

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS



**GEOQUÍMICA DE As, Hg, Pb y Zn Y
MINERALOGÍA EN SEDIMENTOS
SUPERFICIALES DE LA CUENCA DE DRENAJE
DEL DISTRITO MINERO EL TRIUNFO, B.C.S.,
MÉXICO.**

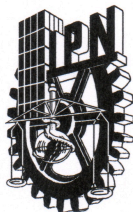
TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
MANEJO DE RECURSOS MARINOS**

Presenta

Juan Armando Romero Guadarrama

La Paz Baja California Sur, México 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de La Paz, B.C.S., siendo las 15:00 horas del día 03 del mes de Junio del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICIMAR para examinar la tesis titulada:

“GEOQUÍMICA DE As, Hg, Pb y Zn Y MINERALOGÍA EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES
DE LA CUENCA DE DRENAJE DEL DISTRITO MINERO EL TRIUNFO, B.C.S., MÉXICO”

Presentada por el alumno:

ROMERO

Apellido paterno

GUADARRAMA

materno

JUAN ARMANDO

nombre(s)

Con registro:

B	0	9	1	3	8	9
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN MANEJO DE RECURSOS MARINOS

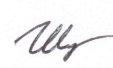
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA DEFENSA DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

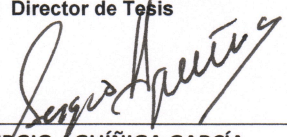
LA COMISION REVISORA

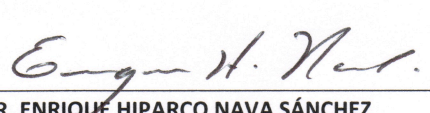
Directores de Tesis


DRA. ANA JUDITH MARMOLEJO RODRÍGUEZ
Directora de Tesis

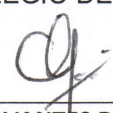

DR. ALBERTO SÁNCHEZ GONZÁLEZ
Director de Tesis

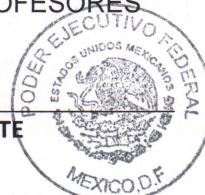

DR. EVGUENI CHOUMILINE


DR. SERGIO AGUIÑIGA GARCÍA

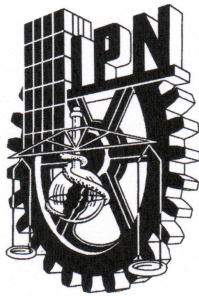

DR. ENRIQUE HIPARCO NAVA SÁNCHEZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


DR. RAFAEL CERVANTES DUARTE



IPN
CICIMAR
DIRECCION



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de La Paz, B.C.S., el día 08 del mes Junio del año 2011
el (la) que suscribe ING. JUAN ARMANDO ROMERO GUADARRAMA alumno(a) del
Programa de MAESTRÍA EN CIENCIAS EN MANEJO DE RECURSOS MARINOS
con número de registro B091389 adscrito al CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS
manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis, bajo la dirección de:
DRA. ANA JUDITH MARMOLEJO RODRÍGUEZ Y DR. ALBERTO SÁNCHEZ GONZÁLEZ
y cede los derechos del trabajo titulado:

"GEOQUÍMICA DE As, Hg, Pb y Zn Y MINERALOGÍA EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES
DE LA CUENCA DE DRENAJE DEL DISTRITO MINERO EL TRIUNFO, B.C.S., MÉXICO"

al Instituto Politécnico Nacional, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Éste, puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: jarg13g@hotmail.com - amarmole@ipn.mx - alsanchezg@ipn.mx

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ING. JUAN ARMANDO ROMERO GUADARRAMA

nombre y firma

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a los proyectos SIP numero 20090092, 20100692 y 20110874,"Contenido y distribución de algunos metales en la zona costera adyacente al distrito minero El Triunfo, B. C.S. México" para la elaboración de la tesis.

Un agradecimiento especial al Instituto Politécnico Nacional y al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI), por el apoyo y las libertades otorgadas para la realización de la tesis, al igual que al departamento de Oceanología (CICIMAR-IPN) por la facilidades otorgadas en los trabajos de laboratorio y por los consejos y apoyos brindados.

A los doctores Ana Judith Marmolejo Rodríguez y Alberto Sánchez Gonzales por su apoyo y enseñanzas que me brindaron, además de la paciencia que mostraron en esta etapa de mi formación académica, por todo muchas gracias.

A los doctores Enrique H. Nava Sánchez y Janette Magalli Murillo Jiménez, por todas las charlas geológicas y no geológicas que llevamos a cabo y por todos los consejos y el apoyo que nos brindaron en este tiempo. Muchas gracias.

Al doctor Evgueni Choumiline por todo su apoyo, consejos y regaños que me sirvieron mucho para terminar este proyecto de tesis muchas gracias.

A los doctores Sergio Aguiñiga García y David Alfaro Siqueiros Beltrones por aceptar formar parte de mi comité revisor, las sugerencias y comentarios que ayudaron a enriquecer este trabajo.

Al doctor Humberto Ceseña por todo su apoyo y eficiencia en los trámites, los consejos, su amabilidad y por su trato amable. Muchas gracias.

DEDICATORIA

A Dios que siempre ha cuidado de mí, y ha estado conmigo a cada momento

A mis padres Lucila Guadarrama Aguilar y José Alfredo Romero Hernández, por todo el apoyo que me han dado en cada una de mis locuras y mis proyectos, por los consejos y regaños que me han dado y me han formado como persona. Gracias por ser como son y por todo el amor que me dan. A mis hermanos Jesus Eduardo y Daniel Alfredo por el cariño y apoyo que me han brindado, los quiero mucho.

A mis abuelitos Ángel Guadarrama, Teresa Ávila y Vicente Romero por sus consejos y todo el cariño y amor que me han brindado, por tenerme siempre en su pensamiento y oraciones. A Mama Socorro que desde el cielo me cuida y siempre está conmigo, por todo lo que me enseñó mil gracias siempre estas conmigo en mi pensamiento y en mi corazón. Los quiero mucho.

A mis tíos Jaime, Andrés, Ana, Lourdes, Patricia, Francisco por su apoyo y enseñanzas que me han enriquecido como persona, los quiero mucho. A mis primos Isabela, Sebastián, Yesica, Aidé, Argemi, Erick, Iván, Mario, Dana, Paola, Renata, Camila, Daniela, Orlando.

A Lilia Inés Sánchez Vargas por los grandes momentos que hemos pasado juntos, por todo el amor que me das, por apoyarme en las buenas y en las malas, por los regaños y consejos que me das, por enseñarme tantas cosas, por hacer mi vida especial, y no me bastarían todas las palabras para decirte lo mucho que hemos aprendido juntos y para agradecerte por hacerme tan feliz y si solo con tres palabras tuviera que resumir lo que eres para mi, esas palabras serian: Eres mi todo. TE AMO y cada día a tu lado es una aventura maravillosa. Con todo mi amor Esta tesis va dedicada a ti.

A María Inés Vargas y Amigón, Manuel Sánchez Díaz, Manuel Sánchez y José Luis Sánchez, por el apoyo y los consejos que me han dado.

A mis viejos amigos Francisco Mejía, Araceli Guzmán, Maricela Cornejo, Carolina Rojas, Gerson Jesús (Papirrin), Priscila (Mami), Roberto Maldonado, y los demás que me estuvieron conmigo y pasamos momentos agradables en la Facultad. A los nuevos amigos Héctor, Malu, Ivonne, Diego Briseño, Haniel, Gisela y Griselda por su ayuda y apoyo. Muchas gracias.

ÍNDICE

	Página
I. Introducción	1
II. Antecedentes	3
II.1. Antecedentes generales	3
II. 1. 1. Mineralogía en sedimentos influenciados por actividad minera	4
II. 1. 2. Geoquímica de los sedimentos afectados por actividades mineras	5
II. 2 Antecedentes regionales	8
III. Justificación	10
IV. Hipótesis y objetivos	11
IV. 1. Hipótesis	11
IV. 2. Objetivos	11
IV. 2. 1. Objetivo General	11
IV. 2. 2. Objetivos particulares	11
V. Área de estudio	12
V.1. Geología regional	12
V.1. 1. Marco Geográfico	12
V.1. 2. Clima, Vegetación y suelos	12
V.1. 3. Hidrografía	13
V. 2. Marco Tectónico	13
V. 2. 1. Rasgos tectónicos de la zona de estudio	14
V. 3. Marco geológico.	15
V.3.1. Geología del área de estudio	15

V. 3. 1. a. Rocas del Jurásico	15
V. 3. 1. b. Rocas del Cretácico	15
V. 3. 1. c. Rocas Ígneas del Terciario	16
V. 3. 1. d. Rocas del Cuaternario	16
V. 3. 2. Rasgos estructurales	17
V. 3. 3. Depósitos económicos	18
VI. Materiales y métodos	19
VI. 1. Muestreo de sedimentos	19
VI. 1. 1. Adaptación del mapa geológico	19
VI. 2. Análisis granulométricos, mineralógicos y químicos del material sedimentario.	20
VI. 2. 1. Análisis Granulométrico	20
VI. 2. 2. Caracterización mineralógica de los sedimentos	21
VI. 2. 2. a. Conteo de granos	21
VI.2.2.b. Análisis Petrográfico con la preparación de láminas delgadas	21
VI. 2. 2. c. Microscopia electrónica	22
VI. 3. Análisis químicos	22
VI. 3. 1. Plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas	22
VI. 3. 1. a. Digestión de la muestra y determinación de los elementos por ICP-MS	22
VI. 3. 1. b. Activación neutrónica	23
VI. 3. 1. c. Sistema de inyección de flujo de mercurio (FIMS)	23
VI. 3. 2. Validación de los métodos	23

VI. 3. 3. Determinación de pH.	24
VI.4. Procesamiento de los datos obtenidos	25
VI. 4. 1. Cálculo de Factores de Enriquecimiento	25
VI. 4. 2. Análisis Estadístico	26
VII. RESULTADOS	27
VII. 1. Interacciones litología- sedimentos en el distrito minero El Triunfo y su influencia en el arroyo principal.	27
VII. 2. Características granulométricas de los desechos sólidos y otros materiales sedimentarios.	27
VII.3. Análisis mineralógicos	30
VII.3.1. Conteo de granos	30
VII.3.2. Laminas delgadas	31
VII.3.3. Microscopía Electrónica Análisis EDS	32
VII.4. Composición geoquímica de los materiales del área del estudio	36
VII.4.1. Composición elemental en los sedimentos jales y cenizas y su relación con la corteza terrestre	36
VII.4.1.1. Elementos litogénicos	36
VII.4.1.1. a. Aluminio	36
VII.4.1.1.b. Hierro	38
VII.4.1.1.c. Litio	39
VII.4.1.1.d. Manganeseo	40
VII.4.1.2. Elementos potencialmente tóxicos.	41
VII.4.1.2.a. Arsénico	41
VII.4.1.2.b. Mercurio	42
VII.4.1.2.c. Plomo	43

VII.4.1.2.d. Zinc	44
VII.4.1.3. Potencial de hidrógeno (pH)	45
VIII. DISCUSIÓN	46
VIII.1. Granulometría	46
VIII. 2. Mineralogía	47
VIII.3. Geoquímica	49
VIII. 3. 1. Factor de enriquecimiento	50
VIII. 3. 2. Análisis de componentes principales	50
VIII. 3.3. Comparación con estudios regionales	51
VII. 3. 4. Comparación con concentraciones en otras zonas del mundo con influencia de mina de oro	55
VIII. 3.5. Relación Geología-Geoquímica	56
VIII.3.6 Potencial de Hidrógeno	57
IX. CONCLUSIONES	60
X. RECOMENDACIONES	61
XI. BIBLIOGRAFÍA	62
XII. ANEXOS	71

ÍNDICE DE FIGURAS	
	Página
Figura 1. Mapa de terrenos tectonoestratigráficos según Campa y Coney (1983).	14
Figura 2. Mapa hidrológico y geológico del área de estudio. a)	17

Mapa donde se presentan los arroyos que forman parte de la red hidrológica Baja California Sureste y el arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal. b) Geología regional y los rasgos estructurales más importantes. c) Mapa geológico del área de estudio.

Figura 3. Mapa de los sitios de Muestreo. Los círculos negros representan las estaciones de colecta del 1 al 9 corresponden al Distrito Minero hasta la desembocadura en el Océano Pacífico, estaciones del 10 al 26. 20

Figura 4. Grafica de validación de los métodos. Se realizó con estándares de referencia certificados: Barras grises corresponden al estándar PACS-2 y barras blancas al estándar MESS-3, ambos de sedimento marino. 23

Figura 5. Granulometría de los sedimentos superficiales en el cauce del arroyo Hondo-Las Gallinas- Carrizal, desde el distrito minero El Triunfo hasta su desembocadura en el Océano Pacífico. 28

Figura 6. Diagrama triangular granulométrico de los sedimentos superficiales en el cauce del arroyo Hondo-Las Gallinas- Carrizal, desde el distrito minero El Triunfo hasta su desembocadura en el Océano Pacífico, donde a) comparamos los sedimentos finos vs arenas y b) comparando gravas vs arenas y finos.. 29

Figura 7. Resultados del análisis mineralógico por conteo de granos desde el distrito minero El Triunfo hasta su desembocadura en el Océano Pacífico. 30

Figura 8. Mineralogía EDS para las estaciones 1 y 2 correspondientes a jales del distrito minero El Triunfo B.C.S. 31

Figura 9. Mineralogía EDS para las estaciones 5 y 6 correspondiente a cenizas de tostación ubicadas en estructuras abandonadas. 32

Figura 10. Mineralogía EDS para las estaciones 10 y 11 correspondientes a estaciones del arroyo Hondo, cercanas al distrito minero 33

Figura 11. Mineralogía EDS para las estaciones 20 y 21 correspondientes a estaciones del arroyo Las Gallinas a unos 32 km del distrito minero El Triunfo. 33

Figura 12. Mineralogía EDS para las estaciones 25 y 26 correspondientes a estaciones del arroyo “El Carrizal” cercanas a la desembocadura en el Océano Pacífico.	34
Figura 13. . Concentraciones de Al en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.	36
Figura 14. Los contenidos de Fe en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.	37
Figura 15. Los contenidos de Li en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.	38
Figura 16. Los contenidos del Mn en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.	39
Figura 17. Los contenidos del As en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.	40
Figura 18. Concentraciones de Hg en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.	41
Figura 19. Concentraciones del Pb en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.	42
Figura 20. Concentración del Zn en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.	43
Figura 21. Análisis de grupo modo Q que muestra la agrupación de estaciones con una influencia distinta terrígena (natural), antropogénica o ambas.	47
Figura 22. Factor de enriquecimiento promedio para los elementos As, Fe, Hg, Mn, Pb y Zn. Las barras negras representa al factor de enriquecimiento usando al aluminio como normalizador y las barras grises muestran el factor de enriquecimiento usando el litio como normalizador.	48
Figura 23. Figura 23. Análisis de componentes principales a) factor 1 vs factor 2 b) factor 1 vs factor 3	50
Figura 24. Histograma de distribución del % en peso del tamaño de	71

grano para la muestra 1-5

Figura 25. Histograma de distribución del % en peso del tamaño de grano para la muestra 6- 11 72

Figura 26. Histograma de distribución del % en peso del tamaño de grano para la muestra 12-17 73

Figura 27. Histograma de distribución del % en peso del tamaño de grano para la muestra 18-23 74

EDS de la muestras con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo Figura 28-48 75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites de detección de los elementos medidos unidades son mg g para Al y Fe; mg kg⁻¹ para As Li Mn Pb Zn y 5 µg kg⁻¹ para Hg 24

Tabla 2. Porcentaje granulométrico de los sedimentos en el cauce del arroyo Hondo-Las Gallinas- Carrizal. 27

Tabla 3. Valores mínimos y máximos en el arroyo, jales y cenizas de fundición comparadas con valores de la corteza según Wedephol 1995. 35

Tabla 4. Valores de pH en jales, escorias de fundición, cenizas y en sedimentos superficiales del arroyo 43

Tabla 5. Granulometría de los sedimentos de arroyo. 69

Glosario

Cianuro: El cianuro es un anión monovalente de representación CN^- . El mismo contiene el grupo cianuro ($\text{C}\equiv\text{N}$), que consiste de un átomo de carbono con un enlace triple con un átomo de nitrógeno. La minería utiliza para hidrometalurgia el 6% del cianuro utilizado en el mundo, generalmente en solución de baja concentración con agua para extraer y recuperar metales como el oro y la plata mediante el proceso llamado lixiviación, que sustituyó al antiguo método de extracción por amalgamado de metales preciosos con mercurio.

Cuenca de drenaje: Se entiende por *cuenca hidrográfica* o cuenca de drenaje el territorio drenado por un único sistema de drenaje natural, es decir, que drena sus aguas al mar a través de un único río, o que vierte sus aguas a un único lago endorreico. Una cuenca hidrográfica es delimitada por la línea de las cumbres, también llamada divisoria de aguas.

Depósito diseminado: Depósito formado por cristalización dispersa de valores minerales sin concentración local en la cual la mena que contiene pequeñas partículas de minerales valiosos, diseminados en forma más o menos uniforme dentro de material estéril; diferente de la mena masiva, en la que los minerales valiosos ocurren en forma casi sólida con muy poco material estéril incluido.

Depósito mineral: Concentración natural de sustancias minerales útiles, la cual bajo circunstancias favorables puede ser extraído con beneficio económico.

Ganga: Es el conjunto de minerales que, en un yacimiento, se encuentra en la roca explotada junto a la mena, sin tener concentraciones de minerales económicamente explotables, lo que hace que la ley del metal disminuya, por lo que es necesario separarla de la mena, como primera etapa en la concentración

Jales: Los residuos mineros son conocidos como colas (tailings), relaves o terreros; los cuales son generados durante los procesos de recuperación de metales a partir de minerales metalíferos, tras de moler las rocas originales que los contienen y mezclar las partículas que se forman con agua y pequeñas cantidades de reactivos químicos que facilitan la liberación de los metales. A manera de ilustración, un mineral típico puede contener alrededor de 6 por ciento de zinc y 3 por ciento de plomo, que al ser concentrados generan alrededor de 850 kilogramos de residuos sólidos y una cantidad equivalente de agua, conteniendo cerca de un kilogramo de sustancias químicas residuales, por cada tonelada de mineral procesado. Al producto concentrado se le llama *cabeza* y al residuo se le denomina *cola*.

Mena: se refiere a los minerales de los cuales se puede extraer un elemento de interés comercial, generalmente se refieren a metales, el cual se encuentra en cantidades suficientes en el mineral que puede ser aprovechado, se dice que un mineral es mena de un metal cuando mediante minería es posible extraer ese mineral de un yacimiento y luego mediante metalurgia obtener el metal de ese mineral.

Metalurgia: Es la ciencia y técnica de la obtención y tratamiento de los metales desde minerales metálicos. También estudia la producción de aleaciones, el control de calidad de los procesos vinculados así como su control contra la corrosión.

Sedimento: Del latín *sedimentum*, sedimento es la materia que, después de haber estado en suspensión en un líquido, termina en el fondo por su mayor gravedad. Este proceso se conoce como sedimentación. A nivel geológico, un sedimento es el material sólido que se acumula en la superficie terrestre y que surge por la acción de diversos fenómenos naturales que actúan en la atmósfera, la hidrosfera y la biosfera. Los vientos, las precipitaciones y los cambios de temperatura son algunos de los factores vinculados al desarrollo de sedimentos.

Stockwork: son cuerpos minerales de formas asimétricas o irregulares, en donde el mineral económico se encuentra en numerosas vetillas entrecruzadas o en forma diseminada, por lo general son cuerpos de dimensiones considerables que están vinculados principalmente a la actividad volcánica. Aquí los minerales se encuentran distribuidos muy irregularmente formando dentro del mismo cuerpo bolsonadas y zonas estériles.

Sulfuros: Es la combinación del azufre (número de oxidación -2) con un elemento químico o con un radical. Estos minerales son muy importantes para la minería, debido a que los sulfuros naturales son las menas minerales más empleadas en la metalurgia, para la obtención de hierro, plomo, estaño o manganeso, entre otros muchos metales. Entre los minerales mas importantes destacan: Argentita (Ag_2S), arsenopirita (FeAsS), bismutina (Bi_2S_3), esfalerita (ZnS_9), bornita (Cu_5FeS_4), calcopirita (CuFeS_2), calcosina (Cu_2S), cinabrio (HgS), antimonita (Sb_2S_3), galena (PbS), molibdenita (MoS_2), oropimente (As_2S_3), pirita (FeS_2), pirrotina ($\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$), rejalgar (AsS), entre otros.

Yacimiento mineral: es una concentración determinada de una sustancia mineral económicamente explotable que puede ser aprovechada por el hombre.

Resumen

El distrito minero de El Triunfo se localiza a 45 km al sureste de la ciudad de La Paz y pertenece al municipio de La Paz B.C.S., el cual desde mediados del siglo XVIII ha sido uno de los centros de mayor explotación minera en la región siendo los principales yacimientos de tipo relleno de fisuras, depósitos de contacto, así como “stockwork” y principalmente diseminados, asociados a intrusivos de cuarzo-diorita-tonalita, los que contienen mineralización de oro, plata, plomo, zinc, cobre y arsénico. El objetivo de este estudio es conocer la composición mineralógica y geoquímica de sedimentos superficiales del Distrito Minero El Triunfo (DM- ET) y su influencia en los sedimentos superficiales en el arroyo El Hondo-Las Gallinas-El Carrizal, hasta su desembocadura en el Océano Pacífico y así determinar la presencia de elementos traza de importancia ambiental en esta zona. Para esto se colectaron sedimentos superficiales en las inmediaciones del Distrito Minero, en las cenizas de fundición, en los jales y en los sedimentos del arroyo. La caracterización textural indicó distribuciones unimodales con predominio de arenas medias a gruesas, con un decremento en el tamaño de grano desde el DM- ET hasta la desembocadura del arroyo. La mineralogía dominante es cuarzo, feldespatos, sulfuros (arsenopirita, pirita) y piroxenos. principalmente, El análisis semicuantitativo EDS de microscopia electrónica detectó elementos como As, Al, Ca, Mg, Li, K, Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Ni, Pb y Zn, de los cuales se puede inferir la presencia de minerales como el cuarzo y minerales metálicos como la galena, pirita y arsenopirita, ya que se detectaron elementos tales como. La composición geoquímica de los sedimentos se midió por: activación neutrónica, Plasma óptico inductivamente acoplado, Espectrofotómetro de plasma masas (INAA, ICP-EOS e ICP-MS) y FIMS (Flow Injection Mercury System). Los resultados fueron validados con estándares de referencia certificados PACS-2 y MESS-3. Los sedimentos superficiales cercanos al DM-ET están enriquecidos en As, Pb y Zn derivado de dos fuentes principales: la actividad antropogénica cerca del distrito minero y decrecen en sus concentraciones a niveles naturales hacia la desembocadura del arroyo. Mientras que el Hg se encuentra únicamente enriquecido por actividad antropogénica.

Abstract

The mining district of El Triunfo is located 45 km southeast of the city of La Paz and belongs to the municipality of La Paz BCS, which since the mid eighteenth century has been one of the largest mining centers in the region being main sources of cracks filled type, contact deposits and stockwork and disseminated primarily associated with intrusive quartz-diorite-tonalite, the mineralization containing gold, silver, lead, zinc, copper and arsenic. The aim of this study was to determine the mineral composition and geochemistry of surface sediments Mining District El Triunfo (DM-ET) and its influence in the surface sediments in the stream The Hondo-Las Gallinas, El Carrizal, to its mouth in the Ocean Pacific and to determine the presence of trace elements of environmental importance in this area. For this surface sediments were collected near the mining district, in the ashes cast in the tailings and stream sediments. The textural characterization indicated unimodal distributions with a predominance of medium to coarse sands, with a decrease in grain size from the DM-ET to the mouth of the creek. The dominant mineralogy is quartz, feldspar, sulphides (arsenopyrite, pyrite) and pyroxene. mainly semiquantitative EDS analysis detected electron microscopic elements such as As, Al, Ca, Mg, Li, K, Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Ni, Pb and Zn, the Caules can infer the presence of minerals as quartz and metallic minerals such as galena, pyrite and arsenopyrite, as detected elements such as. The geochemical composition of sediments was measured by: neutron activation, inductively coupled plasma optical, plasma mass spectrophotometer (INAA, ICP-EOS and ICP-MS) and FIMS (Flow Injection Mercury System). The results were validated with certified reference standard PACS-2 and MESS-3. Surface sediments near the DM-ET are enriched in As, Pb and Zn derived from two main sources of anthropogenic activity near the mining district and decrease in their concentrations to natural levels at the mouth of the creek. While Hg is enriched only by anthropogenic activities.

I. INTRODUCCIÓN

Las actividades mineras son consideradas fuentes significativas de contaminación debido a que el desarrollo de sus procesos se realiza sin cuidado ambiental. Los elementos que se encuentran asociados a los yacimientos de Au y Ag normalmente aparecen en niveles traza en la corteza, tales como As, Hg, Pb y Zn. Estos elementos pueden ser liberados al ambiente debido a procesos naturales, como erupciones volcánicas, o actividades antropogénicas como la minería y procesos metalúrgicos.

El arsénico y el plomo son considerados nocivos y potencialmente cancerígenos. La concentración letal de As es 70-128 mg de As_2O_3 reportada por Merian, (1991), además de causar efectos mutagénicos. La determinación de la concentración letal de Pb es más difícil porque depende mucho de la sintomatología y la resistencia del organismo (Kacew y Singhal, 1980). El zinc es un componente esencial para el ser humano, sin embargo en elevadas concentraciones es potencialmente tóxico con 50 mg de ZnCl_2 o 106 mg de ZnSO_4 por kg de peso corporal (Fergusson, 1990) pero no se han observado efectos cancerígenos, ni mutagénicos por Zn. La contaminación por mercurio asociado a la minería de oro ha sido de gran interés debido a la peligrosidad de este elemento al ser humano, la concentración letal es de 1.2-8.5 mg m^{-3} de Hg al respirarlo (Patty, 1981) y 1429 mg kg^{-1} si se ingiere. Asimismo el Hg causa daños emocionales, psicológicos, cancerígenos y mutagénicos. Por esta razón se han hecho estudios en sedimentos de zonas costeras como los de la isla Mindanao en Filipinas (Appleton *et al.*, 1999), en el Golfo de Trieste, Italia (Coveli *et al.*, 2001) y en sedimentos superficiales del Mar Yatsushiro frente a Japón (Tomiyasu *et al.*, 2000).

