6.	muestras de plantas	58 59
7.1.	Mapa de las ubicaciones del muestreo Jales y sedimentos de arroyo	62
7.2.	Vista desde el punto "A" al Oeste de los jales	63
7.3.	Vista desde el punto "B" al Este de los jales	64
7.4.	Diagrama de distribución de fracciones granulométricas	66
7.5.	Diagrama de distribución de fracciones granulométricas finas	67
7.6.	Vista de un flanco de la Zona de Jale 3	68
7.7.	Diagrama de spider de los resultados de metales en las muestras de jales.	69

7.8.	Diagrama de promedios de la concentración de metales para la zona de los jales 2, 3 y 4	70
7.9.	Diagrama de la concentración de metales contra su granulometría, ordena-	
	das de izq. a der., de gruesas a finas.	71
7.10.	Diagrama de las concentraciones de metales en sedimentos de arroyo. Cr,	
	Co, Ni y Hg por debajo del límite de detección.	72
8.1.	Ubicaciones de las muestras de agua	74
8.2.	Diagrama de schoeller (elementos mayores) de los siete iones que controlan	
0.9	los procesos hidrogeoquímicos en las aguas recolectadas	75
8.3.	Diagrama de spider de elementos trazas	76
8.4.	Diagrama δD-δ <sup>18</sup> O de las muestras de aguas recolectadas	78
8.5.	Diagrama de spider de las concentraciones de metales pesados en agua	78
8.6.	Diagrama Eh-pH de las especies S-C	81
8.7.	Diagrama Eh-pH de las fases de Sb-Zn-Ni	82
9.1.	$\label{thm:predominant} \mbox{Vegetaci\'on predominantemente matorrales des\'erticos, micr\'ofilos y espinosos.}$	86
9.2.	Muestra M-01. BUDDLEJACEAE Buddleja sp	87
9.3.	Muestra M-06 BUDDLEJACEAE buddleja sp	88
9.4.	Muestra M-02 RUSCACEAE (nolinaceae) Dasylirion sp	89
9.5.	$\label{eq:muestra M-03} \ \textit{ASTERACEAE} \ (\textit{Compositae}) \ \textit{Gymnosperm glutinosum}.  .  .$	90
9.6.	Muestra M-04, tallo y hojas de <i>PINACEAE pinus sp.</i>	92
9.7.	Muestra M-05, raíz de <i>PINACEAE pinus sp.</i>	93
9.8.	Muestra M-09, rama PINACEAE pinus sp	94
9.9.	Muestra M-12, ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus	95
9.10.	Muestra M-14 ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus	96
9.11.	Muestra M-24 ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosas	97
9.12.	Muestra M13 SOLANACEAE Nicotiana glauca	98
9.13.	Muestra M22 SOLANEACEA nicotiana glauca	99
9.14.	Muestra-16 CUPRESSACEAE Junipesus aff. Montañes	100
9.15.	Muestra M-17 CUPRESSACEAE Juniperus aff. Montañes	101
9.16.	Muestra M-18 MYRTACEAE Eucalyptus aff. Globosus	102
	Muestra M-19 MYRTHACEACE Eucalyptus aff. Globosus	
9.18.	Muestra M-20 AGAVACEAE Yucca	104
9.19.	Muestra M-21 ANACARDIACEAE Schinus molle	106
9.20.	Muestra M-27 CACTACEAE Echinocactus platyacanthus	107
	Muestra M-29 BERBERIDA CEAE Berberis trifolioata (Mahonia trifoliolata). 1	
9.22.	Muestra M-32: Zygophyllaceae Larrea tridentata (Gobernadora)	110
9.23.	Muestra M-34 (indet.)	111
9.24.	Muestra M-35 CACTACEAE Opuntia leptocaulis	112
	Diagrama spider de los resultados de metales en M-05	
	Diagrama spider de los resultados de metales en M-20	
	Diagrama spider de los resultados de metales en M-27	

9.28.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-01	119
9.29.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-02	119
9.30.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-03	120
9.31.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-04	121
9.32.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-06	121
9.33.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-09	122
9.34.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-12	123
9.35.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-13	123
9.36.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-14	124
9.37.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-16	125
9.38.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-17	125
9.39.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-18	126
9.40.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-19	127
9.41.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-21	127
9.42.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-22	128
9.43.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-24	129
9.44.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-29	129
9.45.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-32	130
9.46.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-34	130
9.47.	Diagrama spider de los resultados de metales en M-35	131
9.48.	Diagrama de spider de M-01 y M-06 de $BUDDLEJACEAE\ buddleja\ sp.\ .$ .	132
9.49.	Diagrama de spider de M-12, m-14 y M-24 de ASPHODELOCEAE aspho-	
	delus fistulosus	132
9.50.	Diagrama de spider de M-13 y M-22 de SOLEANEACEA nicotiana glauca	133
9.51.	Diagrama de spider de M-20 (AGAVEACEAE Yucca), M-27 (CACTACEAE	
	Echinocactus platyacanthus) y M-35 (CACTACEAE Opuntia leptocaulis).	134
9.52.	Diagrama de spider de los metales en plantas en $PINACEAE\ pinus\ sp$	134
9.53.	Diagrama de spider de los metales en plantas en CUPRESSACEAE juni-	
	perus aff. Montañes	135
9.54.	Diagrama de spider de los metales en $MYRTACEAE$ eucalyptus aff. Globulus.	135
9.55.	Diagrama de spider de los metales en plantas en promedio y por especie	137
9.56.	Diagrama de dispersión de los radios de acumulación para el antimonio en	
	hojas	139
9.57.	Diagrama de dispersión de los radios de acumulación para el antimonio en	
	tallos.	139

# Índice de cuadros

6.1. Parámetros de flujo y detectores para la medición de las muestras
7.2. Granulometría de las muestras de jales recolectadas y analizadas
8.2. Concentraciones de elementos mayores en muestras de agua (en ppm) 7 8.3. Concentraciones de elementos traza de las muestras de agua (en ppb) 7 8.4. Datos medidos <i>in-situ</i> de las diferentes aguas recolectadas
8.5. Concentraciones de metales en agua
9.1. Cuadro identificación de nombre y estructuras del muestreo de plantas realizado
<ul> <li>9.2. Identificación de nombre y estructuras del muestreo de plantas realizado . 8</li> <li>9.3. Resultados de los blancos considerados como referencias para el análisis de metales en plantas en ppm; Parte 1/2</li></ul>
9.4. Resultados de los blancos considerados como referencias para el análisis de metales en plantas en ppm; Parte 2/2
9.5. Resultados de la determinación de metales pesados en plantas (en ppm); Parte 1/3
9.6. Resultados de la determinación de metales pesados en plantas (en ppm); Parte 2/3
9.7. Resultados de la determinación de metales pesados en plantas (en ppm) ; Parte 3/3
9.8. Concentraciones promedio de especies SOLEANEACEA, AGAVEACEAE-CACTACEAE, BUDDLEJACEAE; ASPHODELOCEAE, PINACEAE, CU-
$PRESSACEAE\ y\ MYRTACEAE\ (en\ ppm)\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\$

9.10.	Radios de	concentración para Zona de Jales 3 (en ppm)	137
9.11.	Radios de	acumulación para Zona de Jales 4 (ppm)	138

# Parte I INTRODUCCIÓN GENERAL

## Capítulo 1

# INTRODUCCIÓN

En México como en muchos otros más lugares en el mundo, existen innumerables áreas con fuerte contaminación ambiental a causa de actividades mineras que se han llevado acabo por siglos; en su momento sin embargo, estas actividades fueron de gran importancia para el país. El distrito minero de Real de Catorce, localizado en la parte Noroeste de la Sierra de Catorce ha sido un lugar altamente reconocido por su explotación minera, en particular la mina Tierras Negras de antimonio (Sb); en menor cantidad mercurio (Hg) y cinc (Zn) en el Distrito Minero de Wadley. También es un lugar cuya producción de desperdicio de mina es alta. Aunque el antimonio es un elemento no esencial para las plantas puede ser absorbido por las raíces de las mismas cuando se encuentra en solución en el suelo bajo forma soluble por procesos de absorción (Coughtrey et al., 1983; Baroni et al., 2000). Se ha estimado que la emisión mundial de antimonio hacia el suelo, debido a la minería y fundición, es de 26 toneladas anuales. En ningún caso hasta ahora se ha reportado que el antimonio sea concentrado por procesos de adsorción. Entre las actuales metodologías de remediación de suelos empleadas, la fitorremediación es una de las de menor costo para la remoción de metales. Las plantas endémicas de los sitios contaminados pueden estabilizar la erosión o incluso, extraer los metales. Existen varios casos donde se reportan el estudio de estos procesos, sin embargo son estudiados en áreas de clima templado o húmedo, y sobre plantas de tipo vascular comestible (ie. maíz y hortalizas) o que crecen y se desarrollan de manera silvestre en estos tipos de clima.

En el caso de Wadley, estudios previos han arrojado indicadores de los niveles en metales pesados en la zona; sin embargo, factores particulares han hecho que las plantas de la región de una u otra manera hayan asimilado o acumulado estos metales, de tal manera que su crecimiento se ha dado incluso sobre los desperdicios de mina, donde evidentemente la carga de metales pesados es la más alta. Se presenta en este trabajo indicadores ambientales sobre la distribución y fitodisponibilidad de metales pesados en plantas endémicas de una zona semidesértica, como lo es el noroeste de México. La solubilidad y disponibilidad de los metales para dichas plantas depende de varios factores, estos pueden ser tanto físicos como químicos, entre los que se encuentran la concentración en la que están presentes, su especiación o estado de oxidación, la acidez o alcalinidad del suelo donde crecen, entre otros; siendo determinantes en los procesos de absorción de nutrientes y contaminantes en

las plantas.

Generalmente lo que ocurre es que los metales son absorbidos en la planta en lugar de nutrientes esenciales y se acumulan en ella (proceso de traslocación) a diferentes concentraciones y en diferentes órganos de la planta (hoja, tallo, raíces); un elemento puede variar su acumulación de una planta a otra, haciendo por ejemplo una acumulación mayor en hoja de cierto metal, a otra que lo hace mayormente en raíz del mismo elemento, esto ocurriendo sobre un mismo sustrato con idénticas condiciones para ambas. Las áreas mineras e industriales, tienen el potencial de concentrar metales en los suelos que en condiciones normales, no son peligrosos o son elementos no esenciales para el funcionamiento y crecimiento en plantas; estas concentraciones elevadas generan procesos de absorción de dichos metales en las plantas. El antimonio puede ser absorbido por las raíces de las mismas cuando se encuentra en solución en el suelo bajo forma soluble por procesos de absorción; no se tiene evidencia de que sean adsorbidos. Actualmente se estima son cerca de 26 toneladas anuales en el mundo de antimonio emitido hacia el suelo debido a la minería y procesos de fundición. En estos casos, el antimonio es considerado como un alto contaminante potencial para las plantas en áreas mineras e industriales (Ainsworth, 1990). Aunque se tienen límites para plantas que van de los 5 a los 10 ppm (Kabata- Pendians y Pendians, 1985); sin embargo, se han encontrado contenidos de antimonio en plantas vasculares que crecen a ras de piso de hasta 50 ppm (Brooks, 1972; Bowen, 1979; Coughtrey et al., 1983). En México no se tiene niveles máximos permitidos para antimonio en suelos, pero la Guía de Lineamientos Químicos Relacionados a la Salud Humana para Aguas Tratadas y Aguas Sanitarias (Human Health-related Chemical Guidelines for Reclaimed Water and Sewage Sludge Applications in Agriculture), de la Organización Mundial de la Salud (World Health Organization) sugiere que la concentración máxima permisible del contaminante sea de 36 ppm antimomio (Chang et al., 2002) para suelos de uso habitacional, siendo éste el único lineamiento en materia de contenido de metales pesados que se tiene. Aunque hay rangos promedios de las concentraciones en que el antimonio y como otros metales pesados se pueden presentar, también se han encontrado concentraciones muy por arriba de los mismos. En Corea se han reportado concentraciones hasta de 2 500 ppm (Jung et al., 2002) en áreas y sedimentos de arroyo próximos a las minas de antimonio. Murciego (2007) estudió la movilidad del antimonio en suelos superficiales (topsoils) y plantas Cytisus striatus, Cistus ladanifer y Dittrichia viscosa) provenientes de minas de antimonio en España, encontrando que plantas bajo las mismas condiciones de crecimiento (concentración de metales en el suelo) pueden tener diferentes sitios (tallos, hojas y raíces) de hiperacumulación en la planta. Tschan et al. (2008) también estudia el efecto de acumulación del antimonio en planta de tabaco provenientes de áreas de mina, encontrando concentraciones de hasta 28 ppm de antimomio (Miravet et al., 2005). Se han estudiado plantas de la familia de las asteráceas (Helianthus annuus) y su comportamientos con la acumulación de antimonio en tejido, teniendo que estas presentan una acumulación en las hojas.

En muestras de agua se han hallado concentraciones por debajo de los  $<1,0\,$  mg de antimonio por litro, debido a la baja solubilidad de estos elementos bajo condiciones oxidantes y moderadamente ácidas características de las minas. La Agencia para la Protección

del Ambiente (EPA por sus siglas en inglés) establece que para el agua potable el límite máximo de antimonio sea de 6.0 µg antimomio / L (EPA-US, 2006). Muy poco se sabe del comportamiento químico del antimonio en suelo aunque su mecanismo de toxicidad parece estar relacionado con interacciones entre el grupo funcional –tiol y proteínas (Sun et al., 2000), encontrando rangos de concentración entre 0,3 a 8,4 ppm antimomio. En suelos fuertemente fertilizados pueden encontrarse niveles más altos. De Gregori et al. (2003) en un estudio realizado en Chile, resaltan el impacto de la contaminación de los suelos agrícolas por actividades mineras donde se encontrar niveles de antimonio en suelo desde 0,42 ppm hasta los 11,0 ppm. Numerosos estudios se han llevado acabo para establecer concentraciones de antimonio, esencialmente en minas de Asia y Europa. En América se tienen algunos estudios que tratan principalmente de demostrar cómo las concentraciones de metales pesados (como el arsénico y antimonio), presentes de manera natural ocasionan problemas de salud pública, como en el caso del altiplano chileno donde se relaciona a la incidencia de cáncer de piel en la población (De Gregori et al., 2003). Sin embargo, aún no se tienen evidencias de trabajos realizados sobre disponibilidad, acumulación o distribución de antimonio y otros metales pesados hacia las plantas en Norte América y en suelos en minas y áreas aledañas a éstas. Hasta hoy en día, los casos de contaminación presentados en la literatura se han llevado acabo en áreas de clima templado y húmedo, y en plantas de tipo vascular y comestibles o arbustos y plantas de crecimientos silvestre (Achillea ageratum, Plantago lanceolada, Silene vulgaris, Helianthus annuus, entre otras). En el 2007, Miretzky et al., hacen trabajos donde utilizan biomasa de nopal (Opuntia streptacantha) como absorbente de plomo para la recontaminación de metales pesados en el tratamiento de aguas, siendo este trabajo de los pocos sobre plantas de climas secos y semisecos respecto a absorción y tratamiento de metales pesados.

## Capítulo 2

## LOS METALES PESADOS

El termino de "metales pesados" hace referencia a elementos químicos caracterizados por su densidad mayor a la del agua (4 g/cm³ hasta 7 g/cm³) y que son tóxicos para la salud humana a bajas concentraciones (mercurio, cadmio, arsénico, cromo, talio, plomo, antimonio, aluminio) y tienen acumulación en la cadena trófica (EPA-US, 2006). En muchas ocasiones el término, solo se relaciona a las propiedades tóxicas de los elementos y no a su densidad. De igual manera, no todas las especies de un elemento presentan toxicidad, habiendo algunas especies inocuas y otras tóxicas.

Existen varias fuentes naturales y antropogénicas de metales pesados en el ambiente. De forma natural provienen principalmente (cerca del 80 %) del intemperismo y erosión de la corteza terrestre o por erupciones volcánicas; y en menor parte (20 % restante) de incendios forestales o fuentes biogenéticas (Nriagu, 1990). Existe una multitud de emisiones por fuentes antropogénicas al ambiente, en estos casos la industria de la minería y de la fundición son las principales generadoras. En la minería se liberan metales como efluentes ambientales (conocidos generalmente como drenaje ácido de mina) y como partículas enriquecidas de los mismos a la atmósfera como resultados de procesos de refinamiento de altas temperaturas. En la explotación del plomo, el plomo, cobre, cinc y cadmio son liberados en gran cantidad; en la fundición del cobre y del níquel, elementos como el cobalto, cinc, plomo y manganeso son los liberados (Adriano, 1986).

Los principales procesos en los que los metales pesados se incorporan al sistema airesuelo-sedimento-agua del ambiente, son el transporte por aire (atmosférico) y agua (fluvial). La fuente primaria a la atmósfera son los procesos de refinación en la extracción de
minerales que los contienen. Muchos metales son utilizados en productos tecnológicos los
cuales, al ser inapropiadamente descartados, producen una fuente secundaria pero igualmente importante. Actualmente muchos metales pesados son incorporados a los alimentos,
gasolinas y otros productos como aditivos, conservadores entre otras aplicaciones; cuando estos productos han sido utilizados comúnmente terminan en las aguas como residuo,
incorporándose a los sistemas acuáticos. A medida que la tecnología ha ido avanzando,
también se ha incrementado la demanda de estos metales debido a sus usos. Hay que reconocer que existen otras fuentes antropogénicas igualmente importantes como son la quema
de hidrocarburos fósiles, la producción de cementos, uso de pesticidas, entre muchos otros

más.

### 2.1. El Antimonio

El antimonio se encuentra en la naturaleza en numerosos minerales, aunque es un elemento poco abundante. Es posible encontrarlo libre, pero normalmente está formando sulfuros y en raras ocasiones se puede encontrar en forma nativa. Los principales y más importante yacimientos de antimonio son de antimonita (estibnita, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), kermesita (Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O), valentinita (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y cervantita (Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Murciego et al., 2007). Aunque el antimonio (Sb) no es un contaminante mayor, la producción mundial en 2001 fue de cerca de 115 000 toneladas (U. S. Geologycal Survey, 2002), evidenciando la importancia del control en la acumulación o dispersión por incineración o mala disposición final como residuo (e.g. en minas de antimomio). Existen trabajos recientes realizados en zonas de minas de antimonio para la determinación y biodisponibilidad del mismo (He, 2007) que demuestran la acumulación de este elemento tóxico en plantas, cuya concentración esta directamente relacionada al contenido en suelo.

Mediante el tostado del sulfuro de antimonio se obtiene óxido de antimonio (III), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se puede reducir con coque para la obtención de antimonio.

$$2Sb_2O_3 + 3C \rightarrow 4Sb + 3CO_2$$

También puede ser obtenido por reducción directa del sulfuro, por ejemplo con chatarra de hierro:

$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Sb + 3FeS$$

China ha sido el mayor productor mundial de antimonio con cerca del 87 % en el 2005 (British Geological Survey Report, 2006). La Figura 2.1 muestra la distribución mundial de antimomio, localizándose en el continente asiático el mayor volumen de producción.

El antimonio es un metaloide que puede estar presente en una variedad de estados de oxidación, (-III, 0, III, V), pero en muestras ambientales comúnmente lo encontramos en dos de ellos (III y V). El Sb(III) usualmente está presente como antimonita y el Sb(V) como antimoniato, en condiciones reductoras y oxidantes respectivamente. Estas dos formas tienen comportamientos analíticos muy diferentes, toxicidad y movilidad. Las especies trivalentes reportan ser más tóxicas que las pentavalentes. El comportamiento biogeoquímico del antimonio es similar a otros elementos del grupo VI en la tabla periódica, como lo es el arsénico (As) y el fósforo (P).

La preocupación por las concentraciones de antimonio en el ambiente, ha sido por su reciente incremento debido a actividades antropogénicas y al extenso uso de componentes con antimonio. Las fuentes antropogénicas más importantes de emisiones de antimomio al suelo son los vehículos, fundidoras y la quema de residuos municipales (Dietl, 1997; Fowler y Goering, 1991; Shotyk et al., 2005). Varios estudios han reportado altos niveles de concentración de antimonio en sitios circundantes a fundidoras de antimomio, en suelo,

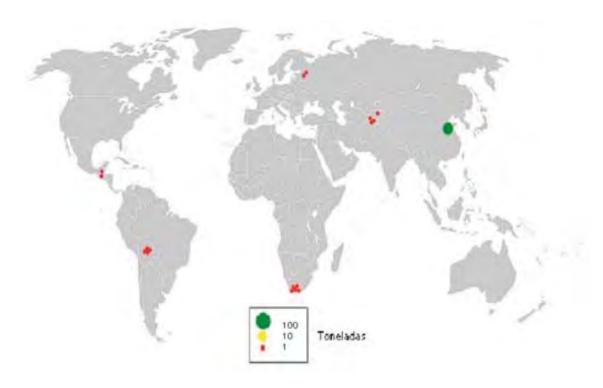


Figura 2.1: Distribución mundial de antimonio por producción 2005 (Anwar Saadat, 2007)

vegetales, mamíferos e insectos herbívoros (Ainsworth et al., 1990; De Gregori et al., 2003; Wilson et al., 2004). Aunque es poco conocido, el transporte vehicular se ha convertido en una fuente significante de antimomio ya que este es utilizado en frenos y procesos de vulcanización en llantas que contienen aditivos de antimonio. En años recientes se ha utilizado antimonio puro en la elaboración de semiconductores para aplicaciones termoeléctricas.

El antimonio es liberado al ambiente desde fuentes naturales e industriales y puede permanecer en el aire adherido a partículas muy pequeñas por varios días. La mayor parte del antimonio en el aire se deposita en el suelo, en donde se adhiere firmemente a partículas que contienen hierro, manganeso o aluminio. Si el aire que respiramos contiene altos niveles de antimonio por períodos muy largos, puede irritar los ojos y los pulmones y causar problemas respiratorios, del corazón y del estómago. La mayor parte del antimonio que es ingerido va al hígado, pulmones, intestino y bazo.

El inventario tóxico de EE.UU. de la Agencia de Protección del Ambiente (EPA) para el período a partir de 1993 a 2005 demostró que las plantas industriales de EE.UU. lanzaron más de 900 toneladas al año (ton/año) de antimomio en todas las formas a la tierra y cerca de 25 ton/año al agua subterránea. Del antimonio lanzado a la tierra por industrias importantes, los fundidores de cobre primarios son cerca del 60 %; fundidores primarios para otros metales no ferrosos, el 20 %; fundidores no ferrosos secundarios, 7 %; y refinerías de petróleo, 2 %, respectivamente. El 11 % restante se atribuye a la fabricación de varios productos de antimonio.

El postconsumo de productos elaborados con antimonio también es de relevante im-

portancia, ya que su destino final es ser desechados, en el mejor de los casos, en rellenos sanitarios municipales o en tiraderos. Hay preocupación por la lixiviación de los pigmentos del antimonio, de los estabilizadores de calor y de los retardadores de la llama de productos desechados de los plásticos. Estas preocupaciones han contribuido a un cambio en los estabilizadores del calcio-cinc en Europa y a los estabilizadores basados en estaño en EE.UU. y Japón. Se cree que el país que más antimonio lanza a la atmósfera es China, debido a que contiene las principales minas de antimonio del mundo y al gran uso que se hace de este elemento en ese país; sin embargo, se tienen pocos datos.

Es muy conocido que el antimonio y varios de sus compuestos son altamente tóxicos. Clínicamente, la intoxicación por antimonio es muy similar a la de arsénico. En pequeñas dosis el antimonio puede causar dolor de cabezas, mareos y depresión. A grandes dosis causa fuertes y violentos vómitos y puede provocar la muerte en cuestión de días.

Debido a que recientemente se ha encontrado que el antimonio puede lixiviar del plástico (PET) de las botellas hechas para contener agua, varios organismos encargados de la salud pública, han impuesto lineamientos para los niveles máximos permisibles de antimonio en el agua potable. La Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés) estable un máximo de antimonio de 20 microgramos por litro ( $\mu g/L$ ), mientras en Japón es de 15  $\mu g/L$ , la EPA en Estados Unidos y la Health Canada and the Ontario Ministry of Environment en Canadá establecen de una 6,0  $\mu g/L$  de antimonio, siendo la German Federal Ministry of Environment de 5  $\mu g/L$  en Alemania. En el aire urbano las principales fuentes de antimonio son la quema de combustibles fósiles en vehículos automotores, las centrales eléctricas y las incineradoras. La WHO establece el límite de exposición ocupacional es 0,5 mg de antimonio por m³ de aire por un día laborable de 8 horas.

## 2.2. Movilidad y Sorción de Metales en el ambiente

Los metales y metaloides obedecen procesos dinámicos de biogeoquímica en zonas de interés donde se llevan a cabo la mayor parte de interacciones químicas y físicas con el suelo. La heterogeneidad del sustrato y la cercanía del ambiente a la superficie, donde las interacciones de complejación tienen lugar e involucran a la roca, tipo suelo, agua, aire y organismos biológicos presentes, son los que regulan el hábitat natural y determinan la disponibilidad de recursos indispensables para la vida (Nacional Research Council 2001). Los procesos biogeoquímicos afectan el estado de oxidación de los metales, controlando su solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad.

Los metales ingresan en forma de iones a la solución del suelo (fase líquida-acuosa) (Figura 2.2) y junto a todas demás especies disueltas en ella, comienzan una competencia de reacción a seguir. La sorción de metales, incluyendo a algunos compuestos alcalinos (como el potasio y el calcio), a metales de transición (como el cadmio y el níquel) en minerales inorgánicos (arcillas minerales, óxidos metálicos y oxihidróxidos) y sustancias orgánicas húmicas son de los mecanismos mas importantes que controlan el destino, transporte y biodisponibilidad de los metales en los ambientes de suelo y agua. Por lo que el suelo puede contener metales como iones libres, complejos ligados a materia orgánica o a inorgánica.

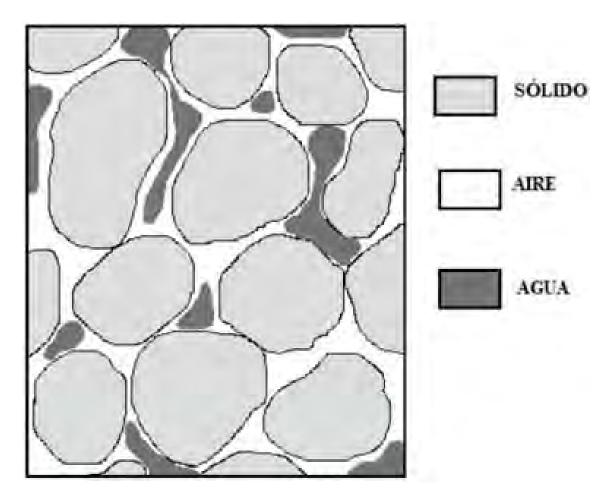


Figura 2.2: Fases del suelo: Sólido - Aire - Agua



Figura 2.3: Rutas y procesos biogeoquímicos de los metales que se pueden llevar acabo en el suelo (Sparks, 2005).

En la Figura 2.3 se ilustra cómo los resultantes de estas reacciones de complejación y los iones libres pueden ser tomados por las plantas, ser retenidos en superficies minerales, en la materia orgánica natural del suelo y microbiota, o ser transportados al subsuelo por lixiviación o por transporte facilitado por coloides, precipitar como sólidos y quedar como partículas ocupando la fase porosa del suelo. Las raíces y microorganismos afectan el transporte y solubilidad de metales en el suelo. Algunos microorganismos pueden metabolizar ciertos metales como el mercurio, selenio, estanio, arsenico y cromo a través de reacciones de oxidación-reducción y de metilación (Adriano, 2001; Sparks, 2005; Morris; 1992). Por ejemplo, el caso del mercurio sus formas metiladas (orgánicas) son mucho más tóxicas que sus inorgánicas, además de su bioacumulación por cadenas tróficas en los en los organismos. La metilación del Hg puede darse de forma anaerobia (en la que se ven involucradas las bacterias llamadas pseudomonas) o aerobia (en presencia de oxígeno). Ambos procesos dan como resultado metilmercurio, sin embargo el que se presenta en el ambiente se produce mayormente por procesos aerobios, donde el sulfuro de mercurio se combina con el oxigeno formando sulfatos y sulfitos, dejando libre el Hg<sup>2+</sup> en forma soluble.

Cuando estos compuestos potencialmente tóxicos son movilizados, generan graves problemas de salud a la población ya sea a través de la inhalación por partículas en el aire o por consumo de agua de fuentes contaminadas por lixiviación. Los elementos principales como el arsénico (As), el cadmio (Cd), el cobre (Cu), el mercurio (Hg) y el plomo (Pb), y recientemente el antimomio, han estado histórica y actualmente en la mira de la salud publica. La toxicidad del antimomio y su interacción biológica dependen de su forma química. El organoantimonio y las especies metiladas del metal están presentes en el ambiente; sin embargo, sus concentraciones tan bajas y la falta de una adecuada metodología para la determinación de estas bajas concentraciones hacen muy difícil su detección por medios

analíticos.

Varios mecanismos de retención de metales están relacionados con el sólido (sorbente) con el que interactúan. Para los sistemas naturales en suelos y sedimentos, están las arcillas minerales, los óxidos metálicos y los oxihidróxidos, así como las sustancias húmicas asociadas a la materia orgánica. Estos sorbentes se caracterizan por una gran carga superficial y alta superficie de carga, las cuales juegan un rol primordial en la porción de metales. La superficie de carga puede ser negativa y no cambiar con respeto al pH en el caso de minerales arcillosos de carga constante como lo son la montmorillonita y la vermiculita. Esta carga constante resulta de la sustitución iónica en la estructura de la arcilla (sustitución isomórfica). Sin embargo, esta superficie de carga puede ser variable dependiendo de los cambios de pH debido a los grupos funcionales en la superficie de los sorbentes. Arcillas minerales como la caolinita presentan estas variabilidad (Sparks, 2005).

Fuerzas químicas y físicas son involucradas en la sorción de metales de una solución. Las físicas son relacionadas a las fuerzas de van der Waals y a electrostáticas de complejación de esfera interna y externa. Las fuerzas químicas resultan de interacciones más cercanas, las cuales incluyen complejación de esfera interna involucrando mecanismos de intercambio, enlaces covalentes y puentes de hidrogeno (Stumm, 1992; Sparks, 2005). La sorción de metales (retención), incluyendo a algunos compuestos alcalinos (como el potasio y el calcio), a metales de transición (como el cadmio y el níquel) son retenidos en minerales inorgánicos (arcillas minerales, óxidos metálicos y oxihidróxidos) y las sustancias orgánicas húmicas son de los mecanismos mas importantes que controlan el destino, transporte y biodisponibilidad de los metales en los ambientes de suelo y agua. De esta manera, el suelo puede contener metales como iones libres, complejos ligados a materia orgánica o a inorgánica.

Así, los efluentes de procesos de minería fluyen hacia sedimentos y ríos llevan consigo una carga importante de metales pesados. Un buen ejemplo de este caso, es la extracción de oro con amalgama de mercurio. En estos procesos, el Hg es liberado a las aguas de los ríos y se convierte en parte de la carga de sedimentos del efluente. El oro adherido al mercurio es extraído quemando el Hg para eliminarlo y se emite a la atmósfera. Eventualmente el Hg regresa al suelo y a los sistemas de agua por deposición, incorporándose a los ecosistemas provocando amenazas a las especies que la componen por medio de la cadena alimenticia, absorbiéndose y/o biocumulándose (Siegel, 2002).

### 2.3. Residuos de mina como fuente de contaminación

Para tener acceso y explotar las menas de minerales que se localizan a grandes profundidades, se llevan acabo excavaciones de casi igual magnitud. Estas operaciones típicamente involucran la remoción de grandes cantidades de material sin o muy poco mineral de interés o valor. Por cuestiones de presupuesto o de métodos de explotación de la mina, la resultante es que grandes cantidades de material con altos contenidos de minerales sulfurados son dejados adyacentemente al término de la excavación. La oxidación de este material depende en parte del área y tiempo de los minerales expuestos al oxígeno (Morin

y Hutt, 1997). Cuando una mina cierra, los productos de intemperización de los sulfuros expuestos pueden convertirse en una fuente de acidez, sulfuros y de disolución de metales. Cuando la roca ya no puede ser procesada con un valor económico, es depositada en largas pilas de dimensiones variables y acorde a la geografía del terreno presente, sin embargo estas pilas abarcan varios kilómetros cuadrados de área y hasta los 500 m de altura. Estas pilas son lo que llaman jales mineros. Los jales pueden ser depositados en trincheras o en terrazas sucesivas, o simplemente ser dispuestos como montículos de material desde la parte más alta de la pila. La disposición de los jales depende de las condiciones locales y como se administre la mina (geografía, consideraciones económicas, políticas ambientales, etc.). Desde un punto de vista ambiental la preocupación primordial sobre los residuos y desperdicios de la minería, es la migración de elementos tóxicos contenidos en estas pilas debido a la oxidación que sufren los sulfuros presentes variando directamente la química en el interior y debajo de los mismos. La geoquímica y la hidrología de un jale están estrechamente ligadas y son llevadas de manera simultanea. La Figura 2.4 esquematiza los procesos geoquímicos y los hidrológicos que suceden dentro de un jale. La interacción con el agua, su retención en el suelo, la temperatura, el pH, la porosidad del suelo, y varios otros factores determinantes influyen sobre la intensidad de las reacciones que se llevan acabo.