La generación, pobre disposición y erosión de los desechos mineros puede hacer que estos elementos pasen a la fracción lábil y formen parte de los suelos, sedimentos, aguas superficiales y subterráneas (Bain *et al.*, 2000; Armienta *et al.*, 2001; Jung, 2001). En consecuencia, la estancia de los organismos que habitan zonas con suelos contaminados, junto con el consumo de agua y alimentos contaminados, puede causar efectos negativos a largo y/o corto plazo a los mismos.

Uno de los principales riesgos de los desechos de minería y fundición es la oxidación de los sulfuros metálicos que pueden derivar en la generación de drenaje ácido, que son soluciones que se caracterizan por bajos valores de pH y altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT) disueltos (Lin, 1997; Johnson *et al.*, 2000; Roussel *et al.*, 2000; Moncur *et al.*, 2004). En México, algunos estudios de sedimentos muestran altas concentraciones de elementos traza cerca de los residuos mineros tales como en minas de oro y plata en Guanajuato (Carrillo-Chávez, 2003 y Landero-Figueroa, 2008), sistema polimetálico de Ag-Pb-Zn-Cu-Au en Santa María de La Paz, San Luís Potosí (Castro-Larragoitia, 1999); la extracción de plata en Taxco (Romero *et al.*, 2007) así como la minería de Ag, Au y Zn en Zacatecas (Carrillo-González *et al.*, 2006).

El distrito minero de El Triunfo (DM-ET) en Baja California Sur, se caracteriza por la explotación de un yacimiento de oro y es de especial interés debido a que fue uno de los centros de mayor explotación minera desde mediados del siglo XVIII en la región, donde se realizó el proceso metalúrgico sin ninguna disposición y algún cuidado ambiental. La composición geoquímica y mineralógica de los sedimentos del arroyo principal que desemboca en el Océano Pacífico pudieron verse afectados por estas actividades y los sedimentos se enriquecieron de EPT. El presente estudio es una contribución al entendimiento de la geoquímica de esta zona aunado a la movilidad de los elementos y hasta qué punto este tipo de minería desencadena problemas de dispersión de EPT o encontrar los límites donde se presentan sus mayores concentraciones.

II. ANTECEDENTES

Los ríos y arroyos son el principal medio de transporte de sedimentos y de la materia particulada en suspensión, la cual puede transportar elementos en altas concentraciones. La movilidad es el resultado de una combinación compleja de varios factores, tales como: la solubilidad en agua, la entrada al sistema de fuentes externas como la atmosférica y / o de fuentes antropogénicas, la capacidad de los elementos para formar un material coloidal ($<0.2\ \mu\text{m}$) y la afinidad de los elementos para combinarse con los sólidos por medio de la adsorción, co-precipitación, solubilidad de equilibrio (Gaillardet y Viers, 2003).

II.1. Antecedentes generales

La solubilidad química del elemento depende de la disolución de los minerales, los cuales están íntimamente relacionados con las propiedades atómicas y moleculares de los mismos. Los elementos de radios atómicos pequeños tienden a formar oxianiones policargados que los hacen solubles (por ejemplo, el boro, arsénico, tungsteno, vanadio). Los elementos de mayor radio atómico, y estado de oxidación +1 o +2 tienden a ser solubles como cationes libres, tales como el sodio, potasio, bario, litio, estroncio. Elementos litogénicos, como el aluminio, elementos de las tierras raras (REE), hierro y torio se presentan en forma de cationes hidrolizados, oxihidróxidos o oxianiones poco solubles. Los aportes atmosféricos, antropogénicos o vegetales afectan la composición de los sedimentos en ríos y arroyos por medio de polvos de combustión, las partículas de detritus, aerosoles industriales, gases, etc., aunado a que el agua es una fuente importante de transporte de elementos tanto a ríos, como a los arroyos. A escala mundial existen pruebas de contaminación directa de los ríos por fuentes antropogénicas, especialmente para los metales pesados y otros metales (Gaillardet y Viers, 2003).

En el estudio de la movilidad de los elementos es importante considerar la especiación de estos en las aguas de los ríos, principalmente cuando complejos orgánicos están involucrados. Una de las características más llamativas del

comportamiento de los oligoelementos es que sus concentraciones no suelen ser predecibles ya que son afectadas por la asociación de ligandos inorgánicos u orgánicos en solución. Los mecanismos de transporte de los elementos pueden estar asociados a la existencia de zonas de bajo pH en ríos, así como de una fase coloidal íntimamente unida por material orgánico e inorgánico, que puede pasar a través de los poros de membranas de filtración convencionales de 0.45 μm y por lo tanto analizarse y considerarse como material disuelto, lo que podría afectar las concentraciones en las que se puede perder fases durante la filtración. El segundo mecanismo de transporte es el relativo a los mecanismos de captación como adsorción o co-precipitación en óxihidróxidos hidratados, a partículas orgánicas o arcillas y absorción por los organismos que generan una reducción en las concentraciones de la columna de agua de estos ambientes acuáticos (Gaillardet y Viers, 2003).

El viento juega un papel muy importante en el transporte de sedimentos, especialmente en las zonas desérticas ya que los oligoelementos son transportados por saltación en el suelo, maximizando su dispersión o aportando nuevos materiales tanto naturales (sales marinas, cenizas y aerosoles volcánicos) como antropogénicos que se ven favorecidos por la lluvia y la solubilidad del aerosol. Esto debido a que los elementos que se transportan en suspensión en el aire, al cambiar las condiciones de humedad, pueden hidrolizarse y flocular.

El transporte de elementos en los arroyos de zonas áridas se puede considerar un caso especial, porque las lluvias son muy esporádicas y cuando se presentan, a veces son torrenciales debido a los huracanes y otros ciclones tropicales, o el paso de los frentes meteorológicos. La ocurrencia de lluvias genera que la mayor parte del material fino sea transportado por la corriente de agua, quedando material de tamaño de grano de medio a grueso.

II.1.1. Mineralogía en sedimentos influenciados por actividad minera

Los estudios de minerales en sedimentos son importantes porque permiten conocer el origen y proveniencia de los materiales clásticos, que son depositados a

lo largo de los arroyos hasta su destino final. Al conocer la geología de la zona y al comparar los minerales que encontramos en los sedimentos, podemos saber de qué rocas provienen y la distancia a la que se localiza la roca madre. Se han realizado trabajos como los reportados en el Alto Golfo de California en donde encuentran que los minerales presentes en sus sedimentos, provienen de dos zonas diferentes. Los sedimentos con minerales ígneos intrusivos, representan el aporte desde la península de Baja California y los sedimentos que contienen minerales ricos en cuarzo, feldespatos y arcillas se aportan al mar del macizo continental provenientes de ambientes típicos eólicos (Carriquiry y Sánchez, 1999).

Otros trabajos como los realizados con los sedimentos del río y estuario Guadiana en la frontera entre España y Portugal los cuales son impactados por un yacimiento mineral, concluyen que las asociaciones minerales surgen de tres fuentes principales, las cuales se diferencian por la composición mineral y la forma de los cristales (Morales *et al.*, 1997). Por otra parte, Joshua *et al.* (2010), realizaron un estudio en Nigeria (Africa) donde a partir del tamaño y los minerales presentes en los sedimentos, pudieron conocer con exactitud la localización del yacimiento del cual provenían los minerales económicamente importantes.

II.1.2. Geoquímica de los sedimentos afectados por actividades mineras

Uno de los principales riesgos de los jales es la generación de drenaje ácido, a su vez este drenaje se ve propiciado por factores como que las concentraciones de sulfuros excedan las concentraciones de óxidos de hierro, aluminosilicatos y carbonatos favorecidas por ambientes húmedos y precipitaciones constantes. Dependiendo del comportamiento climático de las diferentes zonas mineras, puede ser que no todos los jales generen drenaje ácido, a pesar de que sean depositados como desechos sin ningún cuidado ambiental y expuestos a la acción de los factores climáticos, sin embargo la mayoría de los jales sí generan drenaje ácido. Factores como el viento y la lluvia pueden causar su dispersión al medio, y aumentar su radio de afectación a los sedimentos, suelos y cuerpos de agua alterando las concentraciones normales de EPT. En los jales mineros generalmente se reportan

EPT como el hierro, zinc y cobre que son esenciales en la composición o funcionamiento de los organismos vivos, pero en concentraciones altas pueden causar efectos adversos (Manahan et al., 1989). El arsénico, cadmio, plomo, y mercurio, están reconocidos como los elementos químicos más tóxicos en la naturaleza, a los que no se les conoce alguna función biológica (Manahan et al., 1989; Baldwin y Marshall, 1999) y aún en concentraciones bajas pueden contaminar los ecosistemas con el consecuente efecto nocivo para los organismos vivos (Nriagu, 1988).

Se considera metal pesado al elemento que tiene una densidad igual o superior a 5 g/cm^3 , cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos; García y Dorronsoro, 2002). Su presencia en la corteza terrestre es en concentraciones traza inferior al 0.1% y casi siempre menor del 0.01%.

Dentro de los EPT algunos son metaloides, debido a que sus propiedades son intermedias entre los metales y los no metales; es el caso del As, B, Ba y Sb (García y Dorronsoro, 2002).

Los EPT se pueden separar en 2 grupos:

- Oligoelementos o micronutrientes, que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están: As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn (García y Dorronsoro, 2002).
- Elementos traza sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. ejemplos: Bi, Cu, Hg, Ni, Pb y Sb (García y Dorronsoro, 2002).

Un factor clave a tener en cuenta es la litología que se presenta en la zona afectada, ya que muchas zonas mineras se asientan en localidades con un

determinado tipo de roca que puede, a su vez, tener asociada una cierta concentración natural de metales pesados y EPT. Existen trabajos como el de Bowen (1979), para determinar la composición elemental promedio de los diferentes tipos de roca, como las rocas ígneas ultrabásicas (peridotitas y serpentinas), las cuales presentan los más altos contenidos en metales pesados, seguidas de las ígneas básicas (gabros y basaltos) y las menores concentraciones se encuentran en las rocas ígneas ácidas (como el granito) y en las sedimentarias (como las areniscas y las calizas). Los porcentajes más altos se dan para el Cr, Mn y Ni, mientras que el Co, Cu, Zn y Pb se presentan en menores concentraciones, siendo mínimos los contenidos para el As, Cd y Hg. Además de las rocas se analizaron los promedios para los suelos, en los que se pudo encontrar que los elementos más abundantes son el Mn, Cr, Zn, Ni y Pb (con concentraciones de 1-1500 mg kg⁻¹; el Mn puede llegar a 10000 mg kg⁻¹) encontrándose en menores concentraciones el Co, Cu y As (0.1-250 mg kg⁻¹) y con mínimas concentraciones el Cd y Hg (0.01-2 mg kg⁻¹). Conociendo estas concentraciones, se podría esperar que los contenidos de EPT en suelos tuvieran un comportamiento cercano o el mismo de su roca original, pero generalmente estas concentraciones son mucho mayores en las zonas mineras debido a las sustancias y los métodos metalúrgicos utilizados para la obtención de la mena, lo cual se ve con mayor claridad en los jales, donde las concentraciones de metales y otros productos de minas pueden ser muy altos (Puga *et al.*, 2006a; Gutiérrez-Ruiz *et al.*, 2007). En el trabajo realizado por Gutiérrez-Ruiz *et al.* (2007) en la zona minera de Santa Bárbara, (Chihuahua), reportan valores de Cu, As, y Ba de hasta 2,415 mg kg⁻¹, 3,281 mg kg⁻¹ y 586 mg kg⁻¹ respectivamente en los jales y las concentraciones de estos elementos disminuyen al alejarse de los mismos. Aunado a este estudio se realizaron análisis en agua, donde las concentraciones químicas presentaron un patrón similar.

La similitud entre las concentraciones de los sedimentos con el agua se puede presentar por dos propiedades de la mayoría de los elementos, las cuales son:

a) La afinidad de metales y metaloides (Cu, As) para ser retenidos por fases sólidas, por lo que las concentraciones más altas se esperan encontrar cerca de minas y jales, decreciendo con la distancia (Puga *et al.*, 2006a).

b) Los elementos que no son tan fácilmente adsorbidos por la fase sólida (e.g., Ba) tienden a dispersarse y ser transportados con las escorrentías. (Puga *et al.*, 2006a).

Estudios a nivel mundial de sedimentos contaminados por actividades mineras de sulfuros, indican que la presencia de arsénico en los sedimentos de río es asociada a la presencia de pirita y arsenopirita encontrada *in situ* (Rubinos *et al.*, 2003), asimismo se observa que para los sedimentos costeros de ríos influenciados por yacimientos minerales enriquecidos en As, están asociados a yacimientos ricos en sulfuros como el caso de España (Borrego *et al.*, 2004) y Sudáfrica (Roychudhury y Starke, 2006).

II.2. Antecedentes regionales

Los sedimentos regionales, e.g. de la Laguna de La Paz no registran un enriquecimiento antropogénico en As y Zn, solamente se observa un enriquecimiento en Pb, por lo que determinan que el origen de los EPT es terrígeno y son transportados por los arroyos hasta la Laguna de La Paz (Shumilin *et al.*, 2001). En la descripción mineralógica de los sedimentos cercanos (5-50 km) a la zona de estudio se encuentran minerales como hornblendas, micas, apatita, esfena, turmalina, clorita, clinopiroxenos y ortopiroxenos típicos de rocas intrusivas, como los granitos (Choumiline *et al.*, 2009). Esta mineralogía es muy importante tenerla en cuenta ya que nos da una pista acerca del origen de los EPT que encontramos en los sedimentos. Este estudio ayuda a comprender el porqué Shumilin *et al.* (2001) encuentran que el origen de los EPT es terrígeno.

En lo que respecta a los trabajos que se han realizado en el distrito minero el Triunfo y distritos aledaños, principalmente para conocer la peligrosidad de los jales y sus principales contaminantes que pueden afectar a los sedimentos del arroyo, destacan el trabajo de Carrillo (1996), en los que determinan que en El Triunfo-San

Antonio se encuentran alrededor de 800 000 toneladas de desechos mineros, con un contenido promedio de 4% de óxido de arsénico, además de 600 toneladas de arsenolita pura, abandonada en las antiguas cámaras de procesamiento y concentraciones de 35% de As en jales. Por otra parte se encuentran alrededor de 30 jales, los cuales estan bajo los efectos del intemperismo en la zona minera aunado a las cenizas de fundición que presentan una elevada concentración de arsenolita.

El trabajo de Volke-Sepúlveda *et al.* (2003) se enfoca a determinar las concentraciones, de metales y metaloides como Ag, As, Au, Co, Cu, Mn, Pb y Zn en suelos, cenizas, jales y agua, para conocer el posible impacto de estos elementos, tanto en El Triunfo como en distritos mineros aledaños. Encontraron que el As mostro altas concentraciones (hasta 34456 mg kg^{-1}) en las muestras de jales y cenizas, junto con el Cd (hasta 313 mg kg^{-1} en cenizas), el Zn y el Sb que en todos los casos supero los criterios para uso de suelo agrícola. También realizaron una separación granulométrica de los sedimentos y se dieron cuenta que las mayores concentraciones se presentaron en la fracción menor a 35 mm.

Una comparación de suelos del DM-ET y los suelos de la zona prístina a resguardo del CIBNOR, revelo que los suelos del distrito minero estaban enriquecidos de As y menciona que la causa de este enriquecimiento es la actividad minera (Naranjo *et al.*, 2002).

III. JUSTIFICACIÓN

La sobreexplotación de los recursos mineros en el pasado generó poco interés en el manejo de sus desechos, debido a que la actividad minera de esa época no contaba con técnicas de cuidado ambiental, lo cual originó problemas de contaminación, los cuales después de muchos años se han considerado significativos. Actualmente la implementación de técnicas para la remediación de los sitios contaminados debe ir acompañada de estudios geoquímicos y geológicos, los cuales permitirán comprender el impacto de estos desechos mineros en las zonas afectadas. Esto es importante debido a que en condiciones naturales la mayoría de los elementos potencialmente tóxicos (EPT), se encuentran en equilibrio geoquímico y no presentan un peligro para la biota, sin embargo, muchas de las actividades antropogénicas como la agricultura, la industria y la minería han ayudado a cambiar el equilibrio de los EPT haciendo que sean más solubles y puedan pasar a formar parte de los sedimentos o de la biota.

Actualmente la mayoría de los trabajos de esta índole se han realizado en zonas con climas templados y se han descuidado los ambientes semidesérticos, e. g. como el caso del Distrito Minero el Triunfo que se encuentra en una región semidesértica.

El presente trabajo tiene como propósito realizar un estudio geoquímico caracterizando los sedimentos de la cuenca de drenaje del arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal, el cual atraviesa el Distrito Minero El Triunfo y desemboca en el Océano Pacífico. Todo esto con el fin de determinar con mayor certeza las fuentes que generan valores anómalos en los sedimentos ya sea natural o antropogénico. Asimismo se pretende conocer los niveles de afectación, el grado de movilidad que tienen los EPT, el pH y contenido mineral en jales, cenizas de fundición y en sedimentos del arroyo.

IV. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

IV.1. Hipótesis

La actividad minera intermitente del distrito minero, producto de la extracción de oro y plata desde mediados del siglo XVIII, ha enriquecido de elementos traza de importancia ambiental a los sedimentos superficiales en el arroyo principal de la cuenca de drenaje a partir el distrito minero hasta su desembocadura.

IV.2. Objetivos

IV.2.1. Objetivo General

Conocer la composición granulométrica, mineralógica y geoquímica de As, Hg, Pb y Zn, en los sedimentos superficiales de la cuenca de drenaje “El Carrizal” que comprende el distrito minero El Triunfo y el arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal hasta su desembocadura en el Océano Pacífico.

IV.2.2. Objetivos particulares

- 1) Caracterizar la textura de los sedimentos superficiales para determinar la influencia de la zona minera a lo largo del arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal.
- 2) Determinar la composición mineralógica de los sedimentos superficiales para evaluar la influencia de la litología al arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal,
- 3) Estudiar la geoquímica de los elementos asociados con la mineralización para determinar su enriquecimiento natural y/o antropogénico.

V. AREA DE ESTUDIO

V.1. Geología Regional

V.1.1. Marco Geográfico

El distrito minero El Triunfo se encuentra en el municipio de la Paz y se localiza en los 24° 09' latitud norte y en los 110° 19' longitud oeste, limitando al norte con el municipio de Comondú, al sur con el de Los Cabos, al oeste con el Océano Pacífico y al este con el Golfo de California (Figura 2). El distrito minero comprende un área aproximada de 200 km² que incluye los antiguos campos mineros de El Triunfo norte y sur, Reforma-La Testera y toda la zona al este y noreste de San Antonio. La carretera federal número 1, tramo La Paz-San José del Cabo, atraviesa el distrito en su parte central, conectando a los pueblos de El Triunfo y San Antonio.

V.1.2. Clima, Vegetación y Suelos

En el distrito minero predomina el clima muy seco semicálido, el cual es característico para gran parte del estado, cubriendo totalmente la región Desierto de Vizcaíno y extensas zonas de la Sierra de La Giganta, los Llanos de la Magdalena y la región del Cabo. La temperatura media anual es de 18° a 22° C, en terrenos que varían en altitud de 200 a 1,000 msnm. La precipitación total anual oscila de 50 a 280 mm (anónimo, 1995).

En la mayor parte del estado se desarrollan matorrales xerófilos, como *sarcocaulis* (el más abundante en la entidad, representado por especies como el copal, hierba del burro, palo verde, ocotillo y otras), *crasicaule*, *sarcocrasicaule de neblina* (como el cardón, pitahaya agria, pitahaya dulce, etc), desértico micrófilo y mezquital, constituidos por una gran diversidad de formas vegetales adaptadas a la aridez, desde arbustos de tallos carnosos, gruesos, en ocasiones retorcidos, hasta pequeñas plantas efímeras estacionales (anónimo, 1995).

En la zona predominan cuatro tipos de suelo: fluvisoles en las zonas costeras el cual está representado por aluviales, suelos derivados de cenizas volcánicas en la

parte centro-norte y pequeñas áreas en la parte sur (yermosoles); litosoles y regosoles en la parte sur del municipio de La Paz y un predominio de suelos aridosoles en el resto del municipio (anónimo, 1995).

V.1.3. Hidrografía

El distrito minero El Triunfo se encuentra en la región hidrológica Baja California Sureste (La Paz), la cual se extiende desde Punta Concepción hasta Cabo San Lucas, en la estrecha vertiente que da al Golfo de California y ocupa una superficie de 11,623 km². Está integrada por varias cuencas: La Paz-Cabo San Lucas, Loreto-Bahía La Paz y Arroyo Frijol-Arroyo San Bruno. Los escurrimientos que se forman son, por lo general, de corta trayectoria, de régimen intermitente y efímero. El rango de escurrimiento es de 5 a 19% en las sierras y de 0 a 5% en las zonas llanas (Anónimo, 1996).

V.2. Marco Tectónico

Fisiográficamente la zona de estudio forma parte del Terreno Alisitos y Desconocido según Campa y Conney (1983) en las coordenadas 24° 09' N, 110° 19' O, geológicamente conocido como la región del Cabo. Este terreno es muy importante ya que es el origen del yacimiento y el cauce del arroyo está alojado en el terreno Desconocido (Figura 1).

El terreno Alisitos está compuesto de rocas graníticas del bloque de los cabos y se encuentra cubierto prácticamente en toda su extensión, por rocas sedimentarias y volcánicas del Terciario (anonimo 1999).

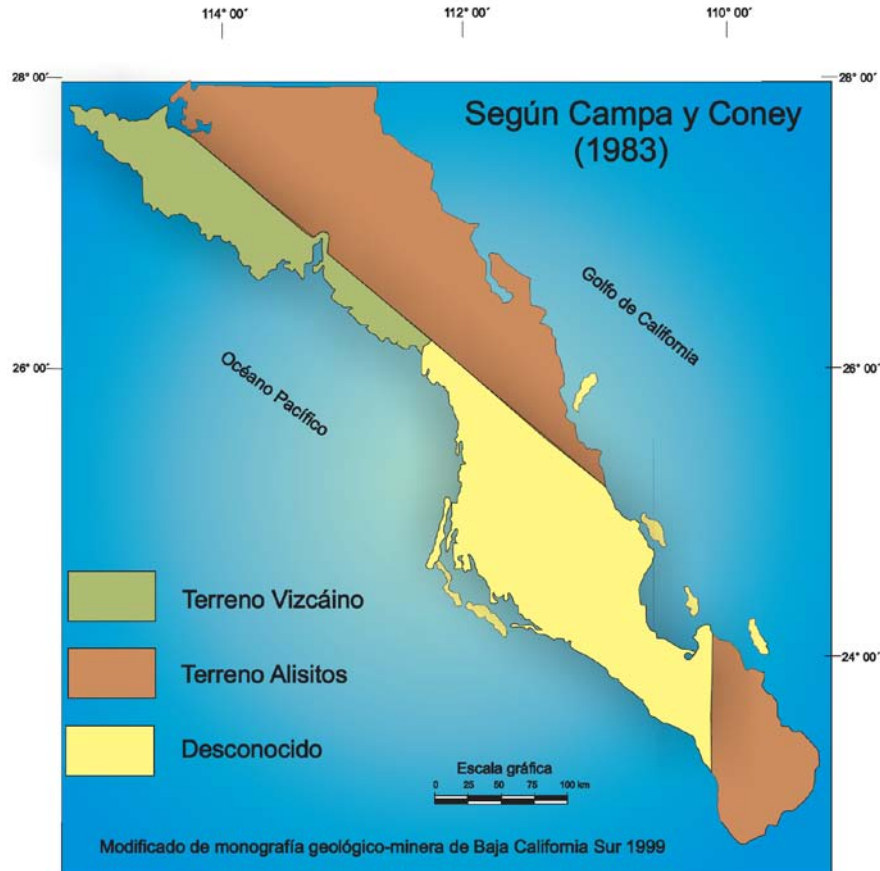


Figura 1. Mapa de terrenos tectonoestratigráficos según Campa y Coney (1983).

V.2.1. Rasgos tectónicos de la zona de estudio

Los rasgos tectónicos representan un factor fundamental en estudios geoquímicos de esta índole porque están asociados con aportes de fluidos ricos en minerales como Mn, Li, Fe, etc. El Triunfo se localiza sobre un sistema de fallas que González *et al.* (2005) encontró que se encuentran activas. Una prueba de la actividad de estos sistemas de fallas es que a partir de unos eventos sísmicos en el 2004, que consistieron en 27 sismos de magnitud promedio de 3 grados Richter con profundidades entre 2 y 8 km y un epicentro a 10 km de la ciudad de La Paz, en una zona en la que en seis años se había mantenido inactiva y se había considerado a la zona como segura, pero estos sismos indican que la falla Carrizal aun se encuentra activa.

V. 3. Marco geológico.

V.3.1. Geología del Área de Estudio

V.3.1.a. Rocas del Jurásico

En la zona del distrito minero El Triunfo afloran rocas metamórficas de diferente origen, representados por esquistos de biotita, de muscovita y cuarzos feldespáticos (con posible protolito de areniscas y lutitas), calizas recrystalizadas, anfibolitas y gneiss. Afectadas por un metamorfismo regional y localmente por un intrusivo, generándonos rocas de metamorfismo de contacto, como hornfels y skarns de epidota. Estos esquistos de edad Jurásica afloran al oriente del poblado El Triunfo en una faja NE-SW hasta la parte norte de San Antonio, las metacalizas están en contacto con intrusivos del Cretácico superior. Las anfibolitas junto con los gneises, afloran en la región central de la zona, además se presentan aflorando puntualmente migmatitas, producto de inyecciones del manto. Estas rocas fueron consideradas como Paleozoicas (Ortega Gutierrez, 1982), sin embargo por el grado de deformación que presentan es posible asignar una edad Mesozoica a este complejo (Ortega Gutierrez *et al.*, 1992). Las edades de los intrusivos varían del Cretácico Superior al Terciario (Oligoceno) por lo cual se supone una edad pre-Cretácica Superior (Jurásico Superior?) para el complejo metamórfico.