Se cree que el proceso básico de formación de drenaje ácido se produce en tres etapas, incluyendo diferentes reacciones químicas. Las pilas de desecho son lugares con excelentes características para la generación de drenaje ácido, debido a la presencia de partículas recientemente fragmentadas (por el desmonte de roca o por el proceso de fragmentación en el circuito de beneficio) con gran superficie específica. Además existe una pobre compactación de estos materiales, lo que le da una gran permeabilidad mayor, facilitando la percolación de agua de lluvia o de escurrimiento superficial favoreciendo la oxidación de los sulfuros (Figura 2.5).

(a) la primera etapa es la oxidación de los sulfuros, representado en la siguiente reacción por la pirita (la pirita es el mineral de sulfuro más común); esta oxidación puede darse en presencia de aire o de agua:

$$FeS_2 + 3 O_2 \rightarrow FeSO_4 + SO_2 \text{ [aire] } 2 FeS_2 + 2 H_2 O + 7O_2 \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2 SO_4 \text{ [agua]}$$

(b) sulfato ferroso, en presencia de ácido sulfúrico y oxígeno, se puede oxidar y producir sulfato férrico (soluble en agua). Cuando el pH se reduce en el microambiente en torno de los minerales sulfurados, la población de la bacteria acidofílica Thiobacillus ferrooxidans comienza a crecer, lo que provoca una caída todavía mayor en el pH:

$$4 \text{ FeSO}_4 + 2 \text{ H}_2 \text{ SO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2 \text{ (SO}_4)_3 + 2 \text{H}_2 \text{ O}$$

(c) el ion férrico se combina con el radical hidroxilo, produciendo hidróxido férrico, que es insoluble en ácido y precipita:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6 H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3 H_2SO_4$$

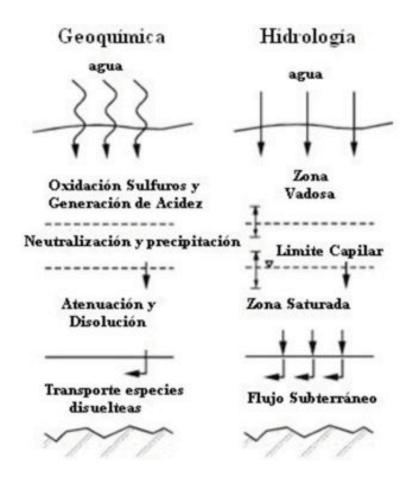


Figura 2.4: Diagrama esquemático de la geoquímica e hidrología en un jale minero (Bowes y Ptacek, 1994).

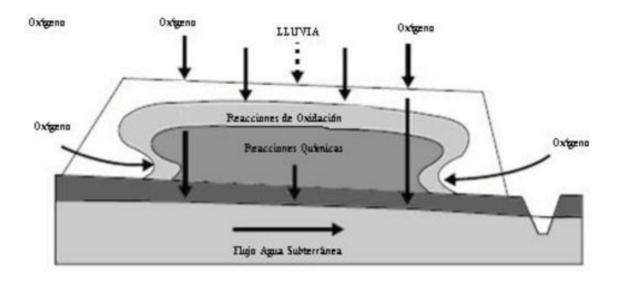


Figura 2.5: Diagrama esquemático de un jale minero (Ritchie, 1994).

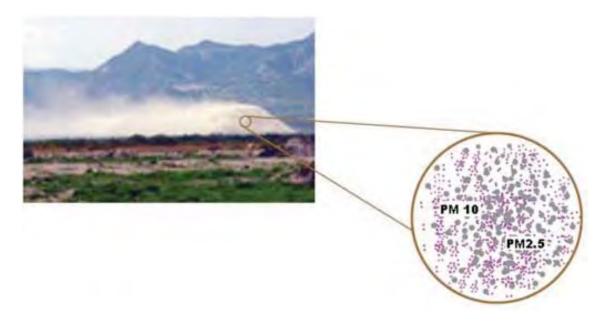


Figura 2.6: Dispersión de material de jales por corrientes eólicas.

pero el ion férrico también puede reaccionar con la pirita y producir más ácido:

$$Fe_2(SO_4)_3 + FeS_2 \rightarrow 3FeSO_4 + 2S + 3/2 O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

La cercana asociación geoquímica del antimonio en las menas minerales de sulfuros de Pb-Zn-Cu provoca una alta contaminación por antimonio en los suelos de la vecindad de fundidoras de Pb y Cu. (Crecelius et al, 1974; Ragiani et al, 1977). Pero no solo la interacción con los efluentes generan contaminación en los jales. También el material que componen los jales, el cual es un material altamente partículado como resultado del proceso de molienda en la extracción, con diámetros hasta de 10 y 2,5 micras. Estas partículas son llamadas PM10 y PM2.5, (PM del inglés particular matter) y se refieren a tamaños de partícula menor o igual a 0,01 mm y menor o igual a 0,0025 mm, respectivamente. Debido a que partículas de este tamaño son fácilmente arrastradas por corrientes eólicas, pueden ser dispersadas y depositadas a grandes distancias de los lugares en donde se ubican los jales junto a los metales contenidos en ellas (Figura 2.6). Su tamaño (sobretodo PM2.5) aumenta el riesgo a la salud pública ya que éstas pueden ser inhaladas por la nariz y garganta llegando directamente a los pulmones, donde estos últimos se encuentran en contacto directo con los elementos tóxicos que son acarreados en las partículas.

# Capítulo 3

# MECANISMOS DE ACUMULACIÓN Y ASIMILACIÓN EN PLANTAS

Para que cualquier compuesto sea absorbido por una planta, éste debe de estar en contacto con su raíz. Existen tres mecanismos para que esto ocurra: flujo de masa, difusión e intercepción con la raíz.

## 3.1. Flujo de masa

Los compuestos son transportados en forma de iones a la raíz vía flujo de agua. Las plantas transpiran agua lo cual causa un gradiente que permite al agua fluir hacia la raíz. Si los compuestos se encuentran en forma soluble en agua, serán absorbidos a través de la raíz. Este es un mecanismo importante por medio del cual la planta absorbe nutrientes o iones que están abundantemente en el suelo, pero se encuentran débilmente fijados al él, como lo son el Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NO<sup>3-</sup>,Cl<sup>-</sup> y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Los factores que influyen en el flujo de masa son la textura (poca humedad en el suelo disminuye el flujo de masa), el tamaño del sistema de raíces de la planta (profundidad, grosor), la temperatura del suelo (temperaturas frías reducen la transpiración de la planta).

## 3.2. Difusión

La difusión es la migración espontánea de sustancias de regiones de alta concentración a regiones donde la concentración es más baja. La difusión iónica ocurre en la solución del suelo. Los iones disueltos en la solución del suelo se moverán de zonas de mayor concentración a zonas de menor concentración. El área alrededor de la raíz en una planta con crecimiento activo tiene una baja concentración de nutrientes, así que los nutrientes que se encuentran en la solución del suelo, migrarán hacia el área de la raíz. Los nutrientes que son absorbidos por las raíces de las plantas a través de este mecanismo son el potasio (K) y el fósforo (P), ambos son de baja solubilidad. El principal factor que influye en la difusión es el gradiente de concentración. El gradiente de concentración es el radio

de difusión de los compuestos o nutrientes en el suelo, y ésta dado por el coeficiente de tortuosidad del suelo, el área de la raíz. La tortuosidad es el camino que los iones toman en la difusión. Una porosidad del suelo grande y una adecuada humedad hacen decrecer la tortuosidad, haciendo que la difusión sea más fácil y ocurra más. A poros pequeños (suelos arcillosos) y reducida humedad, la tortuosidad se incrementa. La movilidad de los iones o átomos es afectada temperatura la por que el rango de difusión se hace mayor al incrementar la temperatura; así también, a bajas temperaturas la difusión se ve limitada. Las propiedades químicas y físicas del suelo también influyen en la movilidad de iones. A bajos pH la difusión de iones se da más rápidamente que en pH alcalinos. El porcentaje de agua remanente en un suelo dos días después de haber sido saturado y permitido drenar libremente, es conocido como capacidad de campo.

## 3.3. Intercepción con la raíz

Con la extensión continua de las raíces a través del suelo, existe un contacto continuo de las raíces con el suelo que no se encuentra expuesto a la intemperie. Las superficies de las raíces están directamente interaccionando con los nutrientes y compuestos del suelo en este proceso desplazamiento. La cantidad de nutrientes absorbidos por intercepción de raíz dependen del volumen de la raíz. Típicamente, no más del 1% en volumen del suelo esta en contacto por las raíces. Los nutrientes como el calcio y el magnesio son comúnmente absorbidos por intercepción con la raíz. La micorriza (asociación simbiótica entre un hongo "fungi" y las raíces de la planta) puede incrementar la superficie de área de las raíces y elevar para la sorción de nutrientes por este mecanismo.

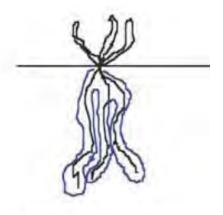
#### 3.3.1. Zonas de absorción de la raíz

El sistema de raíces en la planta es el encargado de la sorción de nutrientes ya sean móviles o no. Los nutrientes "móviles" forman compuestos solubles que no interactúan con los sólidos del suelo y podemos hallarlos en concentraciones comparativamente altas en la solución del suelo. La zona de sorción de estos será comparativamente más grande a la de los nutrientes que no lo son. Un ejemplo son los nitratos (NO³-). Los nutrientes inmóviles son insolubles y se encuentran fijados a partículas sólidas en el suelo. La zona de sorción para estos nutrientes se encuentra mayormente localizada alrededor de las raíces; éste es el caso del potasio y del fósforo (Figura 3.1).

## 3.4. Descontaminación con plantas

Existen varios estudios realizados por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA US) sobre la factibilidad de fitorremediación de metales pesados, teniendo cuatro mecanismos de sorción de metales en plantas: fitoextracción, fitovolatización, fito-estabilización y rizofiltración.





 B) Zona de absorción de la raíz para compuestos insolubles

Figura 3.1: A) Zona de absorción de la raíz para compuestos solubles y B) Zona de absorción para inmóviles (www.agclassroom.org.ak)

El proceso de fitoextracción usa plantas para la absorción, concentración y precipitación de metales pesados presentes en el suelo. Los metales se acumulan en el tejido de las plantas donde es permanentemente almacenado. Las plantas llamadas hiper-acumuladoras son las adecuadas para este tipo de trabajos de fitorremediación ya que pueden absorber 100 veces más metales que otras plantas. Después de que estas plantas son utilizadas para procesos de remediación, la biomasa debe de ser tratada para la recuperación de los metales absorbidos, en el caso que sean recuperables; o darles confinamiento adecuado.

La fitovolatización es utilizada para extraer metales volátiles del suelo, como el mercurio, de los sedimentos y suelos, los cuales son emitidos a la atmósfera a través de la respiración de las plantas como vapor detoxificado. La fitoestabilización. Las plantas son utilizadas para estabilizar los metales reduciendo la erosión por aire y agua. Además, la movilidad de contaminantes se ve reducida ya sea por la concentración en los tejidos de raíces, por ser adsorbida en las raíces o por precipitar en la zona donde se localizan éstas. Secreciones en la rizosfera hacen precipitar metales y son ligados a partículas sólidas en la matriz del suelo. Las plantas de igual manera deshidratan esta matriz reduciendo el volumen a ser tratado de manera confinada, como se recomienda para los desechos peligrosos como los que contienen metales pesados. Este proceso sirven muy bien para inmovilizar y decontaminar de los suelos arsénico, cadmio y plomo. Un tratamiento usualmente empleado para decontaminar el agua de metales pesados es la rizofiltración. Las plantas que crecen ex situ o in situ de sistemas hidropónicos son las utilizadas para adsorber, concentrar o precipitar estos metales, los cuales se estabilizan en las raíces de la planta. Esta técnica funciona mejor con plantas tolerantes al agua con sistemas de raíces fibrosas. El cadmio y el plomo son los metales que mayormente son removidos por este mecanismo.

Estos procesos de fitorremediación tienen 95 %menos de material a confinar que otros

métodos tradicionales. Sin embargo tiene sus limitaciones. Las plantas naturales tienen una limitación sobre las concentraciones a ser reducidas, por que simplemente estas pueden ser tan altas que inhiban su crecimiento. También la fitorremediación es factible para áreas donde la contaminación es somera o muy cercana a la superficie, ya que se tiene que limitar por la profundidad de las raíces de las plantas y no es un método que prevea la lixiviación hacia el subsuelo. La completa remediación es un proceso prolongado en tiempo por la lenta porción de los metales y la poca biomasa de las plantas.

### 3.4.1. Caso historicos de fitorremediacion.

Se ha encontrado contenidos de antimonio en plantas vasculares que crecen a ras de piso de 0,2 hasta 50 ppm (Brooks, 1972; Bowen, 1979; Coughtrey et al., 1983). En estos casos el antimonio es considerado como un alto contaminante potencial para las plantas en áreas mineras e industriales (Ainsworth, 1990). La toxicidad del antimonio hacia las plantas se considera como moderado, con niveles de fitotoxicidad reportados en tejido de plantas de 5-10 ppm (Kabata-Pendians y Pendians, 1985). Crommentuijin et al. (2000) sugieren que 3,5 ppm de antimomio sea la concentración máxima permisible en suelo, teniendo que la concentración de antimonio en suelos es mayor a la encontrada en la roca parental. La Guía de Lineamientos Químicos Relacionados a la Salud Humana para Aguas Tratadas y Aguas Sanitarias (Human Health-related Chemical Guidelines for Reclaimed Water and Sewage Sludge Applications in Agriculture) de la Organización Mundial de la Salud (World Health Organization) se sugiere que la concentración máxima permisible de contaminante en suelos es de 36 ppm de antimomio (Chang et al., 2002). El comportamiento fisiológico y tóxico del antimomio no depende solamente del estado de oxidación sino también de la presencia de constituyentes orgánicos ligados al metal (He y Yang, 1999).

Hasta hoy en día, los casos de contaminación presentados en la literatura se han llevado a cabo en áreas de clima templado y húmedo y en plantas de tipo vascular comestibles (ie. maíz y hortalizas) y de crecimiento silvestre. Aunque se tiene rangos promedios de los niveles de antimonio en el suelo, se puede encontrar concentraciones muy lejos de los mismos.

En China han sido reportadas concentraciones en el suelo entre 0,8 a 3,0 ppm (Qi y Cao, 1991). Mientras que en Corea (Jung et al., 2002) se ha reportado que la concentración de antimonio en suelos aledaños a áreas mineras ha sido de 54 ppm; entre 0,4 y 42 ppm en sedimentos de arroyo de la proximidad de la mina, decreciendo en concentración conforme aumenta la distancia a la misma. En el agua se han hallado concentraciones por debajo de los 1,0 µg Sb/L debido a la baja solubilidad de estos elementos bajo condiciones oxidantes y moderadamente ácidas, características de los sitios de minas. Plantas que crecen dentro de áreas mineras han llegado a tener concentraciones de antimonio de 50 hasta 900 ppm (Shacklette et al., 1978; Islas et al., 1982; Ainsworth et al., 1991; Hammel et al., 2000). Baroni et al., (2000) encontró valores mucho más altos (arriba de 1 367 ppm) en plantas como la Achillea ageratum, Plantago lanceolada y Silene vulgaris, teniendo una fuerte acumulación de antimonio cuando la concentración del mismo en suelo es alta (139-793 ppm de antimomio). Kist et al., (1986) reportan niveles de antimonio en plantas de crecimiento

silvestre cerca de áreas mineras entre 210 y 490 ppm de antimomio en peso seco.

Murciego (2007) estudió la distribución y movilidad del antimonio en suelos superficiales (topsoils) y plantas (Cytisus striatus, Cistus ladanifer y Dittrichia viscosa) provenientes de minas de antimonio en España. El estimó la disponibilidad de metales en plantas por medio de coeficientes de acumulación en planta y encontró que bajo las mismas condiciones las plantas tienen diferentes sitios de acumulación de antimonio dependiendo de la especie de planta de la que se trata (hojas de Dittrichia viscosa con concentraciones mucho mayores a hojas de Cistus ladanifer). La Helianthus annuus es una planta comúnmente conocida como girasoles perteneciente a la familia de las asteráceas, Tschan et al. (2008) presentan la sorción de antimonio de la Helianthus annuus, encontrando un efecto acumulativo en hojas durante su crecimiento de antimonio. También sugieren que la vía de absorción para el antimonio es distinta a la del arsénico (saturación de fosfatos) diferente a como se tenía pensando. En plantas de tabaco provenientes de áreas mineras se han encontrado concentraciones de hasta 28 ppm de antimomio en peso seco (Miravet et al., 2005).

Jones et al., (1990) describe la fuerte absorción de las especies solubles del antimonio con la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a pH inferiores a 7, y su rápida desorción a pH mayores. Se ha considerado que las especies de antimomio bajo condiciones de oxidación son relativamente inmóviles (Aisworth et al, 1991; Hammel et al, 2000), aunque estudios más recientes (Ashley et al., 2003) han reportado una moderada movilidad sin mucha evidencia de este comportamiento.

En años recientes el antimonio ha atraído la atención de investigadores, tanto por sus aplicaciones industriales, como por su toxicidad hacia humanos y por la bioacumulación de antimonio en plantas que crecen en áreas en donde se desarrollan actividades de minería (Byrd, 1990; De Gregori et al., 2004; Dietl, 1997). Numerosos estudios se han llevado a cabo para establecer concentraciones de antimonio en plantas y suelos contaminados en áreas impactadas por la extracción de minas de antimonio, principalmente Europa y Asia. En América se tiene estudios tratando de demostrar como las concentraciones de metales pesados cómo el arsénico presente de manera natural en diferentes compartimentos del Altiplano Chileno, afectan a la salud de la población ocasionando cáncer de piel (De Gregori et al., 2003). Sin embargo no se tienen evidencias de trabajos realizados sobre la disponibilidad, acumulación o distribución de antimonio hacia plantas en Norte América y en los suelos en minas y áreas aledañas a éstas.

Estudios como los realizados por Miretzky et al., (2007) dónde se utiliza biomasa proveniente de nopal (Opuntia streptacantha) como absorbente de plomo para la decontaminación de metales pesados en el tratamiento de aguas, es de los pocos trabajos que podemos citar relacionados a plantas de climas secos y semisecos en lo que respecta a la absorción de metales pesados, en este caso del plomo. Miretzky reporta que la capacidad de absorción de 2,5 g / L de biomasa de nopal es de 28,9 mg / g de Pb(II), a un pH de 5; esto deja entre ver el potencial de este tipo de plantas para ser utilizadas como métodos de bio y fitorremediación en la reducción de la contaminación en agua y suelos.

Se han encontrado contenidos de Antimonio en plantas vasculares que crecen a ras de piso de 0,2 ppm hasta 50 ppm (Brooks, 1972; Bowen, 1979; Coughtrey et al., 1983).

Cuadro 3.1: Límites máximos permisibles propuestos para suelo y plantas.

	Límite máximo permisible o de fitotoxicidad	Propuesto por
Plantas	5 - 10 ppm	Kabata-Pendians y Pendians, 1985
	5 ppm	Eikamann y Klole, 1993
Suelo	3.5  ppm	Crommenhuijin et al., 2000
	36 ppm	Chang et al., 2002 (WHO)

En estos casos el antimonio es considerado como un alto contaminante potencial para las plantas en áreas mineras e industriales (Ainsworth, 1990). La toxicidad del antimonio hacia las plantas se considera como moderado, con niveles de fitotoxicidad reportados en tejido de plantas de 5-10 ppm (Kabata-Pendians y Pendians, 1985). Eikamann y Kloke (1993) reportaron que 5 ppm de antimonio en peso seco es una concentración tolerable, y Crommentuijin et al. (2000) sugieren que 3,5 ppm sea la concentración máxima permisible en suelo, considerando que la concentración de antimonio en el suelo es mayor a la encontrada en la roca parental. La Guía de Lineamientos Químicos Relacionados a la Salud Humana para Aguas Tratadas y Aguas Sanitarias (Human Health-related Chemical Guidelines for Reclaimed Water and Sewage Sludge Applications in Agriculture), de la Organización Mundial de la Salud (World Health Organization) se sugiere que la concentración máxima permisible de contaminante en suelos es de 36 ppm (Chang et al., 2002). El comportamiento fisiológico y tóxico del Antimonio no depende solamente del estado de oxidación sino también de la presencia de constituyentes orgánicos ligados al metal (He y Yang, 1999).

Aunque se tienen rango promedios de los niveles de antimonio en suelo, se puede encontrar concentraciones muy lejos de los mismos. Un ejemplo es lo reportado por Kist et al., (1986) donde los niveles de antimonio encontrados en plantas de crecimiento silvestre fueron de 210-490 ppm de antimonio en peso seco. Plantas que crecen en áreas mineras han llegado a tener concentraciones de antimonio de 50 y hasta de 900 ppm de antimonio cuando éstas crecen cerca de plantas fundidoras (Shacklette et al., 1978; Islas et al., 1982; Ainsworth et al., 1990; Hammel et al., 2000).

En China han sido reportadas concentraciones en suelo entre 0,8 a 3,0 ppm (Qi y Cao, 1991). Mientras que en Corea (Jung et al., 2002) se han reportado que las concentraciones de antimonio en suelos aledaños a áreas mineras, ha sido de 54 ppm; entre 0,4 y 42 ppm en sedimentos de arroyo de la proximidad de la mina, decreciendo en concentración conforme aumenta la distancia a la misma. En el agua se hallaron concentraciones por debajo de los  $<1,0~\mu g$  Sb/L debido a la baja solubilidad de estos elementos bajo condiciones oxidantes y moderadamente ácidas características de esta mina.

Baroni et al., (2000) encontraron altos valores (arriba de 1 367 ppm de antimomio), en Achillea ageratum, Plantago lanceolada y Silene vulgaris; estas especies tienen una fuerte acumulación de antimonio cuando la concentración en suelo es alta (139-793 ppm).

Murciego (2007) estudió la distribución y movilidad del antimonio en suelos superficiales y plantas provenientes de las minas de antimonio localizadas en Extremadura, España. Se estimó la movilidad del metal en el suelo por medio de la fracción soluble extraíble, encontrando que ésta es baja. También estimaron la disponibilidad del antimonio en las plantas, usando coeficientes de acumulación (CAP) e hicieron un análisis comparativo entre estaciones (primavera vs otoño) para conocer el efecto de acumulación.

El mecanismo de toxicidad del antimonio al parecer está relacionado con interacciones con el grupo funcional -tiol y proteínas, según Sun et al. (2000). Existen suelos sin contaminación de antimonio en rangos de concentración entre 0,3 ppm a 8,4 ppm, niveles más altos pueden encontrarse en suelos fuertemente fertilizados, en suelos contaminados por la minería de metales no ferrosos y procesamiento de sus residuos, los cuales puede presentar órdenes de magnitud mayores.

Muy poco se sabe acerca del comportamiento químico del antimonio en suelo. La fracción soluble es muy probable sea como Sb(V), especialmente bajo condiciones básicas y de oxidación (Adriano, 2001). Es sabido que guarda un comportamiento muy similar al arsénico. En 1975, Crecelius et al. (1975) encontraron que el 50 % de antimonio extraíble estaba asociado a compuestos de aluminio y hierro en los sedimentos. Jones et al., en 1990, describen la fuerte absorción de las especies solubles de antimonio con la hematita a pH inferiores a 7, y su rápida desorción a pH mayores, proponiendo que la especie soluble dominante es  $[Sb(OH)_6]$ -. En 1994, McBride expone la afectación de la movilidad y disponibilidad del antimonio con la presencia arcillas y oxihidróxidos de hierro y aluminio.

Aunque se ha considerado que las especies de antimonio bajo condiciones de oxidación son relativamente inmóviles (Aisworth et al, 1991; Hammel et al, 2000), estudios más recientes (Ashley et al., 2003) han reportado una moderada movilidad, sin evidencias de este comportamiento. He (2007) realizó una investigación sobre la distribución fraccionaria y fotodisponibilidad del antimonio y otros metales en suelo de varias localidades alrededor de una mina de este metal en China, dónde las altas concentraciones de antimonio son debidas a la actividad minera. Las concentraciones encontradas por He en estos suelos fueron desde 100,6 ppm a 5 045,0 ppm. La distribución de antimonio en el suelo presentó el siguiente orden: fuertemente ligados a la matriz cristalina > absorbidos en oxihidróxidos de Fe/Mn, complejado a materia orgánica / sulfuros, ligados a carbonatos > débilmente ligado y soluble, determinando que la concentración a la que la fitodisponibilidad se ve favorecida es de 2,5 ppm a 13,2 ppm de antimonio. En varias áreas mineras en Chile, De Gregori et al. (2003), presentan que el antimonio en suelo va de 0,42 ppm a 11 ppm y evidencian que las altas concentraciones Cu/Sb en los suelos se relacionan con un alto impacto de contaminación en suelos agrícolas por fuentes como las actividades mineras.

En años recientes es cuando el antimonio ha atraído la atención de investigadores, tanto como por sus aplicaciones industriales, así como por su toxicidad hacia humanos y por la bioacumulación de antimonio en plantas que crecen en áreas en donde se desarrollan actividades de minería (Byrd, 1990; De Gregori et al., 2004; Dietl, 1997). Numerosos estudios se han llevado a cabo para establecer concentraciones de antimonio en suelos contaminados y plantas en áreas impactadas por la extracción de minas de antimonio, principalmente Europa y Asia. En América se tiene estudios tratando de demostrar como

las concentraciones de arsenico presente de manera natural en diferentes compartimentos del altiplano chileno afectan a la salud de la población ocasionando cáncer de piel (De Gregori et al., 2003). Sin embargo no se tienen evidencias de trabajos realizados sobre la disponibilidad, acumulación o distribución de antimonio hacia las plantas en Norte América y en los suelos en minas y áreas aledañas a éstas.

El antimonio es un elemento que ha sido ampliamente utilizado en la industria, pero hasta donde se sabe actualmente no interviene en ninguna función biológica (Miravet et al., 2005) por lo que se le ha dado poca importancia, además de ser uno de los elementos menos abundantes en la corteza terrestre. Sin embargo, la agencia para la protección del medioambiente en Estados Unidos (EPA-US) lo considera dentro de los principales contaminantes en el ambiente por ser un elemento con un potencial tóxico muy alto.

En el ambiente el antimonio ésta presente como resultado de la intemperización, la erosión del suelo y por los efluentes de la minería y de la actividad de fundición de minerales. Aunque se han reportado varios niveles de concentraciones de Antimonio total en plantas, la baja concentración en la que se presenta y la falta de la metodología desarrollada, aumentan la dificultad en la detección de los componentes que lo contienen, sin embargo estos representan un gran estimador del riesgo del Antimonio, tanto en plantas como en alimentos de origen vegetal. El alcance que tiene una planta para la sorción de componentes en el suelo donde se encuentra depende de una serie de factores, sin embargo varios estudios (Adriano, 1986; O'Neill, 1990; Li y Thornton, 1993) reconocen que la concentración de elementos en plantas esta relacionado directamente al aumento de las concentraciones de metales en el suelo.

Varios autores han reportado antimonio total en plantas (Bowen, 1979; Ainsworth, 1990; Jung, 2002; Krachler, 2000; Hammel, 2000; Li y Thornton, 1993), aún así la toxicidad del antimonio y su comportamiento biológico depende de su forma química (Craig, 2003), estas especies inorgánicas (Sb(V) y Sb(III)) y sus especies metiladas (Me<sub>3</sub>Sb) están presentes en muy bajas concentraciones en el medio ambiente. Los métodos analíticos actualmente empleados para la detección de Antimonio no determinan la forma específica del Antimonio presente, haciendo muy difícil la determinación de estas especies en muestras ambiente.

En el 2000, Shuman et al., estudiaron el transporte de antimonio en soluciones hidrotermales analizando antimonio por absorción de Rayos X en estructuras finas a temperaturas de 25 °C hasta 300 °C. Encontraron que la especie dominante de antimonio es el Sb(V) en soluciones básicas y a temperaturas menores de los ~150°C.

Miravet et al. (2005), utilizaron digestión ácida en microondas para la determinación de antimonio total por medio de espectroscopia atómica de fluorescencia con generación de hidruros usando HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en hojas de tabaco, haciendo una comparación de éste método por otro diseñado por ellos mismos para la identificación de especies de antimonio; el cual consiste en una extracción por medio de ácido cítrico y metanol para extraer especies de Sb(V), Me<sub>3</sub>Sb y Sb(III) a través de una resina. El método de extracción mostró buenos resultados, sin embargo, se tienen variantes en la suma de concentraciones de cada especie de antimonio con respecto a la concentración de antimonio total. A lo que concluyen que la diferente matriz de las muestras causa una significativa interferencia, ya que las especies

de antimonio interactúan de manera distinta con cada una de ellas.

Otros métodos de preconcentración han sido usados para poder determinar especies de antimonio en muestras ambientales; Sánchez-Rojas et al., (2007) realizan una inyección de flujo acoplada de manera sincronizada a un sistema de espectroscopia electrotermal de absorción atómica para la detección de concentraciones traza de Sb(III) en agua, suelo y plantas. Sin embargo el método se ve limitado, de nuevo, por la interferencia de matriz en la muestra. Anteriormente a Sánchez-Rojas, López-García en el 1997, ya habían empleado la preconcentración de inyección para sedimentos en la determinación de argón y antimonio.

#### **OBJETIVOS**

La premisa de este estudio es que las plantas presentes en el área de minas y sus alrededores pueden ser propuestas como un método de tratamiento ambientalmente amigable y de bajo costo para la decontaminación de metales pesados, especialmente antimonio, en sitios mineros. Conociendo la distribución de metales absorbidos en las plantas y la fitodisponibilidad del área, podemos proponer una planta de crecimiento natural cuyas características de absorción y/o acumulación de metales ayuden a remediar el sitio.

A lo anterior, el objetivo general de este trabajo es conocer el potencial de contaminación de la zona minera de Wadley y en particular de los jales de mina, teniendo como principal elemento de análisis al antimonio; y conocer a través del análisis de las plantas que crecen en el área, aquellas cuyo potencial puedan proponerse como un método de fitorremediación adecuado.

Para cumplirlo se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Determinar el contenido elemental de metales pesados en las muestras de plantas.
- Identificar las estructuras (tallo, hoja, raíz) dónde se da la mayor acumulación de metales, en especial de antimonio.
- Determinar la calidad del sustrato donde crecen las plantas, analizando el de contenido de metales pesados por fracción granulométrica y muestra completa "bulk" de los jales de la mina, sedimentos de efluentes (arroyo) y de suelos circundantes.
- Analizar la relación del sustrato con respecto a la concentración obtenida en las estructuras de las muestras de plantas, a través de la determinación de radios de acumulación.
- Analizar, identificar y proponer una especie de planta de crecimiento natural en la zona de la mina que pueda ser empleada como método de fitorremediación o estabilizador de metales pesados en el área.

Complementariamente a estos objetivos, se buscó ilustrar el fenómeno de absorción con muestras de agua superficial a nivel de los jales y en muestras de agua de consumo en el valle. El objetivo de analizar estas muestras fue el de conocer la proporción soluble con respecto a la encontrada en las plantas.

# Parte II RESULTADOS

# PRESENTACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se encuentra emplazada en la Sierra de Catorce, localizada en la parte oriental del municipio de Catorce (Real de Catorce) en el Estado de San Luis Potosí. Se encuentra geográficamente limitada por los meridianos 100°37'08" y 101° de longitud oeste y por los paralelos 23°16'46" y 23°49'12" de latitud norte. Su punto culminante de la zona es el Cerro del Barco, que se localiza a 3060 msnm (Figura 5.1). La Sierra de Catorce es una región semidesértica, con régimen pluvial de 343,9 mm y una temperatura media anual de 17,34°C (INEGI, 2001).

La zona de Wadley esta dividida en dos áreas: la zona de la sierra y la zona del valle. En la zona de la sierra el suelo es poco evolucionado, de poca profundidad, formado en su mayor parte de sedimentos, y de abundante material fino. En climas áridos como el que predomina en el lugar, encontramos paisajes esteparios que reverdecen con las irregulares precipitaciones (Figura 5.2). Las posibilidades del uso de suelo son pecuarias, preferentemente para la crianza de ganado caprino; el uso principal actual es agrícola para autoconsumo y pastoreo de cabras (INEGI, 2001).

En la zona del valle el material en los suelos son predominantemente detritos de roca caliza, calcilutitas y areniscas; son moderadamente profundos, presentándose una superposición de estratos calichosos endurecidos, variando en profundidad. La génesis de los suelos es por meteorización de la roca madre, y por acarreo de material aluvial y coluvial. La coloración que presentan va de café amarillenta a café grisácea (INEGI, 2001).