V.3.1.b. Rocas del Cretácico

Con respecto a rocas intrusivas, estas son correlacionables con el batolito de Los Cabos de edad Cretácico Tardío, 74 Ma, por K/Ar, (Gastil *et al.*, 1975). Afloran cuerpos granodioríticos y graníticos con tonalitas en forma de diques que presentan mineralización y tienen una edad de 72.8 Ma (K/Ar, Gastil; 1979).

Destacan los intrusivos hipabisales y stocks con edades del Cretácico Superior al Mioceno. En la zona de El Triunfo-San Antonio afloran diques dioríticos del Cretácico Superior con fechados radiométricos por K/Ar en biotitas, con edad de 85.5 ± 1.7 Ma. (Gastil *et al.*, 1976, 1993).

V.3.1.c. Rocas Ígneas del Terciario

El Terciario está representado por pórfidos andesíticos intrucionados por pórfidos riolíticos, con dimensiones hasta de 50 m de espesor. De manera discordante, suprayeciendo a las formaciones metamórficas e intrusivas, se depositaron tobas riolíticas del Mioceno superior-Plioceno Inferior de la formación Comondú (Heim, 1922) y algunas series de areniscas cuarzosas estratificadas del Plioceno de la Formación Salada (Mina, 1957).

V.3.1.d. Rocas del Cuaternario

El Cuaternario está representado por depósitos de terrazas cuarzo-arenosas de grano grueso, limos y areniscas de grano fino semiconsolidadas, conglomerados poco consolidados, suelo residuales formados por el intemperismo de los granitos, abanicos compuestos por material fino no consolidado, con material coluvial de relleno de paleocanales (Anónimo, 1999).

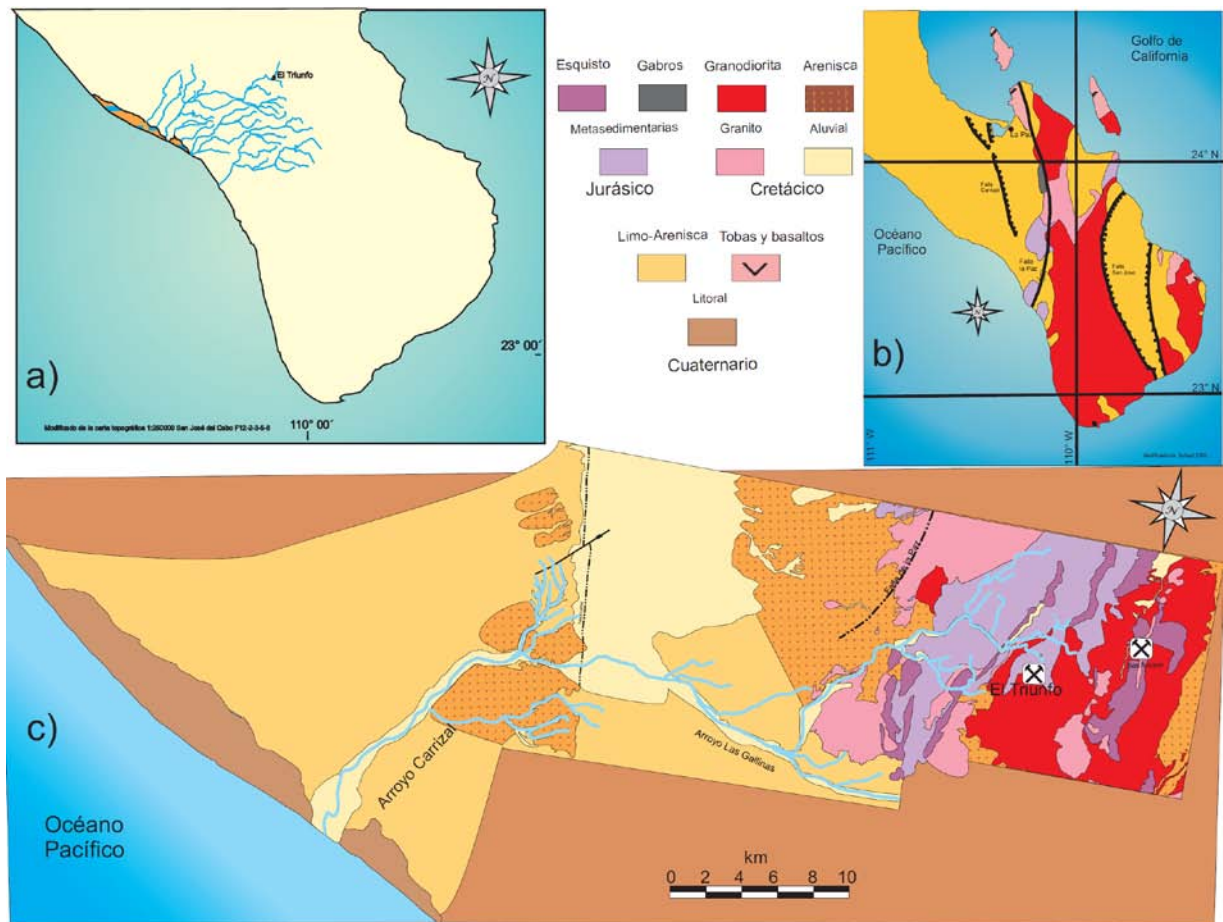


Figura 2. Mapa hidrológico y geológico del área de estudio. a) Mapa donde se presentan los arroyos que forman parte de la red hidrológica Baja California Sur y el arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal. b) Geología regional y los rasgos estructurales más importantes. c) Mapa geológico del área de estudio.

V.3.2. Rasgos estructurales

La zona de estudio presenta cinco estructuras las cuales corresponden a fallas normales y laterales. La primera tiene un rumbo 10° N- 42° W con buzamiento al NE, con longitudes de 400 m a 35 km, esta última longitud corresponde a la Falla Normal El Carrizal (Figura 2); la segunda dirección presenta un rumbo de N-S, con buzamiento al E, con longitudes de 40 km, representada por la falla Normal de La Paz, relacionada con muchas fallas menores. La tercera dirección de fallas normales

es de 24° N a 39° E, con longitudes de 25 km y finalmente el ultimo sistema tiene una dirección 65° N-80° W estas dos últimas direcciones representan fallamientos laterales.

V.3.3. Depósitos económicos

En la región San Antonio-El Triunfo, se conocen numerosas estructuras tabulares y vetas-falla con valores de oro y plata emplazados principalmente en granodiorita, tonalita, diorita, gabro, esquisto de biotita y gneis cuarzo-feldespático. Las estructuras alcanzan hasta 6 km de longitud, con espesor promedio de 0.90 m, como sucede en la veta La Reforma-La Testera, pero en general no sobrepasan los 1,000 m de extensión. Existen en esta región tres rumbos preferenciales de mineralización, el primero de los cuales corresponde al sistema El Triunfo, con orientación general NE 24°–39° SW e inclinaciones que varían de 38° a 72° al SE. El segundo corresponde al sistema La Reforma-La Testera con rumbos tanto al noreste como al noroeste y echados de 60° a 87° al oeste. El tercer sistema es el de San Antonio, que presenta un rumbo norte-sur franco con variaciones hasta 5° al NE e inclinaciones de 40° a 75° al poniente. Los tres sistemas de vetas contienen, por lo general, oro libre, pirita, galena, arsenopirita, esfalerita y calcopirita alojados en una matriz de cuarzo y calcita, con frecuencia brechada (Miranda-Avilés, 1992).

En el granito de la Sierra La Trinchera en su flanco oriente, existen zonas con fuerte alteración potásica. En relación a los pórfidos auríferos que contiene depósitos en stockwork y disseminados sus minerales consisten principalmente de oro libre, asociado a pirita y arsenopirita. Las alteraciones que afectan a este tipo de yacimiento son la oxidación, silicificación y cloritización. Las rocas más comunes que los alojan son las intrusivas cuarzodioríticas-tonalíticas (Anónimo, 1999).

VI. MATERIALES Y MÉTODOS

VI.1. Muestreo de sedimentos

La toma de muestras se realizó en dos periodos: el 20 de junio del 2009 en la cual se colectaron 10 muestras de sedimentos superficiales del arroyo y del distrito minero (depósito de jales, cenizas y escorias de fundición). El segundo muestreo se llevo a cabo el 17 y 19 de agosto del 2009, colectando 20 muestras de sedimentos superficiales a lo largo del arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal (Figura 3).

Se tomaron 500 g de sedimento para el análisis granulométrico y mineralógico. El muestreo de metales pesados se efectuó colectando 50 g de sedimento en los primeros 2 cm de la porción central del arroyo por medio de una cuchara previamente lavada en ácido nítrico al 15% (24h) y posteriormente en ácido clorhídrico al 10%.

La red de muestreo se diseñó en base a las características geomorfológicas, geológicas y espaciales, dejando 1 km entre cada muestra si es que los accesos lo permitían. Asimismo se procedió a la identificación mineralógica macroscópica de los afloramientos de rocas circundantes para conocer el tipo de roca en la cual se encuentra la mineralización.

VI.1.1. Adaptación del mapa geológico

Ante la necesidad de conocer las características de la zona de estudio, fue necesaria la elaboración de un mapa geológico, todo esto con el fin de identificar los contactos litológicos entre los diferentes tipos de rocas y ver la trayectoria del arroyo. Para determinar los puntos de muestreo se realizó un mapa geológico basándose en las cartas geológico-mineras de escala 1:50000, San Antonio con clave F12-B13, La Victoria F12-B12, El Rosario F12-B23, Melitón Albáñez F12-B22 y la carta Geológico-minera San José del Cabo F12-2-3-5-6 escala 1:250000 tomando en cuenta los contactos litológicos, sistemas de fallas, así como la trayectoria del arroyo y sus respectivos afluentes (Anónimo, 1996). Al procesar la información recopilada se obtuvo un mapa en el que se presenta el cauce del arroyo Hondo-las Gallinas-El

Carrizal, así como la litología en la zona, los afluentes y los sistemas de fallas que atraviesan el cauce del arroyo.

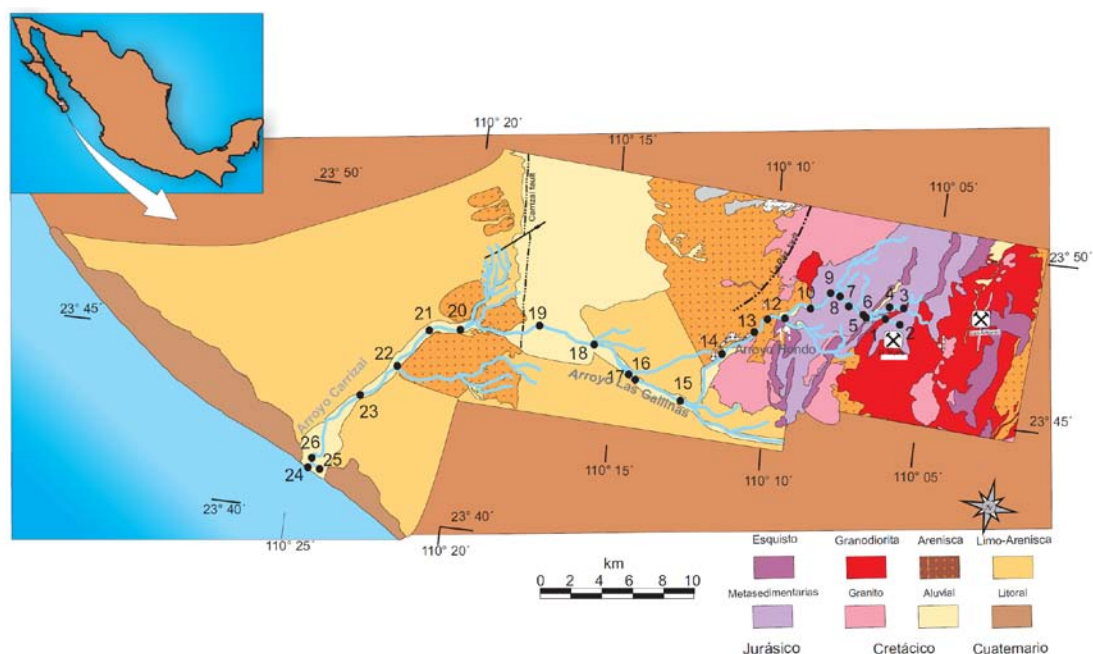


Figura 3. Mapa de los sitios de muestreo. Los círculos negros representan las estaciones de colecta del 1 al 9 corresponden al distrito minero hasta la desembocadura en el Océano Pacífico, se localizan las estaciones del 10 al 26.

VI.2. Análisis granulométricos, mineralógicos y químicos del material sedimentario.

VI.2.1. Análisis Granulométrico

Las muestras fueron secadas a 50°C en un horno de madera para eliminar el exceso de agua. Una vez secos los sedimentos, estos fueron tamizados para analizar la distribución de los tamaños de las partículas, separando la fracción gruesa de la fina usando un Rotap (Steve Shaker, Modelo RX86) con los tamices de -1.5 a 4 Ø. Para la fracción menor a 4 Ø (limos y arcillas) se utilizó un analizador de partículas por difracción laser (Beckman Coulter LS13320).

VI.2.2. Caracterización mineralógica de los sedimentos

Para el análisis mineralógico de los sedimentos del arroyo, jales y cenizas se utilizó el conteo de granos, petrografía y microscopía electrónica. Ésta última para tener una aproximación de la composición mineralógica semicuantitativa.

VI.2.2.a. Conteo de granos

Para conocer la diversidad y abundancia de los minerales pesados en las muestras se practicó un conteo de granos a la fracción de 3.5ϕ debido a que es la fracción recomendada para este análisis (Krumbein y Rassmusen, 1941; Rittenhouse, 1943; Morton, 1985; Carriquiry y Sánchez 1999. La separación de minerales pesados se realizó a través de la distinción por vía óptica de los minerales pesados de los ligeros, para lo cual previamente se montó la muestra en un portaobjetos de vidrio con hystoclad ($n_D 1.54$; Shelley, 1985). El punto de conteo se realizó en > 300 granos (Dryden, 1935; Morton, 1985).

Los datos de conteo fueron graficados para ver su comportamiento a lo largo del cauce del arroyo, mediante la elaboración de graficas de pay para poder determinar su distribución en el arroyo.

VI.2.2.b. Análisis Petrográfico con la preparación de láminas delgadas

Para el análisis petrográfico de las muestras se realizaron láminas delgadas de sedimentos no consolidados. Los sedimentos se colocaron en una resina (EPO-THIN de Buehler) para que las arenas tengan coherencia y realizar la determinación mineralógica al microscopio. Una vez seca la resina, se devastaron las láminas para tener un espesor de $30 \mu m$ para permitir el paso de la luz a través de los minerales. Es importante mencionar que esta técnica es utilizada exclusivamente para minerales transparentes.

VI.2.2.c. Microscopia electrónica

Este método se usó como apoyo para la identificación de minerales en la fracción de 3 ϕ para su comparación con los resultados de petrografía. El análisis se realizó mediante un microscopio electrónico modelo Table Top TM-1000 marca Hitachi con espectrómetro de energía dispersada de rayos X (EDS) en el Instituto de Geofísica de la UNAM. Se observaron las fases que componen las muestras y se llevaron a cabo análisis semicuantitativos de la composición química de las mismas, para lo cual se realiza una medición puntual, dándonos una composición semicuantitativa de la abundancia de los elementos de la muestra y con cálculos sencillos se pueden conocer las fórmulas de algunos minerales que pueden estar presentes en los sedimentos.

VI.3. Análisis químicos

La fracción menor de 2 mm fue secada en un horno a 50° C por 24 horas. Las muestras secas fueron maceradas en un mortero de ágata, para evitar la contaminación de la muestra. Las muestras previamente maceradas fueron enviadas a Activation Laboratories (ActLabs) en Canadá para la determinación de la composición elemental.

VI.3.1. Plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas (ICP-MS)

VI.3.1.a. Digestión de la muestra y determinación de los elementos por ICP-MS

La determinación de las concentraciones de los elementos se realizaron por medio de un equipo Perkin Elmer Sciex ELAN ICP/MS 9000. Para llevar a cabo esta medición se pesó 0.25 g de muestra, la cual fue previamente sometida a digestión total con la mezcla de HClO_4 - HNO_3 - HCl - HF a 260°C hasta quedar secas, posteriormente fueron diluidas con HCl al 20%, después a las muestras se les aplicó la técnica de espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) para conocer las concentraciones de los elementos.

VI.3.1.b. Activación neutrónica

Esta técnica se implementó para las muestras que sobrepasaron el límite de detección del ICP-MS de As. Se pesaron 0.25 g de muestra ya que su límite de detección es mucho mayor. Detalles de la técnica están descritos por Hoffman *et al.* (1992).

VI.3.1.c. Sistema de inyección de flujo de mercurio (FIMS)

Usando la técnica de flujo de vapor frío, el Hg se determinó a través de la absorción de la luz en 253.7 nm a 0.5 g de muestra previamente digerida con agua regia (HNO₃-HCl). El mercurio se analizó con vapor frío por medio de un equipo Mercury—FIMS (por sus siglas en inglés: Flow Injection Mercury System) modelo 100 Perkin Elmer

VI.3.2. Validación de los métodos

Los métodos fueron validados con estándares de referencia certificados, los resultados se muestran en la Figura 4. Se utilizó material certificado del National Research Council Canada, el PACS-2 y el MESS-3 que son materiales de referencia de sedimento marino. El porcentaje de recuperación para todos los elementos es muy bueno, ya que se encuentra alrededor del 100 %. Los límites de detección se presentan en la Tabla 1.

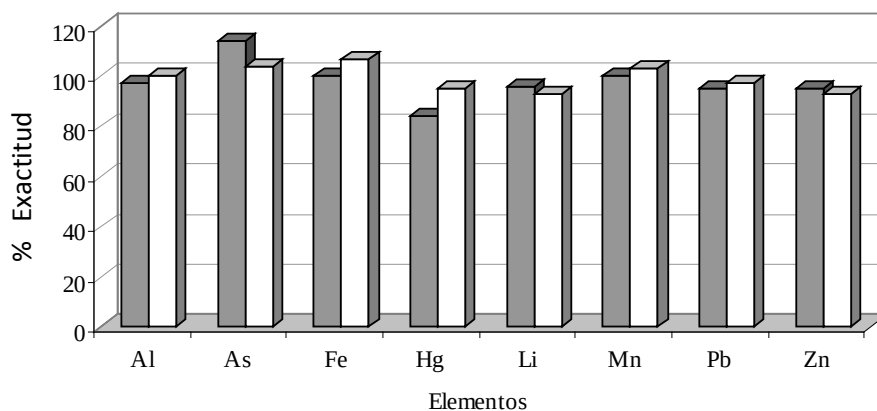


Figura 4. Grafica de validación de los métodos. Se realizó con estándares de referencia certificados: Barras grises corresponden al estándar PACS-2 y barras blancas al estándar MESS-3, ambos de sedimento marino.

Tabla 1. Límites de detección de los elementos medidos en los sedimentos en g kg^{-1} para Al y Fe; mg kg^{-1} para As, Li, Mn, Pb, Zn y $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ para Hg.

Al	As	Hg	Fe	Li	Mn	Pb	Zn
0.01	0.1	5	0.01	0.5	1	0.5	0.2

VI.3.3. Determinación de pH.

Un factor para conocer la peligrosidad de los jales es el pH, ya que juega un papel muy importante en la liberación de EPT al arroyo, pudiendo generar drenaje ácido de mina, el cual se forma por la oxidación de los sulfuros metálicos, dando soluciones con pH bajos y altas concentraciones de EPT disueltos (Lin, 1997; Johnson *et al.*, 2000; Roussel *et al.*, 2000; Moncur *et al.*, 2004) que, al transportarse, pueden convertirse en un problema ambiental severo al contaminar suelos, sedimentos, aguas superficiales y subterráneas (Bain *et al.*, 2000; Armienta *et al.*, 2001; Jung, 2001). Para la determinación del pH se prepararon soluciones de las muestras de jales y de las cenizas de fundición homogenizadas en una relación de una parte de sedimento por 5 partes de agua destilada según Martín-Romero *et al.* (2008). Para la

medición de este factor se utilizó un potenciómetro Therm Orion Modelo 520 A+ y se usaron como buffer la solución de J.T. Baker Buffer solution (phosphate) con pH 7.

VI.4. Procesamiento de los datos obtenidos

VI.4.1. Cálculo de Factores de Enriquecimiento

Para conocer la procedencia de los ET es necesario eliminar el efecto de la dilución de sus concentraciones por los materiales inertes (sílice inorgánico, sílice biogénico o carbonatos), la influencia del tamaño de grano, la mineralogía específica de un área y otras heterogeneidades del material sedimentario. Para la normalización de las concentraciones de los ET, se utiliza un elemento de referencia (Al, Li, Cs, Sc y otros), asociado fuertemente a los aluminosilicatos (Loring, 1991). Éste procedimiento permite distinguir enriquecimientos y empobrecimientos de los ET en el ambiente sedimentario (Rodríguez Figueroa, 2010).

Las concentraciones de ET en los sedimentos son normalizadas calculando sus factores de enriquecimiento (FE) (Taylor, 1964; Loring, 1991) a partir de la siguiente ecuación:

$$FE = \frac{\left(\frac{Me}{Al} \right)_{sed}}{\left(\frac{Me}{Al} \right)_{corteza}} \quad FE = \frac{\left(\frac{Me}{Li} \right)_{sed}}{\left(\frac{Me}{Li} \right)_{corteza}}$$

Donde Me_{sed} es la concentración del elemento en la muestra

Al_{sed} y Li_{sed} son las concentraciones de Al y Li en la muestra

$Me_{corteza}$ es la concentración del elemento en la corteza superior

$Al_{corteza}$ y $Li_{corteza}$ son las concentraciones de Al y Li en la corteza

Superior tomados de Wedepohl (1995).

Escalas de FE propuestas por Lawson y Winchester (1979), con los siguientes intervalos:

$2 < FE$ empobrecimiento

$2 < FE < 5$ Enriquecimiento moderado

- 5 < FE < 20 Enriquecimiento significativo
- 20 < FE < 40 Enriquecimiento muy alto
- FE > 40 Enriquecimiento extremadamente alto

VI.4.2. Análisis Estadístico

A los datos se les aplicó análisis estadísticos básicos como son promedios, desviación estándar máximos y mínimos, así como el análisis multivariado, el clúster modo Q y el análisis de componentes principales para detectar las fuentes antropogénicas y naturales de los elementos. Para este fin se utilizaron programas como el Excel, Statistica, Sigmaplot 11 para procesar los datos y obtener las gráficas de las distribuciones de los elementos a lo largo del arroyo centrándonos en sus distribuciones.

VII. RESULTADOS

La presentación de los resultados se llevará a cabo siguiendo el orden de la realización de los diferentes métodos o técnicas empleadas para llegar a los objetivos propuestos. Primero se abordará el tema concerniente a la granulometría de los sedimentos, continuando con el conteo de granos de la fracción 3.5 phi. Posteriormente, describiremos los resultados del análisis semi-cuantitativo de EDS. Finalmente los análisis geoquímicos del material sedimentario.

VII.1. Interacciones litología-sedimentos en el distrito minero El Triunfo y su influencia en el arroyo principal

Para relacionar los contenidos de elementos en los sedimentos de arroyo con su protolito o fuente, es muy importante realizar estudios sobre la proveniencia del material sedimentario. Una herramienta importante es la identificación mineralógica de las muestras de mano (rocas) y de los sedimentos. Por ejemplo: si los sedimentos tienen concentraciones elevadas de As, y en la identificación mineralógica están ausentes minerales que presenten As en su composición, esto nos indicaría la presencia de As derivado de actividad antropogénica. Por el contrario, si en el afloramiento está presente la arsenopirita, podríamos sugerir que las concentraciones de As pueden asociarse al yacimiento, sin poder precisar su enriquecimiento.

VII.2. Características granulométricas de los desechos sólidos y otros materiales sedimentarios

Los sedimentos superficiales del cauce del arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal, registraron un predominio en arenas medias (0.5-0.25 mm) que incrementan su contenido porcentual hacia la desembocadura del arroyo (Tabla 1). Detalles de cada granulometría para los sitios de muestreo y su interpretación se pueden ver en los Anexos (Anexo 1).

Los porcentajes de arenas limos y arcillas fueron graficados en un triangulo granulométrico (Fig. 6). Las muestras están caracterizadas por arenas con bajo porcentaje de limos y arcillas. Las muestras de los depósitos de jales, de las cenizas de fundición y los desechos de fundición no fueron analizadas en su contenido granulométrico.

Tabla 2. Porcentaje granulométrico de los sedimentos en el cauce del arroyo Hondo-Las Gallinas- Carrizal.

Estación	Distancias km	Gravas % $T_g > 2000 \text{ mm}$	Arenas % $2000 \text{ mm} < T_g < 63 \text{ } \mu\text{m}$	Finos % (limos+arcillas) $63 \text{ } \mu\text{m} < T_g$	Limos %	Arcillas %
2	0.39	8.55	91.05	0.40	0.19	0.22
3	0.5	16.20	83.43	0.37	0.34	0.03
4	4.65	3.48	95.60	0.92	0.66	0.26
5	4.66	24.08	75.44	0.49	0.22	0.26
6	6.39	10.17	89.77	0.06	0.00	0.06
7	7.81	13.67	85.88	0.44	0.00	0.44
8	8.34	15.81	83.09	1.10	0.00	1.10
9	9.77	3.87	95.65	0.48	0.00	0.48
10	9.771	17.07	82.12	0.81	0.00	0.81
12	10.591	14.25	84.70	1.05	0.00	1.05
13	10.861	27.66	71.75	0.59	0.00	0.59
14	12.231	8.92	90.69	0.39	0.00	0.39
15	12.651	5.19	94.08	0.73	0.00	0.73
16	16.531	10.59	88.88	0.53	0.00	0.53
17	17.411	11.67	87.05	1.28	1.14	0.14
18	20.951	1.45	97.52	1.02	0.45	0.57
19	26.511	0.90	98.64	0.46	0.00	0.46
21	26.571	15.64	83.74	0.62	0.00	0.62
22	36.181	0.35	96.66	2.99	0.00	2.99
23	40.301	8.33	90.60	1.07	0.00	1.07
25	46.501	0.00	99.93	0.07	0.05	0.02
26	48.781	0.57	99.36	0.07	0.05	0.02

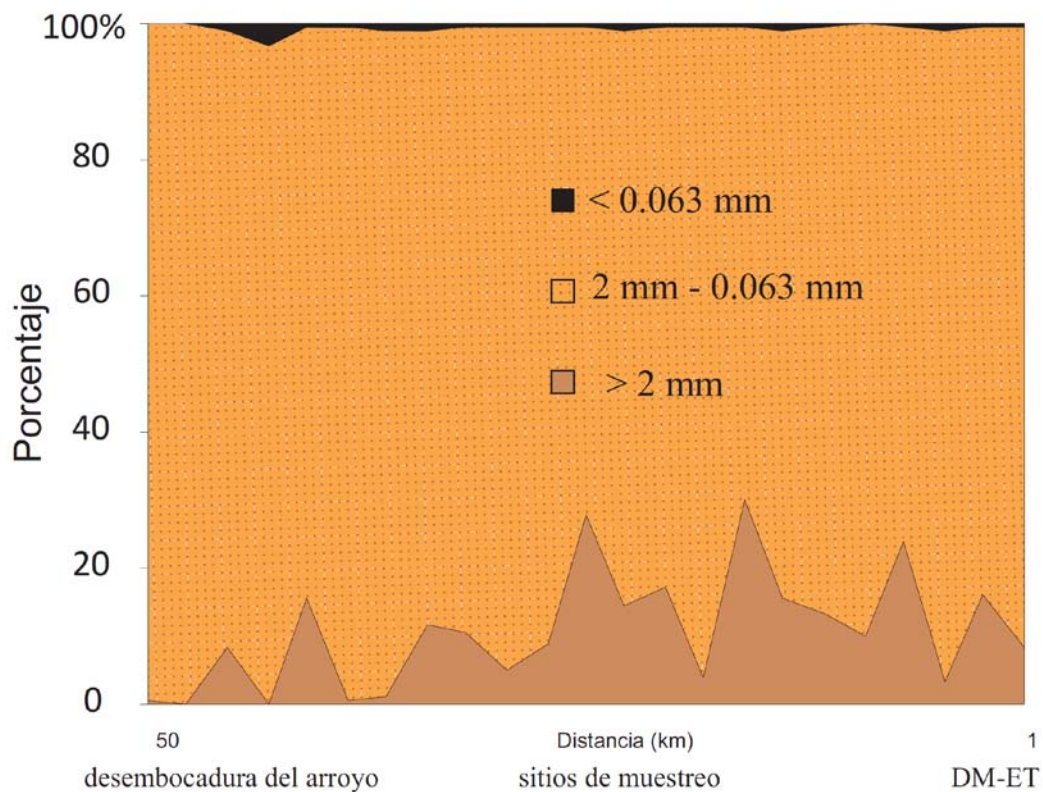
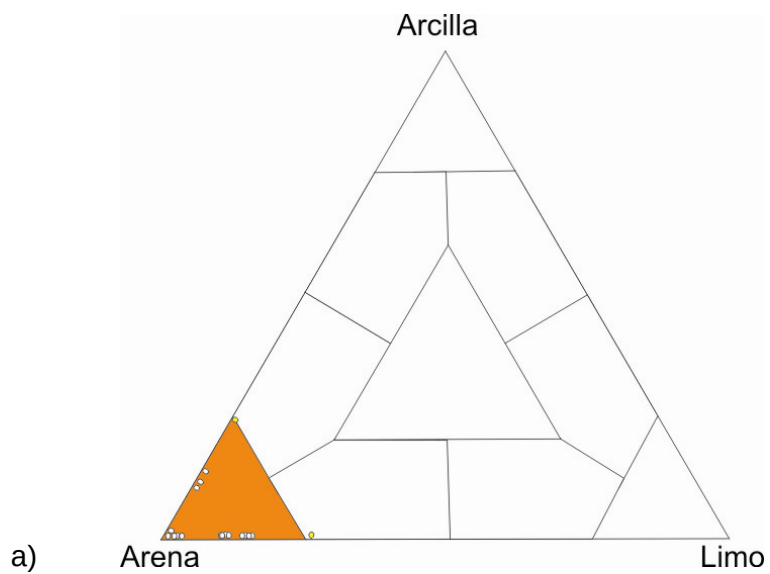


Figura 5. Granulometría de los sedimentos superficiales en el cauce del arroyo Hondo-Las Gallinas- Carrizal, desde el distrito minero El Triunfo hasta su desembocadura en el Océano Pacífico.



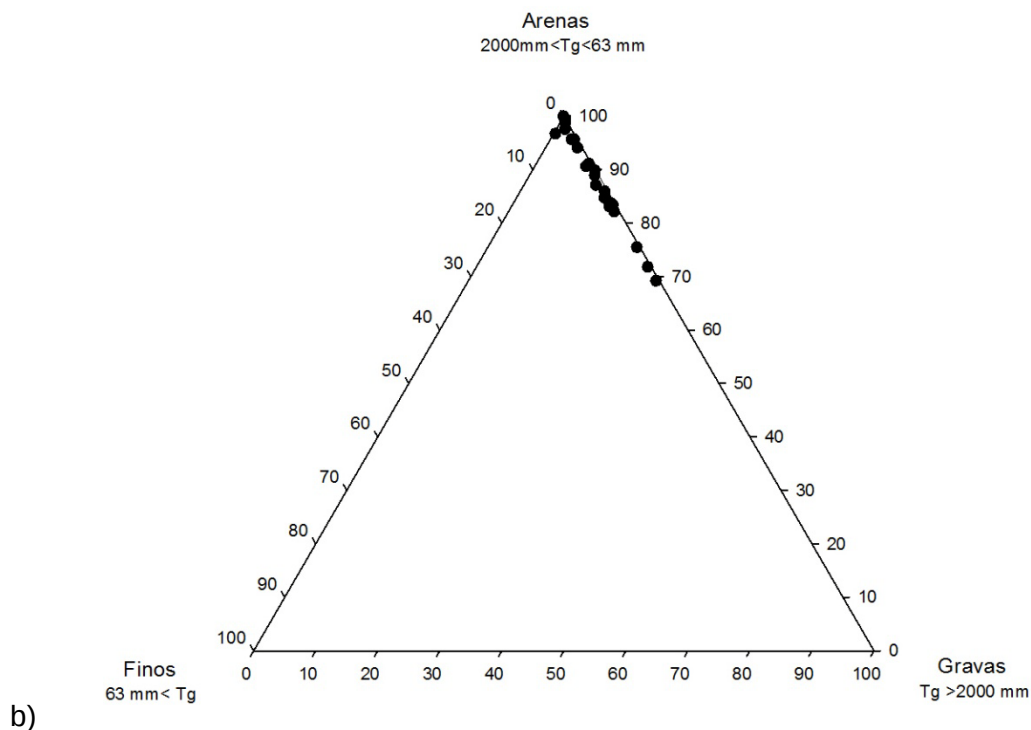


Figura 6. Diagrama triangular granulométrico de los sedimentos superficiales en el cauce del arroyo Hondo-Las Gallinas- Carrizal, desde el distrito minero El Triunfo hasta su desembocadura en el Océano Pacífico.

VII.3. Análisis mineralógicos

VII.3.1. Conteo de granos

El conteo de granos de las proporciones de minerales ligeros (cuarzo y Feldespatos), pesados y fragmentos de roca es mostrado en la Figura 7. La proporción de minerales pesados respecto a los minerales ligeros muestra un decremento en las cantidades de minerales opacos hacia la desembocadura del arroyo, a excepción de la estación 15 donde se observa una mayor cantidad de minerales pesados con relación a los minerales ligeros. Este incremento puede ser asociado al aporte de sedimentos del arroyo El Rosario al arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal (Fig. 7). La presencia de pirita, arsenopirita, esfalerita y piroxenos

en sedimentos del cauce del arroyo indican el aporte de materiales asociados a los desechos del proceso minero.

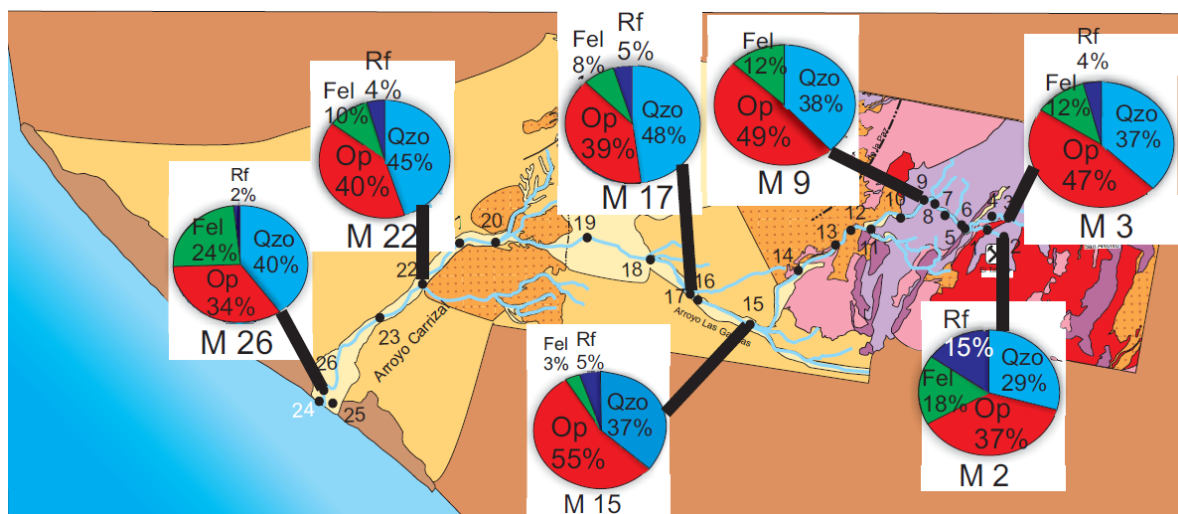


Figura 7. Resultados del análisis mineralógico por conteo de granos desde el distrito minero El Triunfo hasta su desembocadura en el Océano Pacífico.

VII.3.2. Laminas delgadas

Al realizar las determinaciones petrográficas de las laminas delgadas, encontramos que las muestras de los jales (Est.1 y Est. 2) y la de las cenizas de fundición (Est. 6) presentaban un predominio de minerales opacos en relación con los transparentes, aunado a que los minerales opacos tenían un halo de alteración. Se encontraron minerales como el cuarzo, piroxenos, anfíboles, esfaleritas, biotitas, moscovitas y de los minerales opacos solo se pudo determinar la presencia de esfalerita, debido a que con la mineralogía de luz transmitida no es posible determinar los minerales opacos, ya que éstos no permiten el paso de la luz y no podemos apreciar sus propiedades ópticas.

Las muestras del arroyo presentan un comportamiento muy parecido, ya que todas presentan una mineralogía muy parecida, con cuarzo, piroxenos, anfíboles, esfaleritas, biotitas, moscovitas y solo se diferencian en el porcentaje de minerales

opacos. Estos son mucho mayores en las muestras cercanas al distrito minero (Estaciones 3- 9) y disminuyen en las demás muestras.

VII.3.3. Microscopía Electrónica Análisis EDS (Espectrómetro de Dispersión de Energía de rayos X)

El análisis de microscopia electrónica-EDS fue realizado para todas estaciones de muestreo (materiales derivados del proceso de extracción y de los sedimentos superficiales) y solo se seleccionaron algunas muestras en la descripción de los resultados. Las estaciones 1 y 2 presentaron una variedad elemental dominada por Al, Pb, Zn, Fe, Ca y Si. Esta composición elemental sugiere la presencia de epidota, granate, augita y piritas provenientes de rocas intrusivas y metamórficas.

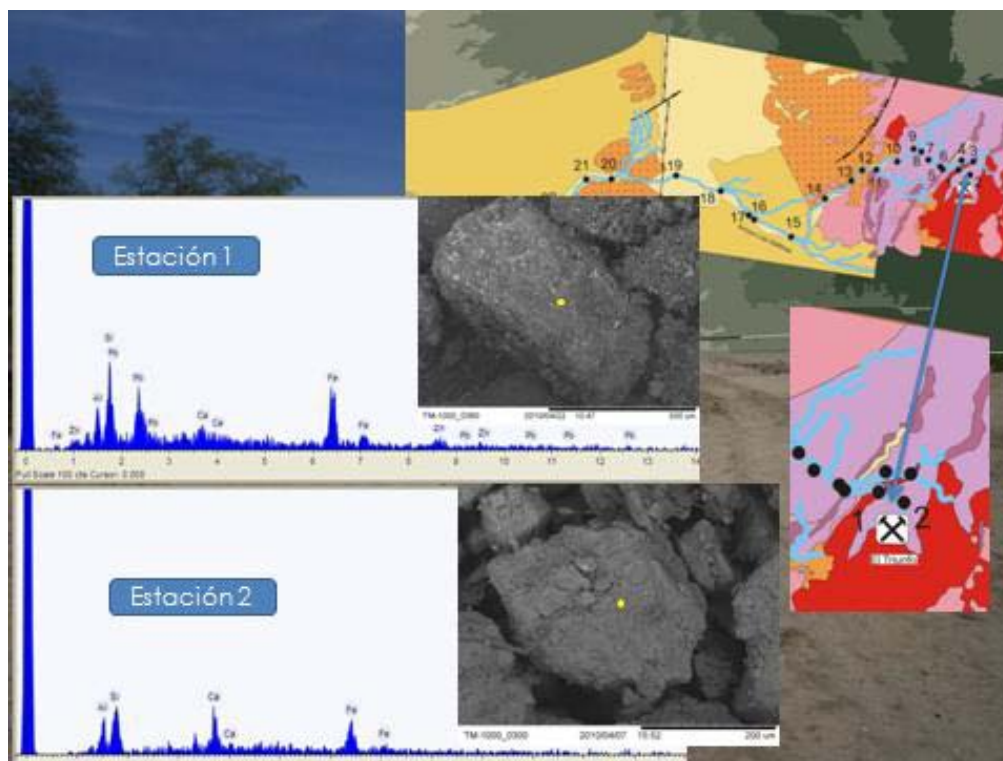


Figura 8. Mineralogía EDS para las estaciones 1 y 2 correspondientes a jales del distrito minero El Triunfo B.C.S.

Las estaciones 5 y 6 corresponden a las cenizas y escorias de fundición con alto contenido relativo de As y Pb (Figura 9). El alto contenido de estos elementos sugiere la presencia de minerales como arsenopirita o arsenolita para las cenizas de fundición del distrito minero.

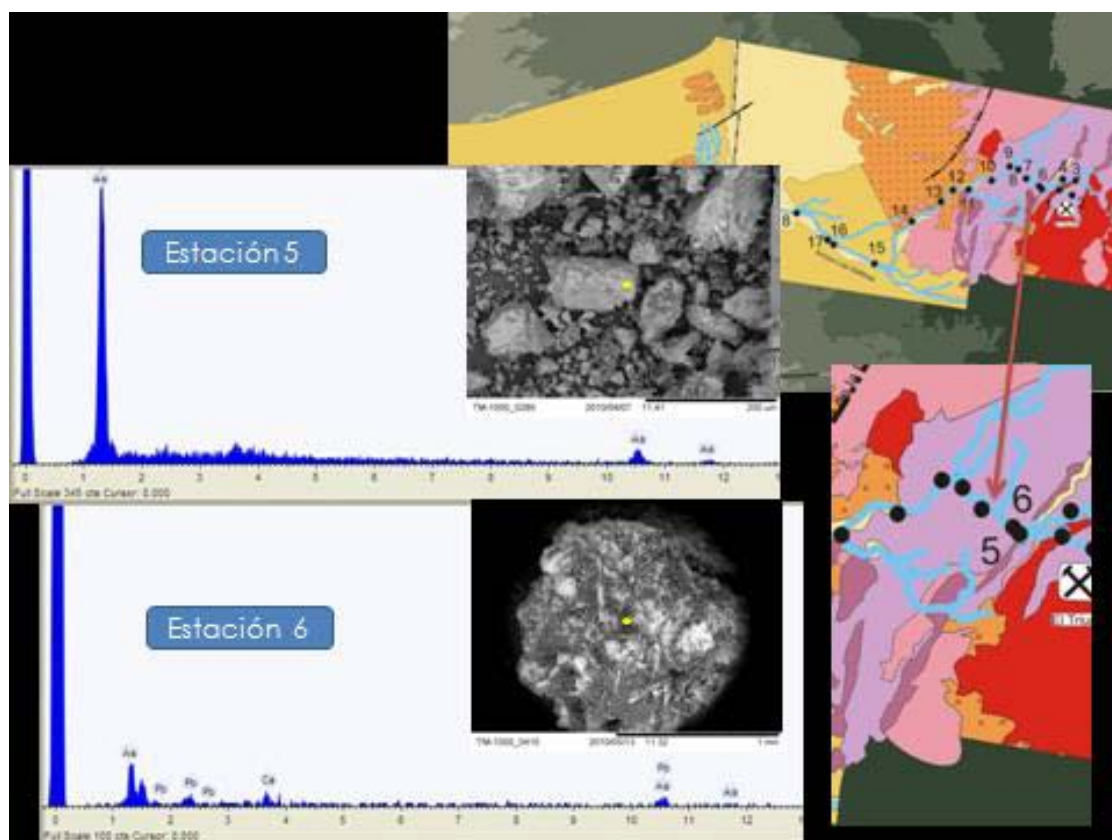


Figura 9. Mineralogía EDS para las estaciones 5 y 6 correspondiente a cenizas de tostación ubicadas en estructuras abandonadas.

Las muestras 10 y 11 se encuentran a 10 km del distrito minero donde ocurre un cambio de litología de rocas intrusivas y metamórficas a rocas sedimentarias. En estas muestras, tenemos la mayor variedad elemental Al, Pb, Si, Sb, K, Fe, Cu, Ti y Ca (Figura 10). El incremento en la diversidad elemental puede ser producto de los aportes sedimentarios derivados del arroyo El Rosario al arroyo Hondo-Las Gallinas-El Carrizal. Esto es importante ya que ambos arroyos atraviesan zonas afectadas por la actividad minera.

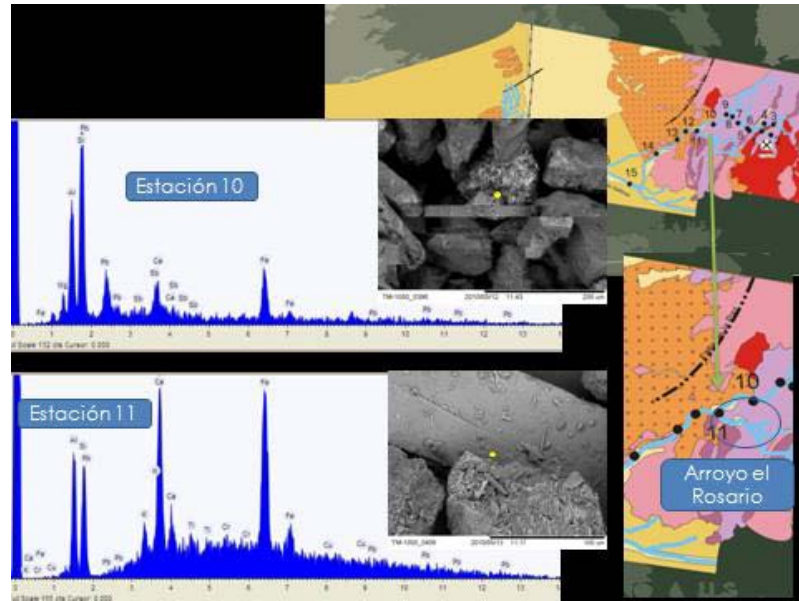


Figura 10. Mineralogía EDS para las estaciones 10 y 11 correspondientes a estaciones del arroyo Hondo, cercanas al distrito minero

En las estaciones 20 y 21 la variedad elemental no es tan compleja como en las estaciones anteriores. Destacan Al, Si, K, Ca, Fe y Ti, lo que nos podría estar indicando minerales de alteración como la chabazita, o minerales más resistentes como titanita o cuarzo (Figura 11).

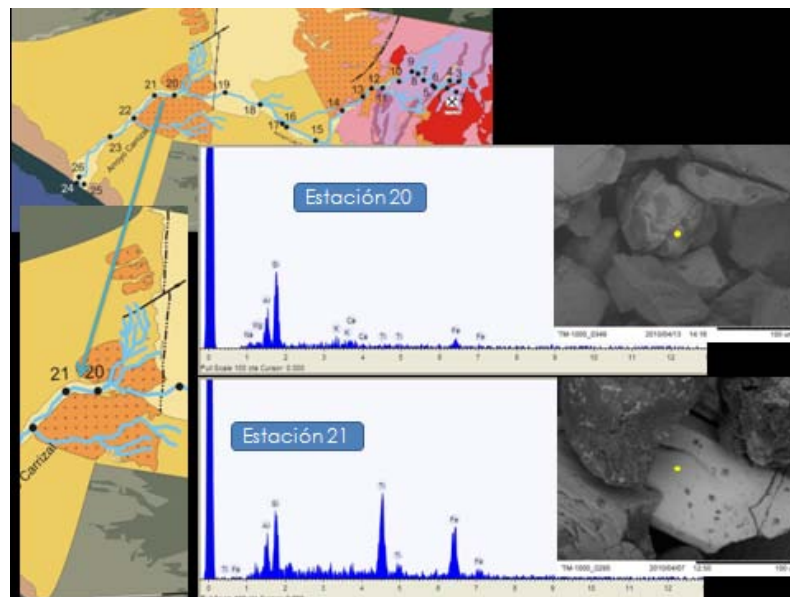


Figura 11. Mineralogía EDS para las estaciones 20 y 21 correspondientes a estaciones del arroyo Las Gallinas a unos 32 km del distrito minero El Triunfo.

Las muestras 25 y 26 que se encuentran en la desembocadura del arroyo presentaron elementos como Al, Si, Ca, K, Ti, Fe, Mn y P, lo que nos puede representar minerales como titanita o algunas plagioclasas, como anortita (Figura 12).

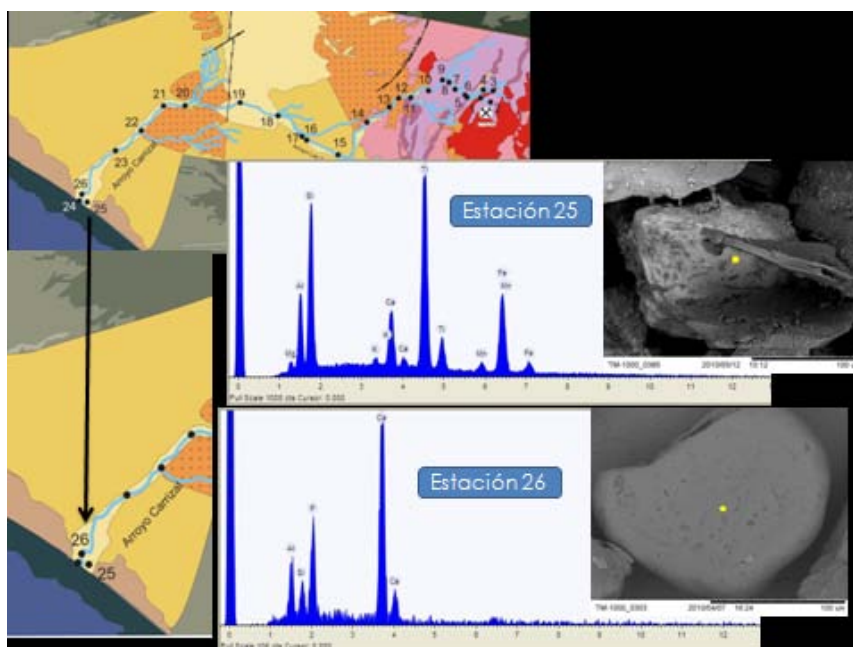


Figura 12. Mineralogía EDS para las estaciones 25 y 26 correspondientes a estaciones del arroyo “El Carrizal” cercanas a la desembocadura en el Océano Pacífico.

Otras estaciones a lo largo del arroyo se presentan en Anexo II.

VII.4. Composición geoquímica de los sedimentos del área del estudio

VII.4.1. Composición elemental en los sedimentos jales y cenizas y su relación con la corteza terrestre

Las distribuciones de las concentraciones de As, Hg, Pb, Al, Fe, Li, Mn y Zn en los sedimentos a lo largo del arroyo Hondo – Las Gallinas – El Carrizal se presentan en las Figuras 13 – 20. En la Tabla 1 se muestra la estadística básica de los sedimentos del arroyo, jales y cenizas.

Tabla 3. Valores mínimos y máximos en el arroyo, jales y cenizas de fundición comparadas con valores de la corteza superior según Wedephol (1995).

	As mg kg ⁻¹	Hg μg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	Fe mg kg ⁻¹	Al mg kg ⁻¹	Li mg kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹
Max	412	217	1230	1950	153000	92900	28	3390
Min	3	5	11	14	5500	42300	7	97
Jales	8890	336	92700	49600	173000	17600	7.1	1390
Cenizas	505000	54900	19300	1390	6900	1500	0.5	15
Wedephol (1995)	1.7	40	14.8	65	43200	79600	18	716

VII.4.1.1. Elementos litogénicos

VII.4.1.1. a) Aluminio

El contenido de aluminio está en el intervalo de 42300 a 92900 mg kg⁻¹ (Fig. 13) con un promedio y desviación estándar de 77644±10879 mg kg⁻¹. En los jales, la

concentración de Al es 17600 mg kg^{-1} y en las cenizas de 1500 a 3200 mg kg^{-1} . La concentración de Al mostró tres máximos en los sedimentos a lo largo del cauce del arroyo Hondo – Las Gallinas – El Carrizal (Figura 13). Estas altas concentraciones de Al corresponden a las estaciones 9, 16 y 22, ubicadas en la zona del distrito minero, en el área del cambio de litología de las rocas metamórficas e intrusivas a las rocas sedimentarias y la anexión de un afluente al cauce principal y finalmente, en una segunda afluente, donde se tiene registrado la presencia de la falla de La Paz.