De la Sierra de Catorce parten pequeños escurrimientos de agua, que en épocas de lluvia corren hacia la parte baja de la sierra, formándose pequeños arroyos que no revisten gran importancia, el único medio de contar con agua es la explotación de mantos acuíferos subterráneos. Existe en gran parte un clima seco-templado que abarca todo el oeste del municipio; una pequeña franja al este con un clima semiseco-templado y en el sureste de la región su clima es semicálido a subhúmedo (INEGI, 2001). El clima en invierno es húmedo y la mayor parte de las precipitaciones es en el verano, de junio a septiembre. Durante el resto del año el clima es seco.

La vegetación en el área se define predominantemente por especies como matorrales



Figura 5.1: Ubicación área de estudio



Figura 5.2: Municipio de Wadley

desérticos, micrófilos, espinosos, nopaleras, izotales y cardonales. La fauna se caracteriza por especies dominantes como: venado, liebre, roedores, víboras de cascabel, aves silvestres, conejos, coyotes, zorrillos listados, codorniz y órtolas.

En el municipio está el área natural protegida con el decreto del año 1994, "Ruta Histórica Cultural y Zona de Conservación Ecológica del Grupo Étnico Wirrarica", zona sujeta a conservación ecológica, cuya superficie es de 73 689,77 hectáreas. El municipio cuenta también con el "sitio sagrado y cultural Huiricuta", como área natural protegida según el Decreto del 27 de octubre del año 2000.

Respecto a la tectónica local, las rocas que constituyen la Sierra de Catorce fueron afectadas por cinco fases de deformación evidenciadas por la discordancia del Triásico-Jurásico Inferior sobre el Paleozoico Inferior; por la discordancia del Jurásico Superior sobre el Triásico-Jurásico Inferior; al igual que por los pliegues orientados Este-Oeste, producto de la Orogenia Laramide (paleoceno), así como por los pliegues orientados Norte-Sur, probablemente originados por la fase tectónica del Mioceno. El sistema de fallas y fracturas de orientación general Noroeste-Sureste en la Sierra de Catorce, son producto de la geotectónica del Plio-Cuaternario (Zarate, 1982).

La Sierra de Catorce es conocida por su historia minera; en 1778 que fueron descubiertas las minas del distrito de Real de Catorce y posteriormente, en 1780, las del distrito argentífero de Real de Maroma y de la mina La Zaragoza. A fines del s. XVIII se empezaron a trabajar los minerales de los distritos de Wadley (Tierras Negras) de antimonio y de Santa María de la Paz de cobre, plata, plomo y cinc. Los minerales de antimonio principalmente explotados fueron óxidos y sulfuros de antimonio, y hasta finales del siglo



Figura 5.3: Flora predominante.

pasado, las minas permanecían activas.

En el proceso típico de extracción, la roca era pulverizada y posteriormente se separaban los óxidos por gravedad en mesas vibratorias, separando después los sulfuros por flotación (Figura 5.4). Los jales que se estudian corresponden al desecho de las mesas vibratorias y de los procesos de flotación. El mineral una vez concentrado, era enviado al estado de Coahuila para su tostación. Los minerales se mercurio (cinabrio) se tostaban directamente en hornos tradicionales a boca de mina. Este último es un proceso caracterizado por un gran volumen de emisión de vapores de mercurio a la atmósfera, fuente importante de contaminación.

La roca encajonante del depósito de antimonio es la parte superior de la Formación Zuloaga; en ésta formación, la mineralización del cuerpo mineral toma una morfología estratiforme o de relleno de fisuras. La roca es caliza oxfordiana superior y la mena es estibinita, cervantita y cinabrio; y la ganga, calcita y cuarzo (Zarate, 1982).

La mina de Wadley tiene casi 80 años de producción, los últimos trabajos científicos que se tienen con respecto a ello datan ya de la década de los 90's. El yacimiento de antimonio de San José de Tierras Negras - Wadley fue descubierto en 1898 por M. Elsasser, ensayador del distrito minero de Real de Catorce. Después de descubierta, la compañía inglesa "Cookson" adquirió los derechos de explotación. A partir de 1930 se constituyó la "Texas Mining and Smelting Company" y este depósito fue explotado sucesivamente por compañías subsidiarias: "Republican Mining and Metal Company Ltd." hasta el año de 1938; continuó abierta bajo la "Compañía Minera y Refinadora Mexicana S.A." y la "Compañía Explotadora de Minerales de México, S.A." hasta su cierre en 1998. Actualmente la



Figura 5.4: Mineralización de Antimonio derecha sulfuros; izquierda oxidos.

mina pertenece a la "Negociación Minera Sta. María de la Paz y Anexas S.A. de C.V.", que lleva a cabo labores de mantenimiento de las obras mineras e instalaciones.

González-Reyna y White (1947) realizaron un reconocimiento en profundidad de las mineralizaciones de la zona de Wadley, describiendo detalladamente cada uno las dos series de mantos (5 superiores y 4 inferiores), realizando un primer levantamiento geológico de la zona y reportando las minas que se encontraban en funcionamiento. Este es el primer trabajo documentado que se llevó a cabo para la mina. Los mantos presentes tienen espesores variables que van desde los 50 cm hasta los 10 m y están constituidos principalmente de calcita recristalizada y algo de calcedonia. La mineralizaron es principalmente estibinita y cervantita (producto de oxidación de la mineralización original) y localmente algo de cinabrio. La ley en estos cuerpos mineralizados varía entre 4 y 8 % de antimonio.

Barboza et al. (1998) realizaron el Informe para la Carta Geológico-Minera y Geoquímica Hoja Real de Catorce para el Consejo de Recursos Minerales, en la que realizan una revisión somera del conocimiento de estos depósitos basándose en los trabajos anteriores y sugiriendo un posible origen epitermal a pesar de la ausencia total de cuerpos ígneos en la zona. Actualmente está en desarrollo una tesis de doctorado (Mascuñano, 2011), con el enfoque de proponer un modelo genético de la mineralización basado sobre observaciones de campo y análisis geoquímicas de la misma.

# METODOLOGÍA

A mediados del invierno del 2007, se llevó a cabo un muestreo de plantas, jales, sedimentos de arroyo y agua, tanto en la zona de jales como en los alrededores de la mina. Los muestreos se hicieron en la zona de jales, en los mantos mineralizados, y en los terraplenes, en la Figura 6.1 se muestra la ubicación general de éstas zonas de muestreo detallándose en los capítulos siguientes.

Para estimar la distribución, fitodisponibilidad, translocación y acumulación de antimonio en plantas, se utilizaron radios de acumulación (RA). El RA es la relación de la concentración de las estructuras de la planta, divida entre la concentración del sustrato donde crece, y es expresa la capacidad de la planta para acumular elementos.

#### 6.1. Jales y sedimentos

Durante la misma salida de campo se tomaron 13 muestras de diferentes áreas del jale de mina, así como 18 muestras de sedimento de arroyo que nace en él. Las muestras de los jales y de sedimentos de arroyo, se colectaron con muestreador de acero de calidad quirúrgica y fueron guardadas en bolsas de plástico selladas. Las muestras de jales del área de mina se colectaron por niveles tomando una muestra de cada variación litológica siempre y cuando fuera posible. Las muestras fueron tomadas de la superficie con pala de acero inoxidable a una profundidad de 0-15 cm.

Todas las muestras fueron cuarteadas; una parte fue tamizada en mallas de  $4\Phi$ ,  $3\Phi$ ,  $2\Phi$ ,  $1\Phi$ ,  $0\Phi$ ,  $-1\Phi$ ,  $-2\Phi$ ,  $-3\Phi$  y  $-4\Phi$ , para determinación granulométrica y la parte más fina obtenida de esa separación fue analizada por Conteo Láser. Una segunda parte (llamada "bulk" o completa), así como las fracciones restantes, fueron pulverizadas en mortero de ágata hasta conseguir una fracción de malla 200 (0.076 mm) y se analizaron por Difracción de Rayos X (DRX). Finalmente, una tercera parte fue digerida por microondas analítico según el método EPA 3052, para poder determinar por espectroscopia de masas con fuente de plasma inducido (MS-ICP) el contenido de arsenico, cobalto, cromo, cobre, mercurio, maganesio, nickel, plomo, y cinc en el equipo Therma Elemental (modelo PQEXcell, \_Windsford, UK)para los elementos). El antimomio y Fe, fueron determinados

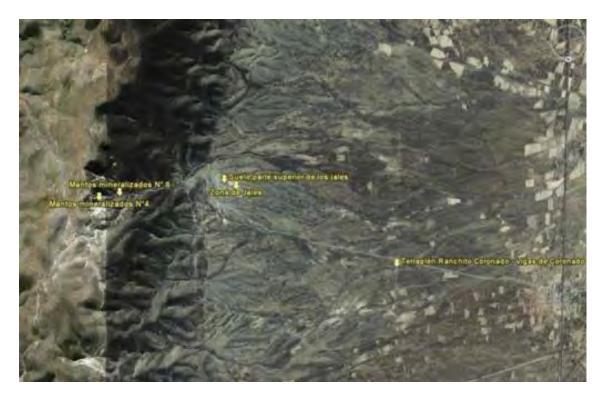


Figura 6.1: Ubicación de las zonas de muestreo en plantas, sedimentos y jales.

por espectroscopia de emisión óptica con fuente de plasma inducido (OES-ICP) en el equipo Termo Elemental (Intrepid II XLS, Franklyn, MA. USA). En la Figura 6.2 se muestra un procedimiento general para el tratamiento de muestras analizadas por MS-ICP.

El control de calidad en las determinaciones analíticas efectuadas, fue a través de la evaluación de blancos, muestras fortificadas (adicionadas de analito para una absorbancia de aprox. 0,1) y patrones de control, así como un material de referencia certificado para comprobar la robustez, reproducibilidad y exactitud del método o posibles efectos memoria para cada uno de los metales a analizar. Las muestras se han analizado por duplicado, con un blanco entre medidas.

La cuantificación de los metales en todas las muestras y métodos se realizó con reactivos analíticos ultrapuros, soluciones estándar procedentes de patrones comerciales (Merck Darmstadt, Germany y J. T. Baker, North Kingstown, RI, USA) y ácidos Baker Instra-Analyzed® (J. T. Baker, North Kingstown, RI, USA). Todo el material de vidrio utilizado en las determinaciones analíticas fue lavado con ácido nítrico al 25 % y agua MiliQ.

Para las determinaciones en sedimentos de arroyo en FP-XRF se utilizó un equipo modelo Alpha 6500 (Woburn, MA, USA) verificado contra material de referencia. Se efectuaron controles de blancos cada 10 determinaciones, según ensayo EPA 6200.

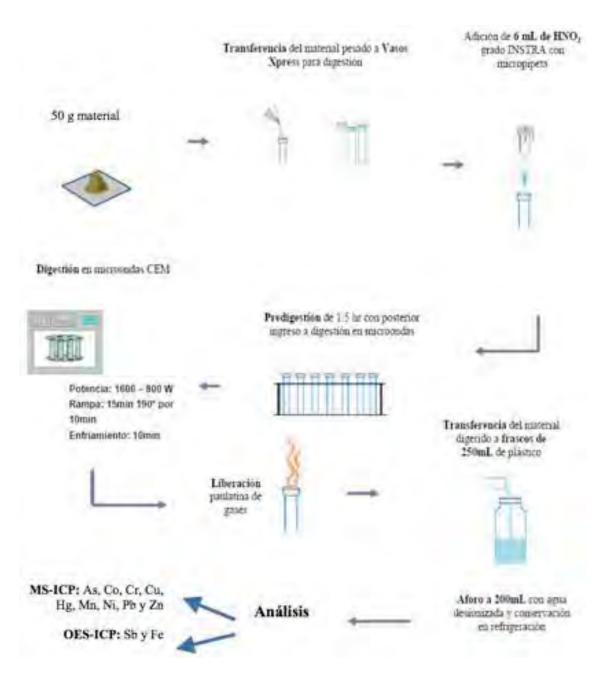


Figura 6.2: Procedimiento general de preparación de muestras de sedimento y jales para análisis de elementos.



Figura 6.3: Mapa de localización de las muestras de agua.

#### 6.2. Agua

Para conocer de una manera más completa la interacción de los metales presentes en los jales de la mina en el sistema ambiental de la mina, se hizo una química completa de elementos mayores y metales a muestras de agua superficial en la zona de jales, y de muestras de pozos de suministro de agua en el Hotel Estación Catorce, en la base minera en Estación Wadley y en el Rancho Las Margaritas (Figura 6.3).

Cada muestra fue colectada en botella de plástico previamente lavada con agua miliQ. Se midió temperatura, pH y conductividad eléctrica de todas las muestras de agua de los diferentes pozos.

Posteriormente se separaron las muestras en dos partes, una se mandó al laboratorio de la Universidad de Salamanca en España, para análisis de isotopía de deuterio y oxígeno. La otra parte se diluyó y analizó por ICP-MS para determinar elementos mayores y trazas.

Los análisis de cationes se realizaron por ICP-MS y los aniones se midieron con Cromatografía Iónica (IC) en el laboratorio de Geoquímica de la Universidad de Wyoming. La cromatografía de líquidos es una técnica muy utilizada, el proceso de separación puede definirse como la transferencia de masas entre una fase estacionaria y una móvil. La mezcla que contiene los compuestos a separar, es disuelta e inyectada a una columna rellena de fase estacionaria a través de la cual es forzada a pasar por una fase móvil impulsada por una bomba de alta presión.

Dentro de la columna, la mezcla se separa en sus componentes en función de su interacción entre las dos fases. Esta separación puede ser modificada eligiendo adecuadamente la fase móvil, la fase estacionaria, el flujo de la fase móvil y la temperatura de la separación. De esta forma la técnica adquiere un alto grado de versatilidad difícil de encontrar en otras técnicas, siendo capaz de separar los componentes de una gran variedad de mezclas, además de que tiene límites de detección altos para poder medir hasta 0,1 partes por billón (ppb; equivalentes a  $\mu g$  / kg) (Barth, 1987; Kharaka y Thordsen, 1992; Ivahnenko et al., 2001).

La espectrometría de masas con fuente de plasma inducido (MS-ICP) es una técnica de análisis inorgánico capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica con un límite de detección de ppb, lo que la hace ideal para el análisis de elementos traza. En este método la muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de argón, una vez formados los iones pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados. Para validar los métodos de análisis utilizados se enviaron muestras por duplicado y triplicado además de un estándar de referencia de composición conocida: NIST 1643e obtenido del "Institute of Standards and Methods", los datos de esta validación se presentan en los resultados de la tesis.

El análisis de isótopos estables de hidrógeno (H), oxígeno (O) y carbono (C) se llevó a cabo en el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca, por medio de un Espectrómetro de Masas de Fuente Gaseosa en Flujo Continuo (Multiflow-MS). Para la determinación de relaciones de isótopos estables (δD, y δ18O) se utilizó el modelo ISOPRIME, fabricado por Micromass (antes VG-Isotech). En este espectrómetro las relaciones isotópicas se obtienen al comparar la razón de la intensidad de los haces iónicos del gas de la muestra con un gas de referencia. La introducción tanto de la muestra como del gas de referencia se realiza ambos inmersos en un flujo de helio que actúa como gas de arrastre y conlleva un vacío mucho menor en el sistema. La muestra llega en forma de pico gaussiano procedente de un sistema de separación cromatográfica, lo que genera un fraccionamiento inherente al sistema que se minimiza por una integración total del pico a analizar. La mayor ventaja de este tipo de espectrómetro radica en su alta productividad y la posibilidad de poder medir muestras con concentraciones mucho menores, del orden de picomoles.

#### 6.3. Plantas

En un trabajo de campo en noviembre del 2007, en un muestreo aleatorio se tomaron 35 muestras de vegetación de 15 especies distintas (las cuales se detallan en el capitulo siguiente) cuyo crecimiento se da de forma natural en la zona de la mina, alrededores y sobre los jales de ésta (Figura 6.4). Fueron tomadas muestras completas (tallos, hojas y raíces), siempre y cuando fue posible, de la mayoría de los diferentes tipos de plantas existentes en el lugar. Las muestras fueron recolectadas con muestreador de acero de calidad quirúrgica y guardadas en bolsas de plástico selladas.

Las plantas recolectadas fueron identificadas en especie y familia taxonómica, en los



Figura 6.4: Crecimiento natural de plantas sobre los jales.

casos posibles, también género. La identificación fue llevada a cabo en el herbario "Jerzy Rzedowski" (QMEX) de la Universidad Autónoma de Querétaro. Todas las muestras fueron fotografiadas y medidas para complementar su identificación. Posterior al muestreo, se lavaron todas los especimenes de plantas recolectados con abundante agua corriente y con agua desionizada. El tratamiento de secado se modificó del convencional para la determinación de metales pesados, el cual consiste en llevar a sequedad en estufa por 40°C hasta peso constante (Baroni et al., 2000); en lugar de ello, las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente (20-25°C), alejados de la luz solar por 60 días, para evitar posibles perdidas de vapores de antimonio en el secado. Una vez secas las muestras, se separó el material en tallo, hojas y raíces.

Se obtuvo un total de 55 muestras una vez separadas por estructura (tallos, hojas y raíces), la finalidad es que el análisis de las mismas dé a conocer con los radios de acumulación, la estructura de la planta dónde tiene la mayor absorción de metales respecto a la concentración en suelo. Se asignaron las muestras como "Hoja", "Tallo" y "Raíz", seguido por el número de la muestra de la planta de la que se trata. De esta manera se obtuvieron 21 muestras de tallo, 27 de hoja y 7 de raíz.

Se pulverizaron individualmente en mortero de ágata, para facilitar el ataque químico de la digestión previa al análisis elemental (Figura 6.5).

Del material de las muestras una vez secado y molido, se realizaron pesadas de 0,1000 g (+ 0,0005 g) en balanza analítica, sobre pesa muestras transfiriendo el material a vasos para digestión en microondas Xpress marca CEM modelo MARSXpress, adicionándose 6 mililitros de ácido nítrico grado INSTRA con micro pipeta y a goteo, dejando predigerir la muestra por cerca de 90 minutos, continuando con la digestión con el mismo método para todas las muestras en el microondas marca CEM modelo MARSXpress. La mezcla es introducida en el horno de microondas para su digestión; con un control de temperatura de 1600 a 800 Watts de potencia al 100 por ciento con una rampa de 15 minutos para  $190^{\circ}$  centígrados de temperatura por 10 minutos, con un enfriado de igualmente 10 minutos.

Una vez llevada a cabo la digestión, se enfriaron los vasos de digestión y se liberó la presión de los gases producidos de manera paulatina evitando así pérdidas de elementos como Hg y antimomio. El contenido fue vertido a frascos de 250 mL de plástico limpios, enjuagando vaso y émbolo con agua desionizada para su posterior aforo a 200 mL también con agua desionizada. Los aforos son realizados en peso, considerando el peso específico del agua desionizada muy próximo a 1 g / mL (Figura 6.6).

Las soluciones muestras se someten a análisis elemental por ICP-MS para determinar concentraciones de arsénico (As), bismuto (Bi), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), mercurio (Hg), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), níquel (Ni), plomo (Pb), antimonio (Sb), cinc (Zn) y cadmio (Cd).

Previo al análisis, las muestras se acidificaron añadiendo unas gotas de HNO3 concentrado para llevarlas a pH cercano a 2. Se prepararon 7 estándares de curva de calibración a partir de estándares certificados conteniendo los analitos de interés en un intervalo de medición de 0,5 hasta 100 mg / L pa6a la medición de las muestras. La metodología está basada en el método 200.8 de la EPA. Las muestras fueron conservadas en refrigeración hasta el análisis, con un período de conservación no mayor de 4 semanas para mantener

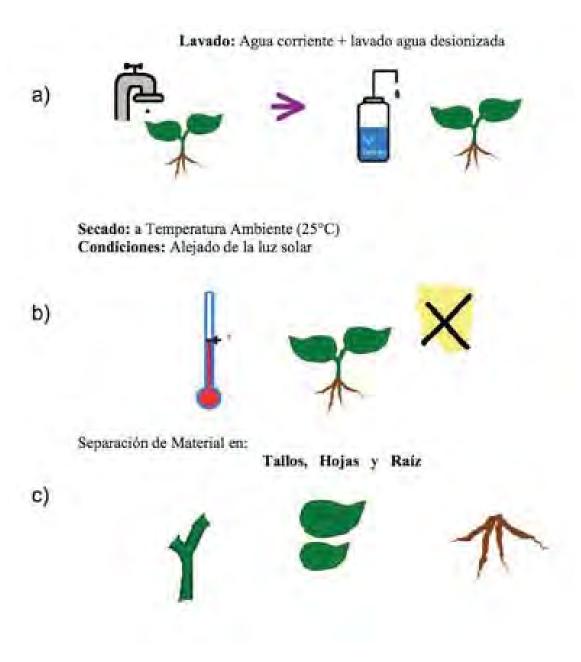


Figura 6.5: Procedimiento de a) Lavado, b) Secado y c) Separación de material, en las muestras de plantas

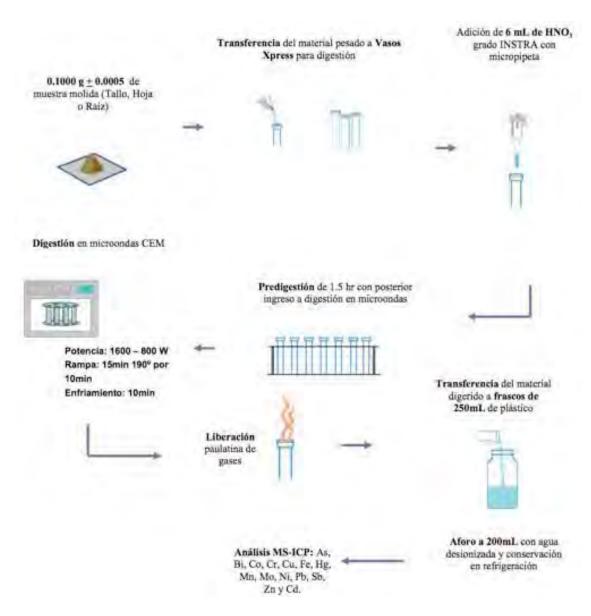


Figura 6.6: Procedimiento general de preparación de muestras de plantas para análisis de elementos..

Cuadro 6.1: Parámetros de flujo y detectores para la medición de las muestras.

Parámetros	Potencia RF (W)	1200
	Flujo gas frío (L/min)	14.59
	Flujo gas auxiliar (L/min)	0.90
	Flujo de gas nebulizador (L/min)	0.78

la veracidad de los resultados del análisis.

Las muestras fueron medidas en un equipo Thermo Electron Corp. modelo X series II acoplado a un automuestreador CETAC ASX-510, el equipo fue optimizado hasta llegar a los valores establecidos; los parámetros de medición se describen en el cuadro siguiente (Cuadro 6.1).

La cuantificación de los metales en todas las muestras se realizó con reactivos analíticos ultrapuros, soluciones estándar procedentes de patrones comerciales (Merck Darmstadt, Germany y J.T. Baker, North Kingstown, RI, USA) y ácidos Baker Instra-Analyzed® (J.T. Baker, North Kingstown, RI, USA). Todo el material de vidrio utilizado en el transcurso del tratamiento de las muestra y las determinaciones analíticas fue lavado con ácido nítrico al 25 % y agua MiliQ.

### JALES Y SEDIMENTOS

El área en superficie de todas las zonas de jales (1, 2, 3 y 4) se estima en 24 650 metros cuadrados (Figura 7.1). Para cada zona se estimó un volumen de material de jale, siendo el total de 1 208 520 m3 de material. El Cuadro 7.1 muestra las áreas y los volúmenes para las zonas 1, 2, 3 y 4 de los jales.

Se recolectaron 13 muestras de las diferentes áreas del jale así como 18 muestras de sedimento del arroyo que nace del jale hacia la parte Noroeste del mismo. Las muestras fueron recolectadas siguiendo un transecto vertical, con un espaciamiento de 30 cm entre cada toma de muestra; se utilizó un muestreador de acero libre de calidad quirúrgico para muestrear el material y se guardó en bolsas de plástico selladas. En la Zona de Jales 2 se colectaron tres muestras, en la Zona de Jales 3, tres más y en la Zona de Jales 4 siete muestras, con un total de 13 muestras.

Las Figuras 7.2 y 7.3 son imágenes de las vistas desde los puntos "A" y "B" hacia los jales, que se encuentran señalados en la figura 7.1 "A" está ubicado al Oeste de los jales y "B" al Este.

#### 7.1. Granulometría de las muestras de jales

Se hizo un estudio de granulometría de cada muestra recolectada. Los resultados son presentados en el cuadro 7.2 y en la Figura 7.4.

La mayoría de las muestras analizadas presentan una distribución unimodal de tipo

Cuadro 7.1: Áreas y volúmenes de los de Jales.

Zona	Area (m <sup>2</sup> )	Volumen (m <sup>3</sup> )
Jales 1	22 100	579 000
Jales 2	3 650	40 570
Jales 3	3 850	584 930
Jales 4	2 775	4 020
	Totales	1 208 520



Figura 7.1: Mapa de las ubicaciones del muestreo Jales y sedimentos de arroyo.



Figura 7.2: Vista desde el punto "A" al Oeste de los jales.



Figura 7.3: Vista desde el punto "B" al Este de los jales.

Cuadro 7.2: Granulometría de las muestras de jales recolectadas y analizadas

	Cuadro 7.2. Granulometria de las muestras de Jales recolectadas y analizadas									uas	
	< 1 cm	8 mm	4 mm	2 mm	1 mm	0,5 mm	0,25 mm	0,125 mm	0,0625 mm	> 0,0230 mm	Peso total en gr.
WS10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.64	16.17	46.36	57.17	131.34
%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.86	12.31	35.30	43.53	100.0
WS12	0.00	0.00	0.00	1.95	3.30	48.76	103.62	76.66	34.24	10.86	279.39
%	0.0	0.0	0.0	0.70	1.18	17.45	37.09	27.44	12.26	3.89	100.0
WS15	0.00	0.00	1.83	1.84	2.30	83.30	158.24	79.15	26.43	8.40	361.49
%	0.0	0.0	0.51	0.51	0.64	23.04	43.77	21.90	7.31	2.32	100.0
WS18	0.00	0.00	0.00	0.20	0.69	22.75	131.46	107.22	79.02	43.32	384.66
%	0.0	0.0	0.0	0.05	0.18	5.91	34.18	27.87	20.54	11.26	100.0
WS20	0.00	0.00	0.00	0.00	1.72	40.62	68.42	45.64	21.78	13.71	191.89
%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	21.17	35.66	23.78	11.35	7.14	100.0
WS22	0.00	0.00	0.00	0.00	1.09	52.24	114.49	80.43	23.55	12.06	283.86
%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.38	18.40	40.33	28.33	8.30	4.25	100.0
WS27	0.00	0.00	0.00	0.00	4.14	21.55	54.52	26.95	21.10	21.87	150.13
%	0.0	0.0	0.0	0.0	2.76	14.35	36.32	17.95	14.05	14.57	100.0
WS33	0.00	0.00	1.26	9.59	14.67	33.03	33.22	54.57	34.56	18.65	199.55
%	0.0	0.0	0.63	4.81	7.35	16.55	16.65	27.35	17.32	9.35	100.0
WS35	0.00	0.00	0.25	2.89	4.8	16.57	63.18	89.04	49.55	32.88	259.16
%	0.0	0.0	0.10	1.12	1.85	6.39	24.38	34.36	19.12	12.69	100.0
WS40	0.00	0.00	0.00	0.00	5.87	2.77	3.25	44.15	60.36	30.41	146.81
%	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	1.89	2.21	30.07	41.11	20.71	100.0
WS42	0.91	0.00	11.04	22.98	34.89	159.30	146.12	80.85	24.80	10.32	491.21
%	0.19	0.0	2.25	4.68	7.10	32.43	29.75	16.46	5.05	2.1	100.0
WS45	0.00	0.00	0.00	0.39	0.76	53.21	213.72	72.87	22.25	7.81	371.01
%	0.0	0.0	0.0	0.11	0.20	14.34	57.60	19.64	6.0	2.11	100.0

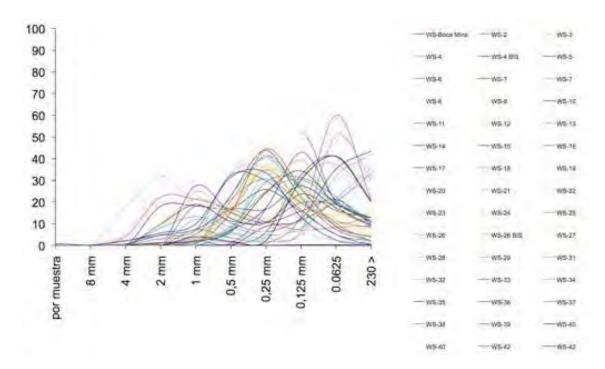


Figura 7.4: Diagrama de distribución de fracciones granulométricas.

gaussiana con un máximo de distribución en la fracción de 0,25 mm. Las muestras WS10, WS35, WS40 y WS42 presentan una distribución unimodal de tipo gauss con un máximo de distribución de fracción < 230 mm, de 0,125 mm, de 0,0625 mm y de 0,5 mm, respectivamente. Por último, la muestra WS33 presenta una distribución bimodal con un máximo para la fracción 0,125 mm y un segundo máximo de distribución para la fracción de 0,5 mm.

A continuación se presentan los resultados para las fracciones finas de las muestras. En el Cuadro 7.3, se muestra la granulometría de las partes finas de jales recolectadas y analizadas, y en la gráfica continua su diagrama de distribución (Figura 7.5).

Todas las muestras analizadas presentan una distribución bimodal con un primer máximo de distribución en la fracción de 48 micras y un segundo menos marcado a la fracción de 6 micras. Las muestras WS22, WS27, y WS33 presentan el segundo pico menor a la fracción de 3 micras.

Las distribuciones observadas ilustran una relativa homogeneidad granulométrica de los jales. Las variaciones observadas son relacionadas con el de tipo varvas observables al afloramiento (Figura 7.6).

#### 7.2. Metales pesados en las muestras de jales

Los resultados para el análisis de elementos de cada muestra por MS-ICP se presentan en el Cuadro 7.5 y la Figura 7.7.

El Cuadro 7.6 contiene los valores de las concentraciones promedio de cada área en los

Cuadro 7.3: Granulometría de las partes finas de muestras de jales

Tamaño en micra	10WS	WS12	15SW	WS18	22SW	WS27	33SW	WS35	40SW	42SW	WS45
1.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.53	5.24	6.51	0.00	0.00	0.00	0.00
6.00	11.77	7.42	14.52	3.65	2.97	2.91	4.73	10.20	10.78	9.77	4.19
12.00	12.49	6.26	10.54	4.66	7.56	7.05	14.31	14.37	10.62	9.72	5.49
24.00	33.42	28.57	26.75	19.82	18.67	22.98	28.33	31.03	30.84	20.67	18.43
48.00	39.84	45.08	40.72	58.82	40.79	46.98	33.95	35.39	46.46	36.23	50.50
94.50	2.49	12.54	7.47	13.05	24.35	14.83	12.17	9.02	1.30	22.09	21.25
187.50	0.00	0.13	0.00	0.00	1.13	0.00	0.00	0.00	0.00	1.51	0.13
375.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

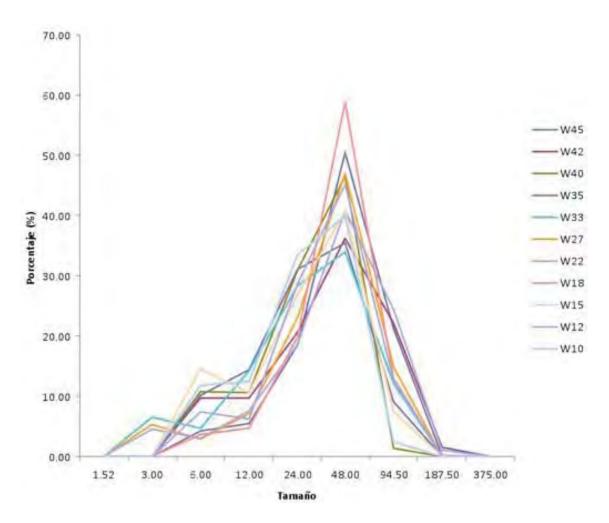


Figura 7.5: Diagrama de distribución de fracciones granulométricas finas.



Figura 7.6: Vista de un flanco de la Zona de Jale 3.

Cuadro 7.4: Concentraciones en ppm en muestras de jales

Muestra	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Hg	Pb
WS-10	11.8	12.4	3388	4.3	16.4	5.6	65.1	57.8	13743	47.5	2.88
WS-12	10.6	6.9	2713	8.1	13.4	5.1	32	20.8	6563	37.44	2.12
WS-15	5.5	7	1441	6.6	12.7	3.5	39.9	28.9	9749	48.4	2.51
WS-18	4.7	5	1041	10	10.5	3.7	33	18.7	6796	29.67	2.64
WS-20	4.9	4.8	996	10.2	11.3	3.1	38.9	22.3	8608	53.13	2.14
WS-22	6.5	7.7	1627	15.4	12.1	3.2	42	17.9	8135	20.93	2.24
WS-27	9.6	6.2	2303	9.2	12.8	5.1	47.5	16.4	8541	15.92	6.79
WS-30	10.5	10.9	2537	6.9	15.8	4.6	66.2	29.6	13626	24.72	2.93
WS-33	12	9.8	3799	7.9	14.8	6.6	58.9	25.7	8789	28.97	7.74
WS-35	7.4	5.8	2545	6.4	11.6	4.2	44.2	13.5	8707	15.48	7.27
WS-40	12.7	11.2	3327	17.5	16.7	6.1	84.4	28.6	13198	35.07	10.0
WS-42	6.5	8.3	2101	10.2	11.7	5.7	63.9	21.6	12786	30.3	10.74
WS-45	4.6	6.5	1341	9.4	11.7	2.8	41.8	30.5	9161	31.9	2.30

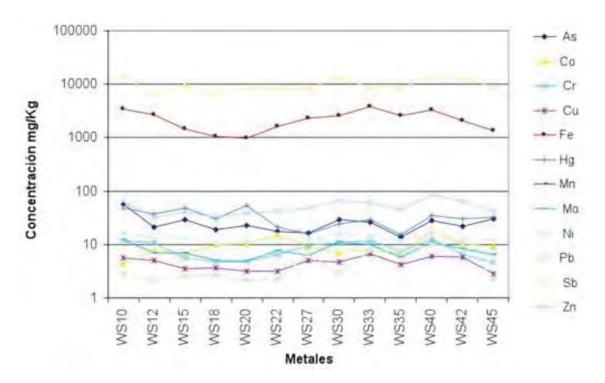


Figura 7.7: Diagrama de spider de los resultados de metales en las muestras de jales.

jales y en el diagrama de spider (Figura 7.8) se presentan gráficamente. Se observa un patrón común en las cuatro áreas analizadas con dos anomalías positivas muy fuertes en hierro y antimonio (arriba de 9 000 ppm) y una tercera menos fuerte en el cinc (arriba de 50 ppm). El antimonio presente encuentran arriba de los niveles de concentración admitidos por la Organización Mundial de la Salud (35 ppm de antimomio) y la legislación en los Países Bajos (3,5 ppm de antimomio).

En el diagrama de concentraciones de metales contra granulometría (Figura 7.9) se puede observar que las fracciones más finas (WS33, WS35, WS40 y WS10) presentan un leve enriquecimiento en antimonio, cinc y arsenico. La distribución de las fracciones granulométricas medidas en las parte finas no presenta correlación alguna con la composición en metales pesados de la muestra.

Debido a la homogeneidad de los resultados obtenidos sobre las áreas de los jales estudiados, así como en la relación granulometría / concentración de los metales medidos, más adelante en las discusiones, asumiremos sobre las interacciones Jales-Agua y Jales-Plantas que el reservorio de metales pesados Jales es homogéneo en su globalidad. Las muestras son ordenadas de izquierda a la derecha según su máximo de distribución de fracción granulométrica, mostrándose a la izquierda las más gruesas y a la derecha las finas.

Cuadro 7.5: Concentraciones en mg/Kg de la zona de Jales 2, 3 y 4 Zona

					0/	0			,		
Zona	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Hg	Pb
Jales 2	7.93	8.67	2 256.3	12.37	13.37	4.87	63.37	26.90	11 715.0	32.42	7.68
Desv. est.	1.0	0.2	0.3	0.4	0.7	0.4	1.0	0.2	176.3	0.1	0.3
Jales 3	9.97	8.83	2 960.3	7.07	14.07	5.13	56.43	22.93	10 374.0	23.06	5.98
Desv. est.	1.3	0.2	0.3	0.4	0.9	0.5	1.3	0.3	167.7	0.1	0.4
Jales 4	7.65	7.14	1 929.8	9.114	12.743	4.18	42.62	26.11	8 876.42	36.141	3.046
Desv. est.	1.4	0.2	0.3	0.6	1.0	0.6	1.4	0.3	160.7	0.1	0.5
WHO									36		
Países Bajos									3.5		

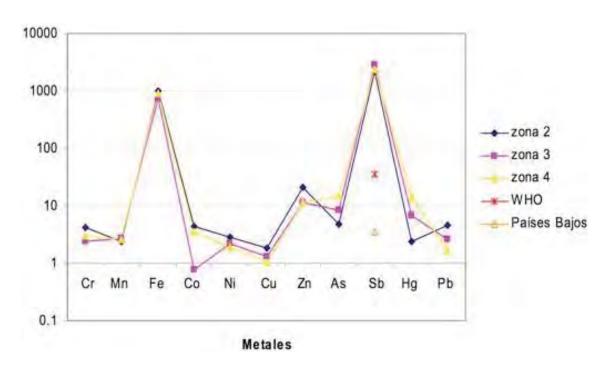


Figura 7.8: Diagrama de promedios de la concentración de metales para la zona de los jales  $2, \ 3 \ y \ 4.$ 

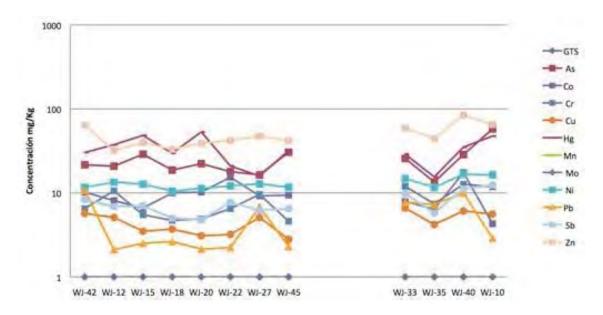


Figura 7.9: Diagrama de la concentración de metales contra su granulometría, ordenadas de izq. a der., de gruesas a finas.

#### 7.3. Contenido de metales en sedimentos de arroyo

Se recolectaron 18 muestras de sedimentos en el arroyo que surge en los jales, las muestras fueron recolectadas a lo largo del arroyo a cada intersección con un afluente. De las muestras colectas, se llevó acabo determinación de metales en fracción fina de 6 (1, 5, 8, 11, 15 y 18) mediante Fluorescencia de Rayos-X de Campo Portable (FP-XRF), el Cuadro 7.7.

Se reportan por debajo del límite de detección del método el cromo (<35 ppm), cobalto (<25 ppm), níquel (<40 ppm) y mercurio (<15 ppm); la Figura 7.10 muestran los resultados de los valores en el Cuadro anterior.

La FP-XRF ha mostrado ser una herramienta adecuada para el análisis de elementos en sedimentos y muestras de suelo, teniendo un amplio campo de aplicación en las ciencias geológicas y de suelos. Los límites de detección y precisión son comparables a otros métodos tradicionales para la determinación de estos elementos para muestras de la misma naturaleza (Raab et al., 2005).

Cuadro 7.6: Contenido de metales en sedimentos de arroyo

Zona	Cr	Со	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Hg	Pb
Arroyo 1	<35	<25	<40	42	54	29	3773	<15	14
Desv. est.				3	3	3	70		3
Arroyo 5	<35	<25	<40	26	45	15	2405	<15	22
Desv. est.				3	3	2	54		3
Arroyo 8	<35	<25	<40	39	49	18	5771	<15	19
Desv. est.				3	3	2	89		3
Arroyo 11	<35	<25	<40	34	21	9	168	<15	18
Desv. est.				3	3	2	16		3
Arroyo 15	<35	<25	<40	42	28	7	175	<15	20
Desv. est.				3	3	2	17		3
Arroyo 18	<35	<25	<40	30	34	9	1130	<15	18
Desv. est.				3	3	2	45		3
WHO							36		
Paises Bajos							3.5		

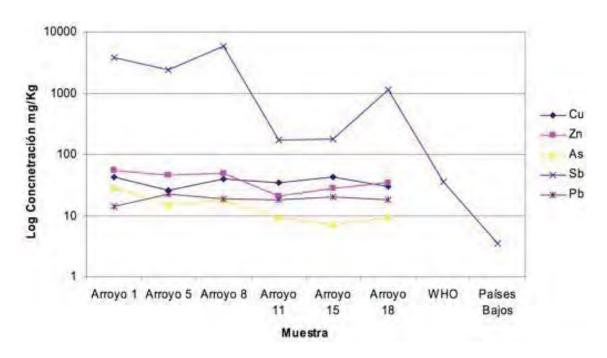


Figura 7.10: Diagrama de las concentraciones de metales en sedimentos de arroyo. Cr, Co, Ni y Hg por debajo del límite de detección.

## **AGUA**

En el presente trabajo, complementariamente a las muestras de jales, sedimentos y plantas se llevaron a cabo análisis de metales por MS ICP en muestras de agua superficial, para comprender de forma local la interacción que los metales presentes en los jales de la mina con el sistema ambiental local. Se analizaron 4 muestras de agua para determinar la naturaleza de la misma y sus concentraciones en metales.

En la Figura 8.1 muestra la ubicación de los puntos de muestreo de agua en los jales, la Estación Wadley, Real de Catorce y Rancho Las Margaritas.

#### 8.1. Datos en campo

Los resultados obtenidos in situ durante el muestreo se presentan en el Cuadro 8.1.

Se puede observar que las condiciones de temperatura y pH de las 4 muestras son muy comparables entre sí. Las temperaturas medidas presentan un rango de 18 hasta 21,6 °C. Este rango de temperatura es consistente con aguas superficial como los jales o someras en los otros casos (< 20 m de profundidad). El pH es neutral (7-7,5), característico de agua en rocas carbonatadas (Cortes et al., 2007).

#### 8.2. Elementos mayores

Los elementos mayores analizados para cada muestra son presentados en el Cuadro 8.2. La Figura 8.2 es el diagrama de scholler para los iones Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

Cuadro 8.1: Nombre y localización de las muestras recolectadas

Muestra	Lat	Lon.	рН	$T^{o}C$
Estación 14.	100°55'2.03"O	23°35'26.17"N	7.4	19,6
Jales	100°59'15.65"O	23°41'42.32"N	7.2	21.6
Las Margaritas	100°59'14.65"O	23°36'36.32"N	7.5	18,2
Est. Wadley	101° 2'36.75"O	23°32'40.86"N	7.3	18,7

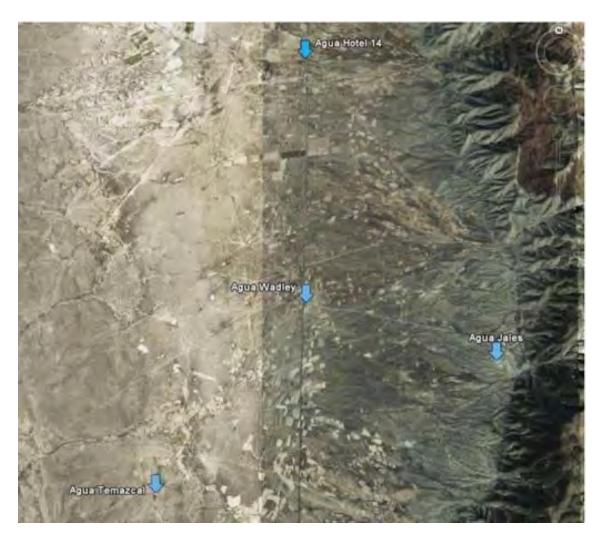


Figura 8.1: Ubicaciones de las muestras de agua.

Cuadro 8.2: Concentraciones de elementos mayores en muestras de agua (en ppm).

Muestra	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	HCO3	Cl-	NO3-	SO4=	F-	SDT
Estación 14.	37.40	1.68	178.13	10.38	281.00	19.22	13.26	312.46	0.46	853.99
Jales	1.40	3.93	70.56	1.48	146.00	1.88	3.38	72.43	0.36	301.40
Las Margaritas	46.35	2.55	225.61	9.29	49.00	28.75	68.39	566.16	0.70	996.80
Est. Wadley	7.74	1.14	76.63	3.13	220.00	7.46	5.17	35.78	0.13	357.17

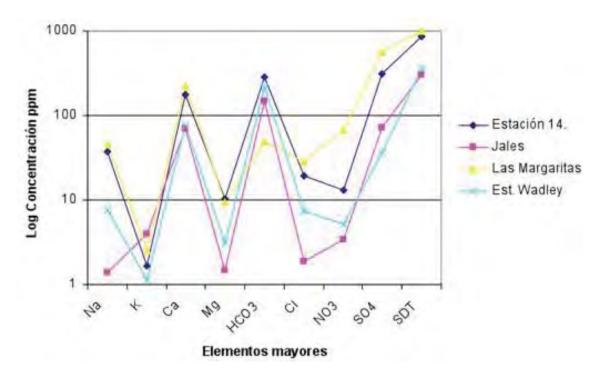


Figura 8.2: Diagrama de schoeller (elementos mayores) de los siete iones que controlan los procesos hidrogeoquímicos en las aguas recolectadas

 ${\rm Cl}^{\text{-}},\,{\rm NO_3}^{\text{-}},\,{\rm SO_4}^{2\text{-}}$ y F-, así como los sólidos disueltos totales (SDT) para cada punto.

Los diagramas de schoeller o de columnas verticales permiten observar la relación entre iones de un grupo de muestras de agua y detectar comportamientos similares, es decir la huella digital que diferencia entre cada muestra, esto nos permite agrupar a las aguas con comportamientos parecidos y sugerir una misma fuente.

Las muestras presentan curvas homogéneas con altas concentraciones en  ${\rm Ca^{2+}}$ ,  ${\rm HCO_3^-}$ , y  ${\rm SO_4^{2-}}$  para las muestras del Hotel de la Estación Catorce, y de la Estación Wadley. La muestra colectada en los Jales comparte el mismo patrón que las muestras precedentes con la excepción de presentar una concentración más baja en  ${\rm Na^+}$ , indicando no una fuente diferente, sino un agua menos evolucionada (con una interacción agua-roca limitada o con diferente roca). Estas muestras son por lo tanto representativas de un mismo acuífero somero. La muestra colectada en el Rancho Las Margaritas presenta un patrón comparable a un contenido menor en  ${\rm HCO_3^-}$  y más alto en  ${\rm Cl^-}$  y  ${\rm NO_3^-}$ , indicando un posible aporte

Cuadro 8.3: Concentraciones de elementos traza de las muestras de agua (en ppb)

Muestra	Li	Al	Si	Ti	V	Se	Sr	Мо
Estación Catorce	10.3	2.6	9800	1.3	1.3	4.7	1846.6	0.6
Jales	3.5	20.6	2000	0.7	0.9	10.8	2244.6	13.8
Las Margaritas	31.4	2.1	12800	1.9	3.3	3.5	3798.8	2.0
Est. Wadley	5.1	0.6	6300	0.8	1.1	1.9	642.6	1.6

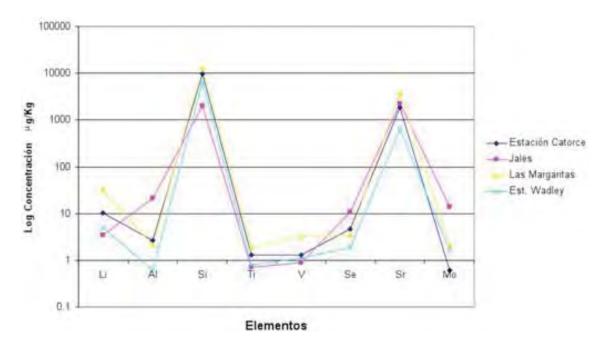


Figura 8.3: Diagrama de spider de elementos trazas.

hidrotermal, concordando en con su posición geográfica y las líneas estructurales conocidas (COREMI, 2005).

#### 8.3. Elementos trazas

Los elementos trazas analizados para cada muestra son presentados en el Cuadro 8.3 en ppb (µg /Kg), y en la Figura 8.3 los diagramas de los siete iones que controlan los procesos hidrogeoquímicos en las aguas recolectadas.

Los resultados obtenidos de las diferentes muestras presentan un mismo patrón con un enriquecimiento importante en Silicio y estroncio, así como la ausencia de valores en berilio y cadmio. La homogeneidad de los resultados obtenidos permite confirmar la hipótesis antes enunciada, qué dicha muestras comparten una misma fuente y un mismo proceso agua-roca, es decir que son asimilables a un mismo acuífero o al menos son comparables entre sí.

Cuadro 8.4: Datos medidos *in-situ* de las diferentes aguas recolectadas.

Muestra	$\delta^{18}O$	δD
Jales	-3.5	-27.05
Estación Catorce	-10.5	-72.6
Rancho Las Margaritas	-3.5	-27.05

Cuadro 8.5: Concentraciones de metales en agua.

Muestra	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Pb
Estación Catorce	4.5	0.4	700	0.3	6.6	1.1	33.4	1.2	0.7	1.0
Jales	2.6	1.7	300	0.2	5.4	5.3	8.9	4.5	1645.1	0.2
Las Margaritas	2.6	0.3	900	0.3	8.1	1.3	36.9	2.1	2.2	0.1
Est. Wadley	4.5	0.1	300	0.1	2.8	4.8	14.2	0.5	1.2	0.4

#### 8.4. Datos isotópicos

Los datos isotópicos de deuterio y oxígeno analizados para cada muestras son presentados en el Cuadro 8.4, los mismos datos son presentados en forma gráfica en la Figura 8.4, comparados con los datos obtenidos de la literatura sobre los niveles presentes en aguas meteóricas a nivel mundial (Craig y Gordon, 1964), con la parte Norte Central de México (Cortés et al., 2007) y en aguas subterráneas en la parte Norte Central de México (Wassenar et al., 2009).

Se puede observar que las muestras colectadas en la Estación Catorce y en el Rancho Las Margaritas presentan la misma ubicación sobre las líneas de aguas meteóricas mundial y local, y en el borde de la nube de puntos de las aguas subterráneas. Por lo cual podemos asumir, son aguas subterráneas de fuente meteórica con poca interacción agua-roca. El agua superficial muestreada en la zona de jales se ubica debajo de los dos trenes de evolución isotópicos de aguas meteóricas y comparando la posición de ésta con la línea de aguas subterráneas es compatible con el tren, lo que es característico de un agua que sufrió un fenómeno de evaporación.

#### 8.5. Metales pesados

Los valores de concentración de metales determinados en cada muestras son presentados en el Cuadro 8.5 en ppb ( $\mu g$  /Kg), y son representados en las Figura 8.5.

Los resultados obtenidos en las muestras colectadas en el Hotel Catorce y el Rancho Las Margaritas son muy comparables, con algunas anomalías positivas en cromo, nickel, y cinc. La muestra obtenida en Estación Wadley presenta en general un mismo patrón con concentraciones siempre más bajas a excepción del cobre que podría deberse a la tubería del lugar.

La muestra colectada en los jales presenta concentraciones comunes en cromo, cobalto, nickel, y plomo, teniendo concentraciones más bajas en cinc y mayores en manganesio,

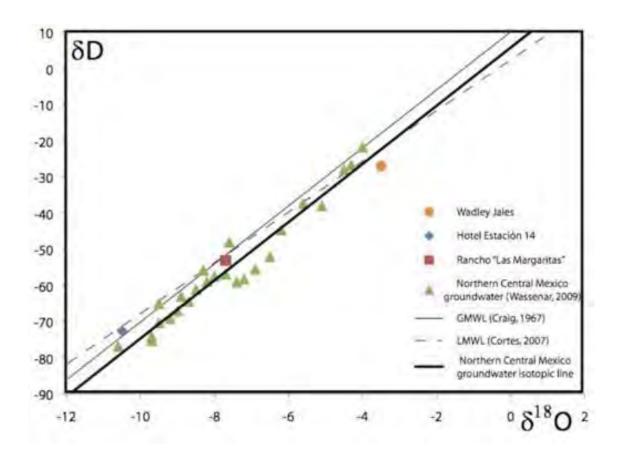


Figura 8.4: Diagrama  $\delta D\text{-}\delta^{18}O$  de las muestras de aguas recolectadas

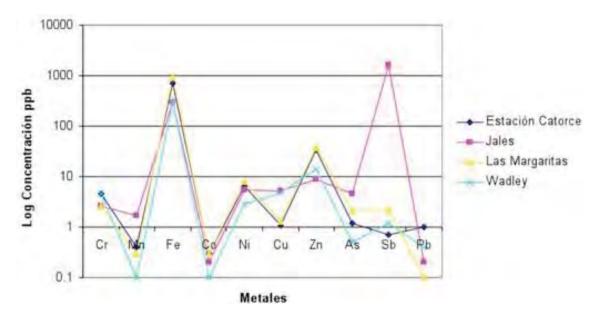


Figura 8.5: Diagrama de spider de las concentraciones de metales pesados en agua.

Cuadro 8.6: Condiciones químicas del modelado en mM y µM respectivamente

Elementos	Cl-	CO3 <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	Sb(OH)6	SO <sub>4</sub> <sup>2</sup> -	Ni <sup>2+</sup>	$\mathrm{Zn}^{2+}$	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SeO <sub>4</sub> <sup>2</sup> -
Concentraciones en mM	-	2,39	-	13,5	1,51	-	0,14	143	-
Concentraciones en µM	50	-	60	-	-	92	-	-	58

cobre, arsenico y por supuesto, antimonio. La concentración en antimonio es tres órdenes más grande en magnitud. Los valores de metales pesados determinados en el agua del Hotel Catorce, el Rancho Las Margaritas y la Estación Wadley, comparten claramente el mismo acuífero. El agua recolectada en los Jales comparte un historia común (la roca encajonante) pero está altamente afectada por los metales presentes en el jale (arsenico y antimonio).

Es importante mencionar que las concentraciones medidas en las muestras de agua del Hotel Catorce, el Rancho Las Margaritas y la Estación Wadley, están por debajo de los niveles antimonio a nivel internacional (6.0 ppb Sb, EPA), a lo que no se puede mencionar que sea posible una contaminación debido a los jales. Tampoco es posible relacionar las concentraciones equivalentes de cinc en los jales (sedimentos, 50 ppm) y en las diferentes aguas (10 ppb), ya que estás aumentan en concentración conforme se alejan en distancia de los jales, es muy probablemente que otra fuente natural de cinc exista en la columna sedimentaria presente en el valle enriqueciendo las aguas en éste metal.

El agua muestreada en el área de jales comparte el mismo patrón general con las demás muestras, sin embargo presenta una concentración más alta en molibdeno y arsenico, así como antimonio, estando está última muy por encima de las demás. Lo que ésta muestra presenta es coherente, tomando en cuenta que fue tomada en los jales, aún así, su patrón es comparable con las demás muestras.

# 8.6. Diagramas Eh-pH

La utilización de diagramas de tipo Eh-pH como herramienta para resolver problemas geoquímicos fue propuesta hace tiempo por Garrels y Christ (1965), y Krauskopf (1979), retomándose en estos últimos años con un gran interés en estudios de tipo ambiental, en particular enfocados a los desechos de minería. Este diagrama permite determinar cuáles son las especies inorgánicas predominantes en el agua que han interactuado con un suelo (o jales) a 25  $^{\circ}$ C de temperatura y a 1 atmósfera de presión.

Los análisis del agua recolectada en la zona de jales son utilizados como datos de entrada en la simulación de la movilización de los metales pesados y la solubilización de los metaloides (arsenico y antimomio). Así mismo, como en las determinaciones de las fases fitodisponibles en equilibrio en las condiciones naturales de pH y temperaturas medidas. Las condiciones utilizadas para establecer los diagramas Eh-pH son presentados en el Cuadro 8.6.

En la Figura 8.6 muestra las fases de carbono (en rojo) y azufre (en azul) en equilibrio según la evolución de las condiciones de pH y Eh para las muestras colectadas. El área

gris representa las condiciones de pH medidas en la totalidad de las aguas muestreadas así como la presencia de sulfatos  $(SO_4^{2-})$  y bicarbonatos  $(HCO_3^-)$ ; por lo cual las condiciones son de Eh positivos, lo que es coherente con el carácter "superficial" de las aguas someras.

En la Figura 8.7 se puede observar las fases de antimonio (rojo), cinc (verde) y níquel (azul) en equilibrio, según la evolución de las condiciones de pH y Eh. Se eligió representar los dos elementos de concentraciones más altas (Zn y antimomio) tanto en el jale como en las plantas y compararlos con el comportamiento de un elemento de concentración baja en el jale y ausente en las plantas (Ni). En gris se delimita el área compatible con las condiciones de pH medidas en el agua y la presencia de fase fitodisponible de cinc y antimonio.

El programa de equilibrio geoquímico Medusa (Puigdomenech, 1979) sugiere que la movilidad del antimonio (en rojo) es debida a la presencia de valentinita ( $Sb_2O_3$ ) y cerventita ( $Sb_2O_4$ ) en los jales (parte de la mineralización de óxidos procesada), que bajo condiciones de Eh superior a 0,5 se equilibran en hidróxido de antimonio ( $Sb(OH)_6$ ), que representa la única especia disponible que puede ser captada por las plantas. Estos resultados son coherentes con la determinación de especiaciones en agua subterráneas obtenidas por Denys et al., (2008), Oorts et al., (2009), y Tella et al. (2009), quiénes estudiaron la especiación de antimonio en suelo y agua relacionadas con la muy baja materia orgánica disuelta (DOC = dissolved organic matter) cuyos valores son similares a los de los jales mineros.

La movilidad del zinc (en verde) probablemente es debida a la presencia de calamina (o hemimorfita,  $Zn_4[(OH)_2SiO_7]$   $H_2O$  y smithsonita ( $ZnCO_3$ ) en los jales (parte de la mineralización de óxidos procesada) que, bajo condiciones de Eh superior a 0,5, se equilibran en ion cinc ( $Zn^{2+}$ ), hidrosmithsonita ( $ZnCO_3$ :  $H_2O$ ) e hidrozincita ( $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ) con el incremento del pH. Estas tres últimas representan las especies disponibles que pueden ser captadas por las plantas. La presencia de especies oxidadas permite que a cualquier pH y por un Eh positivo haya formación de sulfato de zinc ( $ZnSO_4$ ), de hidrosmitsonita y hidrozincita que son especies fitodisponibles, lo que explica los niveles detectados de zinc en las diferentes aguas.

La ausencia de movilidad del níquel (en azul) en las condiciones determinadas (pH de 6,5-8,0; Eh >0,5) es debida a la presencia de especies como la morenosita (sulfato de níquel (NiSO<sub>4</sub>)) o de hellyerita (NiCO<sub>3</sub>) con el incremento de pH. Para lograr el equilibrio de una especie fitodisponible como la jamborita (Ni(OH)<sub>2</sub>) o de hidróxido de níquel (b-NiOOH)) se necesitaría incrementar las condiciones de pH (arriba de 8,5) y de oxidación por arriba de 0,75.

En el caso de la fijación de metales por las plantas por el proceso de absorción, la modelación por el programa Medusa ilustra que los parámetros importantes no son tanto la concentración de los metales en el suelo sino las fases minerales presentes y las condiciones de pH y Eh del agua que interactúa con el suelo (o jale). Bajo condiciones de pH neutral a básicas y Eh positivo las fases minerales oxidadas son más fácilmente transformadas en especies disueltas fitodisponibles (hidróxidos en general). Como se ilustró con el níquel, las condiciones de solubilización a 25°C y 1 atm no son idénticas para todos los metales.

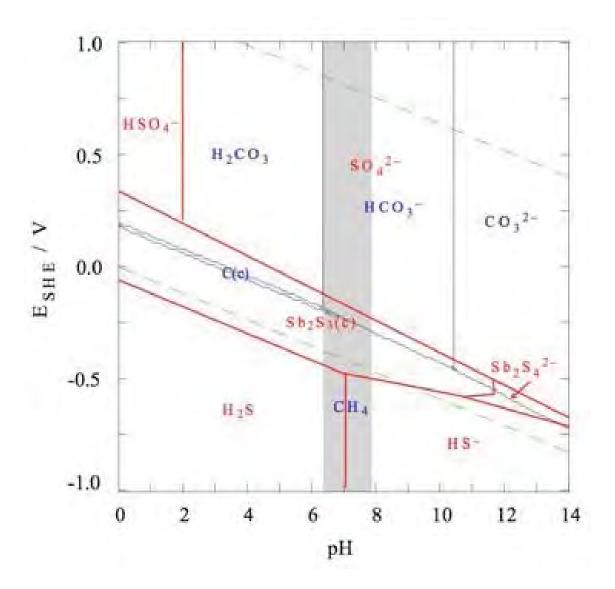


Figura 8.6: Diagrama Eh-pH de las especies S-C.

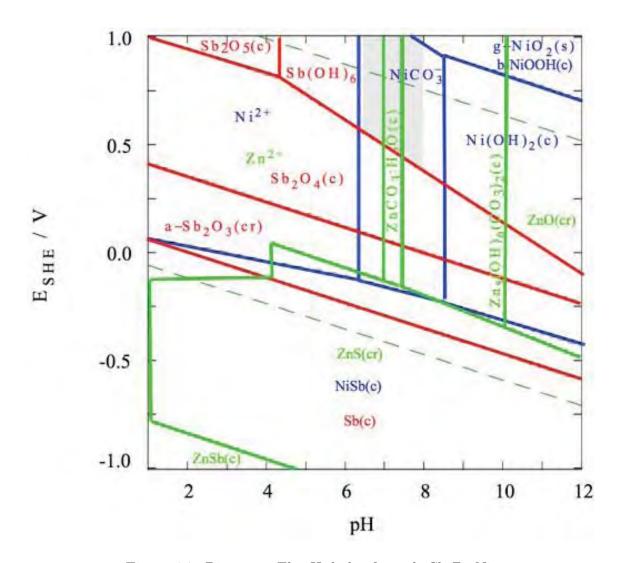


Figura 8.7: Diagrama Eh-pH de las fases de Sb-Zn-Ni.

# Capítulo 9

# **PLANTAS**

#### 9.1. Caracterización

Todas las plantas fueron identificadas concordando con especies de matorrales desérticos, micrófilos y espinosos que forman la vegetación predominante de la región (Figura 9.1); se exceptuó la identificación de la muestra M-34, debido a que no se contó con elementos suficientes para su identificación, muy probablemente se trate de alguna especie introducida en la región y de poco crecimiento. Las muestras colectadas fueron lavadas y secadas, se seleccionaron las estructuras correspondientes teniendo como resultado 20 muestras de tallos, 22 de hojas y 7 de raíces. La asignación para estás fue el numero de muestra de acuerdo al muestreo, antecedido por la estructura del que se trata; por ejemplo, "Hoja-01" y "Tallo-01" corresponde a las estructuras de hoja y tallo, seleccionados de la muestra M-01. En el Cuadro 9.1 y 9.2 se muestran las especies caracterizadas, el área donde fueron muestreadas, las coordenadas geográficas y el nombre y estructuras que componen la muestra.

A continuación se describen algunas características de acuerdo al Sistemas Integrado de Información Taxonómica de la Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (SIIT CONABIO, 2009), de cada una de las especies identificadas.