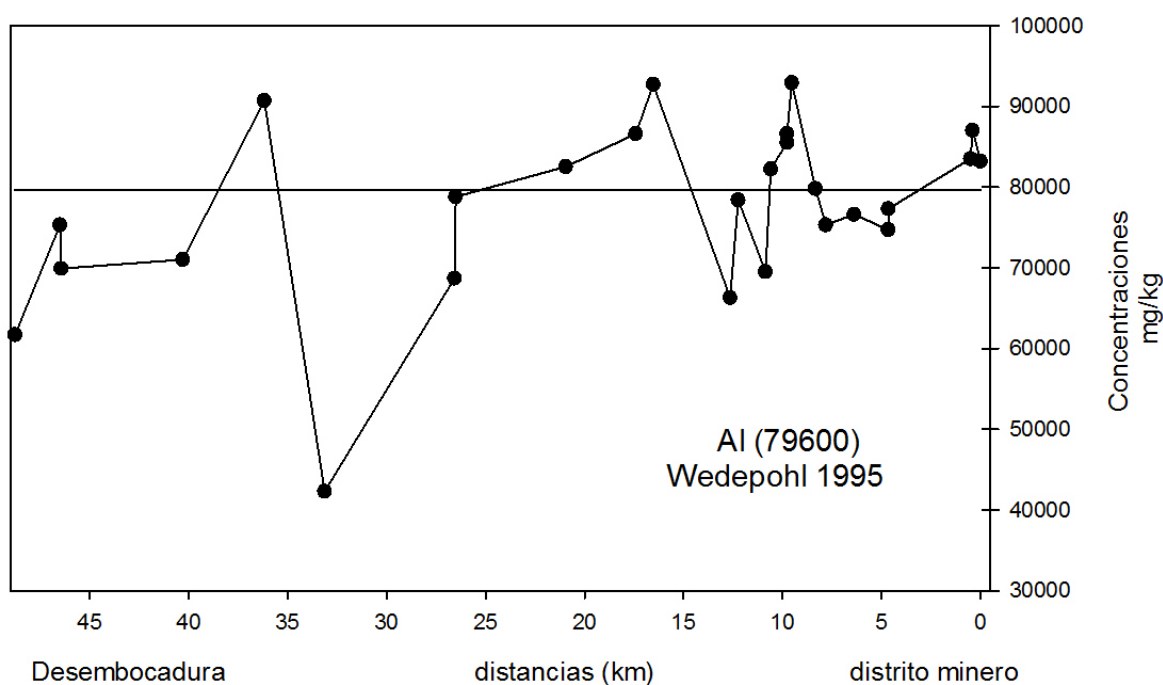


Figura 13. Concentraciones de Al en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.

VII.4.1.1.b) Hierro

El contenido del hierro en los sedimentos del arroyo se encuentra entre 5500-153000 mg kg⁻¹. El distrito minero presenta concentraciones altas 179000 mg kg⁻¹ en jales y 6900 mg kg⁻¹ en cenizas. Las estaciones en el cauce del arroyo que se caracterizan por altas concentraciones de Fe en los sedimentos son 9, 16, 19 y la estación 21 presentó un valor anómalo máximo de 153 000 mg kg⁻¹ a lo largo de todo el arroyo. Los puntos de muestreo restantes presentaron valores menores a lo reportado por Wedepohl (1995) para la corte superior.

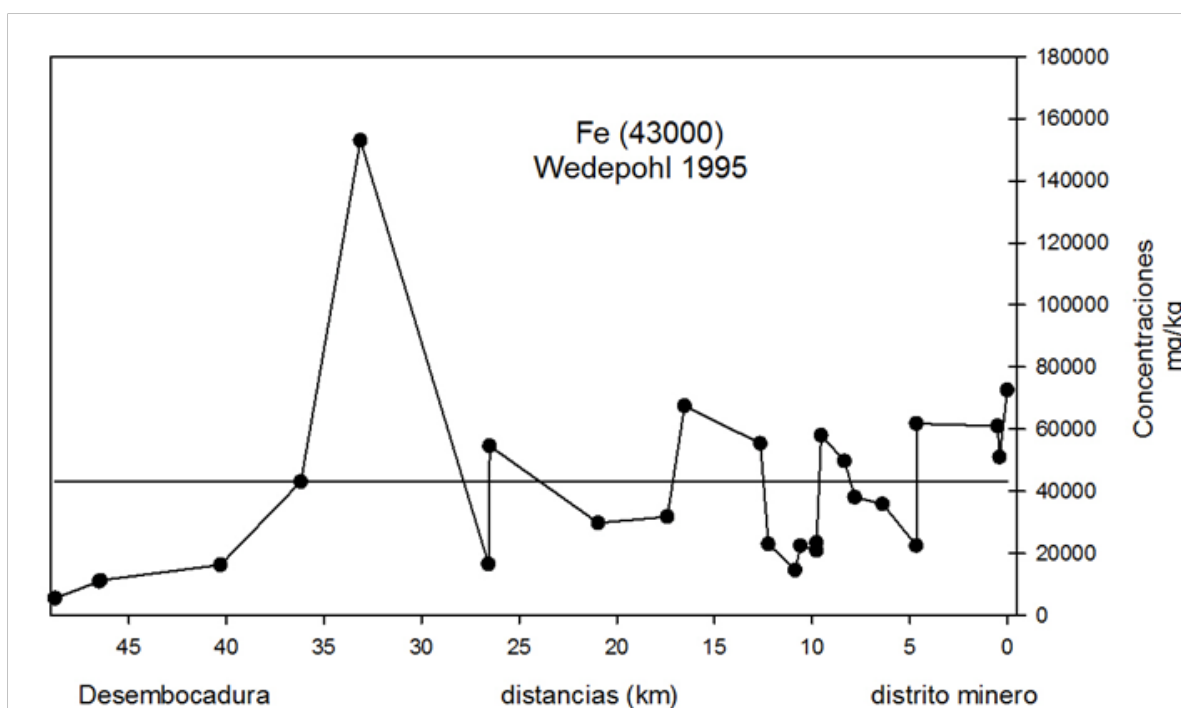


Figura 14. Los contenidos de Fe en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.

VII.4.1.1.c) Litio

El litio presentó concentraciones muy bajas en los sedimentos con respecto a valor promedio de Wedepohl (1995), para la corteza superior con excepción de las estaciones 9, 16 y 22 (Figura 15). La concentración de Li tuvo un intervalo de 7 - 27 mg kg^{-1} en los sedimentos del arroyo, 7.1 mg kg^{-1} en los jales y 0.5 mg kg^{-1} en las cenizas. Las altas concentraciones de Li en sedimentos del arroyo coinciden con afluentes secundarios al arroyo principal y la zona de la falla de La Paz.

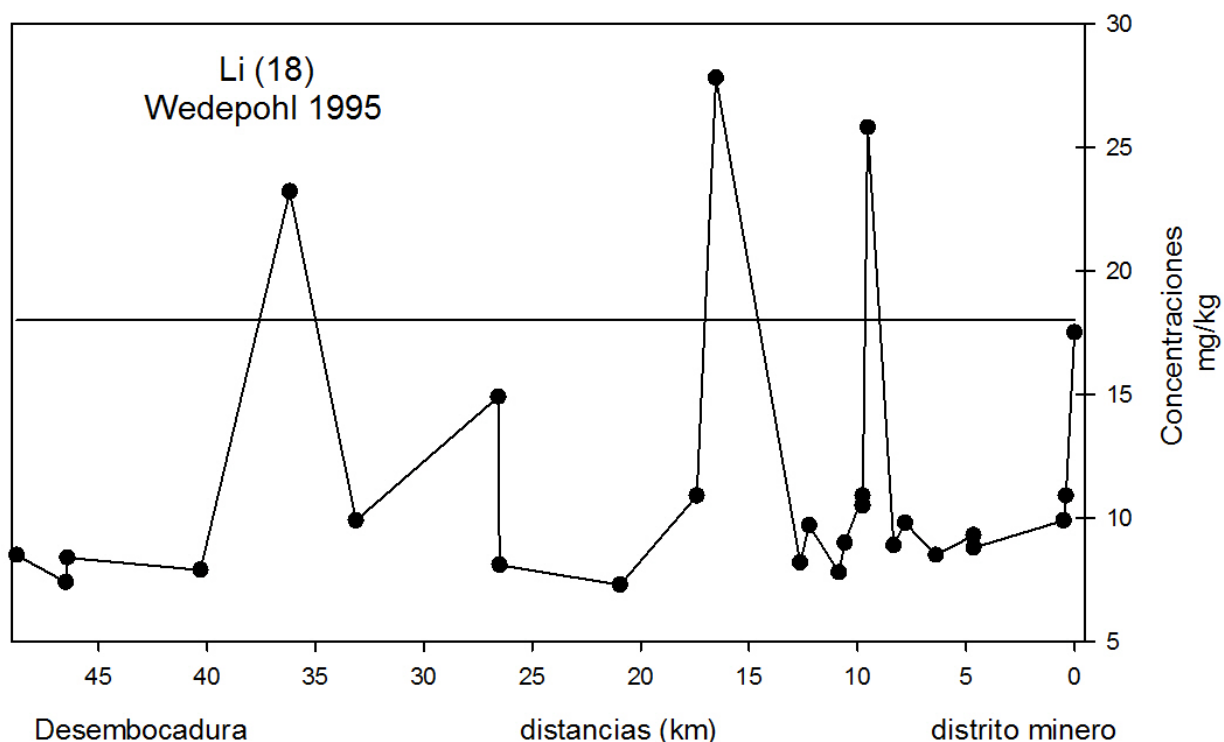


Figura 15. Los contenidos de Li en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.

VII.4.1.1.d) Manganeso

El manganeso presentó concentraciones mayores a los valores reportados por Wedepohl (1995) en los sedimentos de las estaciones 8, 9, 15, 16, 19 y 21 (Figura 16). Las concentraciones de Mn estuvieron en los sedimentos del arroyo en un intervalo de 97 a 3390 mg kg⁻¹, una concentración de 1390 mg kg⁻¹ en jales y 15 mg kg⁻¹ en las cenizas un punto interesante es el 21 ya que registra los valores máximos del Arroyo.

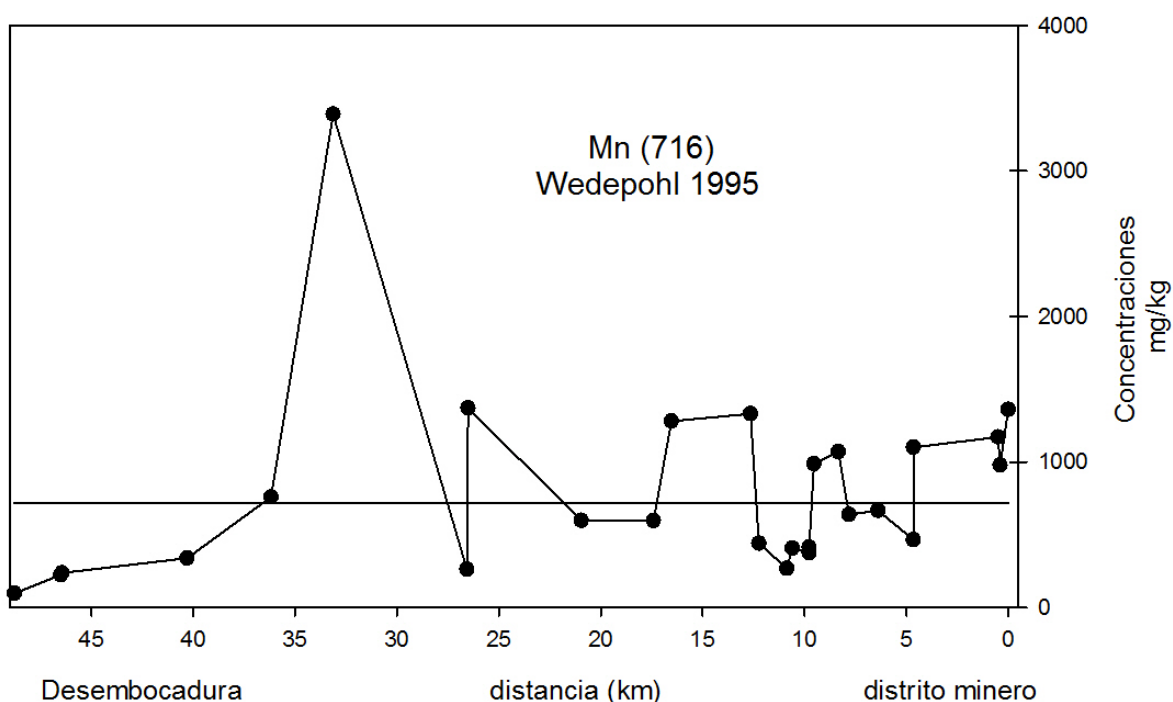


Figura 16. Los contenidos del Mn en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.

VII.4.1.2. Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT).

VII.4.1.2.a. Arsénico

El arsénico presento una alta concentración de 8890 mg kg^{-1} en los jales y $505,000 \text{ mg kg}^{-1}$ en cenizas en el distrito minero. En los sedimentos del arroyo sus concentraciones mostraron un decremento hacia la desembocadura, con un máximo de 412 mg kg^{-1} en la estación 4 hasta un mínimo de 3 mg kg^{-1} en la desembocadura (Figura 17). La concentración de As en sedimentos superficiales del arroyo decrece drásticamente después de kilometro 15 hacia la desembocadura del arroyo con algunos incrementos en las estaciones 15 y 22. Todos los valores de As están por encima del valor reportado por Wedepohl (1995) para la corteza superior.

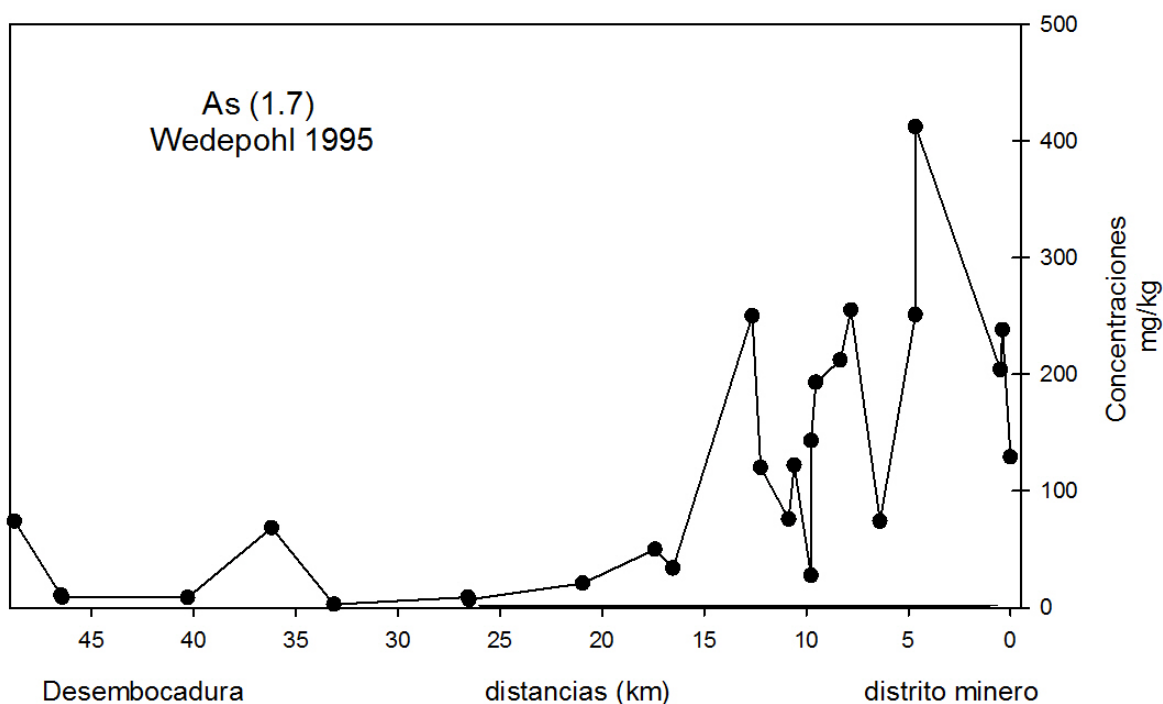


Figura 17. Los contenidos del As en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.

VII.4.1.2.b. Mercurio

Las concentraciones de mercurio en los sedimentos del área del estudio estuvieron en un intervalo de 5 a 217 mg kg^{-1} (Figura 18). Al igual que para el As, el contenido de Hg en los sedimentos presentó un decremento del distrito minero hacia la desembocadura del arroyo, sin embargo, algunas estaciones tuvieron concentraciones de Hg en los sedimentos menores a las reportadas por Wedepohl (1995) para la corteza superior. La concentración de Hg en los sedimentos disminuye significativamente a partir del kilómetro 20 con excepción de la estación 22. La litología del área de estudio sugiere que el aporte de este elemento es producto de actividades antropogénicas, ya que no se han encontrado minerales que contienen Hg en su estructura mineral.

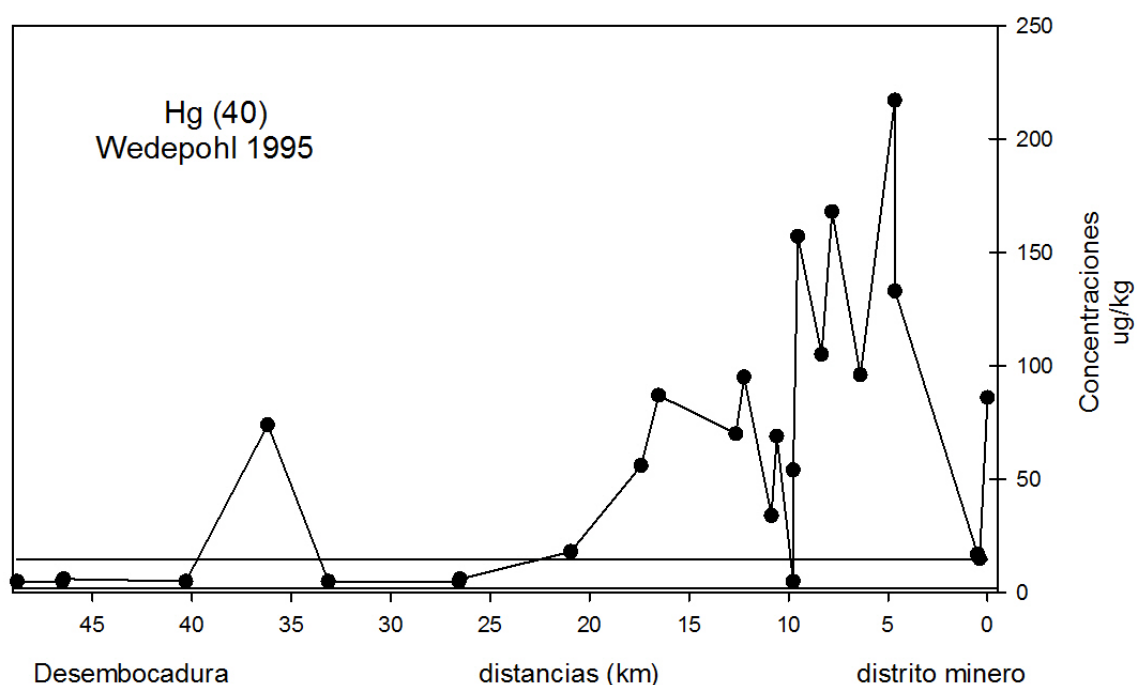


Figura 18. Concentraciones de Hg en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.

VII.4.1.2.c. Plomo

El plomo presentó un enriquecimiento en los jales y cenizas de 92700 y 19300 mg kg⁻¹, respectivamente. Las concentraciones máximas de este elemento en los sedimentos ocurrieron en los primeros 15 km sobre el cauce del arroyo y al igual que para el As y Hg decrecen hacia la desembocadura del arroyo (Figura 19). El intervalo de concentración de Pb en los sedimentos fue 11 - 1230 mg kg⁻¹. En la estación 6 se tuvo la concentración máxima de 1230 mg kg⁻¹ en los sedimentos que coincide con la presencia de rocas metamórficas. De manera general, las concentraciones de Pb son mayores a las reportadas por Wedepohl (1995) para la corteza superior con excepción de las muestras de la desembocadura (estaciones 21 y 25) que están por debajo del valor reportado por este autor.

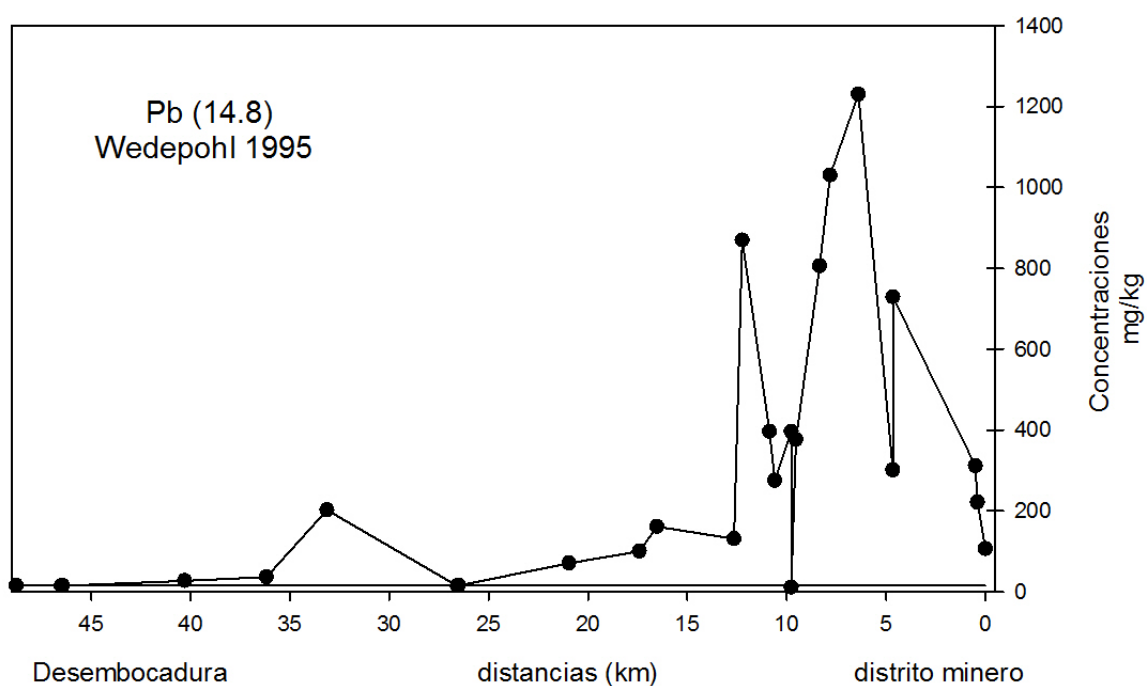


Figura 19. Concentraciones del Pb en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.

VII.4.1.2.d. Zinc

El zinc presenta una importante concentración en las zonas aledañas al distrito minero con valores en jales y cenizas de 49600 y 1380 mg kg⁻¹, respectivamente y en los sedimentos de algunas estaciones del arroyo con máximos en las muestras 14 y 21, a partir de esta estación presenta un decremento en la concentración que son menores a los reportados por Wedepohl (1995) para la corteza superior.

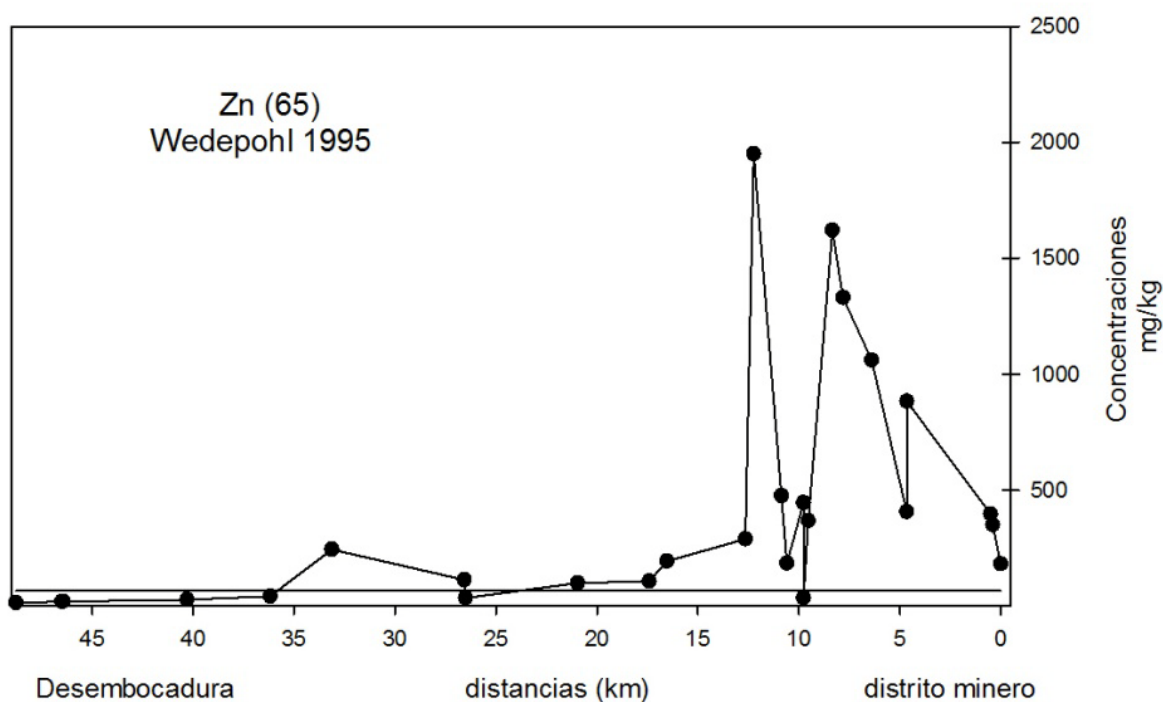


Figura 20. Concentración del Zn en los sedimentos del arroyo Hondo-Las Gallinas-Carrizal.