#### $9.1.1. \quad BUDDLEJACEAE \ Buddleja \ sp$

La BUDDLEJACEAE Buddleja sp. es una especie originaria de México y algunas regiones adyacentes en el suroeste de E.U.A. En México se ha registrado en más de 25 Estados de la República, siendo una planta ampliamente distribuida. Se distingue por sus pequeñas inflorescencias paniculadas; los lóbulos de la corola son redondeados. Es un arbusto erguido, dioico o hermafrodita, de 1 a 2 m de alto, su tallo es estrelladopubescente en las partes jóvenes, pero se vuelve glabro, y tiene una corteza costrosa. Sus hojas son opuestas, las basales con líneas estipulares conspicuas, pecíolos de 1 a 4 cm de largo, láminas ovadas, de 12 a 23 cm de largo por 6 a 14 cm de ancho, ápice agudo a acuminado, margen serrado, doblemente serrado, crenado o dentado, base obtusa o atenuada a decurrente, textura papirácea, haz casi sin pelos, envés con pelos estrellados-

Cuadro 9.1: Cuadro identificación de nombre y estructuras del muestreo de plantas realizado

Muestra	Área de muestreo	Coordenadas geográficas	Nombre
M-01	Mantos min. Nº8	23°35'30.37"N; 100°53'32.16"O	$BUDDLEJACEAE\ buddleja\ sp$
M-02	Mantos min. Nº8	23°35'30.37"N; 100°53'32.16"O	RUSCAEAE (nolinaceae) dasylirion sp
M-03	Mantos min. Nº8	23°35'30.37"N; 100°53'32.16"O	$ASTERACEAE\ compositae\ Gymnosperm\ glutinosum$
M-04	Manto min. №6	23°35'39.36"N; 100°53'25.97"O	PINACEAE pinus sp
M-05	Mantos min. Nº4	23°35'33.98"N; 100°53'17.68"O	PINACEAE pinus sp
M-06	Mantos min. Nº4	23°35'33.98"N; 100°53'17.68"O	$BUDDLEJACEAE\ buddleja\ sp$
M-09	Mantos min. Nº4	23°35'33.98"N; 100°53'17.68"O	PINACEAE pinus sp
M-12	Jales zona 4	23°35'19.16"N; 100°54'55.10"O	$ASPHODELOCEAE\ asphodelus\ fistulosus$
M-13	Jales zona 4	23°35'19.14"N; 100°54'54.78"O	$SOLANACEAE\ nicotiana\ glauca$
M-14	Jales zona 4	23°35'19.29"N; 100°54'54.68"O	$ASPHODELOCEAE\ asphodelus\ fistulosus$
M-16	Jales Zona 3	23°35'20.65"N; 100°54'58.57"O	CUPRESSACEAE juniperus aff. Montañus
M-17	Jales Zona 3	23°35'20.65"N; 100°54'58.57"O	CUPRESSACEAE juniperus aff. Montañes
M-18	Jales Zona 2	23°35'23.99"N; 100°54'59.95"O	MYRTACEAE eucalyptus aff. Globulus
M-19	Jales Zona 2	23°35'23.12"N; 100°54'59.06"O	MYRTACEAE eucalyptus aff. Globulus
M-20	Jales Zona 2	23°35'24.37"N; 100°55'0.48"O	$AGAVACEAE\ yucca$
M-21	Jales Zona 2	23°35'24.41"N; 100°54'59.49"O	$ANACARDIACEAE\ schinus\ molle$
M-22	Jales Zona 1	23°35'26.05"N; 100°55'1.95"O	$SOLANEACEA\ nicotiana\ glauca$
M-24	Jales Zona 1	23°35'26.53"N; 100°55'1.10"O	$ASPHODELOCEAE\ asphodelus\ fistulosus$
M-27	Parte supJales	23°35'20.54"N; 100°54'51.46"O	$CACTACEAE\ echinocactus\ platyacanthus$
M-29	Parte sup. Jales	23°35'20.54"N; 100°54'51.46"O	$BERBERIDACEAE\ berberis\ trifolio ata$
M-32	Terrapl. V. de Coronado	23°36'20.29"N; 100°57'6.81"O	Zygophyllaceae Larrea tridentata (Gobernadora)
M-34	Terrapl. V. de Coronado	23°35'51.57"N; 100°57'7.37"O	(indet.)

Cuadro 9.2: Identificación de nombre y estructuras del muestreo de plantas realizado

Ido.	numeación de nombre y estractaras de	JI III GOO	TOO GO	Prances
Muestra	Nombre	Tallo	Hoja	Raíz
M-01	$BUDDLEJACEAE\ buddleja\ sp$	Tallo-01	Hoja-01	-
M-02	$RUSCAEAE\ (nolinaceae)\ dasylirion\ sp$	Tallo-02	Hoja-02	-
M-03	ASTERACEAE compositae $Gymnosperm$ $glutinosum$	Tallo-03	Hoja-03	Raíz-03
M-04	$PINACEAE\ pinus\ sp$	Tallo-04	Hoja-04	-
M-05	$PINACEAE\ pinus\ sp$	-	-	Raíz-05
M-06	$BUDDLEJACEAE\ buddleja\ sp$	Tallo-06	Hoja-06	-
M-09	$PINACEAE\ pinus\ sp$	Tallo-09	Hoja-09	-
M-12	$ASPHODELOCEAE\ asphodelus\ fistulosus$	Tallo-12	Hoja-12	Raíz-12
M-13	$SOLANACEAE\ nicotiana\ glauca$	Tallo-13	Hoja-13	Raíz-13
M-14	$ASPHODELOCEAE\ asphodelus\ fistulosus$	Tallo-14	Hoja-14	Raíz-14
M-16	CUPRESSACEAE juniperus aff. Montañus	Tallo-16	Hoja-16	-
M-17	CUPRESSACEAE juniperus aff. Montañes	Tallo-17	Hoja-17	-
M-18	MYRTACEAE eucalyptus aff. Globulus	Tallo-18	Hoja-18	-
M-19	MYRTACEAE eucalyptus aff. Globulus	Tallo-19	Hoja-19	-
M-20	$AGAVACEAE\ yucca$	-	Hoja-20	-
M-21	$ANACARDIACEAE\ schinus\ molle$	Tallo-21	Hoja-21	-
M-22	SOLANEACEA nicotiana glauca	Tallo-22	Hoja-22	Raíz-22
M-24	$ASPHODELOCEAE\ asphodelus\ fistulosus$	Tallo-24	Hoja-24	Raíz-24
M-27	CACTACEAE echinocactus platyacanthus			Planta-27
M-29	$BERBERIDACEAE\ berberis\ trifolio ata$	Tallo-29	Hoja-29	
M-32	Zygophyllaceae Larrea tridentata (Gobernadora)	Tallo-32	Hoja-32	-
M-34	(indet.)	Tallo-34	Hoja-34	-



Figura 9.1: Vegetación predominantemente matorrales desérticos, micrófilos y espinosos.

tomentulosos; las hojas superiores con líneas estipulares muy conspicuas, subsésiles o con peciolos de hasta 1 cm de largo, lanceoladas, de 1 a 12 cm de largo por 0,1 a 3 cm de ancho, ápice acuminado, margen entero o irregularmente serrado, base atenuada a decurrente, venación marcada en el envés, textura papiráceae, con pelos estrellados-tomentulosos en ambas caras. Las flores que produce son cáliz de 3 a 4 mm de largo, con pelos en el exterior; corola de 4,5 a 6 mm de largo, amarillo-verdosa, los frutos o semillas van de 2,5 a 5 mm de largo, los frutos son de numerosas semillas, de más o menos 1 mm se largo por 0,3 mm de ancho, aladas. Tolera muy bien a las sequías y heladas. Las especies del género Buddleja tienen un efecto positivo sobre los ecosistemas ya que regeneran suelos, controlan la erosión, infiltran agua de lluvia y sirven como abrigo y sombra de la fauna silvestre. Tiene un uso medicinal para bajar la temperatura y como desinflamante; la madera se utiliza en la construcción, para elaborar mangos de implementos agrícolas, y las varas se utilizan como tutores; como combustible, como planta melífera y en menor grado como forraje.

La muestra M-01 (Figura 9.2) pertenece a esta especie de plantas, fue recolectada en el área de mantos mineralizados 8 de los jales, correspondiendo a una rama del arbusto (34,5 cm longitud), se prepararon sus hojas y tallos para análisis de contenido de metales.

Otra rama del espécimen *BUDDLEJACEAE Buddleja sp.* (longitud aproximada de 18 cm) fue muestreada en el área de mantos mineralizados 4; de ésta se prepararon para análisis muestras de hojas y tallos y se identificó como la muestra M-06 (Figura 9.3).



Figura 9.2: Muestra M-01.  $BUDDLEJACEAE\ Buddleja\ sp.$ 



Figura 9.3: Muestra M-06  $BUDDLEJACEAE\ buddleja\ sp.$ 



Figura 9.4: Muestra M-02 RUSCACEAE (nolinaceae) Dasylirion sp.

## 9.1.2. RUSCACEAE (nolinaceae) Dasylirion sp

Las plantas de RUSCACEAE (nolinaceae) Dasylirion sp. (Figura 9.4) son perennes con una raíz de propagación de 2 a 8 mm de diámetro. Sus tallos son cortos o alargados, a menudo con tronco elevado o recostado. Las hojas persistentes son de cuchilla de larga lineal, fibroso, glabras, a veces ceroso-glaucous, bases ampliadas, el solapamiento, en forma de cuchara, con márgenes fuerte, curvo, ápice fibroso. Tiene flores pequeñas, funcionalmente unisexual, algunas plantas sólo con flores masculinas, otras sólo con flores femeninas; crece en zonas áridas y en regiones montañosas de México. La Dasylirion sp. es una importante fuente de alimento, los bulbos son asados en la piedra y machacados en pasteles y las hojas son ampliamente utilizadas para tejer canastos. La muestra identificada como M-02 corresponde a un espécimen completo de esta especie, midiendo cerca de los 40 cm desde el inicio del bulbo hasta la punta de las hojas; en esta muestra se consideraron dos elementos para su análisis: tallos (desde la parte del bulbo de la planta hasta el nacimiento de las hojas) y hojas.



Figura 9.5: Muestra M-03 ASTERACEAE (Compositae) Gymnosperm glutinosum.

### 9.1.3. ASTERACEAE Compositae Gymnosperm glutinosum

También del área de los mantos mineralizados 8 fue recolectada la muestra M-03 de ASTERACEAE (Compositae) glutinosa (Asteraceae = Compositae Gymnosperma glutinosa (Spreng.) Less. Tatalencho) (Figura 9.5). Ésta especie es una planta nativa de nuestro país y se encuentra en Estados (Villaseñor y Espinosa, 1998) como Querétaro y San Luís Potosí entre muchos otros; forma poblaciones grandes sobre todo en parcelas de cultivo abandonadas o en descanso. Es una planta herbácea o sufrútice (herbácea con base leñosa), perenne, erecta, glabra o casi glabra, pegajosa. Crece 1 m (raramente 2) de alto, sus tallos son más o menos ramificados, estriados. Las hojas son alternas, lineares a lanceoladas, de 1 a 8,5 cm de largo, de 1 a 9 mm de ancho, agudas o acuminadas en el ápice, margen entero, trinervadas, densamente punteadas en ambas caras, sésiles a casi sésiles. Su inflorescencia es compuesta de cabezuelas numerosas, sésiles o sobre pedúnculos hasta de 3 mm de largo y se disponen en densos conjuntos terminales. Se utiliza como planta medicinal y en la elaboración de escobas. De ésta muestra se prepararon para análisis hojas, tallo y raíz, el espécimen muestreado fue completo, de aproximadamente 48,5 cm de largo (Figura 9.5).

#### 9.1.4. PINACEAE Pinus sp

La muestra M-04 corresponde a una rama de PINACEAE Pinus sp. (36 cm longitud) muestreada de la parte del socavón del área de mantos mineralizados 6. Este árbol llega a medir hasta 40 m de altura por aproximadamente 1 m de diámetro, de ramas extendidas y verticiladas; corteza grisácea y lisa en los árboles jóvenes, áspera y de color moreno rojizo en los viejos, dividida en placas irregulares. Ramillas grisáceas a rojizas, en verticilos dobles; base de las brácteas caducas. Hojas de a cinco, de 8 a 15 cm; en fascículos algo espaciados, son delgadas, triangulares, extendidas, en la extremidad de las ramillas; verdosas, algo obscuras, glaucas en sus caras internas. Se encuentran en pares o en grupos de tres, pocas veces solitarios; colgantes y caedizos, de coloración café-amarillenta, opaca o muy levemente lustrosa, resinosos, sobre todo en la base del cono y en la punta de las escamas. Tienen semillas oscuras de 8 mm de largo, con manchas claras; alas de 30 a 35 mm por 8 de ancho, enteramente adheridas a las semillas. Es nativo de las montañas del sudeste de México y oriente de América Central, Sierra Madre del Sur y el este del Eje Volcánico Transversal. Especie arbórea de hábito terrestre común en suelos areno-limosos, profundos, de pH ácidos. A pesar de su origen tropical es sorprendentemente tolerante a frío. Fueron preparados para su análisis de elementos hojas (estructuras verdes de la rama) y tallo (Figura 9.6).

Una muestra de raíz de la *PINACEAE Pinus sp.* fue recolectada del área de mantos mineralizados 4, se identificó como M-05 (Figura 9.7); se preparó para análisis como estructura única

Otra muestra de *PINACEAE Pinus sp.*, fue muestreada de los árboles del área de los mantos mineralizados 4; la especie es como se describe para la M-04 y M-05 estas ramas conformaron la muestra M-09 y se prepararon para análisis hojas y tallos (Figura 9.8).

#### $9.1.5. \quad ASPHODELOCEAE \ Asphodelus \ fistulosus$

La Asphodelus es una planta amacollada que a primera vista puede parecer un pasto. Es de origen Mediterráneo, y actualmente se está extendiendo en muchas partes de la República, sobre todo en el Centro, principalmente a lo largo de las carreteras y en regiones semisecas. También se llega a observar en vegetación de matorral natural, y por lo tanto es de relevancia como invasiva. Es introducida del Viejo Mundo. Su distribución secundaria es en Estados Unidos y México. En México está registrada de Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Estado de México, Nuevo León, Querétaro, San Luís Potosí, Tamaulipas, Tlaxcala, Veracruz. Es una especie exótica naturalizada. Es una planta amacollada, con hojas parecidas a un pasto, pero algo carnosas, flores de 6 segmentos, color blanco o rosado y una raya oscura, de menos de 1 cm en diámetro, arregladas principalmente a lo largo de un eje, el fruto una cápsula globosa sobre un pedicelo de aproximadamente 0,5 cm. Existen algunas liliáceas con una inflorescencia parecida, pero generalmente tienen flores más grandes, y hojas mucho más escasos. Es una hierba perenne de rizomas cortos, amacollada, como pasto o cebolla. Si tamaño puede alcanzar los 65 cm de altura. Su tallo es subcílindrico (de 8 a 25 cm de largo). Sus hojas son lineares, hasta de 25 cm de



Figura 9.6: Muestra M-04, tallo y hojas de  $\emph{PINACEAE}$  pinus sp.



Figura 9.7: Muestra M-05, raíz de  $\emph{PINACEAE}$  pinus sp.



Figura 9.8: Muestra M-09, rama  $\emph{PINACEAE}$  pinus sp.



Figura 9.9: Muestra M-12, ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus.

longitud por 2 a 3 mm de diámetro, fistulosas (hueca en medio con los extremos cerrados, como popote), acuminadas, con rayas angostas longitudinales y algo áspera al tacto, verde-azulosas o ligeramente azul-grisáceas, vainas de 2 a 4,5 cm de largo, membranosoescariosas. Su inflorescencia es de 15 a 50 cm de longitud, con flores a lo largo de un eje, que a veces es ramificada (panícula), pedicelos de 4 a 8 mm de largo, bráctea floral de 2 a 3 mm de largo, acuminada o cuspidada, membranosa y seca. Las flores son anchamente campanuladas, blancas, los 6 segmentos del perianto linear-oblongos, de 6 (10) mm de longitud por 2 a 9 mm de ancho, unidos en su base en  $\pm$  0,5 mm, con una nervadura media café-rojiza, los tres internos elípticos, hasta de 3,5 mm de ancho, ápices obtusos; los 6 estambres no sobrepasan al perianto, anteras ovado-elipsoides, café-anaranjadas. El fruto es una cápsula subglobosa, de 3,5 a 5,5 mm de longitud, de color paja, a menudo con tonos rojizos; semillas de  $\pm 3$  mm de longitud por 2,2 a 2,5 mm de ancho, café-grisáceas, con o sin líneas de color café oscuro de distribución variable. Su hábitat es ruderal. Puede invadir vegetación natural en regiones secas. Se colectó la muestra M-12 de la zona 4 de los jales, la cual fue un espécimen completo de aproximadamente 46 cm de longitud de las raíces hasta el elementos de mayor longitud, se identificó como ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus (Figura 9.9).



Figura 9.10: Muestra M-14 ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus.

Otra muestra del espécimen ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus igualmente muestreada de la zona 4 de los jales, constituyó la muestra M-14, siendo un espécimen completo del cual se analizaron igualmente contenido para hojas, tallo y raíz con mismo el criterio de estructuras que para la muestra M-12 (Figura 9.10).

De la zona 1 de los jales, fue muestreada otro espécimen completo de *ASPHODELO-CEAE Asphodelus fistulosas*, la cual se asignó como la muestra M-24. Como en los otros especimenes de esta planta antes descritos para las muestras M-12 y M-14, se continuó con los mismos criterios de selección para el análisis de concentración de elementos (Figura 9.11).

#### 9.1.6. SOLANACEAE Nicotiana glauca

La muestra colectada en la zona 4 de los jales asignada como M-13, fue un espécimen completo de aprox. 19 cm de largo de *SOLANACEAE Nicotiana glauca. Nicotiana glauca,* es un pariente del tabaco y uno de los arbustos más comunes de lugares perturbados. A veces es cultivado como ornamental. El origen de esta planta es América tropical, probablemente Sudamérica. Es naturalizada en muchas partes de América, Australia, África, Oceanía y Asia. En México se ha registrado en Aguascalientes, Baja California Norte,



Figura 9.11: Muestra M-24 ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosas.

Baja California Sur, Chiapas, Chihuahua, Coahuila, Colima, Distrito Federal, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Estado de México, Michoacán, Morelos, Nayarit, Oaxaca, Puebla, Querétaro, San Luís Potosí, Sinaloa, Sonora, Tamaulipas, Tlaxcala, Veracruz y se considera exótica en nuestro país. La Nicotiana glauca es un arbusto poco ramificado o árbol de vida corta. Su tamaño va de 1,5 a 6 m de alto. Su tallo es sin pelos, verdoso o azul-purpúreo. Las hojas son cordado-ovadas, elípticas o lanceoladas, lámina de 3 a 25 cm de largo, generalmente dos veces más larga que el pecíolo, por 1 a 8 cm de ancho, ápice agudo, base obtusa, sin pelos. Su inflorescencia son panículas cortas, pedicelos de 3 a 10 mm de largo. Las flores son con cáliz de 5 a 15 mm de largo, cilíndrico, sin pelos o escasamente pubescente, sus dientes triangulares, mucho más cortos que el tubo; corola en forma de trompeta, de 3 a 4 cm de largo por 4 a 7 mm de ancho, generalmente amarilla, sin pelos o escasamente pubescente, limbo casi circular, de 3 a 7 mm de diámetro, verde en el botón, más tarde verdoso o amarillo; estambres subyúgales, extendiéndose casi hasta el borde superior del tubo de la corola, filamentos sin pelos, doblados inmediatamente arriba de su inserción en el tubo de la corola. El fruto es una cápsula de 7 a 15 mm de largo, ampliamente elipsoide; semillas mas largas que anchas, más o menos angulares, lateralmente comprimidas, de aproximadamente 0,5 mm de largo, café, superficie reticulada. Su hábitat es ruderal, común a orillas de caminos y carreteras, a lo largo de ríos y arroyos, cerca de cultivos y patios de casas. Por climas se distribuye es la selva baja caducifolia, bosque de pino-encino, matorral xerófilo, zonas áridas. Se dispersa por el viento o agua. Florece todo el año. Tiene un uso medicinal (en cataplasmas para calmar dolores, se inhala para descongestionar las vías respiratorias), ornamental ocasional. Es altamente tóxico para animales domésticos. De la muestra M-13 se analizó el contenido de metales en hoja,



Figura 9.12: Muestra M13 SOLANACEAE Nicotiana glauca

tallo y raíz (Figura 9.12).

La muestra M-22 es otro espécimen de *SOLANEACEA Nicotiana glauca*, colectado en la zona 1 de los jales (Figura 9.13), corresponde a un espécimen completo de 65 cm aproximadamente de longitud, del cual se prepararon muestras de hojas, tallo y raíz para ser analizadas en su contenido de elementos.

## 9.1.7. CUPRESSACEAE Juniperus aff. Montañes

De la zona 3 de jales se muestreo la M-16 correspondiente a una muestra de una rama de espécimen de CUPRESSACEAE Juniperus aff. Montañes, de la que se analizaron hojas y tallo. La CUPRESSACEAE Juniperus aff. Montañes (Figura 9.14). Son árboles o arbustos perennifolios (hojas todo el año) dioicos, resiníferos. Tienen hojas escamiformes o con aciculares cortas, opuestas o verticiladas trímeros. Flores masculinas con escamas en la base; estambres con 3 a 7 sacos polínicos. Flores femeninas con 2 hasta muchos primordios seminales, reunidas en inflorescencias con forma de estróbilo. Tienen conos globosos u ovoides, siempre carnosos con 3-9 escamas fértiles, casi soldadas, que albergan una semilla cada una. Comprende unas 50 especies distribuidas por el Hemisferio Norte, repartidas en dos secciones: los enebros y los sabinos. De este espécimen se prepararon para su análisis



Figura 9.13: Muestra M22 SOLANEACEA nicotiana glauca.

hojas y tallos.

En otra parte de la zona 3 de jales fue muestreado otro espécimen de *CUPRESSACEAE* Juniperus aff. Montañes, se identificó como M-17 y se hizo análisis para hoja y tallo (Figura 9.15).

## 9.1.8. MYRTACEACE Eucalyptus aff. Globulus

La muestra M-18 fue recolectada de la zona de jales 2, y corresponde a una rama de MYRTACEACE Eucalyptus aff. Globulus (Figura 9.16), de la que se analizaron los elementos de hojas y tallo, excluyendo las estructuras con semillas. El Eucalyptus Globulus es una especie botánica de árboles de la familia Myrtaceae natural de Australia y de Tasmania, sin embargo por su rápido crecimiento se ha extendido por todo el mundo sobre todo por su aprovechamiento industrial. Es un árbol "siempreverde" de 30-55 metros, aunque en su hábitat puede alcanzar hasta los 90 m de altura. El tronco es de color cenizo y su corteza se exfolia en láminas. Las hojas son enteras, coriáceas y perennes, variando según la edad. En las ramas jóvenes son ovales pareadas y sésiles, y en las viejas son arqueadas, alternas, mas pecioladas y colgantes. Tiene grandes conjuntos florales sin pétalos en forma de urna que se abren por arriba cuando tiene gran cantidad de estambres. El fruto es una cápsula con 3-4 celdas que contiene las semillas.

De la zona 2 de jales fue muestreada otra rama de la especie MYRTACEACE Eucalyptus aff. Globulus, se identificó como la muestra M-19 y de igual manera se analizaron hojas y tallo (Figura 9.17).



Figura 9.14: Muestra-16 CUPRESSACEAE Junipesus aff. Montañes.

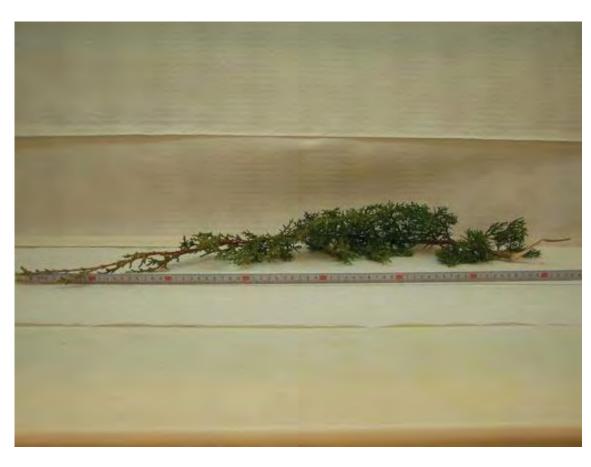


Figura 9.15: Muestra M-17 CUPRESSACEAE Juniperus aff. Montañes.

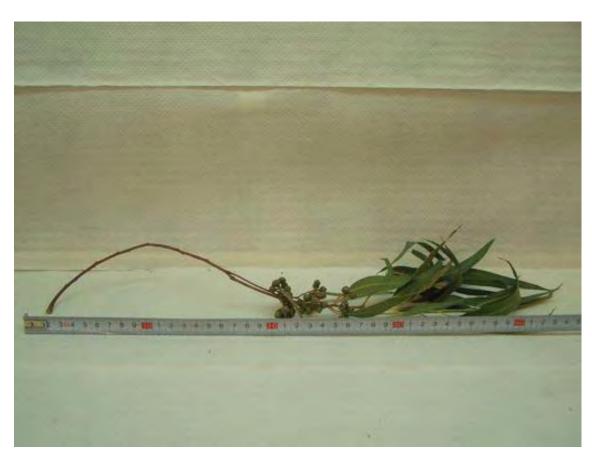


Figura 9.16: Muestra M-18  $MYRTACEAE\ Eucalyptus\ aff.\ Globosus.$ 



Figura 9.17: Muestra M-19 $MYRTHACEACE\ Eucalyptus\ aff.\ Globosus.$ 



Figura 9.18: Muestra M-20 AGAVACEAE Yucca.

#### 9.1.9. AGAVACEAE Yucca

La muestra M-20 corresponde a un espécimen de AGAVACEAE Yucca, muestreado en la zona 2 de jales (Figura 9.18). La Yucca es una sp. de arbusto "siempreverde", de hoja perenne y rígida, de la familia de las Agavaceaes. Es una gran planta del desierto. Son muy altas a veces llegando a medir varios metros, con espinas robustas. El tronco cubierto de paja densa. Nativa de Texas occidental hasta el norte de México. Sus tallos macizos, hojas como dagas y púas grandes; flores color marfil. Es de lento crecimiento por lo que tarda muchos años en alcanzar su altura máxima. Las hojas lanceoladas nacen en rosetas de cuyo centro brota un largo escapo floral con un grupo de flores péndulas acampanadas. La polinización ocurre pocas veces y sólo por intervención de la mariposa de la yuca. Aunque los tallos y frutos de muchas especies sean comestibles, es raro su uso en ese sentido. De la muestra M-20 se prepararon solamente hojas para el análisis de contenido de elementos.

#### 9.1.10. ANACARDIACEAE Schinus molle

De la zona 2 de jales se muestreó un espécimen de *ANACARDIACEAE Schinus molle*, la muestra colectada corresponde a una rama de este árbol y fue identificada como M-21.

Schinus molle es nativo del centro y sur de Sudamérica. Fue introducida en California, Islas Canarias y China y otras regiones. En México se ha registrado en Aguascalientes, Chiapas, Coahuila, Distrito Federal, Durango, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Estado de México, Jalisco, Michoacán, Morelos, Nuevo León, Oaxaca, Puebla, Querétaro, San Luís Potosí, Sinaloa, Tlaxcala, Veracruz y Zacatecas, es un árbol en aparente expansión en México. Es un árbol, a veces arbusto, frondoso, siempre verde. Llega a medir hasta 15 m de alto. El tronco es generalmente robusto, muy ramificado, las ramas y ramillas colgantes, con escasos y pequeños pelos que se pierden con la edad. Las hojas son alternas, regularmente imparipinnadas (es decir hojas compuestas por numerosos foliolos a ambos lados del raquis y éste rematado por un foliolo), de 10 a 30 cm de largo, sobre peciolos de 2 a 6 cm de largo, el raquis ligeramente alado, los foliolos (raramente 15) 21 a 27 (raramente 41) en cada hoja, son sésiles, y por su ubicación opuestos, subopuestos o alternos, su forma va de linear a lanceolada, y su tamaño de (raramente 1,5) 2,5 a 6 cm de largo y de 0,3 a 1 cm de ancho, su ápice va de agudo a acuminado y usualmente está curvado en el extremo, el margen es entero o algo aserrado, su textura es membranácea a ligeramente coriácea, son glabros o presentan pelos pequeños y escasos, y además poseen abundante resina aromática. Su inflorescencia es paniculada, son axilares aunque a veces dan la apariencia de terminales, de 8 a 15 (raramente 20) cm de largo, con escasos y pequeños pelos; las brácteas son deltoides, con pelos en el dorso y en el margen; los pedicelos de unos 2 mm de largo, presentan escasos pelos. Es de flores pequeñas, con simetría radial, de color amarillo-verdoso a blanquecinas, unisexuales pero frecuentemente con rudimentos del otro sexo (en las flores femeninas, los estambres están reducidos y las anteras vacías, y en las flores masculinas el ovario es rudimentario); cáliz en forma de copa, con 5 lóbulos ovados a semicirculares, de unos 0,5 mm de largo, con pelos en el margen; pétalos 5, insertos en la base de un disco anular, elípticos a oblongos, de unos 2 mm de largo; estambres 10 dispuestos en dos series, insertos en el disco, con filamentos finos de diferente longitud, de (raramente 0,8) 1 a 1,5 (raramente 2) mm de largo, anteras oblongas, de unos 0,8 mm de largo; ovario súpero, tricarpelar, trilocular pero con una sola cavidad fértil y las otras 2 cavidades extremadamente reducidas de manera que aparece como unilocular, con un óvulo colgante, los estilos son 3, cortos y gruesos, estigmas capitados. Su fruto es en forma de drupa, pequeña, carnosa durante su desarrollo, seca en la madurez, globosa, color rojo, brillante, de alrededor de 5 mm de diámetro, glabro, con una sola semilla, picante.

Las muestras preparadas para análisis fueron de hojas y tallo, descartando otras estructuras de la rama características de este espécimen (Figura 9.19).

#### 9.1.11. CACTACEAE Echinocactus platyacanthus

La muestra M-27 fue colectada de un área de suelo en la parte superior de los jales, el suelo presente era una capa somera sobre la roca madre suficiente para el crecimiento de cactácea y plantas de bajo crecimiento. Esta muestra la confirmaron partes de un espécimen identificado como *CACTACEAE Echinocactus platyacanthus*. Esta cactácea es globosa al principio y luego columnar, tipo barril, verde amarillenta, muy maciza, 0,5 a 3 m de alto, 4 a 8 dm de diámetro. Las costillas varían en número, de 5 a 60 verticalmente



Figura 9.19: Muestra M-21 ANACARDIACEAE Schinus molle.



Figura 9.20: Muestra M-27 CACTACEAE Echinocactus platyacanthus.

orientadas. Las espinas cambian con los años, hay largas, cortas y aplanadas, rojizas y luego se oscurecen con la edad; 4 espinas centrales, a veces formando una cruz, de diferentes tamaños cada una incluso algunas curvadas de 5 a 12 cm de largo; de 7 a 11 espinas radiales de 3 a 5 cm de largo. Flores amarillas, numerosas, emergiendo de una lana amarillenta en la punta del tallo, abriéndose bastante extensas, de color amarillo de 4 a 7 cm de diámetro. Fruto seco a la madurez, oblongo, amarillento de 5 a 7 cm de largo. Se multiplica a través de semillas. Se lo conoce también con el nombre de "Biznaga". El pueblo Huichol lo llama "Aikutsi", lo usaban para sus ceremonias ya que contiene alcaloides. Temperatura media mínima 10 a 12 °C. Pleno sol. Riego normal en verano, seco en invierno. Exclusivas del continente americano, salvo algunas pocas especies asilvestradas en otros continentes en épocas muy remotas. Trozos de esta especie fueron tratados para su análisis (Figura 9.20).

#### $9.1.12. \ BERBERIDACEAE\ Berberis\ trifolio at a$

De la misma área anterior de parte superior de los jales, se muestreó un parte de un espécimen de *BERBERIDACEAE Berberis trifoliolata (Mahonia trifoliolata)*. Esta planta conocida como *Berberis mexicana*, es un arbusto perenne que crece hasta los 2m. Es resistente a heladas. Tiene hoja todo el año, florece de abril a mayo. Las flores son



Figura 9.21: Muestra M-29 BERBERIDA CEAE Berberis trifolioata (Mahonia trifoliolata).

hermafroditas (tiene ambos órganos masculinos y femeninos) y son polinizadas por abejas. Se observa para atraer la fauna silvestre. La planta prefiere la luz y requiere suelos bien drenados. La planta prefiere suelos ácidos, neutros y básicos. No puede crecer en la sombra. Requiere un suelo de húmedo a seco. Su fruta tiene un sabor ácido, pero agradable, es de poca carne y abundante semillas. La fruta también se usa para hacer conservas. La semilla tostada es un sustituto del café. Tienen uso medicinal es como relajante, antibacteriano, antitumoral y tónico. Se obtienen tinturas de su madera, hojas y raíz. Esta muestra se asignó como M-29 y se prepararon muestras para análisis de hoja y tallo (Figura 9.21).

#### 9.1.13. ZYGOPHYLLACEAE Larrea tridentata

Del terraplén (camino de terracería) que conduce la comunidad Ranchito de Coronado a Vigas de Coronado, localizado en la PARTE de los jales O MINA, se colectó la muestra M-32 identificada como ZYGOPHYLLACEAE Larrea tridentate (Gobernadora) (Figura 5.38). La gobernadora (como comúnmente es conocida en nuestro país) es una de las especies más importantes en la vegetación natural de los desiertos mexicanos. Pero, también habita sitios perturbados y muchos potreros de estas zonas áridas, así que se incluye aquí. Es originaria de Estados Unidos y México. En México se ha registrado en Aguascalientes,

Baja California Norte, Baja California Sur, Chihuahua, Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Nuevo León, Querétaro, San Luis Potosí, Sonora, Tamaulipas y Zacatecas. Su estatus migratorio es nativa. Es un arbusto aromático; hojas opuestas, compuestas de 2 hojitas puntiagudas y unidas hacia la base; flores amarillo brillantes; fruto cápsula 5 lobada, globosa, cubierta de abundantes pelos largos blancos o rojizos. Puede llegar a medir hasta 4 m de altura; su tallo es muy ramificado desde cerca de la base (sin un tronco bien definido); las numerosas ramas abiertas, ascendentes, delgadas, onduladas como en zig-zag, a veces con pelillos; corteza gris (café-rojiza en las ramas jóvenes); nudos oscuros, evidentes y resinosos, dándole a las ramitas un aspecto articulado. Sus hojas son opuestas, cortamente pecioladas a casi sésiles, compuestas de 2 hojitas (llamadas foliolos) asimétricas unidas entre sí hacia la base, puntiagudas, correosas, lustrosas, de color verde oscuro a verde-amarillento, resinosas, de hasta 1 cm de largo, con pelillos. Su inflorescencia son flores solitarias. Estas pueden medir alrededor de 2.5 cm de diámetro; sépalos 5, desiguales, de 5 a 8 mm de largo, caedizos; pétalos 5 obovados, cóncavos, fuertemente angostados hacia la base, a veces torcidos, de hasta 1,2 cm de largo y aproximadamente 5 mm de ancho; estambres 10, los filamentos alados. El fruto es una cápsula globosa, 5 lobada, de aproximadamente 6 mm de diámetro, cubierta de abundantes pelos largos, blancos o rojizos. Es una especie dominante en la vegetación de desiertos y zonas áridas, incluyendo sitios perturbados. Es una planta nodriza y de sombra importante para muchos animales y plantas en el desierto. Su uso es industrial, medicinal, aunque es de cuidado ya que puede causar daño al hígado. Es ampliamente usada y recolectada comercialmente en México, pero su venta para té etc. es prohibida. Se utiliza como colorante y forraje, aunque muchos animales no lo comen. Es utilizada para recuperar superficies degradadas en zonas áridas. También se cultiva ocasionalmente como ornamental. En esta muestra se analizaron los elementos de tallo y hoja para su concentración de metales (Figura 9.22).

De este mismo camino de terraplén (Ranchito de Coronado-Vigas de Coronado) se obtuvo la muestra M-34, que no fue identificada, sin embargo se realizó análisis para los elementos en tallo y hoja (Figura 9.23).

La muestra M-35 fue la última muestra colectada del área del camino de terraplén y de todo el muestreo. Esta muestra es un parte de un espécimen identificado como CAC-TACEAE Opuntia leptocaulis.

#### 9.1.14. CACTACEAE Opuntia leptocaulis

La Opuntia leptocaulis o "tasajo" es perenne, nativa de Estados Unidos y México. En la naturaleza, las plantas pueden llegar hasta 1,5 m de altura con 1 m. Los tallos son cilíndricos aproximadamente 1,5 cm de espesor; articulaciones están en cualquier lugar de 2,5 cm a 30 cm de largo, convirtiéndose en leñosas con la edad. Las espinas son delgadas y por lo general una por aréola, con longitudes que van desde los 2 hasta los 5 cm de largo. A principios de la primavera, el nuevo crecimiento tiene numerosas hojas pequeñas. Este cactus florea en la primavera, da pequeñas flores de color amarillo a verde de 1-2 cm de ancho. Frutas rojas hasta de 1 cm de largo. El fruto es persistente a lo largo del invierno. La Opuntia leptocaulis necesita pleno sol a sombra parcial, con una mezcla de suelo bien



Figura 9.22: Muestra M-32:  $Zygophyllaceae\ Larrea\ tridentata\ (Gobernadora)$ 



Figura 9.23: Muestra M-34 (indet.)



Figura 9.24: Muestra M-35 CACTACEAE Opuntia leptocaulis

drenado. Se propaga por corte y semilla.

Las estructuras preparadas para análisis fueron hojas y tallo, considerándose el tallo como la estructura principal de mayor tamaño y grosor eliminando las espinas; y hojas, a las estructuras verde claro de menor tamaño y crecimiento, igualmente descartando las espinas (Figura 9.24).

## 9.2. Análisis elemental de las plantas recolectadas

Se llevaron a cabo 56 análisis de determinación de metales pesados por MS-ICP, sobre 49 muestras de estructuras de plantas conforme a la metodología anteriormente descrita (Capitulo VI). Se muestran en los Cuadros 9.3 y 9.4 los resultados de los blancos y materiales de referencia. En los Cuadros 9.5, 9.6 y 9.7 las concentraciones corregidas (determinación en planta menos el blanco para la muestra correspondiente) para las estructuras en planta.

Las concentraciones referidas como BLD están por debajo del límite de detección del método y se reportan en los Cuadros 9.3 y 9.4 de blancos. Se presentan a continuación los diagramas tipo "spider" para las plantas por muestra, estructuras (hoja, tallo, raíz), tipo de plantas y área de muestreo.

Todos los datos presentados en las gráficas han sido corregidos de ruido de fondo así como con los blancos correspondientes para cada método aplicado. Los radios de acumulación fueron determinados como la concentración elemental en la planta, dividido por el valor de su concentración en el sustrato. Este último se obtuvo en suelo y con respeto a la concentración de elementos en las muestras de agua donde fue posible realizar la

Cuadro 9.3: Resultados de los blancos considerados como referencias para el análisis de metales en plantas en ppm; Parte 1/2.

Blancos	Li	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu
Bco 01	< 0.08239	0.03750	0.07650	< 0.08047	< 6.90254	< 0.05793	< 0.15404	< 0.20249
Bco 02	< 0.08239	0.03750	0.07650	< 0.08047	-< 6.90254	< 0.05793	< 0.15404	< 0.20249
Bco 03	< 0.00758	0.03573	0.06438	< 0.00001	0.20226	< 0.00527	< 0.01315	< 0.01452
Bco 04	< 0.00768	0.03218	0.05162	0.00549	0.49122	< 0.00533	0.00140	< 0.01469
Bco 05	< 0.00763	0.02823	0.04934	0.00263	0.56189	< 0.00535	< 0.00831	< 0.00305
promedio	< 0.03753	0.03423	0.06367	< 0.03057	< 2.50994	< 0.02636	< 0.06563	< 0.08745
desv estnd	0.04095	0.00399	0.01304	0.04560	4.01214	0.02882	0.08088	0.10512
valor abs	0.08239	0.03423	0.06367	0.03057	2.50994	0.02636	0.06563	0.08745

Cuadro 9.4: Resultados de los blancos considerados como referencias para el análisis de metales en plantas en ppm; Parte 2/2.

Blancos	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Pb	U
Bco 01	< 0.53423	0.38718	< 0.20335	< 0.06647	0.00164	0.04419	< 0.10152	0.08831
Bco 02	< 0.53423	0.38718	< 0.20335	< 0.06647	0.00164	0.04419	< 0.10152	0.08831
Bco 03	0.11851	0.00331	0.00103	< 0.00644	0.01767	0.00452	< 0.00799	0.00882
Bco 04	0.30662	0.00197	0.01217	< 0.00648	0.01055	0.00153	< 0.00855	0.00888
Bco 05	0.19960	0.00130	0.00564	< 0.00390	0.00362	0.00168	< 0.00795	0.00888
promedio	< 0.08875	0.15619	< 0.07757	< 0.02995	0.00702	0.01922	< 0.04551	0.04064
desv estnd	0.41211	0.21087	0.11489	0.03335	0.00699	0.02282	0.05113	0.04352
valor abs	0.08875	0.15619	0.07757	0.02995	0.00702	0.01922	0.04551	0.04064

Cuadro 9.5: Resultados de la determinación de metales pesados en plantas (en ppm); Parte 1/3.

/ 5.															
	Li	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Pb
M-01															
Hoja	0.01	1.00	1.47	46.47	119.56	BLD	1.05	13.41	17.95	0.29	0.57	BLD	3.67	0.09	0.54
Tallo	1.15	0.42	1.08	43.50	589.11	0.16	2.06	0.81	4.40	BLD	0.22	0.32	0.96	0.11	0.17
M-02															
Hoja	BLD	2.88	3.09	34.20	86.40	BLD	3.06	1.91	12.67	0.21	BLD	BLD	14.63	0.08	0.08
Tallo	0.09	0.70	1.11	26.53	188.46	BLD	0.36	5.24	103.16	0.19	0.03	BLD	11.94	0.27	0.65
M-03															
Hoja	0.17	2.62	0.81	31.23	196.58	BLD	0.60	9.42	113.91	0.34	BLD	BLD	11.64	0.22	0.77
Raíz	BLD	1.53	1.68	27.08	114.76	BLD	0.68	7.25	70.58	0.27	0.15	BLD	20.41	0.11	0.73
Tallo	BLD	0.51	1.35	11.73	162.62	BLD	0.44	1.40	20.71	0.09	0.13	BLD	10.86	0.25	0.18
M-04															
Hoja	BLD	0.57	1.32	16.52	99.90	BLD	0.19	3.76	57.13	BLD	BLD	BLD	2.54	0.06	0.02
Tallo	0.29	1.45	1.65	38.53	340.84	0.19	0.93	10.52	24.26	0.45	0.24	BLD	8.35	0.20	1.02
M-05															
Raíz	0.06	0.92	1.26	4.64	139.33	BLD	0.35	1.67	9.60	BLD	BLD	BLD	14.82	0.09	0.11
M-06															
Hoja	0.56	0.90	1.46	54.78	158.59	0.06	1.96	8.27	24.09	0.44	0.34	BLD	7.30	0.10	0.44
Tallo	1.26	1.71	1.60	38.90	437.57	0.37	1.34	7.61	37.06	0.47	0.10	BLD	6.93	0.09	1.25
M-09															
Hoja	0.17	0.91	1.52	104.76	200.03	0.14	0.47	2.16	25.19	0.15	0.56	BLD	15.61	0.18	0.27
Tallo	0.13	1.15	1.40	43.66	196.86	0.22	0.89	6.04	21.63	0.25	0.15	BLD	11.01	0.17	0.25
M-12															
Hoja	0.46	0.92	1.41	18.48	135.43	BLD	2.17	6.58	82.80	0.17	2.90	BLD	24.62	0.13	0.13
Raíz	0.58	0.84	1.40	13.29	160.70	BLD	2.06	9.36	65.94	0.42	1.96	BLD	142.16	0.38	0.35
Tallo	0.44	0.64	1.77	4.51	75.11	BLD	0.56	2.20	64.79	0.10	1.86	BLD	22.05	0.08	0.10
M-13															
Hoja	0.65	0.68	1.40	11.62	406.30	0.10	3.53	47.03	350.79	0.11	55.86	0.09	168.01	0.23	0.10
Raíz	0.74	1.34	0.74	5.01	123.77	0.03	2.44	14.26	54.86	0.30	6.09	BLD	4.71	0.03	0.39
Tallo	BLD	0.42	0.84	6.48	196.69	0.07	1.78	13.42	143.14	BLD	21.16	BLD	23.29	0.08	-0.02

Cuadro 9.6: Resultados de la determinación de metales pesados en plantas (en ppm); Parte 2/3.

7 0.															
	Li	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Pb
M-14															
Hoja	0.35	0.79	1.31	23.69	220.85	BLD	1.64	10.99	131.22	0.15	1.92	BLD	34.36	0.22	0.06
Raíz	2.99	0.93	1.37	26.25	172.27	BLD	0.42	8.29	31.50	0.10	0.75	BLD	0.77	0.05	0.24
Tallo	0.39	0.88	2.14	9.63	216.39	0.05	2.83	8.26	108.65	0.18	8.79	0.01	10.39	0.08	0.72
M-16															
Hoja	0.10	1.09	1.88	21.29	190.95	BLD	1.34	1.54	15.39	0.41	2.03	BLD	122.45	0.28	0.31
Tallo	0.89	1.88	2.27	17.15	618.93	0.17	3.91	3.87	48.33	1.01	1.21	BLD	128.17	1.01	1.16
M-17															
Hoja	0.43	0.96	1.26	12.35	157.34	0.00	2.18	2.05	17.99	0.33	0.98	BLD	87.59	0.32	0.52
Tallo	1.12	0.59	1.87	7.58	200.32	0.67	4.91	5.73	27.25	0.25	0.39	BLD	48.87	0.74	0.39
M-18															
Hoja	5.38	1.87	1.87	210.22	261.51	0.02	37.91	47.77	65.51	0.43	2.49	BLD	58.49	0.24	47.23
Tallo	0.64	0.57	1.93	218.99	541.60	0.18	43.58	10.98	71.24	0.16	2.15	BLD	13.06	0.17	0.53
M-19															
Hoja	8.46	0.43	1.37	60.47	161.17	BLD	14.14	18.73	60.73	0.20	2.67	BLD	27.74	0.15	0.26
Tallo	1.06	0.49	1.62	55.02	382.02	0.08	28.00	25.26	64.06	0.18	5.39	BLD	8.75	0.11	0.31
M-20															
Hoja	0.85	1.38	1.70	4.15	210.16	BLD	1.44	1.94	22.36	0.26	0.43	BLD	43.20	0.13	0.03
M-21															
Hoja	5.48	1.08	1.43	24.40	145.90	BLD	3.65	11.99	28.85	0.21	8.50	BLD	57.70	0.21	0.08
Tallo	2.63	0.76	2.45	30.60	229.89	3.97	6.33	25.00	60.53	0.20	8.41	0.02	9.88	0.17	0.60
M-22															
Hoja	0.72	1.32	1.58	40.59	329.44	0.12	17.89	56.33	191.33	0.51	14.32	0.22	155.87	0.41	0.02
Raíz	7.33	1.59	2.32	12.81	328.02	0.10	7.73	13.65	64.33	2.51	1.77	BLD	286.24	1.64	0.40
Tallo	0.01	0.93	1.43	10.24	116.85	0.07	12.61	7.33	161.79	0.22	5.12	0.07	37.88	0.10	BLD
M-24															
Hoja	0.42	1.09	1.52	59.82	185.66	BLD	2.11	4.75	162.44	0.30	8.22	0.01	18.29	0.22	0.06
Raíz	1.14	1.66	1.11	10.46	312.21	0.07	3.44	4.67	29.44	1.79	6.18	BLD	447.52	2.54	0.20
Tallo	0.28	0.61	1.08	29.18	196.52	BLD	2.47	7.28	120.52	0.06	3.85	BLD	11.11	0.12	0.24

Cuadro 9.7: Resultados de la determinación de metales pesados en plantas (en ppm) ; Parte 3/3.

	Li	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Pb
M-27															
Planta	0.80	0.41	1.14	21.79	418.88	0.08	1.74	0.65	7.33	BLD	0.11	0.10	4.71	0.03	0.30
M-29															
Hoja	BLD	0.40	1.53	20.99	62.15	BLD	0.53	2.58	15.02	BLD	0.02	BLD	6.93	0.09	0.09
Tallo	0.29	1.98	1.15	27.98	300.73	0.07	0.94	5.63	32.31	0.30	BLD	BLD	7.03	0.13	0.90
M-32															
Hoja	0.12	1.41	1.56	33.65	208.97	0.04	2.22	8.42	17.33	0.22	1.08	BLD	2.87	0.06	0.27
Tallo	0.03	1.34	1.15	34.69	226.38	0.04	2.48	12.08	22.48	0.32	0.31	0.09	3.70	0.15	0.18
M-34															
Hoja	0.99	2.92	2.19	28.33	892.73	0.27	1.85	4.88	28.89	0.58	0.09	BLD	13.72	0.11	1.42
Tallo	0.77	1.12	1.09	27.93	216.55	0.02	0.83	6.78	43.31	0.13	0.23	BLD	2.28	0.05	0.61
M-35															
Hoja	0.34	1.26	2.70	22.87	384.74	0.11	1.15	6.28	68.22	0.08	BLD	BLD	2.74	0.14	0.63
Tallo	0.62	0.42	1.55	23.68	345.59	0.06	2.02	3.37	16.23	BLD	0.37	0.14	0.86	0.02	0.18

comparación.

#### 9.2.1. Muestra 5:

Es una muestra de raíz de *PINACEAE Pinus sp.* La Figura 9.25 es el diagrama spider de los resultados de la concentración de metales en la muestra de raíz. El arsénico y el mercurio quedaron por debajo de los límites de detección para la muestra, sin embargo observa una 14,8 ppm en peso seco.

#### 9.2.2. Muestra 20:

De la muestra M-20 (*AGAVACEAE Yucca*) solo se analizó contenido de metales en hoja. El diagrama de spider (Figura 9.26), muestra un contenido de antimonio de 43,20 ppm en peso seco.

#### 9.2.3. Muestra 27:

El resultado del análisis se muestra M-27 (*CACTACEAE Echinocactus platyacanthus*), se presenta en el diagrama de spider (Figura 9.27). Ni el arsénico ni el mercurio no son detectables, sin embargo el antimonio ésta en los 4,71 ppm peso seco.

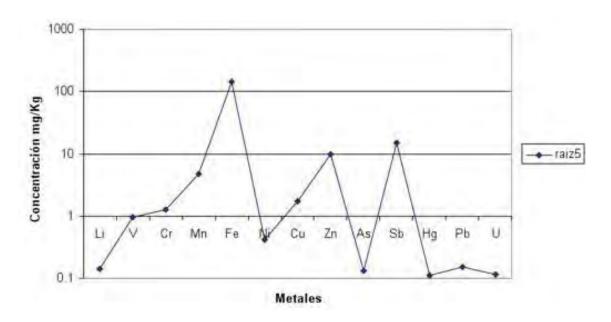


Figura 9.25: Diagrama spider de los resultados de metales en M-05

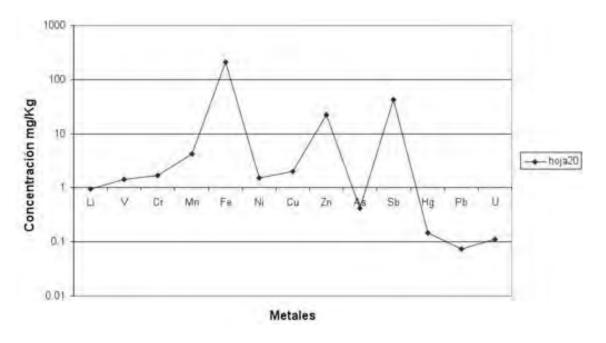


Figura 9.26: Diagrama spider de los resultados de metales en M-20

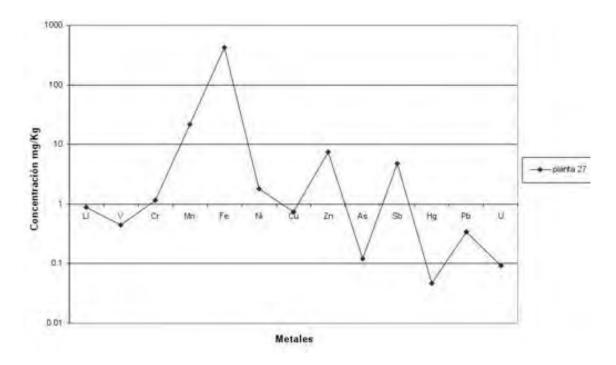


Figura 9.27: Diagrama spider de los resultados de metales en M-27

#### 9.2.4. Muestra 1:

En la muestra M-01 (BUDDLEJACEAE buddleja sp.) se analizó hojas y tallo (Figura 9.28). Los resultados obtenidos presentan un mismo patrón con concentraciones indetectables para mercurio y arsénico y bajas para el antimonio (0,9-3,6 ppm en peso seco).

#### 9.2.5. Muestra 2:

En la muestra M-02 (RUSCAEAE (nolinaceae) Dasylirion sp.) se analizaron hoja y tallos. Tanto las concentraciones de metales como el comportamiento de la relación entre los elementos de la planta son similares entre las muestras M-01, M-02 y M-03, son especies de plantas diferentes, sin embargo provienen de la misma área alrededor de la mina (Figura 9.29). La concentración de antimonio presente es de 14,63 y 11,94 ppm en peso seco para hoja y tallo respectivamente. El As y Hg se presentaron por debajo de los 0,21 ppm en hoja y de los 0,27 ppm en tallo.

#### 9.2.6. Muestra 3:

Para la muestra M-03 se analizaron hoja, raíz y tallo de ASTERACEAE Compositae Gymnosperma glutinosa, encontrando que la variación de la concentración de metales entre estos tres elementos guarda una estrecha correlación. Se observa (Figura 9.30) que la concentración de antimonio en M-03 son valores superiores a otras muestras de la

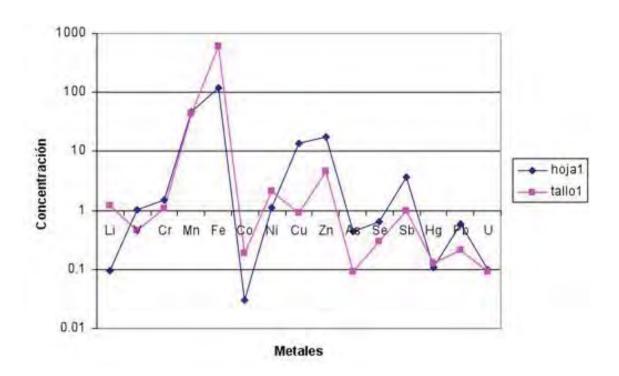


Figura 9.28: Diagrama spider de los resultados de metales en M-01

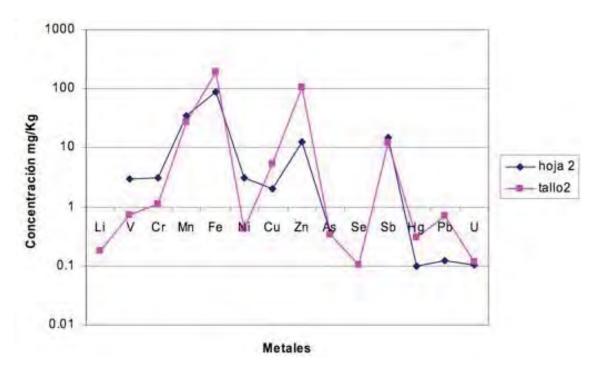


Figura 9.29: Diagrama spider de los resultados de metales en M-02

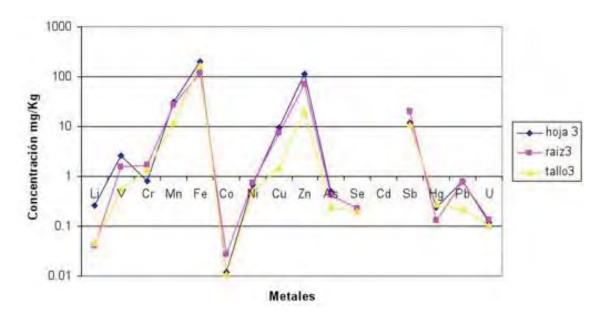


Figura 9.30: Diagrama spider de los resultados de metales en M-03

misma área, y entre los elementos de la planta; siendo la raíz la que presenta la más alta concentración (20,41 ppm en peso seco) en esta muestra.

#### 9.2.7. Muestra 4:

En la Figura 9.31 se muestra el diagrama de spider para la muestra M-04 (*PINACEAE Pinus sp.*); el antimonio presenta una concentración de 2,54 ppm en hojas y 8,35 ppm en peso seco en tallo. El comportamiento de la gráfica esta observado en muestras los anteriores.

#### 9.2.8. Muestra 6:

Para la muestra M-06 de *BUDDLEJACEAE Buddleja sp.* en el diagrama de spider (Figura 9.32) se muestran las concentraciones hoja y tallo; se observa que las concentraciones entre de ambos son muy similares para todos los metales determinados, teniendo que para el antimonio es de 7,30 ppm en hoja y 6,93 ppm en peso seco en tallo.

#### 9.2.9. Muestra 9:

De la muestra M-09 ( $PINACEAE\ Pinus\ sp.$ ) sus elementos analizados fueron hojas y tallo (Figura 9.33), las concentraciones en ambos elementos son 15,61 ppm y 11,01 ppm de antimonio ambos en peso seco.

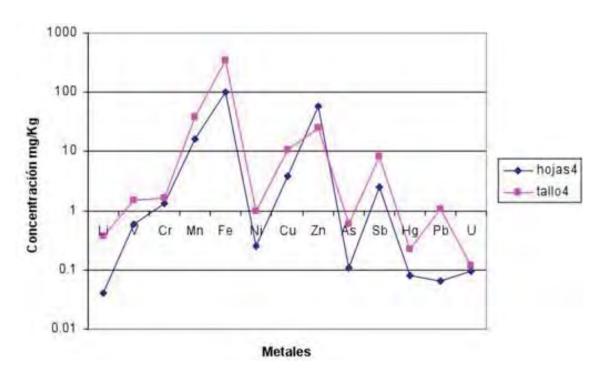


Figura 9.31: Diagrama spider de los resultados de metales en M-04

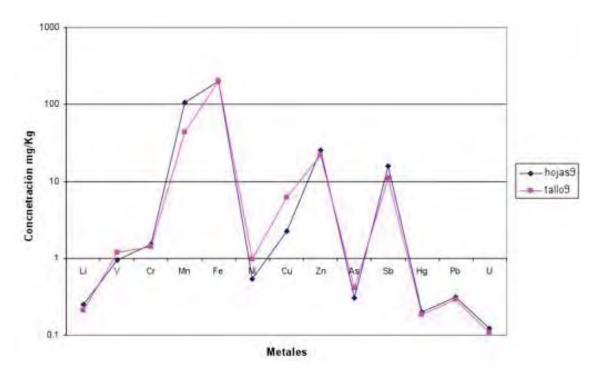


Figura 9.32: Diagrama spider de los resultados de metales en M-06

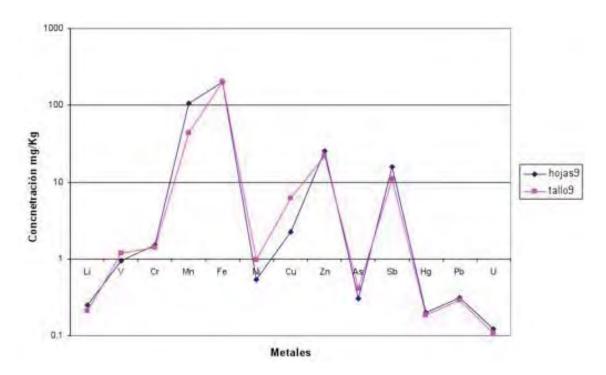


Figura 9.33: Diagrama spider de los resultados de metales en M-09

#### 9.2.10. Muestra 12:

De la muestra M-12 (ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus), los elementos de la planta analizados fueron hoja, tallo y raíz. El diagrama de spider (Figura 9.34) muestra la similitud de los valores de la concentración de metales determinados para ésta; en raíz hay una concentración de 142 ppm de Sb en peso seco, en para hoja de 24,62 ppm y en tallo de 22,05 ppm.

#### 9.2.11. Muestra 13:

En el diagrama de spider de la muestra M-13 (SOLANACEAE Nicotiana glauca) se observa que el patrón de la absorción de metales para cada uno de los elementos en la planta que se analizaron (hoja, tallo y raíz) tienen un comportamiento similar (Figura 9.35), sin embargo la magnitud de la concentración es la que varía de elemento en la planta. En hoja se tuvo una concentración de antimonio de 168,01 ppm, en raíz de 4,71 ppm de Sb seco y en tallo 23,29 ppm de Sb seco.

#### 9.2.12. Muestra 14:

La muestra M-14 (*ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus*) para sus dos de sus tres elementos en la planta, tallo y hoja, se encontraron concentraciones de 34,36 y 10,39 ppm de Sb seco, niveles muy por encima de lo hallado en raíz (0,77 ppm de Sb seco) (Figura 9.36).

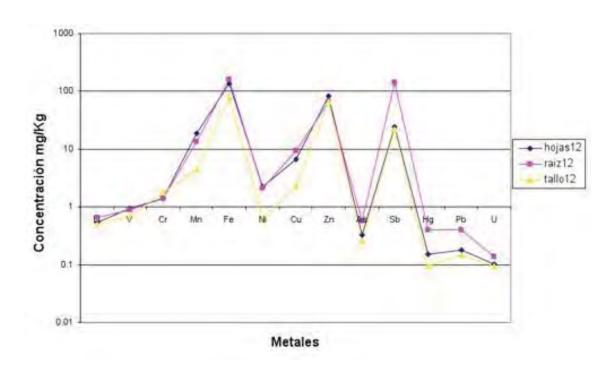


Figura 9.34: Diagrama spider de los resultados de metales en M-12

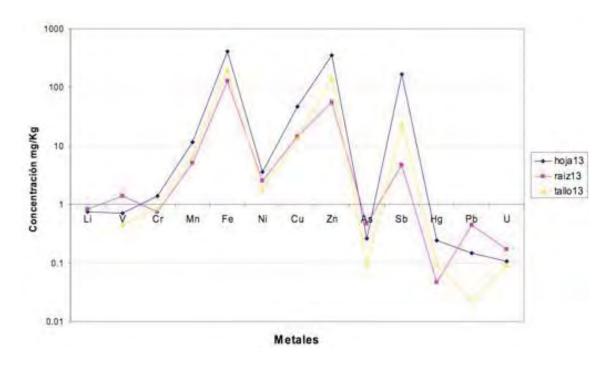


Figura 9.35: Diagrama spider de los resultados de metales en M-13

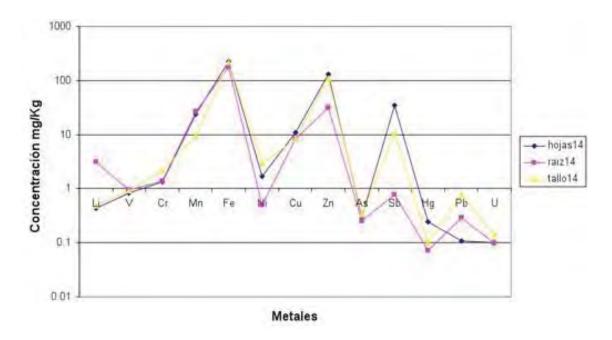


Figura 9.36: Diagrama spider de los resultados de metales en M-14.

#### 9.2.13. Muestra 16:

Para la muestra M-16 (CUPRESSACEAE Juniperus aff. Montañes) se analizaron hojas y tallos, se presentó una ligera variación en las concentraciones determinadas para uno y otro elemento, su comportamiento guarda una estrecha relación entre los valores de las concentraciones de los metales contenidos (Figura 9.37). En ambos elementos se observa que la concentración alta de antimonio: 122,45 ppm en hoja y de 128,17 ppm en tallo.

#### 9.2.14. Muestra 17:

Para la M-17 (también CUPRESSACEAE Juniperus aff. Montañus) se observa (Figura 9.38) un comportamiento similar entre las concentraciones presentes en las hojas y el tallo: 87,59 ppm de Sb seco y 48,87 ppm, respectivamente.

#### 9.2.15. Muestra 18:

En la muestra M-18 (MYRTACEAE Eucalyptus aff. Globulus) se observa en el diagrama de spider de hoja y tallo (Figura 9.39), que las concentraciones guardan un comportamiento similar entre los elementos determinados, sin embargo, para la hojas la concentración de antimonio es de 58,49 ppm de Sb seco, y para tallos fue de 13,06 ppm de Sb seco. Destaca también una elevada concentración de plomo en hojas (47,23 mg Pb / Kg seco).

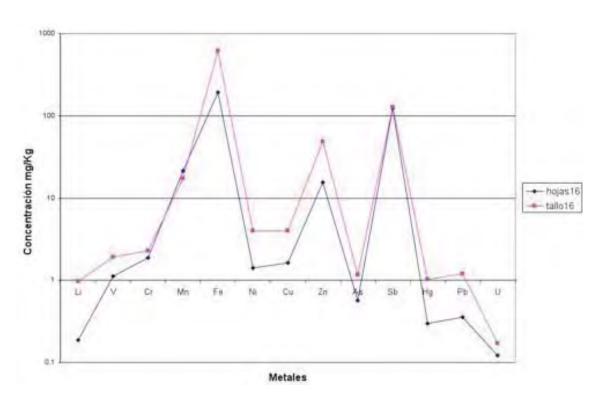


Figura 9.37: Diagrama spider de los resultados de metales en M-16

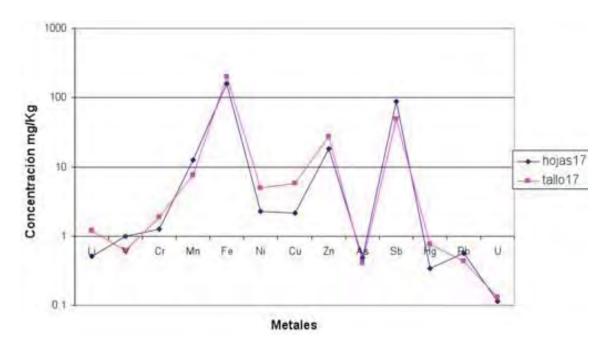


Figura 9.38: Diagrama spider de los resultados de metales en M-17

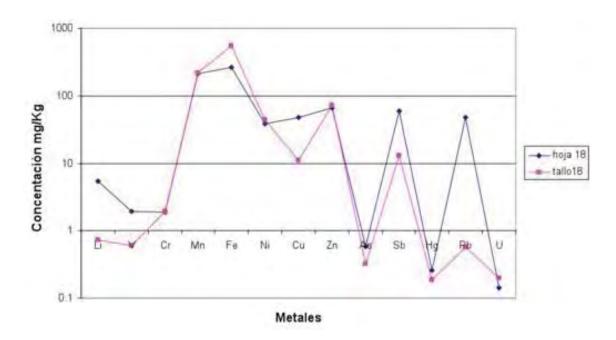


Figura 9.39: Diagrama spider de los resultados de metales en M-18

#### 9.2.16. Muestra 19:

Para la muestra M-19 (MYRTACEAE Eucalyptus aff. Globulus), en el diagrama de spider (Figura 9.40) mostrado para los elementos de hoja y tallo, se observa un patrón similar en las concentraciones de metales en uno y otro elemento de la planta: 27,74 ppm de Sb y 8,75 ppm de Sb para hoja y tallo respectivamente.