VII.4.1.3. Potencial de hidrógeno (pH)

Las muestras de jales, cenizas de fundición, escorias de fundición y sedimentos superficiales tuvieron un pH (promedio) de 6.76, 3.79, 5.97 y 7.25 respectivamente.

Tabla 4. Valores de pH en jales, escorias de fundición, cenizas y en sedimentos superficiales del arroyo.

Muestra	pH
M 1 jales	6.66
M2 jales	6.81
M 5 escoria de fundición	5.97
M 7 arsenolita	3.79
M 11 sedimento	7.2
M 22 sedimento	6.75
M 28 sedimento	7.8

VIII. DISCUSIÓN

VIII.1. Granulometría

El tamaño de grano que presentan los sedimentos es muy importante para determinar posibles afectaciones por la movilidad de los EPT en los sedimentos de jales y arroyos. Los EPT tienden a quedar atrapados en la fracción fina (limos-arcillas) debido a que cada especie mineral, de las arcillas principalmente, tiene unos determinados valores en función de su superficie específica y su descompensación eléctrica. Ambas características son las responsables del poder de adsorción de estos minerales. La capacidad de cambio de cationes es mínima para los minerales del grupo de la caolinita, baja para las micas, alta para las esmectitas y máxima para las vermiculitas. Por el contrario los suelos arenosos carecen de capacidad de fijación de los metales pesados, los cuales pasan rápidamente al subsuelo y pueden contaminar los niveles freáticos.

Sin embargo en los ambientes con pH ácidos, los metales son poco móviles en suelos y tienden a acumularse en la parte superficial, en el horizonte biológicamente más activo, lo que hace que los metales estén fácilmente accesibles para los vegetales. (García y Dorronsoro, 2002).

Se han encontrado patrones de distribución para la mayoría de los elementos en función del tamaño de las partículas, donde encuentran que la mayor concentración de los contaminantes normalmente se presenta en la fracción más fina (tamaño de partícula $< 38 \mu\text{m}$), con excepción del Ca y Cr que se observan más concentrados en la fracción más gruesa (partículas $> 1\,700 \mu\text{m}$; Volke-Sepúlveda *et al.*, 2003).

En los climas semiáridos los procesos de intemperismo son principalmente físicos, debido a cambios bruscos de temperatura. Sin embargo, a pesar de que el intemperismo no es profundo, Langbein y Schumm (1958), encontraron que éstas son las regiones de mayor producción de sedimentos. Aunque las precipitaciones son escasas, éstas se presentan de manera torrencial, provocando corrientes violentas. Las corrientes de agua comúnmente son los agentes de transporte y tienen energía suficientemente grande para transportar sedimentos de todos los tamaños (desde arcillas hasta bloques de 1 m y más), en cantidades muy grandes. Estas

corrientes, de acuerdo a las características de los sedimentos transportados, pueden ser de dos tipos: flujos de escombros y flujos de corrientes (Blissenbach, 1954). Los primeros tienen una matriz típicamente lodosa o arcillosa, pudiendo soportar así, clastos y fragmentos suspendidos en él. Los flujos de corrientes, presentes en cualquier sistema fluvial, acarrean sedimentos en suspensión, saltación y tracción por agua corriente, ya sea como flujo canalizado o no canalizado (Nilsen, 1982; Nava Sánchez, 1994).

VIII.2. Mineralogía

Para identificar la procedencia de los elementos se realizó el análisis de grupo modo Q. Éste análisis multivariado de grupo se aplicó en función del análisis semi-cuantitativo del EDS, el cual nos permite conocer el origen de que proceden los elementos que están asociando al yacimiento mineral (Figura 21). Se identificaron cuatro fuentes principales de elementos: (a) El primer grupo está representado por los jales de los desechos mineros (e.g., fuente antropogénica); (b) el segundo grupo está formado por las cenizas y escorias de fundición (fuente antropogénica); (c) el tercer grupo está representado por las estaciones cercanas al distrito minero. Con un aporte de elementos que son una combinación de fuentes de origen terrígeno y derivados del proceso de explotación del yacimiento minero; y (d) el cuarto grupo está representado por las muestras más cercanas a la desembocadura del arroyo, donde los aportes son netamente terrígenos y la influencia antropogénica es menor. Esto corrobora, que los elementos se van quedando en la parte alta del arroyo y los llegan a la desembocadura llegan en concentraciones muy bajas, es por esta razón que se considera que el aporte antropogénico es mayor en la parte alta del arroyo y decrece hacia la desembocadura.

El origen terrígeno de los elementos en El Triunfo se presenta debido a la alteración de los minerales de los cuales forman parte. En las muestras se encontraron minerales del grupo de los piroxenos, que muestra en su estructura Fe, Mg, Al y tienen como fórmula general $((Ca,Mg,Fe,Mn,Na,Li)(Al,Mg,Fe,Mn,Cr,Sc,Ti)(Si,Al)_2O_6))$, así como minerales del grupo de los anfíboles

que son silicatos de Fe, Mg y Ca. Estos minerales son muy importantes, ya que podrían estar aportando óxidos de hierro y aluminosilicatos, además de que la disolución y alteración de algunos minerales como calcita, wollastonita, gipsita goetita, feldespatos, etc. involucra el consumo de protones, lo que contribuye de manera determinante en el proceso de neutralización de las soluciones ácidas, generadas por la oxidación de sulfuros metálicos en los jales (Lin 1997, Holmstrom *et al.*, 1998). Además de los minerales del grupo de los piroxenos y anfíboles, encontramos muscovitas, cloritas y biotitas, junto con minerales accesorios como la apatita minerales comunes en la península, mismos que reporta Choumiline *et al.*, 2009 para la Laguna de La Paz.

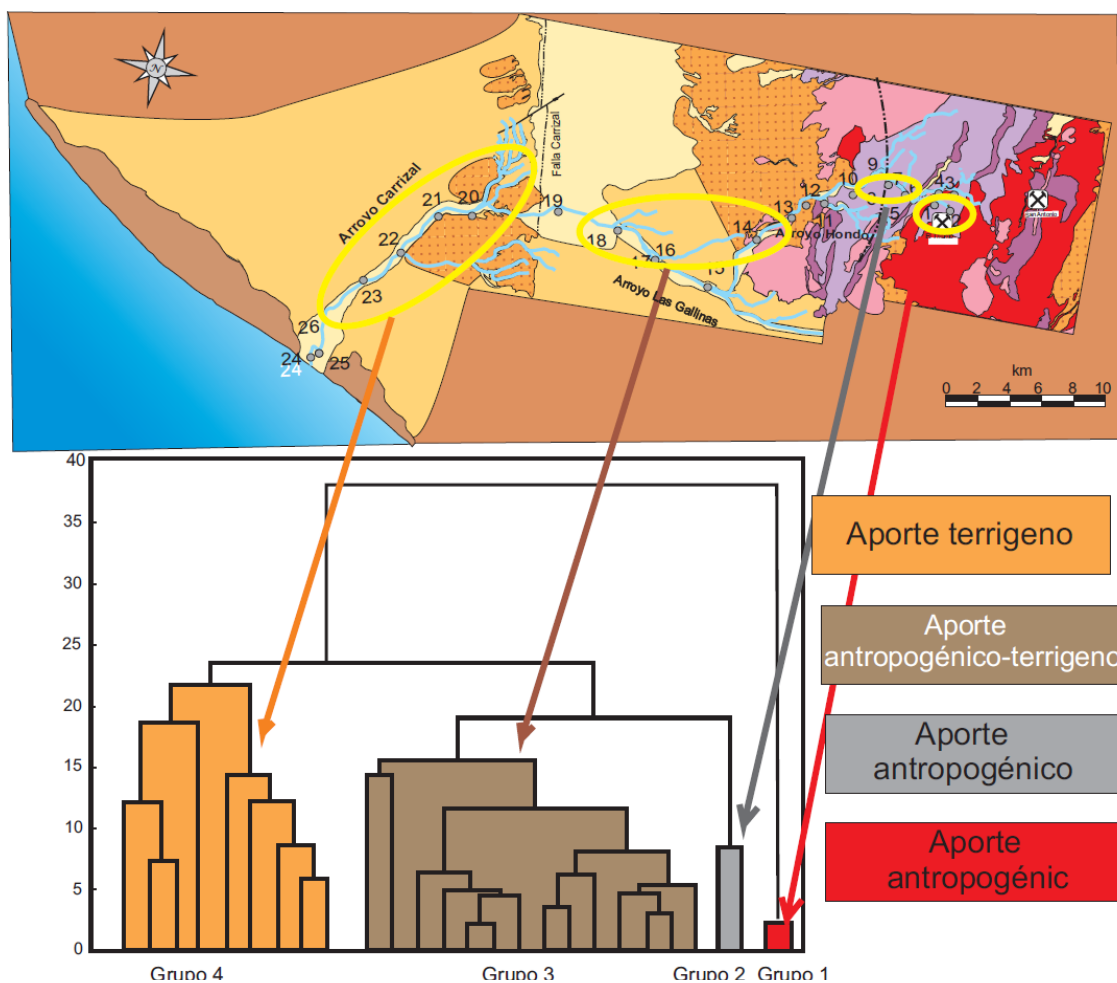


Figura 21. Análisis de grupo modo Q que muestra la agrupación de estaciones con una influencia distinta terrígena (natural), antropogénica o ambas.

VIII.3. Geoquímica

VIII.3.1. Factor de enriquecimiento

Para realizar el cálculo del factor de enriquecimiento se utilizaron como elementos normalizadores al aluminio y litio, presentando valores de R satisfactorios al realizar la regresión contra Fe. Una vez normalizados, los valores disminuyeron el efecto del tamaño de grano, mineralogía, de la dilución por los materiales inertes.

El As es el elemento que presenta el enriquecimiento más alto en todas las estaciones a lo largo del arroyo, por lo que generaría un riesgo potencial para la biota del distrito minero y sus alrededores. El Pb ostenta el segundo lugar con enriquecimiento muy alto. El Zn mostro un enriquecimiento significativo, seguido del Hg con un enriquecimiento moderado, su aporte es de origen antropogénico. El Fe y Mn tienen un comportamiento similar, ya que no están enriquecidos.

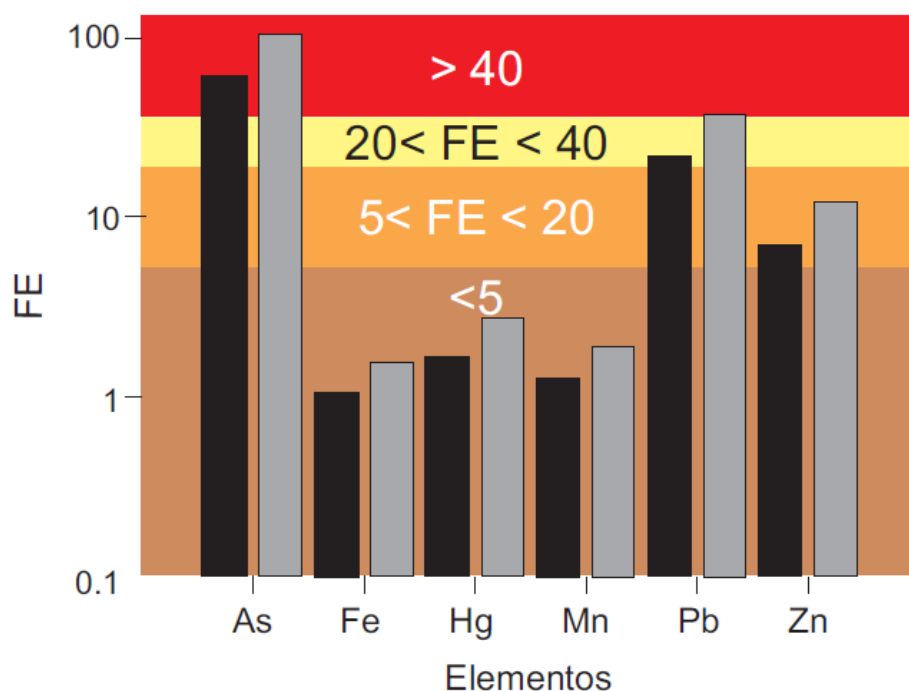
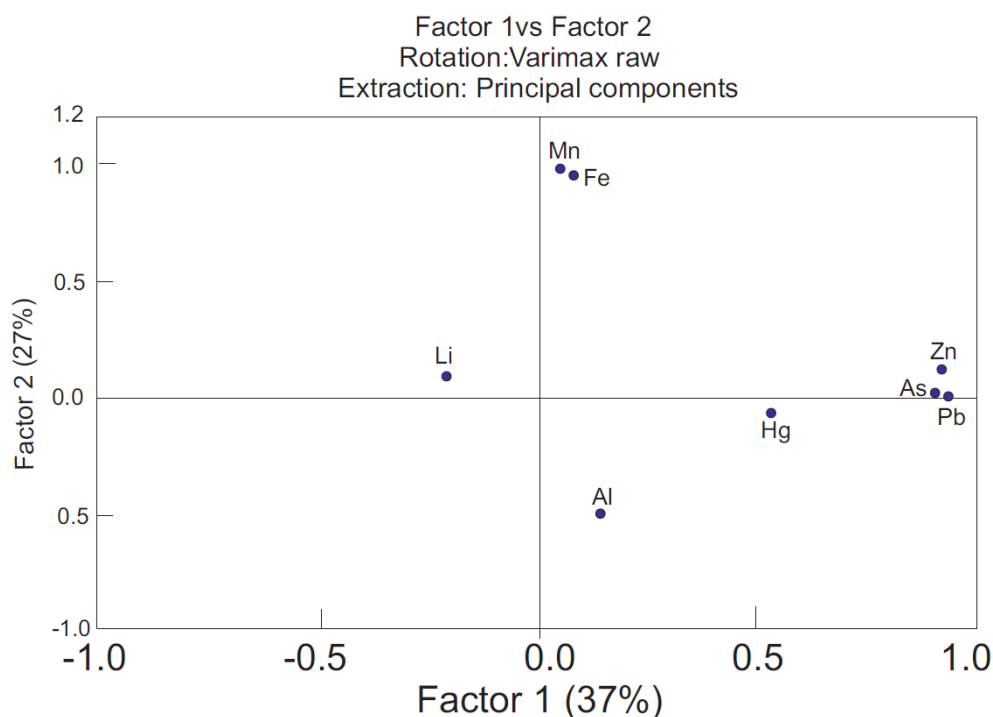


Figura 22. Factor de enriquecimiento promedio para los elementos As, Fe, Hg, Mn, Pb y Zn. Las barras negras representa al factor de enriquecimiento usando al aluminio como normalizador y las barras grises muestran el factor de enriquecimiento usando el litio como normalizador.

VIII.3.2. Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales fue aplicado a los elementos con la finalidad de examinar la afinidad entre los elementos potencialmente tóxicos y terrígenos en el distrito minero de El Triunfo hasta su desembocadura en el Océano Pacífico (Fig. 23). El análisis de componentes principales describió tres factores que explican el 70% de la varianza de los datos elementales. El factor 1 explica el 37% de la varianza, en donde se agrupan los elementos potencialmente tóxicos: As, Pb y Zn, con el Hg un poco alejado de esta agrupación. El factor 2 explica el 27% de la varianza con el Fe y el Mn y el factor 3, explica el 16% de la varianza son indicativos de elementos de origen terrígeno (Fig. 22 a, b).



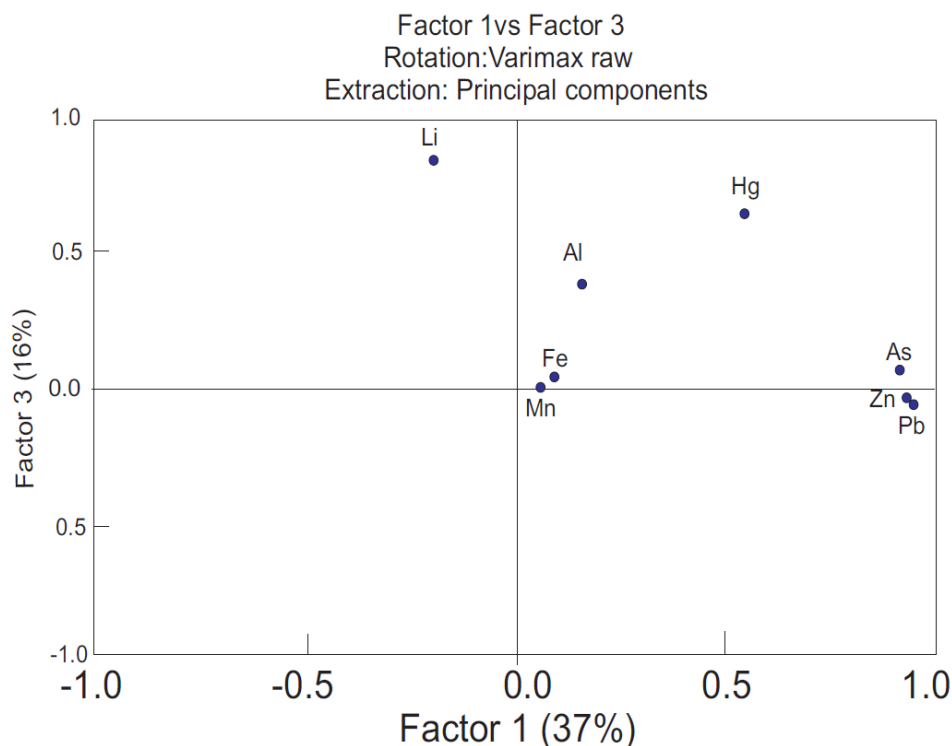


Figura 23. Resultados del análisis de componentes principales para los elementos en los sedimentos: a) factor 1 vs factor 2 b) factor 1 vs factor 3

VIII.3.3. Comparación con estudios regionales

Las concentraciones de los elementos potencialmente tóxicos (As, Pb y Zn) en los jales, cenizas y los sedimentos superficiales cercanos al distrito minero de El Triunfo se encuentran muy elevadas, lo que constata los valores reportados por Volke Sepúlveda *et al.* (2003). Se determinó que los valores de Volke Sepúlveda *et al.* (2003) y los reportados en el presente trabajo superan la norma determinada por PROFEPA (Anónimo, 2003), tanto en suelos, como en los jales (As 40 mg kg⁻¹, Pb 1500 mg kg⁻¹ y Zn 1500 mg kg⁻¹). El aporte de los EPT al sedimento y suelo del distrito minero es propiamente de origen antropogénico con contribución significativa de las rocas que alojan al yacimiento mineral. La inspección mineralógica de las rocas que alojan la mineralización del depósito tipo diseminado con Au y Ag mostró la presencia de los sulfuros tales como la pirita (FeS₂), esfalerita (ZnS), galena PbS

y arsenopirita (AsFeS_2), principalmente. En este tipo de yacimiento los minerales preciosos aparecen como impurezas, de ahí que los métodos empleados para la separación de estos minerales sean por medios físicos y químicos. Uno de estos métodos metalúrgicos es de tostación, que consiste en someter a las menas, previa disminución granulométrica, a temperaturas altas, donde la arsenopirita (AsFeS_2), es oxidada, generando óxido de hierro (Fe_2O_3), donde se concentra el oro y vapores de arsénico, con el paso del tiempo se sublimaban en las paredes de las cámaras como arsenolita, las cuales eran vaciadas regularmente por los trabajadores de la mina. Estas cenizas presentaban altas concentraciones de As y ET. Carrillo y Drever (1998), indican que en el distrito minero existen cerca de 600 toneladas de arsenolita pura en estas cámaras. Cantidad posiblemente subestimada debido a la presencia de cenizas en depósitos fuera de las cámaras, lo que podría incrementar la cantidad de arsenolita existente en la zona. Los depósitos de jales y cenizas tienen el potencial de lixiviarse y de acuerdo con la concentración de arsenolita en estos depósitos, por los menos 0.5 a 2.0 mg/l de As pueden estar entrando anualmente a las aguas subterráneas de la región (Carrillo y Drever, 1998).

En concentraciones moderadas, el As es un elemento extremadamente tóxico para el ser humano, asimismo la exposición a altas concentraciones de este elemento genera efectos letales en el organismo. En el caso del distrito minero, la población ha estado bajo la exposición de bajas concentraciones de As durante un largo periodo de tiempo principalmente por la ingesta de agua lo que amenaza seriamente a la salud (Anonymous, 1999). Se debe mencionar que la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea (Directiva 98/83) o la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (USEPA) establecieron el límite del contenido de arsénico en agua de consumo de 10 a 50 $\mu\text{g/l}$ (Who, 1993; Lillo, 2008).

Para determinar el nivel de riesgo que tiene el As, es importante poner atención en su estado de oxidación y su movilidad, los cuales están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH. El arsénico es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxianiones por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5). Como aproximación, y sin tener en

cuenta otros factores como contenido en materia orgánica, en condiciones oxidantes, el estado de oxidación As (+5) predomina sobre As (+3), encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos, mientras que a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4^0 , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-}). En condiciones reductoras a pH inferior a 9,2, predominará la especie neutra (Brookins, 1988; Yan *et al.*, 2000; Lillo, 2008).

Los contenidos de As en sedimentos pueden deberse principalmente a tres factores: (1) la fuente primaria de As, ya sea litológica o atmosférica; (2) los procesos de movilización y/o retención del As en la interacción de la fase sólida/líquida; y (3) el transporte del As, como especie disuelta en el agua (Anonymous., 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002; Lillo, 2008). El As no es un componente mayoritario, pero se encuentra en concentraciones variables formando parte de un gran número de minerales primarios y secundarios. Las mayores concentraciones de arsénico aparecen en sulfuros, como arsenopirita, pirita, calcopirita, galena y marcasita, donde el As se encuentra sustituyendo al azufre en la estructura. En estos minerales el contenido de As puede ser > 10% en peso del mineral (Baur y Onishi, 1969). La pirita es el sulfuro más frecuente en la naturaleza, ya que se forma en ambientes hidrotermales y en medios sedimentarios de baja temperatura bajo condiciones reductoras. La pirita autigénica juega un importante papel en el ciclo geoquímico del arsénico, al incorporar arsénico en su estructura, y una vez depositado al variar las condiciones del medio, puede oxidarse y liberar As (Lillo, 2008).

Otros minerales, donde puede encontrarse arsénico en concentraciones apreciables, son los óxidos y oxihidróxidos de hierro, y en menor proporción en los de manganeso y aluminio tales, como la adamita $\text{Zn}_2\text{AsO}_4\text{OH}$, la teruggita $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{AsB}_6\text{O}_{11}(\text{OH})_6)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ y el rejalgar As_4S_4 , principalmente, en los cuales puede formar parte de la estructura o ser adsorbido en su superficie. La adsorción de As (+5) en oxihidróxidos de hierro, es el mecanismo más efectivo de retención de arsénico en la fase sólida. Por otro lado, los fosfatos son otro grupo de minerales que pueden tener relativamente alta concentración de arsénico (por ejemplo, apatito). El arsénico puede sustituir a Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} y Ti^{4+} en muchas estructuras minerales,

pero en concentraciones muy bajas. Por ejemplo, la mayoría de los silicatos contienen de 1 mg kg^{-1} o menos de As (Baur y Onishi, 1969) y en los carbonatos (calcita, dolomita y siderita) normalmente tienen $<10 \text{ mg kg}^{-1}$ (Boyle y Jonasson, 1973; Lillo, 2008).

El distrito minero se encuentra en rocas ígneas y metamórficas, las cuales pueden presentar bajas concentraciones de arsénico, por lo general, menor a 5 mg kg^{-1} (Smedley y Kinniburgh, 2002); con pocas diferencias entre los distintos tipos litológicos. A pesar de baja concentración de arsénico, determinadas rocas de naturaleza muy reactiva como las cenizas volcánicas de grano fino, pueden liberar cantidades suficientemente altas de As a las aguas superficiales y subterráneas. Las rocas metamórficas tienen bajos contenidos de arsénico ($<5 \text{ mg kg}^{-1}$), excepto las metapelitas, que tienen un contenido medio de 18 mg kg^{-1} (Boyle y Jonasson, 1973). Oyarzun *et al.* (2004). Encontraron que en los alrededores de las zonas con mineralización y aguas-abajo de ríos y arroyos que cruzan estos distritos mineros de Ontario, Canadá, los sedimentos de los ríos y arroyos están enriquecidos en arsénico en un factor de hasta 90 respecto a los valores de referencia en sedimentos fluviales actuales y un factor de 469 en sedimentos lacustres holocénicos.

Para tener una idea del comportamiento elemental a lo largo del arroyo, graficamos las concentraciones vs las distancias de cada estación (figuras 13-20), y se observa que las mayores concentraciones se dan en los primeros 15 km del distrito minero, con más de 400 veces de As, Fe, Pb y Zn en sedimentos de arroyo cerca del distrito minero, mientras que en las cenizas las concentraciones se disparan hasta $505000 \text{ mg kg}^{-1}$ de As, lo que concuerda con los datos de Carrillo y Drever (1998) ,donde se menciona que los contenidos del óxido de As en los jales presentan en promedio 4% de óxido de As (505 g kg^{-1} de As).

Respecto al plomo, las concentraciones de este elemento en los jales y cenizas rebasan el límite máximo permitido para uso de suelo industrial mayor que 80 veces, registrando un valor promedio (en jales) $>35\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ y máximos $>120\,000 \text{ mg kg}^{-1}$, mientras que los valores en jales fueron de $92\,700 \text{ mg kg}^{-1}$ y para las cenizas fueron de $19\,300 \text{ mg kg}^{-1}$ en el distrito minero El Triunfo. Estos valores están en el intervalo de los reportados por Volke Sepúlveda *et al.* (2003). En lo que respecta al

Hg, la comparación con los del presente estudio con algunas discrepancias. Se menciona que no se detectaron contenidos superiores al valor promedio de la corteza de mercurio en los residuos mineros, aunque nuestros datos indican que la mayor parte de los valores exceden los 40 mg kg^{-1} que es el valor para la corteza superficial de Wedepohl (1995), por lo que al aporte de Hg es resultado del proceso de beneficio de Au y Ag en la zona. En la muestra 22 se presentan valores altos para la mayoría de los elementos (Figuras 13-20), por lo que puede haber otros aportes, pudiendo ser hidrotermal debido a la Falla de La Paz, o por actividades antropogénicas de la zona del Carrizal.

El siguiente metal que presentó concentraciones elevadas es el Zn, tanto en las cenizas, como en los jales y este comportamiento también está reportado en los datos de Volke-Sepúlveda *et al.* (2003) que determinaron que las concentraciones del Zn están por arriba de los límites para uso de suelo agrícola.

VIII.3.4. Comparación con concentraciones en otras zonas del mundo con influencia de mina de oro

La peligrosidad de los desechos de mina se basa en su movilidad y para determinar los materiales más susceptibles a liberar EPT. Estudios en sedimentos afectados por actividades mineras en el Cinturón Pirítico Ibérico (Pérez López, 2008) muestran que los materiales con mayor riesgo de liberar EPT a los sedimentos son: piritita fracturada> bloques de piritita> cenizas de fundición> óxidos de hierro> rocas sana> escoria moderna> escoria romana> residuos gossan> tanques de lixiviación> vertedero industrial. Además se dieron cuenta que la contaminación en estos residuos es cíclica, ya que en los periodos cálidos, con una mayor evaporación se presenta precipitación de sales, que pueden contener sulfatos y metales biodisponibles, que con la temporada de lluvias estos se pueden volver a disolver lo que generaría un enriquecimiento en los sedimentos. Esto es importante ya que como el DM-ET está en una zona desértica se podría aplicar un plan de monitoreo para ver los cambios en las concentraciones antes y después de la temporada de huracanes y ver la cantidad de EPT que se están liberando al arroyo.

Por otra parte para el Río Leichhard, el cual se localiza en una región seca en Australia, donde encontraron que la concentración de metales en sedimentos era mayor en las zonas cercanas al distrito minero mismas que disminuyen drásticamente, río arriba y río abajo del distrito minero concentrándose en el lago Moondara, lo que conlleva a un peligro para la población (Taylor y Hudson-Edwards, 2008). Aquí, los autores explican que este comportamiento de los EPT se debe a las condiciones climáticas que imperan en el lugar ya que presenta lluvias torrenciales, que ayudan al lavado de los sedimentos en el río concentrándolos en el lago.

Al comparar las graficas del comportamiento de los elementos a lo largo del arroyo Hondo- Las Gallinas- Carrizal (figuras 13-20), podemos apreciar que presentan el mismo comportamiento, que el área estudiada por Taylor y Hudson-Edwards (2008), donde vemos que las mayores concentraciones se encuentran en los primeros 15 km del DM-ET y estas disminuyen arroyo abajo, lo que nos muestra que, en zonas secas, la movilidad de los elementos está en función de la temporada de lluvias y del transporte de los sedimentos.

VIII.3.5. Relación Geología-Geoquímica

Muchas veces la comprensión de fenómenos geoquímicos se puede facilitar al relacionarlos con la geología. Un ejemplo de esto sería el caso de una zona en contacto con rasgos geológicos importantes que modifiquen la señal geoquímica del área. Dentro del arroyo Hondo- El Carrizal-Las Gallinas se encontraron dos puntos con anomalías de interés, los cuales se sitúan sobre fallas geológicas. El primer punto, que indica un enriquecimiento, se presenta en la zona de cambio de litología de rocas intrusivas-metamórficas a rocas sedimentarias, cambio asociado a la falla de La Paz, donde además se observa la anexión del arroyo El Rosario al cauce principal, que podría estar contribuyendo con EPT a los sedimentos, junto con los acarreos del distrito minero El Triunfo y los elementos por transporte del arroyo El Rosario. Esto nos podría explicar, porque exactamente en esta zona se dan esas anomalías en las muestras (figuras 13-20). Para el otro punto González *et al.* (2005)

al encontrar que la Falla Carrizal esta activa, podría estar liberando EPT, esto debido a que en muestras de campo se observaron minerales de Mn en dendritas y en vetillas en las rocas aunado a que el Mn se presenta con las mayores concentraciones registradas en el arroyo y este elemento está asociado con aportes hidrotermales (Rodríguez-Díaz *et al.*, 2005). Aunado a que González *et al.* (2005) reportan actividad sísmica en la falla El Carrizal, aunque un punto interesante es que se encuentra una anomalía positiva de todos los elementos estudiados con excepción del Al, que es el único que presenta una anomalía negativa con el valor mínimo en todo el arroyo. Consideramos que el origen del aporte hidrotermal son rocas básicas debido a las concentraciones elevadas de hierro y manganeso, aunado a las concentraciones mínimas de aluminio, lo que podría decirnos que esta falla puede estar afectando materiales máficos ricos en Fe, Ni y Mn.

VIII.3.6. Potencial de Hidrogeno

Los depósitos de jales son ambientalmente y económicamente de interés para la comunidad. Las condiciones climáticas pueden afectar los depósitos de desechos de la minería (e.g., jales) en climas lluviosos, que pueden ocasionar la generación de drenaje ácido de mina y en climas secos, la dispersión eólica del material. El drenaje ácido de mina se genera por la oxidación de los sulfuros metálicos y son soluciones que se caracterizan por tener valores bajos de pH y altas concentraciones de EPT disueltos (Lin, 1997; Johnson *et al.*, 2000; Roussel *et al.*, 2000; Moncur *et al.*, 2004). La dispersión de estos EPT pueden convertirse en un problema ambiental severo al contaminar suelos, sedimentos, aguas superficiales y subterráneas (Bain *et al.*, 2000; Armienta *et al.*, 2001 y Jung, 2001).

Para que ocurra la oxidación en los jales es necesario que contengan sulfuros metálicos reactivos como pirita (FeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS) (Gutiérrez-Ruiz *et al.*, 2007; Romero *et al.*, 2007) y que existan las condiciones climáticas apropiadas (viento y agua o atmósfera húmeda), por lo que la oxidación es generalmente muy limitada durante la operación

y se desarrolla lentamente a lo largo del tiempo en los jales. Después de que cesa la acumulación de jales en el depósito y la porosidad del mismo permite la difusión del oxígeno. La oxidación de los sulfuros metálicos no siempre produce drenaje ácido, ya que la tendencia de los jales para generarlo es una función del balance entre los minerales productores de ácido (sulfuros metálicos) y los minerales con capacidad de neutralización (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos). En general, cuando la capacidad de neutralización excede al potencial de generación de ácido, se consumirá toda la acidez generada y las soluciones que drenen del depósito de jales tendrán un pH cercano al neutro (Gutiérrez-Ruiz *et al.*; 2007; Romero *et al.*, 2007; Asta-Andres *et al.*, 2008 y Martin-Romero *et al.*, 2008).

Los resultados obtenidos en las pruebas de pH realizadas a los jales, cenizas, escorias y sedimentos del distrito minero de El Triunfo con pH de 6.76, 3.79, 5.97 y 7.3, respectivamente, sugieren los jales son de peligrosidad media para generar drenaje ácido. Romero *et al.* (2008) realizaron la comparación de pH en jales de diversas zonas mineras de México, Zimapán Hidalgo (pH = 2.6), Taxco Guerrero (pH = 2.8) y Nacozari Sonora (pH= 3.0) ocurre drenaje ácido de mina, en Santa Bárbara Chihuahua (pH = 8.4) no ocurre drenaje ácido. En los jales con bajo pH se encontraron grandes concentraciones de óxidos y oxihidróxidos de hierro con gran capacidad para la adsorción y coprecipitación de arsénico y metales pesados, por lo que esos jales no presentaban liberación de EPT a los cuerpos de agua, pero si generaban un enriquecimiento en los sedimentos de EPT. Para el caso de nuestra zona de estudio, los jales no tienen valores de pH muy cercanos al valor neutro, asimismo estos presentan valores altos de óxidos y oxihidróxidos de hierro, los cuales tienen valores altos de Al, que limita la movilidad de los EPT. Los jales tienen un color rojizo debido a los óxidos de hierro y aluminosilicatos, los cuales funcionan como limitantes de la movilidad de los EPT, que a su vez se muestran en valores muy elevados. La adsorción de los EPT en los oxihidróxidos de hierro es el principal control de su movilidad, lo cual se ha reportado en trabajos como (Levy *et al.*, 1997; Lin, 1997; Foster *et al.*, 1998; McGregor *et al.*, 1998; Savage *et al.*, 2000; Dold y Fontbote, 2001; Holmstrom y Ohlander, 2001; Ljungberg y Ohlander, 2001; Courtin-Nomade *et al.*, 2003; Fukushi *et al.*, 2003; Moncur *et al.*, 2004).

Las cenizas de fundición presentaron un pH de 3.79 y las escorias de fundición presentaron un pH de 5.97, lo cual genera la liberación del As al ambiente. Las cenizas están compuestas casi en su totalidad de As con muy poca concentración de Fe, lo que las hace muy peligrosas debido a su cercanía a la zona turística y a la afluencia de personas al sitio.

IX. CONCLUSIONES

- La granulometría registró un predominio en arenas medias en los sedimentos del arroyo, sobre todo en su desembocadura. Estos datos coinciden con un patrón natural de un arroyo, en el cual la contribución relativa de los sedimentos gruesos disminuye hasta la línea de costa.
- Los enriquecimientos en As, Pb y Zn encontrados en los sedimentos se deben a dos fuentes principales: antropogénicos en el distrito minero y aportes terrígenos que se presentan en los alrededores de la desembocadura y en la zona de cambio de litología, aunados a las zonas de falla.
- Las concentraciones y distribución del mercurio no reflejan enriquecimiento natural, su enriquecimiento es de origen antropogénico en todo el sistema.
- En la zona de estudio se encontraron los minerales arsenopirita, pirita, esfaleritas, piroxenos, plagioclasas, lo que nos indica que las concentraciones de arsénico, hierro, zinc y aluminio pueden ser de procedencia natural.
- Los jales del Distrito Minero El Triunfo presentan un factor de peligrosidad de medio a alto ($\text{pH} = 6$), lo que podría permitir la liberación de EPT, por vía eólica o por lluvias estacionales. Estos elementos se verían limitados en su movilidad por los óxidos y oxihidróxidos de hierro, así como aluminosilicatos.
- Las cenizas de fundición presentan valores de $\text{pH} = 3$, que permite la movilidad de los EPT, sin embargo presentan mínimas cantidades de óxidos y oxihidróxidos de hierro que pudieran limitar su movilidad, lo que pudiera facilitar su dispersión, ya sea vía eólica o pluvial.

X. RECOMENDACIONES

- Debido a la naturaleza litológica de la zona, es importante saber con precisión si los elementos son de origen natural o antropogénico; esto se puede apoyar por medio de estudios con núcleos de sedimentos muestreados en el distrito y el arroyo y para así observar su evolución histórica.
- La zona de estudio tiene climas preferencialmente áridos, por lo que la influencia eólica es un factor importante para el transporte de sedimentos y de elementos potencialmente contaminantes. Es por esta razón que es importante realizar estudios de patrones de viento con lo cual se pueda crear un mapa de riesgo a ciertos kilómetros a la redonda.
- Se requiere de más muestreos para poder determinar la fuente de los aportes terrígenos que asociamos con los sistemas de falla, principalmente la falla de La Paz y la falla Carrizal o para determinar si son principalmente aportados por los afluentes adyacentes al arroyo.
- Las fallas aledañas (La Paz y El Carrizal) son fuentes de elementos como el Manganeseo, sin embargo, el monitorear las fuentes de estos elementos y conocer su ubicación exacta nos dará una idea más clara acerca de las concentraciones y el transporte de los elementos en cuestión.
- Los valores encontrados indican la necesidad de remediar los suelos, debido a que algunos elementos son muy móviles. Sobre bioremediación existen estudios (Wu 1994, Hernández 2001, Puga *et al.*, 2006b, Smith *et al.*, 1998 y Kalandadze 2003), que recomienda plantar hierbas como: *Solanum corymbosum* ya que muestra mayor asimilación de Cu, *Brickellia veronicifolia* de Pb y Zn, *Atriplex suberecta* de Cd, *Cynodon dactylon* de Mn y *Bouteloua curtipendula* de Ni. *Cynodon dactylon* presentó los mejores resultados para asimilar As y Zn, mientras que las especies *Atriplex confertifolia* y *Atriplex patula* fueron hiperacumuladoras de selenio. La implementación de estas técnicas permitirá la asimilación de los elementos contaminantes por parte de las plantas y así aminorar el impacto ambiental en el distrito minero y zonas aledañas.

BIBLIOGRAFIA

- Anónimo, 1995. Síntesis geográfica del estado de Baja California Sur. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, Aguascalientes, Ags., 73 p.
- Anónimo, 1996. Estudio hidrológico del estado de Baja California Sur: Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática y Gobierno del Estado de Baja California Sur, Aguascalientes, Ags., 38 p.
- Anónimo, 1999. Monografía Geológico-minera del estado de Baja California Sur México, Consejo de Recursos Minerales, Pachuca Hidalgo.
- Anonymous, 1999. Arsenic in drinking water. National Research Council, National Academy Press, Washington D.C., 330 pp.
- Anonymous. 2001. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. In: Kinniburgh D.G., Smedley P.L. (eds.) Volume 1: Summary. BGS Technical Report WC/00/19, British Geological Survey.
- Anónimo, 2003. Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, que establece el procedimiento para caracterizar los jales así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y pos-operación de presas de jales: México, D.F., Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) Diario Oficial de la Federación, 13 de septiembre de 2004.
- Appleton J.D., Williams T.M., Breward N., Apostol A., Miguel J. Miranda C., 1999. Mercury contamination associated with artisanal gold mining on the island of Mindanao, the Philippines. *Science of the Total Environment* 228, 95-109.
- Armienta M.A., Villaseñor G., Rodríguez R., Ongley L.K. Mango H., 2001. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapan Valley, Mexico: *Environmental Geology* 40, 571-581.
- Asta-Andres M. P., Cama I., Rober J., Ayora Ibañez C., 2008. Atenuación natural de arsénico en el drenaje ácido de mina. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, nº 9, 35-36.
- Bain J.G., Blowes D.W., Robertson W.D., Frind E.O., 2000. Modelling of sulfideoxidation with reactive transport at a mine drainage site: *Journal of Contaminant Hydrology* 41, 23-47.

- Baldwin D.R., Marshall W.J., 1999. Heavy metal poisoning and its laboratory investigation: *Annals of Clinical Biochemistry* 36, 267-300.
- Baur W.H., Onishi B.M.H., 1969. Arsenic. Pp. 33-A-1-33-0-5. In: (Wedepohl, K.H.Ed.). *Handbook of Geochemistry*. Springer- Verlag, Berlin.
- Blissenbach E., 1954. Geology of alluvial fans in semiarid regions. *Geology Society of America Bulletin* 65, 175-190.
- Borrego J., López-González N., Carro B., Lozano-Soria, O., 2004. Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin* 49, 1045-1053
- Bowen H. 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London.
- Boyle R.W., Jonasson, I.R., 1973. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration* 2, 251-296.
- Brookins D.G., 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- Campa M.F. Coney P.J., 1983. Tectono-stratigraphic terranes and mineral resource distributions in Mexico: *Canadian Journal of Earth Sciences* 20, 1040–1050.
- Carrillo A., 1996. Environmental assessment of the potential for arsenic leaching into groundwater from mine wastes in Baja California Sur, Mexico. Department of Geology and Geophysics. University of Wyoming, Laramie, Wyoming, USA. Tesis Doctoral. 130p
- Carrillo-Chávez A., Morton-Bermea O., González-Partida E., Rivas-Solórzano H., Oesler G., García-Meza V., Hernández E., Morales P. and E. Cienfuegos , 2003. Environmental geochemistry of the Guanajuato mining district, México. *Ore Geology Reviews* 23, 277-297.
- Carrillo A., Drever J., 1998. Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio – El Triunfo mining area, Baja California, Mexico. *Environmental Geology* 35, 251-257.
- Carrillo González R., González-Chávez M.C.A., 2006. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*, 144, 84-92.

- Carriquiry J. D., Sánchez A., 1999. Sedimentation in the Colorado River delta and Upper Gulf of California after nearly a century of discharge loss. *Marine Geology*, 158 125-145.
- Carta geológico-minera San Antonio F12-B13 Baja California Sur, 1996. Secretaría de Economía.
- Castro-Larragoitia J., Kramar U., Puchelt H., 1997. 200 Years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico - Consequences for environment and geochemical exploration *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 81-91.
- Choumiline K., Godínez Orta L., Nikolaeva N., Derkachev A., Shumilin E., 2009. Evaluation of contribution sources for the sediments of the La Paz Lagoon, based on statistical treatment of the mineralogy of their heavy fraction and surrounding rock and drainage basin characteristics. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 61, 97-109.
- Courtin-Nomade A., Bril H., Neel C., Lenain J.F., 2003. Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine - Enguialès, Aveyron, France. *Applied Geochemistry* 18 , 395-408.
- Covelli S., Faganeli J., Horvat M., Brambati A., 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Applied Geochemistry* 16 , 541-558.
- Dold B., Fontbote L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration* 74 , 3-55.
- Dryden A., 1935. Statistical method for the comparison of heavy minerals suites. *American Journal of Science* 29, 393-408.
- Fergusson J.E., 1990. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford (UK).
- Foster A.L., Brown G.E., Tingle T.N., Parks G.A. ,1998.. Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogy* 83, 553-568.

- Fukushi K., Sasak, M., Sato T., Yanase N., Amano H.I. ,2003.. A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Applied Geochemistry* 18, 1267-1278.
- Gaillardet J. Viers, J. Dupré B., 2003. Trace Elements in River Waters. Pp.... in *Treatise on Geochemistry*, Volume 5. Editor: James I. Drever. Executive Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. Elsevier, p.225-272.
- García I., Dorronsoro C., 2002. Contaminación por metales pesados. Departamento de edafología y química agrícola de España.
- Gastil, R.G., Phillips, R.P., Allison, E.C., 1975, Reconnaissance geology of the State of Baja California: Geological Society of America Memoir 14, p. 170.
- Gastil, R.G., Krummenacher D., Doupont, J., Bushee J., Wallace J., Barthelmy, D., 1976. La zona batolítica del sur de California y el occidente de México: *Boletín Sociedad Geológica Mexicana* 37, 84–90.
- Gastil, R.G., 1979, Current problems in the geology of the Cedros-Vizcaino Region: Geological Society of America, Annual Meeting, San Diego, Calif., Field guides and papers of Baja California, 149–158.
- Gastil, R.G., 1993, Prebatholithic history of peninsular California, in Gastil, R.G., and Miller, R., eds., *Prebatholithic stratigraphy of Peninsular California*: Geological Society of America Special Paper 279, 145–156.
- González E. M., Mayer S., Aguirre E. A., 2005. Reporte de un enjambre sísmico de febrero-abril de 2004, en la Bahía de La Paz, Baja California Sur, México. *Geos*, 24, 451-456.
- Gutiérrez-Ruiz M., Martin Romero F. Gonzáles-Hernández G., 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 24, 170-184.
- Heim A., 1922. Notes on the Tertiary of Southern Lower California. *Geology Magmatic* 59, 529,-547.
- Hernández G. R., 2001. *Nutrición Mineral de las Plantas*. Material didáctico. Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

- Hoffman E.L., 1992. Instrumental neutron activation in geoanalysis. *Journal of Geochemical Exploration* 44, 297-319.
- Holmstrom H., Ohlander B., 2001. Layers rich in Fe- and Mn-oxyhydroxides formed at the tailings-pond water interface, a possible trap for trace metals in flooded mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration* 74, 189-203.
- Johnson R.H., Blowes D.W., Robertson W.D., Jambor J.L., 2000. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario: *Journal of Contaminant Hydrology* 41, 49-80.
- Joshua, E.O., Oyebanjo O.A., Jibiri N.N., Fasunwon O.O., 2010. "Osun River Basin Sediments Heavy Mineral Distribution". *Pacific Journal of Science and Technology* 11(1), 598-605
- Jung M.C., 2001. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 16, 1369-1375.
- Kacew S., Singhal R.L., 1980. Aspects of molecular mechanisms underlying the biochemical toxicology of lead. Pp. 237-22 in *Lead Toxicity*, ed. By R.L. Seinghal and J.A. Thomas, Urban and Scharzenberg, Baltimore-Munich.
- Kalandadze, B., 2003. Influence of the ore mining and processing enterprise of soil types in adjoining areas. *Agronomy Research* 2, 131-137.
- Krumbein, W.C., Rassmusen, W.C., 1941. The probable error of sampling beach sands of the heavy mineral analysis. *Journal of Sedimentology Petrology* 11, 10–20.
- Landero Figueroa J. A., Gómez Ojeda A., Wrobel K., Wrobel K., 2008. Perfil de elementos metálicos y de algunos metaloides en aguas de grifo de la ciudad de Guanajuato. *Acta Universitaria, Universidad de Guanajuato*, 18p.
- Langbein, W. B., Schumm S.A., 1958. Yield of sediment in relation to mean annual precipitation. *Trans. American Geophysical Union* 39, 1076-1084.
- Lawson D. R., Winchester J. W. 1979 A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factor. *Atmospheric Environment* 10, 925-930.
- Levy D.B., Custis K.H., Casey W.H., Rock P.A., 1997. A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. *Applied Geochemistry* 12, 203-211.

- Lillo J., 2008. Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnológicas. Madrid, España.
- Lin Z., 1997. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Science of the Total Environment* 198, 13-31.
- Manahan S.E., 1989, *Toxicological Chemistry. A guide to toxic substances in chemistry*, Lewis Publishers, Inc., Michigan, USA, 317 p.
- Martín-Romero F., Armienta M. A., Gutiérrez M., Villaseñor G., 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 24, 43-54.
- McGregor R.G., Blowes D.W., Jambor J.L., Robertson, W.D., 1998. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Contamination Hydrology* 33, 247-271.
- Merian E. 1991. *Metals and Their Compounds In the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. VCH Publishers: New York, New York.
- Mina F., 1957. Bosquejo geológico del territorio sur de la Baja California: Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros 9, 139-269.
- Miranda-Avilés, R., 1992, Estudio geológico a detalle del área San Joaquín-La Gobernadora, Baja California Sur, México. Tesis profesional, Universidad Autónoma de Baja California Sur, La Paz. 96 p. (inédita).
- Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L., 2004. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied Geochemistry* 20, 639-659.
- Morales J. A., Ruiz F., Jiménez I. 1997. Papel de la sedimentación estuarina en el intercambiosedimentario entre el continente y el litoral: El Estuario del Río Guadiana (SO de España-Portugal). *Revista de la Sociedad Geológica española* 10, 309-325.
- Morton A.C., 1985. Heavy minerals in provenance studies. Pp. 249–277 In: Zuffa, G.G. (Ed.), *Provenance of Arenites*. Reidel, Boston, MA.
- Naranjo-Pulido A., Romero-Schmidt H., Méndez-Rodríguez L., Acosta-Vargas B. Ortega-Rubio A., 2002. Soil arsenic contamination in the Cape Region, B.C.S., Mexico. *Journal of Environmental Biology* 23,347-352.

- Nava Sánchez E. H., 1994. Sedimentología de la cuenca San Juan de los Planes, Baja California Sur, México. Tesis de Maestría CICIMAR-IPN La Paz Baja California Sur.
- Nilsen T. H., 1982. Alluvial fan deposits. Pp. 49-89 In: P. A. Scholle and D. Spearing. Sandstone depositional environments. AAPG, Tulsa, Oklahoma.
- Nriagu J.O., 1988. A silent epidemic of environmental metal poisoning: Environmental Pollution 50, 139-161.
- Ortega Gutiérrez, F., 1982., Evolución magmática y metamórfica del complejo cristalino de La Paz, B.C.S.. Sociedad Geológica Mexicana, Convención Geológica Nacional, 6ª, Resúmenes, p. 90.
- Ortega Gutiérrez F., Mitre-Salazar L.M., Roldán-Quintana J., Aranda-Gómez J.J., Morán-Zenteno D.J., Alanís-Álvarez S.A., Nieto-Samaniego A.F., 1992. Carta geológica de la República Mexicana, 5ª Edición: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología; y Consejo de Recursos Minerales, México, D.F., mapa de escala 1:2'000,000, 74p.
- Oyarzun R., Lillo J., Higuera P., Oyarzún J., Maturana H., 2004. Strong arsenic enrichment in sediments from the Elqui watershed, northern Chile: industrial (gold mining at El Indio-Tambo district) versus geologic processes. J. Geochem. Exploration, 84, 53-64.
- Patty F. A., 1981. Patty's industrial hygiene and toxicology. John Wiley and Sons, New York.
- Patty F. A. 1981 Patty's industrial hygiene and toxicology, 3 ed rev. John Wiley y sons, New York.
- Puga S., Sosa M., Lebgue T., Quintana C., Campos A., 2006a. Heavy metals pollution in soils damaged by mining industry. Ecología Aplicada 5,149-155. Deposita (Berl.), 132, 27-49.
- Puga S.; Sosa M.; De La Mora A.; Pinedo C. Jiménez J., 2006b. Concentraciones de As y Zn en vegetación nativa cercana a una presa de jales. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 22, 75-82.
- Rittenhouse G., 1943. Transportation and deposition of heavy minerals. Bull. Geol. Soc. Am. 54, 1725–1780.