#### 9.2.17. Muestra 21:

De la muestra M-21 (*ANACARDIACEAE Schinus molle*), las concentraciones de hoja y tallo de la misma se muestran en la Figura 9.41. Para las hojas la concentración de antimonio es de 57,70 ppm de Sb seco y de 9,88 ppm de Sb seco para tallos.

#### 9.2.18. Muestra 22:

Para la muestra M-22 (SOLANACEAE Nicotiana glauca) se muestra el diagrama de spider (Figura 9.42); las estructuras analizadas presentan en la raíz altos contenidos de antimonio (286,24 ppm de Sb), seguido por las hojas (155,24 ppm de Sb seco), siendo más bajos en tallo (37,88 ppm de Sb seco).

#### 9.2.19. Muestra 24:

En la muestra M-24 (ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus) de los tres elementos analizados (tallo, hoja y raíz), la raíz presentó la más alta concentración de antimonio

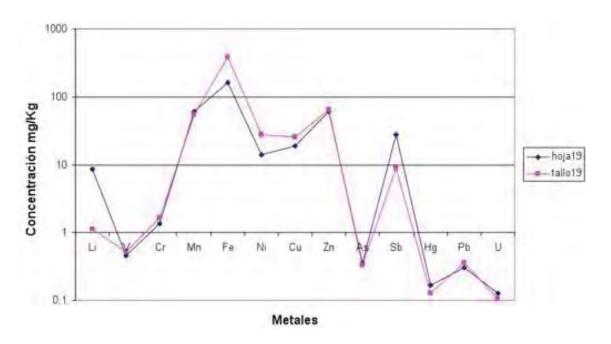


Figura 9.40: Diagrama spider de los resultados de metales en M-19

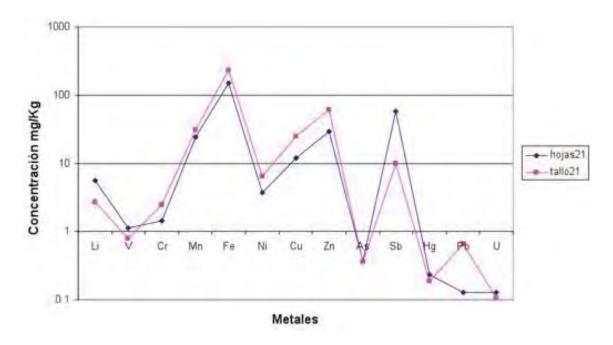


Figura 9.41: Diagrama spider de los resultados de metales en M-21

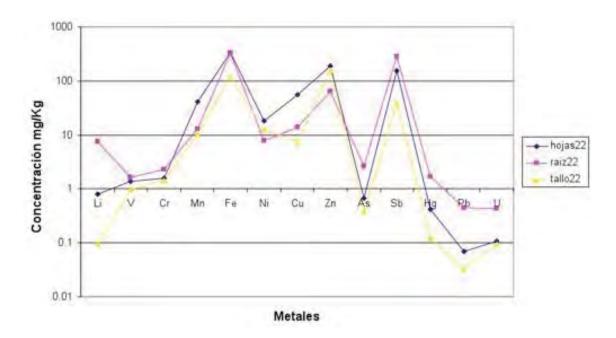


Figura 9.42: Diagrama spider de los resultados de metales en M-22

(447,52 ppm de Sb seco), que en comparación con el contenido en hojas y tallo (18,29 ppm y 11,11 ppm de Sb seco respectivamente) es mucho más alto (Figura 9.43).

#### 9.2.20. Muestra 29:

La muestra M-29 (*BERBERIDACEAE Berberis trifoliolata*) presenta concentraciones de antimonio en tallo de 6,93 ppm de Sb seco y 703 ppm de Sb seco en hoja (Figura 9.44).

#### 9.2.21. Muestra 32:

De la muestra M-32 corresponde a un espécimen de ZYGOPHYLLACEAE Larrea tridentate, los elementos en planta analizados presentaron concentraciones bajas de antimonio esta en hoja (2,87 ppm de Sb seco) y tallo (3,70 ppm de Sb seco; Figura 9.45).

#### 9.2.22. Muestra 34:

La muestra M-34 no fue plenamente identificada, pero se analizó de igual manera. La concentración de antimonio es mayor en hoja (13,72 ppm de Sb seco) que en el tallo (2,28 ppm de Sb seco) y su diagrama de spider se observa en la Figura 9.46.

#### 9.2.23. Muestra 35:

Para M-35 *CACTACEAE Opuntia leptocaulis*, se presenta en el diagrama de spider (Figura 9.47) el análisis en hojas y tallo. Las concentraciones determinadas no muestran

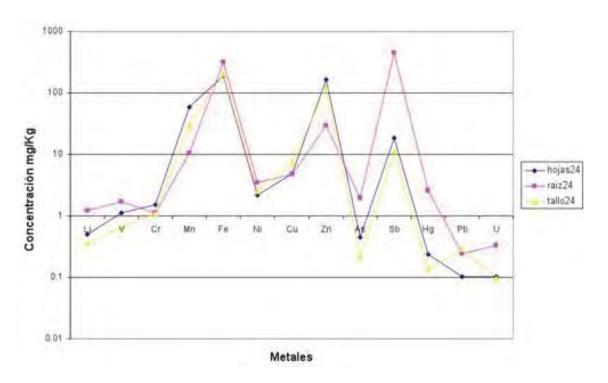


Figura 9.43: Diagrama spider de los resultados de metales en M-24

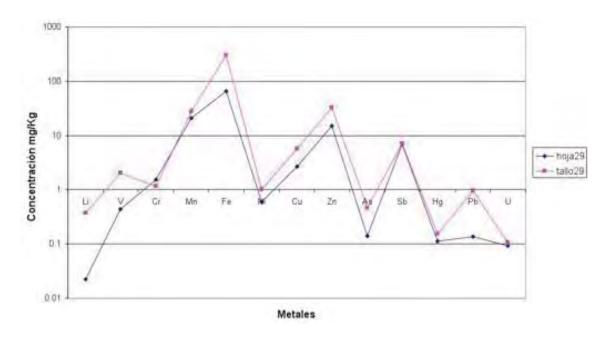


Figura 9.44: Diagrama spider de los resultados de metales en M-29

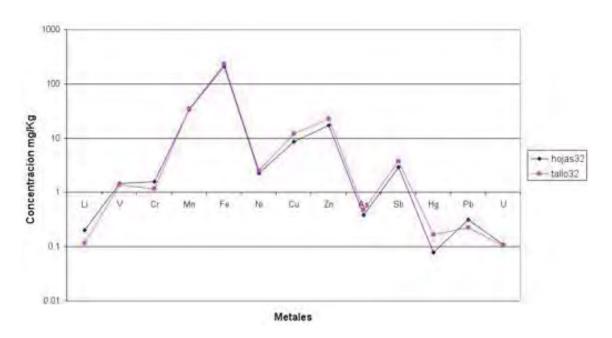


Figura 9.45: Diagrama spider de los resultados de metales en M-32

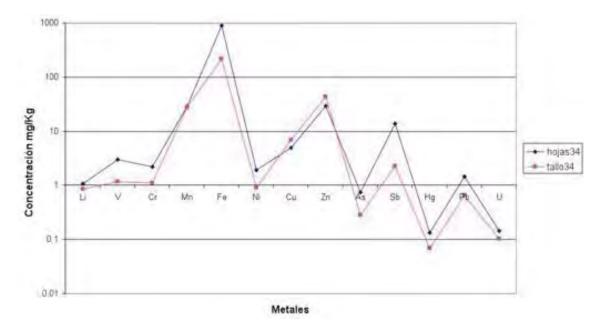


Figura 9.46: Diagrama spider de los resultados de metales en M-34

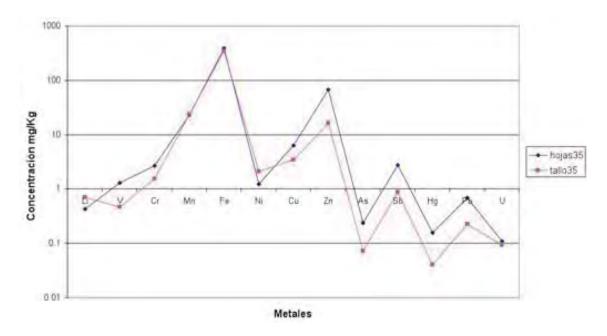


Figura 9.47: Diagrama spider de los resultados de metales en M-35.

variaciones significativas entre hojas y el tallo.

## 9.3. Comparacion entre las concentraciones de una misma especie de planta en diferentes muestras

La Figura 9.48 muestra los espectros para la M-01 y la M-06, ambas correspondientes a un espécimen de *BUDDLEJACEAE Buddleja sp.* La M-01 proviene del área de los mantos mineralizados 8 y la M-06 de los mantos mineralizados 4.

También se compararon las muestras de la especie ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus correspondientes a la M-12 y M-14 ambas procedentes de la zona de jales 4, y M-24 de la zona de jales 1, siendo esta última la que presentó la mayor concentración de antimonio en raíces (447,52 ppm seco) (Figura 9.49).

De las muestras M-13 y M-22 de *SOLANEACEA Nicotiana glauca* para la zona de jales 4 y 1 respectivamente, se muestran en la Figura 9.50 los diagramas de spider para su comparación en la concentración de metales. M-22 presenta la segunda más alta concentración de antimonio en raíces (286,24 ppm seco) y hojas (155,87 ppm de Sb seco), siendo M-13 la más alta en hojas (168,01 ppm de Sb seco).

Por último con respecto a los análisis llevados en plantas, se presentan en la Figura 9.51, correspondientes a los diagramas de las muestras M-20 de AGAVACEAE Yucca procedente de jales zona 2, la muestra M-27 (CACTACEAE Echinocactus platyacanthus) llamada Planta 27, muestreada del suelo de la parte superior de los jales, y la M-35 (CACTACEAE Opuntia leptocaulis) del camino de terraplén tomada en el sentido Ranchito Coronado a Vigas de Coronado. Estas tres muestras se presentan juntas ya que son especies de plantas

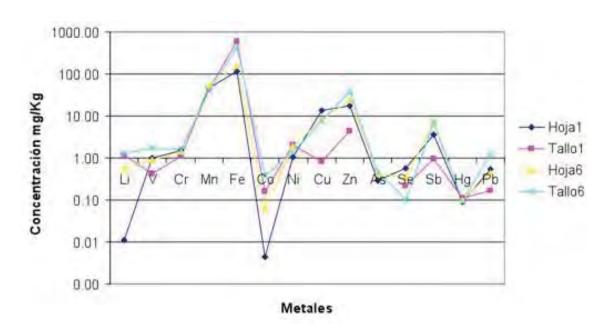


Figura 9.48: Diagrama de spider de M-01 y M-06 de BUDDLEJACEAE buddleja sp.

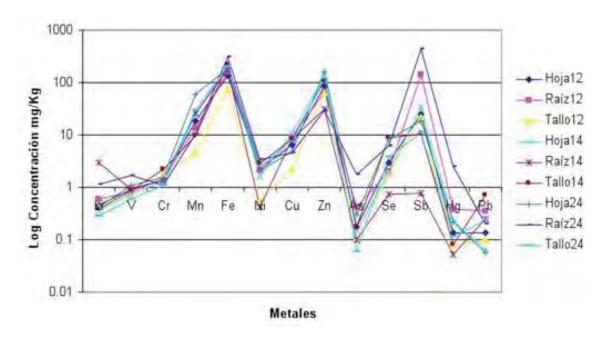


Figura 9.49: Diagrama de spider de M-12, m-14 y M-24 de ASPHODELOCEAE asphodelus fistulosus.

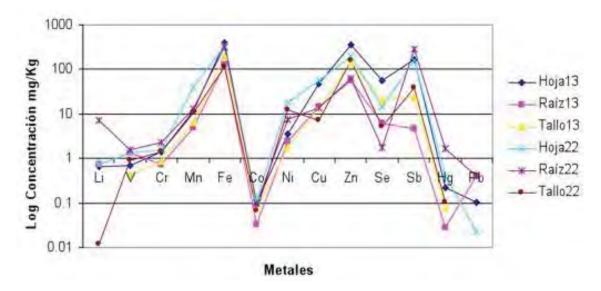


Figura 9.50: Diagrama de spider de M-13 y M-22 de SOLEANEACEA nicotiana glauca

de lento crecimiento, a lo cual podemos realizar una comparación de comportamiento en las concentraciones de sus estructuras. De manera similar, se hace una comparación de diagramas de las concentraciones de metales encontradas en especies de árboles en zonas de los jales y mantos mineralizados.

Para la especie *PINACEAE Pinus sp.* se tiene las muestras M-04 procedentes del socavón del manto mineralizados 8, la M-05 y M-09 ambas de mantos mineralizados 4. Tanto la concentración máxima (15,61 ppm de Sb) como la mínima (2,55 ppm de Sb) se presentaron en hojas; sin embargo estas tienen una procedencia distinta lo que puede explicar la variación en el metal absorbido en estas estructuras (Figura 9.52).

Las muestras de *CUPRESSACEAE Juniperus aff. Montañes* (Figura 9.53) corresponden a la M-16 y M-17 ambas en hojas y tallo, procedentes de la zona de jales 3. En ambas muestras la mayor concentración de antimonio presentó en hojas: 122,47 y 87,59 ppm de Sb, respectivamente.

Las muestras de MYRTACEAE Eucalyptus aff. Globulus son de la zona de jales 2 y corresponden a las muestras M-18 y M-19 ambas con estructuras de tallos y hojas. Similarmente a la CUPRESSACEAE la acumulación mayor de metal se da en las hojas, teniendo 58,49 ppm en peso seco para las hojas de la M-18 y 27,75 ppm de antimonio para hojas de M-19, con 18,06 y 8,76 ppm de Sb en tallos respectivamente (Figura 9.54).

En *PINACEAE* se observa una tendencia muy similar de absorción de metales en todas las estructuras de ambas muestras, a diferencia de *CUPRESSACEAE* que evidencia una hiperacumulación para el antimonio la cual se presenta en ambas muestras de esta especie y para los elementos de hoja y tallo. En *MYRTACEAE* se observa un comportamiento con una tendencia distinta a la presentadas por la *PINACEAE*, donde la concentración de metales entre elementos guarda una estrecha relación, sin embargo, se observa una disposición a absorber metales como el Ni y el Cu.

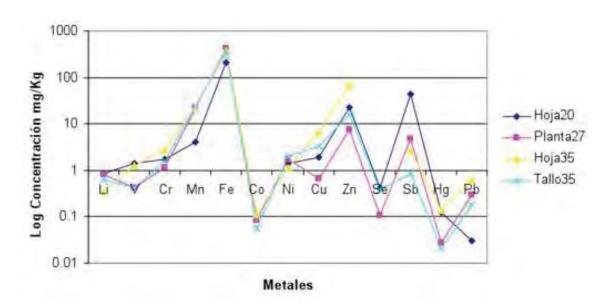


Figura 9.51: Diagrama de spider de M-20 (AGAVEACEAE Yucca), M-27 (CACTACEAE Echinocactus platyacanthus) y M-35 (CACTACEAE Opuntia leptocaulis).

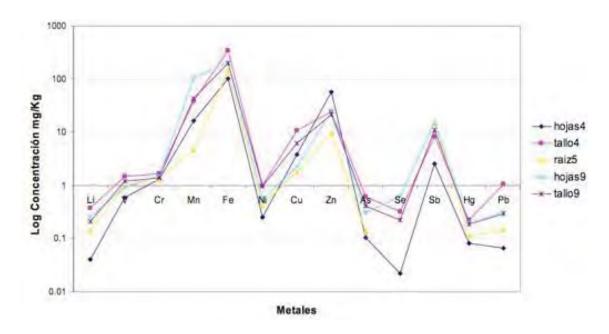


Figura 9.52: Diagrama de spider de los metales en plantas en  $PINACEAE\ pinus\ sp$ 

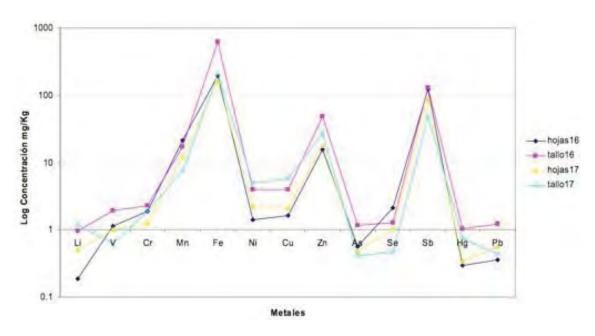


Figura 9.53: Diagrama de spider de los metales en plantas en CUPRESSACEAE juniperus aff.  $Monta\~nes$ .

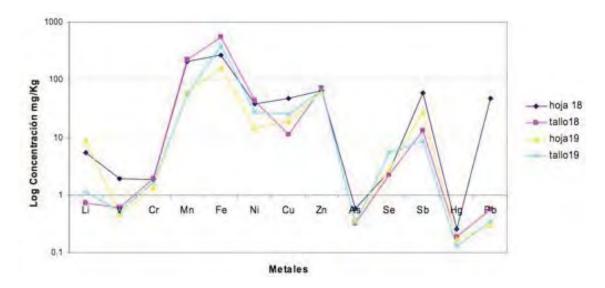


Figura 9.54: Diagrama de spider de los metales en MYRTACEAE eucalyptus aff. Globulus.

Cuadro 9.8: Concentraciones promedio de especies SOLEANEACEA, AGAVEACEAE-CACTACEAE, BUDDLEJACEAE; ASPHODELOCEAE, PINACEAE, CUPRESSA-CEAE y MYRTACEAE (en ppm)

Planta	Li	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Sb	Hg	Pb
BUDDLEJACEAE buddleja sp	0.74	1.01	1.40	45.92	326.21	1.60	7.53	20.87	0.31	4.71	0.10	0.60
ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus	0.78	0.93	1.46	21.70	186.13	6.93	88.59	0.36	4.05	79.03	0.42	0.23
SOLANEACEA nicotiana glauca	1.89	1.05	1.38	14.46	250.18	7.66	25.34	161.04	17.38	112.67	0.41	0.15
AGAVACEAE y CACTACEAE	0.65	0.87	1.77	18.12	339.84	1.59	3.06	28.54	0.23	12.88	0.08	0.28
PINACEAE pinus sp	0.20	1.03	1.43	41.65	197.90	0.63	4.92	27.65	0.24	10.48	0.16	0.38
CUPRESSACEAE juniperus aff Montañes	0.72	1.16	1.82	14.63	294.39	3.15	3.38	27.33	1.23	96.78	0.61	0.64
MYRTACEAE eucalyptus aff. Globulus	3.97	0.88	1.70	136.21	339.09	30.97	25.77	65.47	3.25	27.02	0.19	12.13

Dentro de cada especie las concentraciones entre los elementos y muestras guardan un comportamiento similar en las concentraciones, sin embargo, comparándolas entre sí observamos diferencias significativas. En el Cuadro 9.7 se presentan los promedios de las concentraciones de antimonio total para cada una de las especies anteriores (Figura 9.55).

Las mayores absorciones para el antimonio se observan en especies como SOLEANEA-CEA, ASPHODELOCEAE, y CUPRESSACEAE así como también la presencia de altos niveles en cinc para la SOLEANEACEA, siendo BUDDLEJACEAE la de menor absorción de antimonio y la ASPHODELOCEA para el cinc. Entre las especies de árboles (PINACEAE, CUPRESSACEAE y MYRTACEAE) observamos que hay tendencia a la acumulación de metales por parte de la especie MYRTACEAE con respecto a las otras dos especies de árbol estudiadas, sin embargo los máximos de antimonio fueron encontrados en la especie de CUPRESSACEAE; la especie PINACEAE muestra las menores concentraciones en general para todos los metales analizados; las especies de plantas de rápido y lento crecimiento, muestran una tendencia a acumular metales que se ve favorecida por el peso atómicos de elementos (Figrua 9.55).

### 9.4. Radios de acumulación Planta

Los radios de acumulación son la relación que guarda la concentración en los elementos de las plantas con respecto a la encontrada en el sustrato, en este caso los jales o los sedimentos de arroyo analizados (He, 2007). El alcance que tiene una planta para la absorción de componentes en el suelo donde se encuentra depende de varios factores, se reconoce que la concentración de elementos en plantas crece conforme aumenta en el suelo (Adriano, 1986; O'Neill, 1990; Li y Thornton, 1993). Se presenta el Cuadro 9.8 con los radios de acumulación (RA) obtenidos para las muestras de plantas en la zona de jales 2, el Cuadro 9.9 para los radios de acumulación en la zona de jales 3 y el Cuadro 9.10 para la zona de jales 4.

Coeficientes cercanos a 1, muestran que la relación sustrato-planta mantiene concentraciones similares entre la planta y el jale o sedimento. Radios mayores a uno (>1), hablan

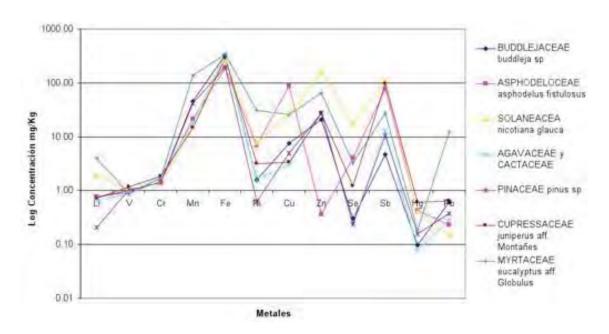


Figura 9.55: Diagrama de spider de los metales en plantas en promedio y por especie.

Cuadro 9.9: Radios de acumulación para Zona de Jales 2 (en ppm)

		001022010				P			10 001200	_ ( = -	- F F
Muestra	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Hg	Pb
M18											
Hoja	0.23	24.27	0.12	0.01	2.85	9.87	1.04		0.00002	0.008	6.16
Tallo	0.23	25.28	0.24	0.02	3.28	2.32	1.13		0.00002	0.006	0.09
M21											
Hoja	0.17	2.83	0.07	0.00	0.29	2.52	0.47		0.00002	0.007	0.03
Tallo	0.13	2.53	0.19	0.01	0.15	0.19	0.13		0.00002	0.006	0.06
M19											
Hoja	0.16	6.99	0.08	0.01	1.07	3.91	0.97		0.00001	0.005	0.05
Tallo	0.20	6.36	0.17	0.01	2.11	5.25	1.02		0.00001	0.004	0.06
Hoja	0.21	0.49	0.10	0.01	0.12	0.46	0.36		0.00001	0.004	0.02

Cuadro 9.10: Radios de concentración para Zona de Jales 3 (en ppm)

	_									( -	I. I.
Muestra	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Hg	Pb
M17											
Hoja	0.12	1.41	0.06	0.01	0.17	0.46	0.33	0.004	0.008	0.01	0.11
Tallo	0.18	0.87	0.07	0.11	0.36	1.17	0.49	0.001	0.005	0.03	0.09
M16											
Hoja	0.18	2.42	0.07	0.01	0.11	0.36	0.28	0.008	0.012	0.01	0.08
Tallo	0.22	1.95	0.21	0.04	0.29	0.81	0.87	0.034	0.012	0.04	0.22

Cuadro 9.11: Radios de acumulación para Zona de Jales 4 (ppm)

										(I I
$\operatorname{Cr}$	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Sb	Pb
0.67	1.11	1.02	1.40	0.72	0.49	1.12	0.50	0.72	1.04	0.26
0.82	1.02	1.02	1.01	0.85	0.70	1.06	0.70	0.57	1.81	0.18
0.65	0.78	1.29	0.34	0.40	0.16	0.31	0.17	0.56	0.80	0.17
0.91	0.83	1.02	0.88	2.13	3.52	1.80	3.50	3.05	0.83	4.94
1.02	1.60	0.54	0.38	0.66	1.07	1.25	1.07	0.48	1.44	0.54
0.01	0.53	0.61	0.49	1.04	1.00	0.92	1.00	1.25	0.30	1.87
0.53	0.95	0.95	1.79	1.16	0.82	0.85	0.82	1.14	0.95	0.18
3.80	1.12	1.00	1.98	0.91	0.62	0.24	0.62	0.27	0.80	0.07
0.59	1.06	1.56	0.73	1.14	0.62	1.45	0.62	0.95	1.04	0.78
	0.67 0.82 0.65 0.91 1.02 0.01	0.67 1.11 0.82 1.02 0.65 0.78 0.91 0.83 1.02 1.60 0.01 0.53 0.53 0.95 3.80 1.12	0.67 1.11 1.02 0.82 1.02 1.02 0.65 0.78 1.29 0.91 0.83 1.02 1.02 1.60 0.54 0.01 0.53 0.61 0.53 0.95 0.95 3.80 1.12 1.00	0.67     1.11     1.02     1.40       0.82     1.02     1.02     1.01       0.65     0.78     1.29     0.34       0.91     0.83     1.02     0.88       1.02     1.60     0.54     0.38       0.01     0.53     0.61     0.49       0.53     0.95     0.95     1.79       3.80     1.12     1.00     1.98	0.67     1.11     1.02     1.40     0.72       0.82     1.02     1.02     1.01     0.85       0.65     0.78     1.29     0.34     0.40       0.91     0.83     1.02     0.88     2.13       1.02     1.60     0.54     0.38     0.66       0.01     0.53     0.61     0.49     1.04       0.53     0.95     0.95     1.79     1.16       3.80     1.12     1.00     1.98     0.91	0.67     1.11     1.02     1.40     0.72     0.49       0.82     1.02     1.02     1.01     0.85     0.70       0.65     0.78     1.29     0.34     0.40     0.16       0.91     0.83     1.02     0.88     2.13     3.52       1.02     1.60     0.54     0.38     0.66     1.07       0.01     0.53     0.61     0.49     1.04     1.00       0.53     0.95     0.95     1.79     1.16     0.82       3.80     1.12     1.00     1.98     0.91     0.62	Cr         Mn         Fe         Co         Ni         Cu         Zn           0.67         1.11         1.02         1.40         0.72         0.49         1.12           0.82         1.02         1.02         1.01         0.85         0.70         1.06           0.65         0.78         1.29         0.34         0.40         0.16         0.31           0.91         0.83         1.02         0.88         2.13         3.52         1.80           1.02         1.60         0.54         0.38         0.66         1.07         1.25           0.01         0.53         0.61         0.49         1.04         1.00         0.92           0.53         0.95         0.95         1.79         1.16         0.82         0.85           3.80         1.12         1.00         1.98         0.91         0.62         0.24	Cr         Mn         Fe         Co         Ni         Cu         Zn         As           0.67         1.11         1.02         1.40         0.72         0.49         1.12         0.50           0.82         1.02         1.02         1.01         0.85         0.70         1.06         0.70           0.65         0.78         1.29         0.34         0.40         0.16         0.31         0.17           0.91         0.83         1.02         0.88         2.13         3.52         1.80         3.50           1.02         1.60         0.54         0.38         0.66         1.07         1.25         1.07           0.01         0.53         0.61         0.49         1.04         1.00         0.92         1.00           0.53         0.95         0.95         1.79         1.16         0.82         0.85         0.82           3.80         1.12         1.00         1.98         0.91         0.62         0.24         0.62	Cr         Mn         Fe         Co         Ni         Cu         Zn         As         Hg           0.67         1.11         1.02         1.40         0.72         0.49         1.12         0.50         0.72           0.82         1.02         1.02         1.01         0.85         0.70         1.06         0.70         0.57           0.65         0.78         1.29         0.34         0.40         0.16         0.31         0.17         0.56           0.91         0.83         1.02         0.88         2.13         3.52         1.80         3.50         3.05           1.02         1.60         0.54         0.38         0.66         1.07         1.25         1.07         0.48           0.01         0.53         0.61         0.49         1.04         1.00         0.92         1.00         1.25           0.53         0.95         0.95         1.79         1.16         0.82         0.85         0.82         1.14           3.80         1.12         1.00         1.98         0.91         0.62         0.24         0.62         0.27	Cr         Mn         Fe         Co         Ni         Cu         Zn         As         Hg         Sb           0.67         1.11         1.02         1.40         0.72         0.49         1.12         0.50         0.72         1.04           0.82         1.02         1.02         1.01         0.85         0.70         1.06         0.70         0.57         1.81           0.65         0.78         1.29         0.34         0.40         0.16         0.31         0.17         0.56         0.80           0.91         0.83         1.02         0.88         2.13         3.52         1.80         3.50         3.05         0.83           1.02         1.60         0.54         0.38         0.66         1.07         1.25         1.07         0.48         1.44           0.01         0.53         0.61         0.49         1.04         1.00         0.92         1.00         1.25         0.30           0.53         0.95         0.95         1.79         1.16         0.82         0.85         0.82         1.14         0.95           3.80         1.12         1.00         1.98         0.91         0.62 <td< td=""></td<>

de una acumulación de metales por parte de la planta que no son directamente relacionados a la concentración encontrada en el sustrato, sin embargo los radios <1 indican que hay poca o nula fitodisponibilidad en el sustrato hacia la planta, ya que concentración contenida en las mismas está por debajo de la hallada en el mismo.

Se realiza una correlación de Pearson (r) para saber la correlación que entre los radios de acumulación (concentración en planta/concentración en jale) para hojas y tallos. En la Figura 9.56 están el diagrama de dispersión de los valores de RA para antimonio total para las hojas de las muestras de plantas de acuerdo al jale donde se muestrearon. La correlación encontrada para las hojas es de r=0.7367.

La Figura 9.57 muestra el diagrama de dispersión de los RA en tallos para el antimonio total. La correlación entre antimonio en tallo con respecto a la concentración en jale es de r=0.6214.

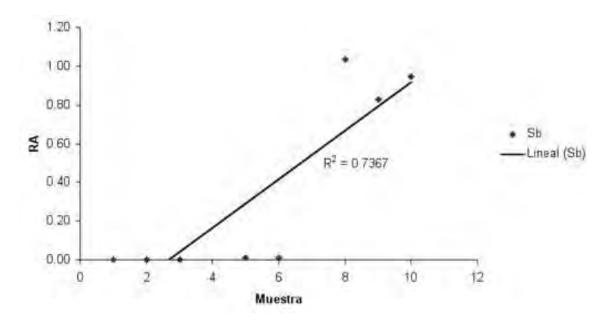


Figura 9.56: Diagrama de dispersión de los radios de acumulación para el antimonio en hojas.

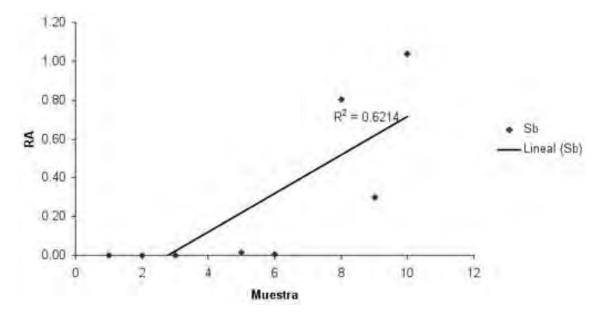


Figura 9.57: Diagrama de dispersión de los radios de acumulación para el antimonio en tallos.

# Parte III DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

# Capítulo 10

# DISCUSIÓN

### 10.1. Jales y sedimentos

Para que el antimonio y otros metales sean absorbidos por las plantas tienen que estar fitodisponibles, además de no encontrarse fijados o absorbidos a la materia orgánica. La distribución gausseana de la granulometría fina y gruesa de las muestras tomadas en los jales, muestran que los cerca de 1 208 520 m³ de jales tienen una homogeneidad en su globalidad, como reservorio de metales pesados, esto deducido de la relación de granulometría con los niveles (concentración) de metales determinados. En las fracciones finas del jale hay un enriquecimiento de antimonio, cinc y arsénico debido a que las partículas finas entran en competencia para la absorción de metales pesados con respecto a las especies disueltas (Belzile et al., 2008).

En la determinación de metales en las muestras de jales, como era de esperarse, se encontraron contenidos de antimonio muy altos, de 6 563 a 13 743 ppm de antimonio, observándose anomalías positivas muy fuertes además para el hierro (3 799 ppm) y cinc (>50 ppm).

En las muestras de sedimentos de arroyo los niveles de antimonio encontrados, estuvieron por arriba de los niveles de concentración admitidos para suelos (WHO, 35 ppm de antimonio; Países Bajos, 3,5 ppm de antimonio), mostrando un potencial de contaminación por antimonio en la zona. Los niveles encontrados son altos (1 130-5 779 ppm) para la mayoría de las muestras de sedimentos de arroyo. En las muestras de Arroyo 11 y Arroyo 15 esto cambia y aunque aún se encuentran por encima de los valores máximos, se presentaron niveles entre los 168 ppm de Sb a 175 ppm de antimonio. En el caso de éstos sedimentos de arroyo se hubiera esperado que las concentraciones determinadas, disminuyeran conforme se incrementaba la distancia respecto a las zonas de los jales, sin embargo esto no ocurrió, lo que nos lleva a suponer que existe otra fuente de aporte para el incremento de antimonio distinta al escurrimiento de los metales por parte de los jales.

### 10.2. Agua

El análisis de elementos mayores y menores en el agua presentado en los diagramas de scholler para las muestras de agua en la Estación de Wadley, Real de Catorce, en los jales y el Rancho Las Margaritas, tienen patrón de elementos (iones) común entre sí, lo que hace suponer comparten la misma fuente. Las muestras del Hotel de la Estación Catorce, y de la Estación Wadley presentan curvas homogéneas con altas concentraciones en  $\operatorname{Ca}^{2+}$ ,  $\operatorname{HCO}_3^-$ , y  $\operatorname{SO}_4^{2-}$ , representativas de un mismo acuífero somero.

La muestra colectada en los Jales comparte el mismo patrón que las muestras precedentes, con la excepción de presentar una concentración más baja en  $\mathrm{Na^+}$ , indicando no una fuente diferente, sino un agua menos evolucionada (con una interacción agua-roca limitada o con diferente roca). El agua del Rancho Las Margaritas presenta un patrón comparable a un contenido menor en  $\mathrm{HCO_3^-}$  y más alto en  $\mathrm{Cl^-}$  y  $\mathrm{NO_3^-}$ , indicando un posible aporte hidrotermal, concordando en con su posición geográfica y las líneas estructurales conocidas (COREMI, 2005).

La muestra obtenida en Estación Wadley presenta en general un mismo patrón con concentraciones siempre más bajas a excepción del cobre, este enriquecimiento podría deberse a la tubería del lugar. La muestra colectada en los jales presenta concentraciones comunes en cromo, cobalto, níquel y plomo, teniendo niveles más bajos en cinc y mayores en manganeso, cobre, arsénico y, por supuesto, antimonio. Ésta última es tres órdenes de magnitud más grande en valor.

La movilidad del antimonio es debida a la presencia de valentinita (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y cervantita (Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) en los jales (parte de la mineralización de óxidos procesada), que bajo condiciones de Eh superior a 0,5 se equilibran en hidróxido de antimonio (Sb(OH)<sub>6</sub>), que representa la única especia disponible que puede ser captada por las plantas. Esto concuerda con la determinación de especiaciones en agua subterráneas obtenidas por Denys et al., (2008), Oorts et al., (2008), y Tella y Pokrovski (2009) quienes estudiaron las especies de antimonio en suelo y agua, relacionadas con materia orgánica disuelta a muy bajas concentraciones (valores comparables a los presentes en los jales de minas).

La movilidad del cinc es probablemente debida a la presencia de calamina (o hemimorfita  $(Zn_4[(OH)_2 SiO_7] H_2O)$  y smithsonita  $(ZnCO_3)$  en los jales (parte de la mineralización del procesamiento de óxidos), que bajo condiciones de Eh superior a 0,5 se equilibran en ion cinc  $(Zn^{2+})$ , hidrosmithsonita  $(ZnCO_3: H_2O)$  y hidrozincita  $(Zn_5(OH)_6(CO_3)_2)$  con el incremento del pH. Estas tres últimas representan las especies disponibles que pueden ser captadas por las plantas.

La ausencia de movilidad del níquel en las condiciones determinadas (pH de 6,5-8,0; Eh>0,5) es debida a la presencia de especies como la morenosita (sulfato de níquel (NiSO<sub>4</sub>)) o de hellyerita (NiCO<sub>3</sub>) con el incremento del pH. Para lograr el equilibrio de una especie fitodisponible como la jamborita (Ni(OH)<sub>2</sub>), o de hidróxido de níquel (b-NiOOH)) se necesitaría incrementar las condiciones de pH (arriba de 8,5) y de oxidación por arriba de 0,75.

La modelación del programa Medusa ilustra que los parámetros importantes en la fijación de metales, no depende tanto de la concentración de los mismos, sino de las fases minerales presentes y las condiciones de pH y Eh del agua que interactúa con el sustrato (suelo, sedimento o jale).

### 10.3. Plantas

Para el caso del arsénico los análisis efectuados en raíz, tallo y hoja, se encuentran dentro de los rangos ya reportados para este tipo de plantas y arbustos, los cuales van de los 0.08 ppm a 2.51 ppm (0.03-4.86 ppm de arsenico; Thorton, 1993). Los máximos de arsénico en plantas fueron en la zona de jales 1, donde 2 diferentes tipos de plantas (SOLANEACEA y ASPHODELACEA) presentaron la mayor absorción en la raíz (2,51 y 1,79 ppm, respectivamente). En el caso del antimonio todas las muestras presentan concentraciones por arriba de lo reportado que van desde de los 0,08 hasta 447,52 ppm de antimonio (0,02-0,45 ppm de antimonio; Thorton, 1993). Las estructuras de raíces en las plantas de ASPHODELOCEA y SOLANEACEA tuvieron los máximos (447,52 y 286,24 ppm de antimonio, respectivamente) en muestras de la zona de jales 1. Sin embargo, un comportamiento distinto de la absorción de antimonio se presentó en las mismas plantas en otras zonas; para la zona de jales 4 las concentraciones son menores en las raíces de las mismas especies (0,77 ppm en ASPHODELACEA y 4,71 ppm en SOLANEACEA), en ésta zona las mayores absorciones fueron en las hojas (34,36 ppm en ASPHODELACEA y 168,01 ppm de antimonio en SOLANEACEA). Lo anterior, puede ser debido a que, aunque los jales se encuentran en su mayoría con una composición homogénea, la humedad presente para la zona de jales 1 es mayor con respecto a otras áreas, favoreciendo la relación de absorción de especies de antimonio en las raíces (micorriza), además de que, tanto SOLANEACEA como ASPHODELACEA, son especies que crecen al ras del piso y su crecimiento se da de forma más rápida que en la mayoría de las otras plantas analizadas. En la especie de BUDDLEJACEAE los niveles de antimonio se mantuvieron relativamente bajos (0,96-7,30 ppm de antimonio) las muestras tomadas de esta especie fueron en las áreas de mantos mineralizados 4 y 8, donde los niveles de metales se suponen menores que en los jales.

Las especies de AGAVEACEA Yucca y CACTACEAE (Echinocactus y Opuntia) son endémicas del lugar y parte de la flora más abundante en la región, aunque no en los jales. Entre estas especies de plantas, las concentraciones de antimonio presentes fueron bajas para CACTACEA Opuntia (2,74 ppm de antimonio) y para CACTACEA Equinocactus (4,71 ppm de antimonio), siendo mayor en AGAVACEA Yucca. En el caso del arsénico el comportamiento de absorción fue distinto, donde AGAVACEA Yucca fue la mínima con 0,26 ppm, quedando incluso por debajo del límite de detección (< 0,20 ppm) para CACTACEA Equinocactus y mayor en CACTACEA Opuntia (68,22 ppm).

En las muestras de MYRTACEAE, ANACARDIACEAE y CUPRESSEACEA la estructura favorecida para la absorción de antimonio es la raíz (14,82 ppm de antimonio) y en PINACEAE es la hoja (2,54 ppm de antimonio), esto en las muestras colectadas en las áreas de mantos mineralizados. Caso diferente en las muestras de las mismas especies, en las zonas de jales. En éstos, las concentraciones mayores se dan en las hojas (58,49-27,74

ppm de antimonio); en los tallos estas concentraciones van de los 13,06 ppm a los 8,75 ppm de antimonio. Tanto la *MYRTACEAE* como la *ANACARDIACEAE* presentan comportamientos similares en el contenido de antimonio. Las muestras de *CUPRESSEACEA* tuvieron un comportamiento inconsistente; las concentraciones para las muestras correspondientes M-16 (122,45 ppm de antimonio en hoja y 128,17 ppm de antimonio en tallo) y M-17 (87,59 ppm de antimonio en hoja y 48,87 ppm de antimonio en tallo), mostrando una probable influencia particular para muestras especificas (M-16) donde el antimonio fue más elevado.

La similitud en el comportamiento de la absorción del arsénico y antimonio, habían planteando que el antimonio tenia un comportamiento similar al arsénico, sin embargo los últimos años se ha diferenciado su comportamiento en estudios (Tschan et al., 2008) que demuestran pueden tener diferentes vías de absorción; esto explica el porqué se da una acumulación distinta entre ambos para diferentes estructuras en una planta. De las especies de plantas, cuya comparación se presentó a través de los valores promedio; la tendencia de acumulación de antimonio de mayor a menor concentración es de la siguiente manera SOLANACEAE Nicotiana glauca (112 ppm de antimonio) > CUPRESSASEAE (96 ppm de antimonio) > ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus (79 ppm de antimonio) > MYRTACEAE Eucalyptus aff. Globulus (27 ppm de antimonio) > AGAVEACEA y CACTACEA (13 ppm de antimonio) > PINACEAE Pinus sp. (10 ppm de antimonio) > BUDDLEJACEAE (4,7 ppm de antimonio). En SOLANACEAE Nicotiana glauca no solo se presenta la mayor absorción de antimonio sino también de cinc (161 ppm).

Aún cuando las concentraciones de antimonio en plantas variaron de acuerdo a la especie, en las hojas encontramos valores relativamente altos para la mayoría de las especies. Casos como el de las plantas en la zona de jales 4, se observó un favorecimiento en las raíces para la especie de SOLANACEAE Nicotiana glauca.

Para probar el potencial de las plantas con respecto al sustrato donde crecen, para la acumulación de antimonio se utilizaron los radios de acumulación (RA), que se definieron como la concentración de un elemento en la planta dividido por el del sustrato. Las correlaciones de los RA entre el antimonio total y el antimonio contenido en suelo fueron significantes (r=0,600-0,733, P<0,05, n=6) en hojas (r=0,7367) y tallos (r=0,6214) (He, 2007) demostrando que existe una dependencia entre la presencia de metales en suelos contaminados y su absorción en las plantas.

En la zona de jales 2 los radios de acumulación de antimonio obtenidos para las plantas en ésta zona (MYRTACEAE y ANARCADICEAE) son bajos (< 0,00002), esto quiere decir que con respecto a la concentración de suelo estas especies relativamente no absorben metales, esto probable a que se encuentren inmovilizados en el sustrato. Llama la atención los radios de acumulación para el manganeso en ésta zona, presentándose en una relación de 25 veces mayor en las plantas que en el sustrato.

Para la zona de jales 3 se presentaron radios de acumulación ligeramente mayores que en la zona 2, sin embargo se observa una baja acumulación de antimonio; en ésta zona las muestras son de CUPRESSACEAE. La zona de jales 4, presenta un comportamiento diferente, en ellas se presentan radios de acumulación de 1,81 en especies como ASPHO-DECEAE y de 1,44 para SOLANACEAE Nicotiana glauca. Es de importancia señalar que

no solo los radios de acumulación del antimonio fueron mayores, también evidenciaron una acumulación de 3,05 para el mercurio, 3,50 para arsénico y de 1,80 para cinc en hojas de ésta especie *SOLANACEAE*.

Con respecto a las muestras de *PINACEA Pinus sp.* de las áreas de mantos mineralizados y socavón con respecto a las provenientes de las zonas de jales analizadas, observamos una marcada diferencia en la presencia de antimonio, principalmente en hojas: 2,54 ppm de antimonio fuera de los jales y 15,61 ppm dentro de ellos, demostrando que la movilidad de antimonio se da dentro de los jales y no fuera de ellos.

### 10.4. Jales, sedimentos, agua y plantas

Estudios previos han mostrado que el antimonio tiende a estar presente en los suelos como sulfuros de baja solubilidad (Hammel et al., 2000), ligados a óxidos de hierro y aluminio o asociados a la materia orgánica. Sin embargo, cuando el antimonio se encuentra en formas móviles en el suelo, puede ser acumulado en las plantas (Baroni et al., 2000, He y Yang, 1999). En el presente estudio se encontraron niveles de antimonio hasta de 13 743 ppm de antimonio en muestras de jales, 5 771 ppm de antimonio en sedimentos de arroyo y de 447,52 ppm de antimonio en plantas. Aún cuando las especies de antimonio móviles pudieran estar menores concentraciones que las de menor movilidad, las concentraciones son significativamente altas que pueden llegar a acumularse en las plantas que crecen en el área, con riesgo de un daño ecológico en la zona.

El potencial de un metal para ser absorbido por las plantas depende de la especie en la que ésta presente en el suelo y del tipo de planta que lo puede absorber. La materia orgánica en los jales es escasa, por lo que los metales se encuentran principalmente en la solución (aire-agua-sólidos) del suelo y no sujetos al material orgánico (humus). Los análisis realizados a las muestras de jales, nos refieren a que estos son reservorios de metales enriquecidos en antimonio, cinc y arsénico. También se tuvo que la presencia de especies oxidadas permite que a cualquier pH y por un Eh positivo haya formación de sulfato de cinc (ZnSO<sub>4</sub>), de hidrosmitsonita y hidrozincita que son especies fitodisponibles, lo que explica los niveles detectados de cinc en especies de plantas como ASPHODELOCEAE Asphodelus fistulosus y SOLANACEAE Nicotiana glauca. Igualmente, nos muestran que a Eh superiores a 0,5 se equilibran en hidróxido de antimonio (Sb(OH)<sub>6</sub>), haciéndose disponible para ser captados por las plantas lo que se corrobora con los niveles de antimonio obtenidos en todas las muestras, que fueron superiores a los máximos reportados en la bibliografía.

Después del anterior análisis de información, podemos ver que las especies de plantas que se presentan sobre los jales, los cuales demuestran tener especies de antimonio fitodisponibles, con las mayores absorciones de antimonio y otros metales pesados son la SOLANACEAE Nicotiana glauca y la ASPHODELACEA Asphodelus fistulosus. Aún cuando esta última es la que presenta la máxima acumulación para la estructura de raíz, se concluye que la especie que presenta las mejores condiciones para proponerse para ser estudiada como tratamientos de fitorremediación para la descontaminación de metales en

el área de estudio sería SOLANACEAE Nicotiana glauca ya que presenta buena absorción de antimonio en raíz y de arsénico, mercurio y cinc en hoja; además de ser una planta que crece de manera natural en clima semidesértico, bajo condiciones adversas para otras plantas(bajo contenido de materia orgánica y alto contenido de metales a niveles fitotóxicos), es de rápido crecimiento y propagación.

Por las relaciones (RA) con las que las mayores acumulaciones de metales pesados se presentaron en las plantas, no podemos hablar de que se esté llevando a cabo una fitoextracción (>100 veces la concentración en la planta que en el sustrato), sin embargo, debido a las características tanto del antimonio, como del mercurio y otros metales de importancia ambiental, se plantea que la manera en que la fitorremediación de las plantas puede darse en el jale es por medio de una combinación de fitoestabilización y fitovolatización, dónde las plantas absorben, precipitan y volatilizan por medio de la respiración, los metales presentes, reduciendo los niveles de los mismos en el suelo.

# Capítulo 11

# CONCLUSIÓN

Los resultados presentados en este estudio demuestran que los jales de la mina de antimonio de Wadley contienen niveles de antimonio elevados, junto a otros contaminantes potencialmente tóxicos como lo son el cinc y el mercurio. Los valores de todas las muestras analizadas (suelo, sedimentos de arroyo, agua y plantas del entorno del jale) están arriba de los valores recomendados por la OMS.

Las plantas, suelos y sedimentos de alrededor de la mina y las muestras de agua del valle que presentan concentraciones más altas a las naturales (igual o órdenes menores que en los jales), pero que no se relacionan con los jales, tienen niveles típicos para minas de este tipo, conocidas a nivel regional.

A pesar de presentarse niveles altos de antimonio, arsénico y mercurio en los jales de la mina, no hay evidencia de que los niveles encontrados fuera de los mismos sean directamente debidos a la presencia de éstos; sin embargo, sí presentan un potencial latente de contaminación en el área, al cual debe de darse un tratamiento ambientalmente adecuado.

Bajo las condiciones físico- químicas actuales en los jales y con la presencia de fases minerales oxidadas (como hidróxidos) a pH neutro y Eh positivo, las especies metálicas de arsénico, antimonio y cinc se encuentran fitodisponibles.

Las plantas que crecen a ras del piso sobre los jales presentan los más altos niveles de contaminación por antimonio, en particular en estructuras como la raíz y hojas, cuyas correlaciones de acumulación con respecto al sustrato son positivas.

La especie de planta presente en el área y de crecimiento natural que se propone como un método de tratamiento ambientalmente amigable y de bajo costo, por la distribución y fitodisponibilidad que tiene al antimonio en la raíz, y al arsénico, mercurio y cinc, así como de otros metales pesados, en las hojas, es la SOLANACEAE Nicotiana glauca de entre todas las especies estudiadas en este trabajo. Adicionalmente a esto, el desarrollo de la vegetación de este tipo de plantas tendrá la bondad de limitar los efectos de erosión, tanto hidráulica como eólica del jale.

La metodología propuesta y empleada en para el tratamiento de muestras en la determinación de antimonio, mercurio y arsénico, muestra dar resultados comparables a otros estudios de investigación realizados sobre el tema, a través de determinaciones con métodos tradicionalmente empleados como la generación de hidruros.

# Bibliografía

- [1] Adriano, D.C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments, 2da ed. Springer-Verlag, Nueva York, Berlin, Heidelberg.
- [2] Ainsworth, N., Cooke, J.A. (1990) Distribution of antimony in contaminated grassland: 1- vegetation and soils. Environmental pollution. 65 pp. 65-77.
- [3] Alés, F.R., Morales, L. (2003) Ecología para la Agricultura. Cap. 5. Ed. Mundi Prensa Madrid.
- [4] Anwar Saaat. (2007) Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Antimony (mined)2.PNG)
- [5] Ashley, P.M., Craw, D., Graham, B.P., Chapell, D.A. (2003) Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. Journal of Geochemical Exploration. 77 pp. 1-14. 6.
- [6] Barboza, G.J.R. (1992) Geología de la Sierra de Catorce San Luis Potosí. Encuentro Hispano Mexicano sobre Geología y Minería. Memorias, Tema 4, Facultad de Ingeniería, UNAM. Pp. 87-95.
- [7] Baroni, F., Boscagli, A., Protano, G., Riccobono, F. (2000) Antimony accumulation in Achillea ageratum, Plantago lanceolata and Silene vulgaris growing in an old Shmining area. Environmental Pollution. 109 pp. 347-352.
- [8] Barth, T. (1987) Quantitative determination of volatile carboxylic acids in formation waters by isotachophoresis. Analycal Chemistry. 59, pp. 2232–2237.
- [9] Belzile, N., Lang, C.Y., Chen, Y.W. & Wang, M. (2008). The competitive role of organic carbon and dissolved sulphide in controlling the distribution of mercury in freshwater lake sediments. Science of the Total Environment, 405, 226-238.
- [10] Bowen, H.J.M. (1979) Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, Londres.
- [11] Bowes, D. W. y Ptacek, C.J. (1994) Influence of Siderite on the Pore-Water Chemistry of Inactive Mine Tailings Impoundments. Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation, Alpers, C.N. and D.W. Bowles (Eds.) ACS Symp. Ser., 550, pp. 173-189.

- [12] British Geological Survey Report (2006). Natural Environmental Research Council. Annual Report 2005-2006. U.K.
- [13] Brooks, R.R. (1972) Geobotany and Biogeochemistry in Mineral Exploration. Harper y Row, Nueva York.
- [14] Byrd, J.T. (1990) Comparative geochemistries of arsenic and antimony in river and estuaries. The Science of the Total Environment. 97/98, pp. 301-314.
- [15] Chang, A. C., Pan, G. X., Page, A. L., & Asano, T. (2002). Developing human Health-related chemical guidelines for reclaimed water and sewage sludge applications in agriculture (94 pp). Division of Environmental Health, World Health Organization.
- [16] Clemente, R., Dickinson, N.M., Lepp, N.W. (2008) Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. Environmental pollution. 155 pp. 254-261.
- [17] COREMI. (2005)Minerales (Servicio Consejo de Recursos geológi-Anuario estadístico de la Mexicana Mexicano). Minería Ampliada. (http://www.coremisgm.gob.mx/)
- [18] Cortés, A., Durazo, J., Kralisch, S. (2007) Rapid Isotopic Changes In Groundwater, Upper Rio Guanajuato Catchment, Mexico. Geofísica Internacional. 46 (1), pp. 77-85
- [19] Coughtrey, P.J., Jackson, D., Thorne, M.C., (1983) Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. Balkema, Rotterdam.
- [20] Craig, H., Gordon, LI. (1965) Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In E Tongiorgi, ed, Proceedings of a Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Spoleto, Italia. Pp. 9-130.
- [21] Crecelius, E.A., Bothner, M.H., Carpenter, R. (1975) Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of puget sound. Environmental Science Technology. 9, pp. 325-333.
- [22] Crommentuijn, T., Sijm, D., de Bruijn, J., van den Hoop, M., van Leeuwen, K., van de Plassche, E. (2000) Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. Journal of Environment Management. 60 pp 121-143.
- [23] De Gregori, I., Fuentes, E. Rojas, M., Pinochet, H., Potin-Gautier, M. (2003) Monitoring of cooper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from regions in Chile. Journal of Environmental Monitoring. 5 pp 287-295.
- [24] Denys, S., Tack, K., Caboche, J., Delalain, P. (2009) Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and in digestive fluids. Chemosphere. 74 (5), pp. 711-716.

- [25] Dietl, C. (1997) Association of antimony with traffic-occurrence in airborne dust, deposition and accumulation in standardized grass cultures. The Science of the Total Environment. 205, pp 235-244.
- [26] Domínguez, M. T., Marañón, T., Murillo, J.M., Schulin, R., Robinson, B.H. (2008) Trace element accumulation in woody plants of the Guadiamar Valley, SW Spain: A large-scale phytomanagement case study. Environmental pollution. 152 pp. 50-59
- [27] Eikmann, T., y Kloke, A. (1993) Nutzungs- und shutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-) stoffe im Boden. In D. Rosenkranz, G. Bachmann, G. Einsele, H-M. Harres (Eds.), Bodenschutz. Ergäzbares Handbuch der Maβnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser-1. 14 Lfg. X/93. Berlin, Alemania: Erich Schmidt.
- [28] EPA- US. United States Environmental Protection Agency. (2006) Residential lead hazard standards-TSCA section 403: office of pollution prevention and toxics. Agencia de Protección al Ambiente, Estados Unidos.
- [29] Fowler, B. A., Goering, P. L. (1991). Antimony. In E. Merian, (Eds.), Metals and their compounds in the environment New York, Basel, Cambridge: VCH, Weinheim.
- [30] Gardea-Torresdey, J., Landsberger, S., O'Kelly, D., Tiemann, K. J., Parsons, J. G. (2001) Use of neutron activation analysis to determine arsenic and antimony concentrations in creosote bushes colleted near a lead smelter in El Paso, Texas. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. 250 (3) pp. 583-586
- [31] Garrels, R., Christ, L. (1965) Solutions, Minerals, and Equilibria. 2da ed. Freeman Cooper Co.
- [32] Ghuman, G.S., Motes, B.G., Fernandez, S.J., Guardipee, K.W., McManus, G.W., Wilcox, C.M., Weesner, F.J. (1993) Distribution of Antimony-125, Cesium-137, and lodine-129 in the Soil-Plant System Around a Nuclear Fuel Reprocessing Plant. Journal of environmental radioactivity. 21 pp. 161-176.
- [33] González-R., White, D. (1947) Los yacimientos de antimonio de San José, Sierra de Catorce, Estado de San Luis Potosí, México. Comité Directivo para la investigación de Recursos Minerales de México (actual Consejo de Recursos Minerales, México).
- [34] Hammel, W., Debus, R., Steubing, L. (2000) Mobility of antimony in soil and its availability to plants. Chemosphere. 41 pp. 1791-1798.
- [35] He, M. (2007) Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China. Environmental Geochemistry Health. 29 pp. 209-219.

- [36] He, M.C., y Yang, J.R. (1999) Effects of different forms of antimony on the rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue. The Science of the Total Environment. 243/244, pp. 189-196.
- [37] INEGI (2001) Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, http://inegi.gob.mx/.
- [38] INEGI (2008) Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Carta 1:50 000 Real de Catorce F14A24.
- [39] Institute of Standards and Methods. http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/
- [40] Ivahnenko, T., Szabo, Z., y Gibs, J. (2001) Changes in sample collection and analytical techniques and effects on retrospective comparability of low-level concentrations of trace elements in ground water. Water Res. 35, pp. 3611–3624.
- [41] Jones, K.C., Lepp, N.W., Obbard, J.P. (1990) Heavy Metals in Soils. Blackie, Glasgow.
- [42] Jung, M.C., Thornton, I., Chon, T.H. (2002) Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea. The science of the total environment. 295 pp. 81-89.
- [43] Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1985). Trace elements in soils and plants. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [44] Kharaka Y. K. and Thordsen J. J. (1992) Stable isotope geochemistry and origin of water in sedimentary basins. In Isotope Signatures and Sedimentary Records (Ed. N. Clauer and S. Chaudhuri). Springer, Berlin, pp. 411–466.
- [45] Kist, A.A., Teshhabaev, S., Rish, M.A. (1986) Biogeochemestry of antimony in Central Asia. In: Anke, M., et al. (Eds.), 5. Spurenelement Symposium. University Leipzig, Jod, pp. 129.
- [46] Krachler, M., Emons, H., Barbante, C., Cozzi, G., Cescon, P., Shotyk, W. (2002) Intermethod comparison for the determination of antimony and arsenic in peat samples. Analytica Chimica Acta. 458 pp. 387-396.
- [47] Krauskropf, K. B. (1979) Introduction to geochemistry. Ed. McGrawHill. 2da edición. Nueva York
- [48] Li, X., Thornton, I. (1993) Arsenic, antimony and bismuth in soil and pasture herbage in some old metalliferous mining areas in England. Environmental geochemistry and health. 15(2/3) pp. 135
- [49] López-García, I., Sanchéz-Merlos, M., Hernandez-Córdoba, M. (1997) Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrocopy. 52, 437.

- [50] Machado, B. (http://www-apps.niehs.nih.gov/sbrp/)
- [51] Mascuñano, E. (2011) Tesis doctoral en elaboración.
- [52] MEDUSA Puigdomenech, I. 2004. Make Equilibrium using Sophisticated Algoritms (MEDUSA) program, Inorganic Chemistry Department. Royal Institute of Technology, 100 44, Stockholm, Sweeden. http://web.telia.com/.
- [53] Miravet, R., Bonilla, E., López-Sanchéz, J.F., Rubio, R. (2005) Antimony speciation in terrestrial plants. Comparative studies on extraction methods. J. Environ. Monit. 7 pp. 1027-1213
- [54] Miretzky, P., Muñoz, C., Carrillo-Chávez, A. (2008) Experimental binding of lead to a low cost on biosorbent: Nopal (Opuntia streptacantha). Bioresource technology. 99 pp 1211-1217.
- [55] Monna, F., Petit, C., Guillaumet, J.-P., Jouffroy-Bapicot, I., Blanchot, C., Dominik, J., Losno, R., Richard, H., Luque, J., Chateau, C. (2004) History and environmental impact of mining activity in celtic duan territory recorded in a peat bog (Morvan, France). Environmental science and technology. 38 (3) pp. 665-673.
- [56] Morin y Hutt Nriagu J. O. (1990) Global metal pollution. Environment. 32, pp. 7–33.
- [57] Morris, J.T. (1992) Fixation of inorganic carbon from different sources and its translocation in Spartina alterniflora Loisel. Aquatic Botany 43:137-147.
- [58] Müller, K., Daus, B., Mattush, J., Stärk, H-J, Wennrich, R. (2009) Simultaneous determination of inorganic and organic antimony species by using anion exchange phases for HPLC-ICP MS and their applications to plants extracts of Pteris vittata. Talanta. 78 pp. 820-826
- [59] Murciego-Murciego, A., García-Sánchez, A., Rodríguez-González, M.A., Pinila-Gila, E., Toro-Gordillo, C., Cabezas-Fernández, J., Buyolo-Triguero, T. (2007) Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (Cytisus striatus, Cistus ladanifer and Dittrichia viscose) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain). Environmental pollution. 145 pp. 15-21.
- [60] National Research Council (2001) Proceedings of the National Academy of Science.USA.http://www.pnas.org/content/4539/
- [61] Nriagu, J.O. (1990) Global metal pollution. Environment. 32, pp. 7–33.
- [62] O'Neill, P.O. (1990) Arsenic. In: Dalloway BJ, editor. Heavy Metals in Soils. New York: Wiley. pp. 83-99.
- [63] Oorts, K., Smolders, E., Degryse, F., Buekers, J., Gasco, G., Cornelis, G., Mertens, J. (2008) Solubility and toxicity of antimony trioxide (SbO) in Soil Environmental Science and technology. 42 (12) pp. 4378-4383.

- [64] Pratas, J., Prasad, M.N.V., Freitas, H., Conde, L. (2005) Plants growing in abandoned mines of Potugal are useful for biogeochemical exploration of arsenic, antimony, tungsten and mine reclamation. Journal of geochemical exploration. 85 pp. 99-107.
- [65] Qi, W., y Cao, J. (1991) Background concentration of antimony in Chinese soils (In Chinese). Soil Bulletin. 22, pp. 209-210.
- [66] Raab, T., Hürkamp, K., Völkel, J. (2005) Fiel portable X-ray Fluorescence (FPXRF) Analysis – Case Studies on Validation and Application in Geomorphology. Geophysical Research Abstracts. Vol. 7.
- [67] Ragiani, R.C., Ralston, H.R., Roberts, N. (1977) Environmental trace metal contamination in Kellogg, Idaho, near a lead smelting complex. Environmental Science and Technology. 11, pp. 773-781.
- [68] Ritchie, A.I.M. (1994) Sulphide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport. In The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes (eds. J. L. Jambor, and D. W. Blowes). Mineralogical Association of Canada, Nepean, ON. 22, pp. 201–246.
- [69] Sánchez-Rojas, F., Ojeda, C. B., Cano Pavón, J. M. (2007) Preconcentration of inorganic antimony(III) in environmental samples by PSTH-Dowex microcolumn and determination by FI-ETAAS. Talanta. 72, pp 951-956.
- [70] Sherman, D.M., Ragnarsdottir, K.V., Oelkers, E. H. (2000) Antimony transport in hydrothermal solutions: an EXAFS study of antimony (V) complexation in alkaline sulfide and sulfide-chloride brines at temperatures from 25°C to 300°C alt Psat. Chemical Geology. 167, pp. 161-167.
- [71] Shotyk, W., Krachler, M., & Chen, B. (2005). Antimony: global environmental contaminant. Journal of Environmental Monitoring. 7, pp. 1135–1136.
- [72] Siegel, F.R. (2002) Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals. Ed. Springer. Berlin. Cap. 3, pp. 45-57.
- [73] SIIT CONABIO. Sistema Integrado de Información Taxonómica. Comisión Nacional para el Conocimiento y uso de la Biodiversidad. SEMARNAT. 2009 .http://siit.conabio.gob.mx/pls/itisca/taxaget?p\_ifx=itismx&p\_lang=es Actualización Enero 2009.
- [74] Sparks, D. L. (2005) Toxic Metals in the environment: Role of the surfaces. Elements. 1, pp. 193-197.
- [75] Stumm, W. (1992) Chemistry of solid-water interface. John Wiley & Sons, New York.
- [76] Sun, H., Yan, S.C., Cheng, W.S. (2000) Interaction of antimony tartrate with the tripeptide glutathione. Implication for its mode of action. European Journal of Biochemistry. 267, pp. 5450-5457.

- [77] Tella, M., y Pokrovski, G. S. (2009) Antimony(V) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: an X-ray absorption fine structure spectroscopy and potentiometric study. Mineralogical Magazine. February. 1, pp. 205-209.
- [78] Tighe, M., Ashley, P., Lochwood, P., Wilson, S. (2005) Soil, water, and pasture enrichment of antimony and arsenic within a coastal foodplain system. Science of the Total environment. 347, pp. 175-186.
- [79] Tschan, M., Robinson, B., Schulin, R. (2008) Antimony uptake by Zea mays (L.) and Helianthus annuus (L.) from nutrient solution. Environ Geochemistry Health. 30, pp 187-191.
- [80] U. S. Geologycal Survey (2002). Heavy Metals in the Environment: Historical Trends. Report 2002. Cap. 9. pp. 67-105.
- [81] Wassenaar, L.I., Hobson, K.A. (2009) Virtual equilibration and online technique for rapid determinations of nonexchangeable δD of feathers for avian migration studies. Isotopes in Environmental and Health Studies.
- [82] WHO. World Health Organization. Human Health-related Chemical Guidelines for Reclaimed Water and Sewage Sludge Applications in Agriculture.
- [83] Wilson, N. J., Craw, D., & Hunter, K. (2004). Antimony distribution and Environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand. Environmental Pollution. 129, pp. 257–266.
- [84] Zarate, P.F. (1982) Geología y Análisis Metalogénico de la Sierra de Catorce, S.L.P. Boletín Sociedad Geológica Mexicana. Tomo XLIII. 1, pp. 1-21.