- Rodríguez Díaz A. A., Villaseñor Cabral M. G., Canet C., Prol Ledesma R. M. Camprubí A., 2005. Clasificación de los yacimientos de manganeso y ejemplos de depósitos mexicanos e internacionales Boletín de Mineralogía, 16, 33 – 43.
- Rodríguez Figueroa G., 2010. Niveles de contaminación por metales pesados en las zonas costeras de Santa Rosalía: sedimentos y macroalgas. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. Instituto Politécnico Nacional, La Paz, 178 p.
- Romero F.M., Armienta M.A., González-Hernández G. 2007. Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. Applied Geochemistry 22, 109–127
- Romero F.M., Armienta M.A., Gutierrez M.E. Villaseñor G., 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de los jales mineros. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 24, 43-54.
- Roussel C., Bril H., Fernandez A., 2000, Arsenic speciation: Involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes: Journal of Environmental Quality 29, 182-188.
- Roychoudhury A.N., Starke M.F., 2006. Partitioning and mobility of trace metals in the Blesbokspruit: Impact assessment of dewatering of mine waters in the East Rand, South Africa. Applied Geochemistry 21, 1044-1063.
- Rubinos-González D., Iglesias L., Devesa R., Díaz-Fierros F., Barral M., 2010. Arsenic release from river sediments in a gold mining area (Anllons River basin, Spain): effect on time, pH and phosphorous concentration. European Journal of Mineralogy 22, 665-678.
- Savage K.S., Tingle T.N., O'Day P.A., Waychunas G.A., Bird D.K., 2000. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne 8, California. Applied Geochemistry 15, 1219-1244.
- Shelley D., 1985. Optical Mineralogy. Elsevier, New York, 321 pp.
- Shumilin E., Paez-Osuna F., Green-Ruiz C., Sapozhnikov D., Rodriguez-Meza G.D. Godinez-Orta L., 2001. Arsenic, antimony, selenium and other trace elements in sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. Marine Pollution Bulletin 42, 174-178.

- Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Smith E., Naidu R., Alston A.M., 1998. Arsenic in the soil environment: a review. *Adv. Agron.* 64, 149-195.
- Taylor P. M., Hudson-Edwards K., 2008. The dispersal and storage of sediment-associated metals in an arid river system: The Leichhardt River, Mount Isa, Queensland, Australia. *Environmental Pollution* 152, 193-204.
- Tomiyasu T., Nagano A., Yonehara N., Sakamoto H., Rifardi, Oki K., Akagi H., 2000. Mercury contamination in the Yatsushiro Sea, south-western Japan: Spatial variations of mercury in sediment. *Science of the Total Environment* 257 (2-3), 121-132.
- Volke-Sepúlveda T., Solórzano Ochoa G., Rosas Domínguez A., Izumikawa C., Encarnación Aguilar G., Velasco Trejo J., Flores Martínez S., 2003. Remediación de sitios contaminados por metales provenientes de jales mineros en los distritos de El Triunfo-San Antonio y Santa Rosalía, Baja California Sur. Reporte técnico del Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental CENICA. México.
- Wedepohl K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217-1232.
- Wu L. 1994. Selenium accumulation and colonization of plants in soils with elevated concentration of selenium and salinity. Pp.279-325 In: Frankenberger, W. T. Jr. and S. Benson. (eds). *Selenium in the Environment*. Marcel Dekker, New York.
- WHO, 1993. Guidelines for drinking-water quality. Volume 1: Recommendations, 2nd ed. World Health Organisation, Geneva.
- Yan X., P., Kerrich, R., Hendry M.J., 2000. Distribution of arsenic (III), arsenic (V) and total inorganic arsenic in pore-waters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2637-2648.

XII. ANEXOS

ANEXO I

Tabla 5. Granulometría de los sedimentos de arroyo.

Estación	Comportamiento	Tamaño	Observaciones
1	Curva leptocúrtica con un comportamiento unimodal, con una asimetría positiva hacia los finos	Arena media a fina (0.5 – 0.25 mm)	Contenido mayor de arenas gruesas a gravas, que de sedimentos finos.
2	Curva es leptocúrtica asimétrica negativa con tendencia hacia los sedimentos gruesos	Arenas gruesas (0.71-0.35 mm)	El segundo está conformado por un incremento en el contenido de gravas finas.
3	Curva asimétrica positiva con tendencia bimodal, leptocúrtica	Arenas medias a gruesas (0.5-0.25 mm),	Además se presenta una abundancia de sedimentos finos (0.0625 mm).
4	Curva asimétrica negativa leptocúrtica	Arena gruesa (1-0.5 mm)	Tendencia muy marcada hacia los gruesos
5	Curva asimétrica negativa leptocúrtica	Arenas medias a gruesas (1-0.35 mm)	Comportamiento unimodal, presentándose una mayor cantidad de sedimentos gruesos que de finos.
6	Curvas asimétricas negativas leptocúrticas	Arenas medias a finas (0.71-0.25 mm)	
7	Curva asimétrica negativa platicúrtica	Arenas medias a finas (0.71-0.35 mm)	Comportamiento bimodal con dos grupos
8	Curva asimétrica negativa platicúrtica	Sedimentos gruesos (1.41-0.25 mm)	Las arenas se comportan más homogéneamente, aunque tienden a predominar las arenas finas
9	Curva simétrica planicúrtica	Arenas medias a finas (0.71-0.25 mm).	Comportamiento unimodal
10	Curva asimétrica positiva leptocúrtica con comportamiento bimodal	Arenas medias a finas (0.35-0.177 mm)	El segundo grupo en importancia es el de las gravas finas
11	Curva asimétrica negativa leptocúrtica	Arenas medias a gruesas (0.71-0.25 mm)	La distribución nos genera una con un comportamiento bimodal
12	Curva asimétrica negativa platicúrtica	Gravas finas (1.41-0.5 mm)	Comportamiento bimodal, en el que predominan los sedimentos gruesos
13	Curva asimétrica positiva	Arena media a	Comportamiento

	mesocúrtica	gruesa (1-0.25 mm)	unimodal con tendencia hacia las arenas gruesas.
14	Curva asimétrica positiva leptocúrtica	Arenas medias (0.5-0.25 mm)	Bimodal, con el segundo grupo con predominio de limos(0.0625 mm).
15	Curva asimétrica positiva mesocúrtica	Arenas medias a gruesas (0.71-0.25 mm).	Comportamiento unimodal
16	Curva asimétrica positiva mesocúrtica	Arenas gruesas a muy gruesas (1-0.35 mm).	Tendencia hacia los gruesos
17	Curva asimétrica negativa platicúrtica	Arenas medias a finas (0.5-0.177 mm)	Tendencia unimodal
18	Curva asimétrica negativa mesocúrtica	Arenas medias a gruesas (0.71-0.25 mm).	Tendencia unimodal hacia los sedimentos gruesos
19	Curva asimétrica positiva mesocúrtica	Arenas medias a gruesas (0.71-0.25 mm).	Presentamos dos tendencias, el segundo grupo está representado por gravas
20	Curva asimétrica negativa mesocúrtica	Arenas medias a finas (0.25-0.088 mm)	Comportamiento unimodal con tendencia hacia los finos
21	Curva asimétrica negativa mesocúrtica bimodal	Arenas gruesas a muy gruesas (0.71-0.25 mm)	El segundo grupo están formados por sedimentos finos representado por los limos (0.0625 mm).
22	Curva asimétrica positiva mesocúrtica	Arenas medias a finas (0.5-0.177 mm)	Comportamiento unimodal con tendencia hacia los finos
23	Curva asimétrica positiva mesocúrtica	Arenas medias (0.71-0.25 mm).	Tendencia hacia los gruesos, además de tener un carácter unimodal

Haciendo un resumen general de las muestras para ver su comportamiento a lo largo del arroyo podemos ver que la granulometría registró un predominio en arenas medias (0.5-0.25 mm) sobre todo en la desembocadura. Estos datos coinciden con un patrón natural de un arroyo en el cual sedimentos gruesos disminuyen hasta la línea de costa.

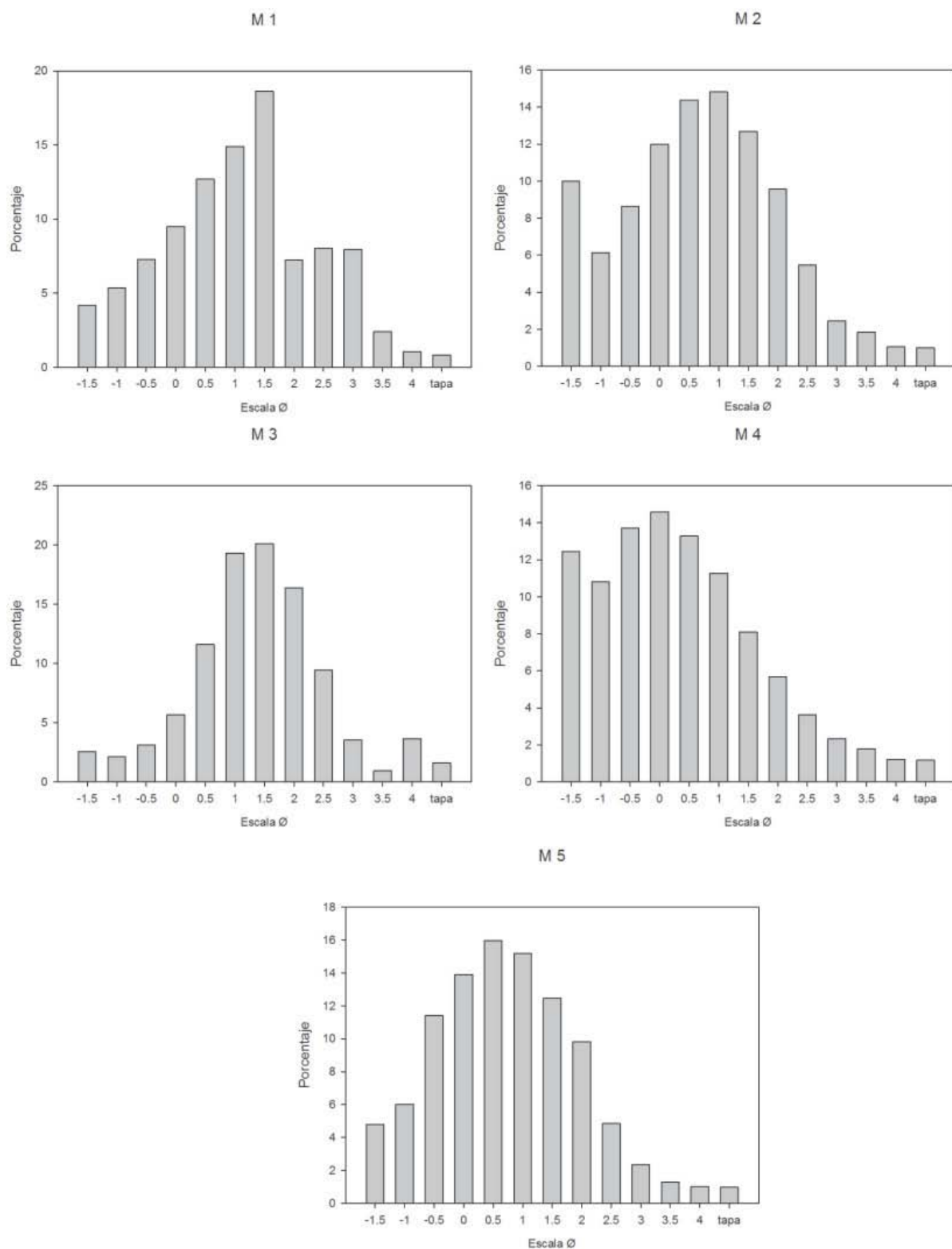


Figura 24. Histograma de distribución del % en peso del tamaño de grano para la muestra 1-5

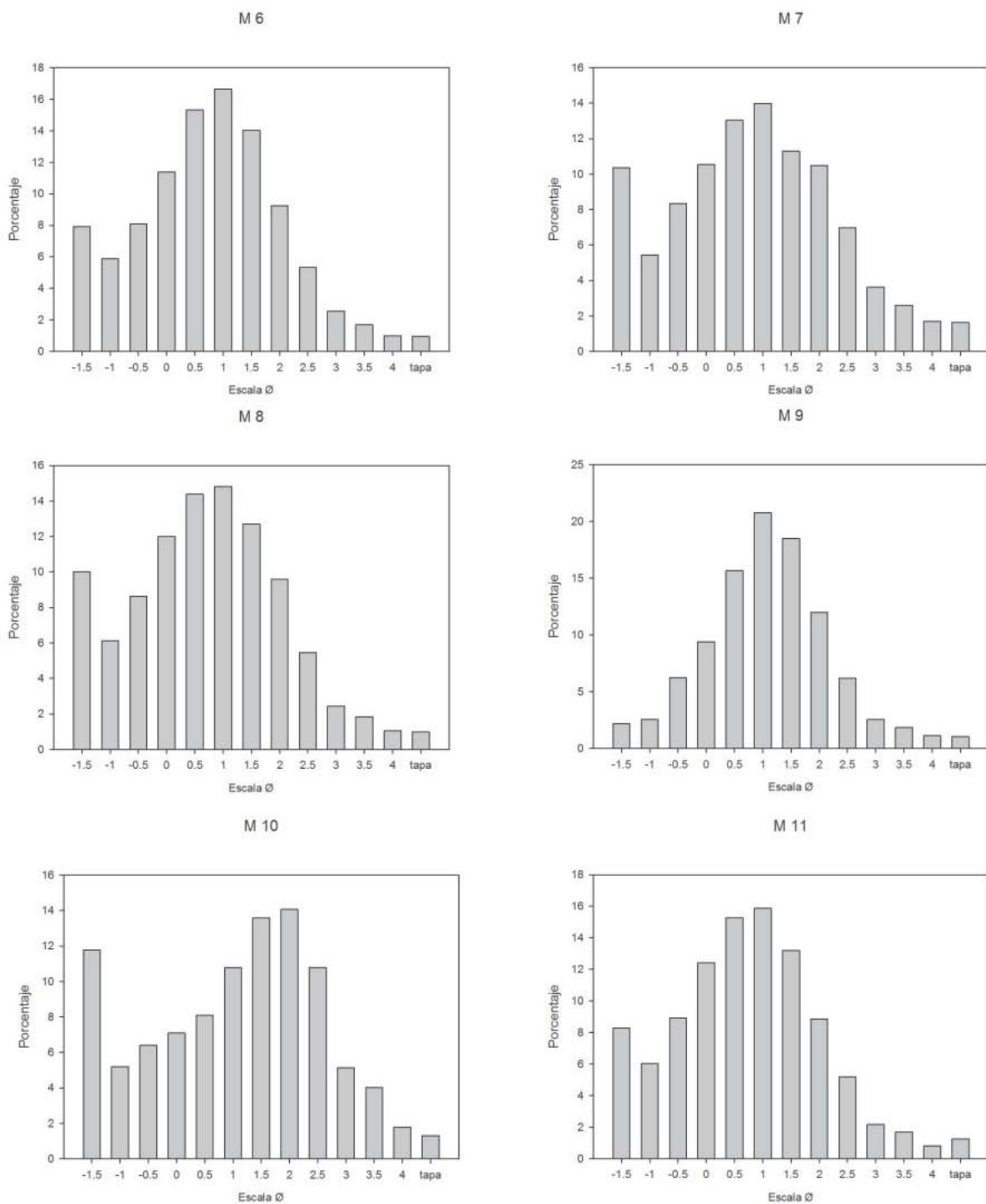


Figura 25. Histograma de distribución del % en peso del tamaño de grano para la muestra 6-11

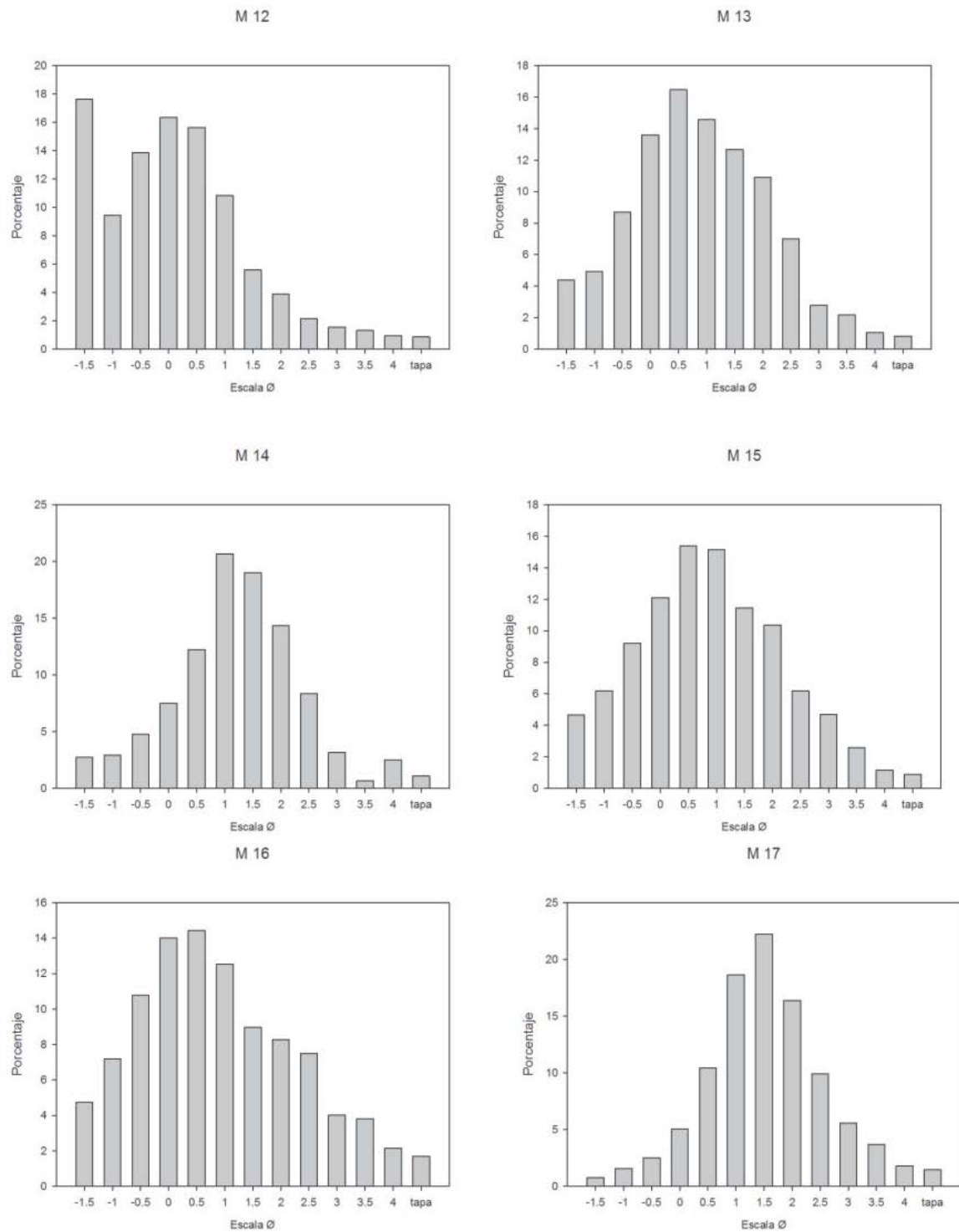


Figura 26. Histograma de distribución del % en peso del tamaño de grano para la muestra 12-17

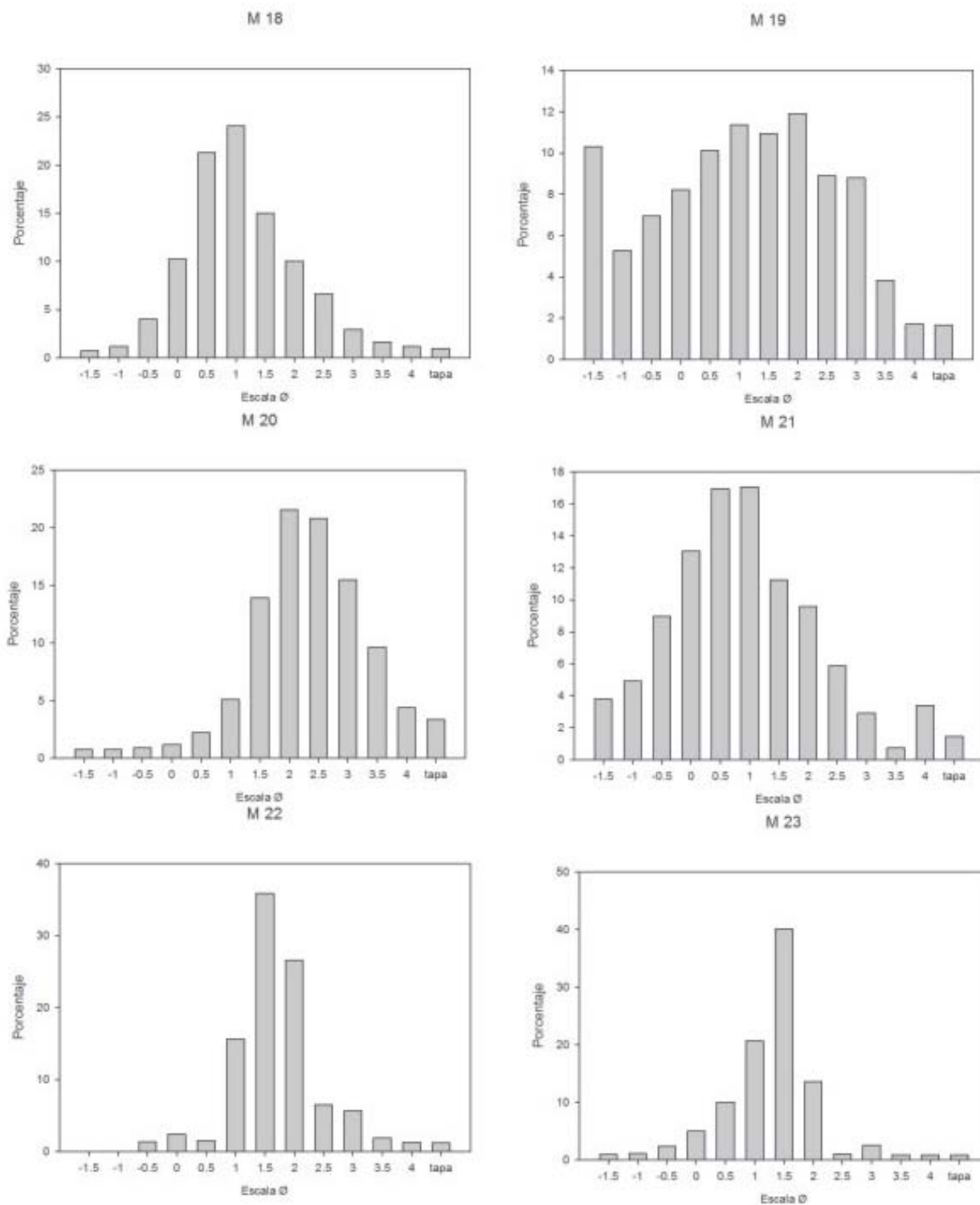


Figura 27. Histograma de distribución del % en peso del tamaño de grano para la muestra 18-23

ANEXO II.

XII. 2. Imágenes EDS

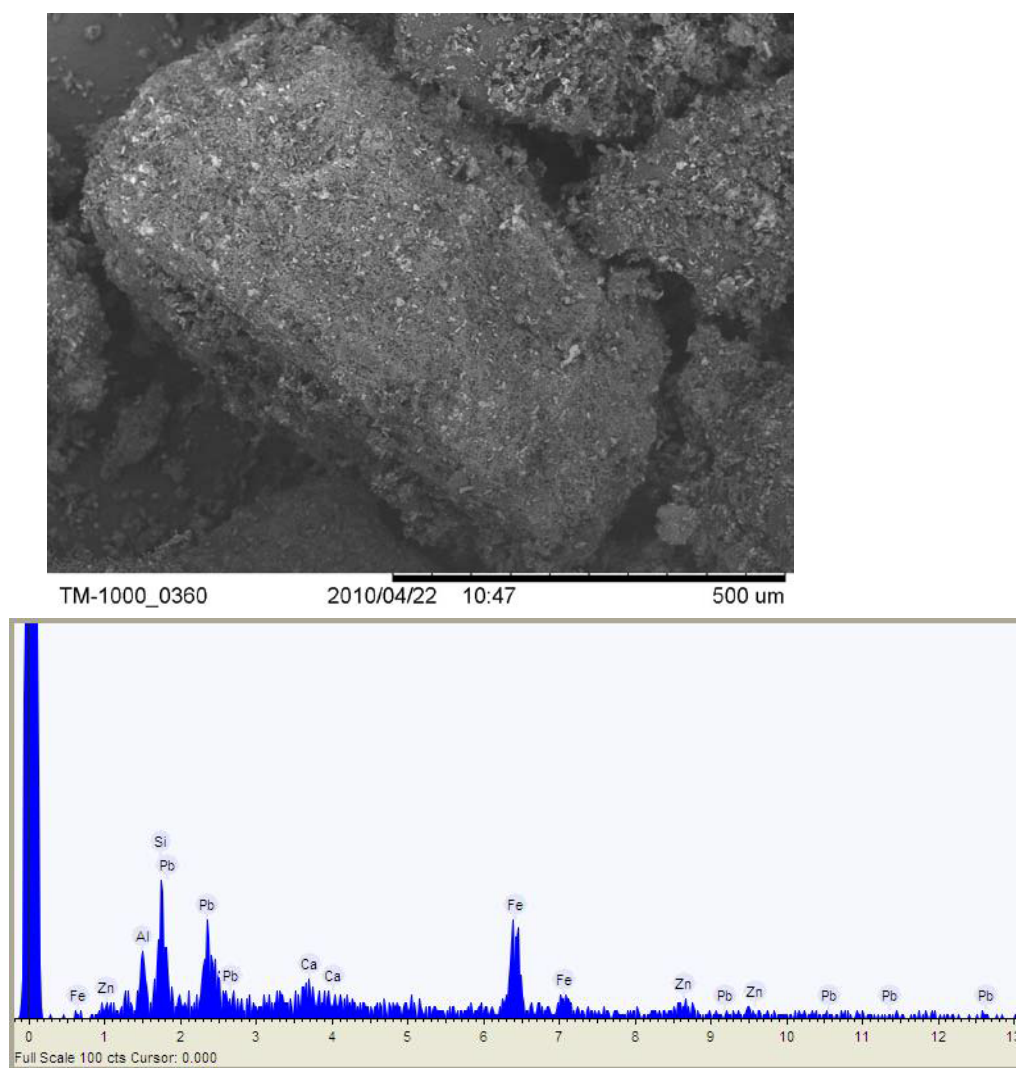


Figura 28. EDS de la muestra 1 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo

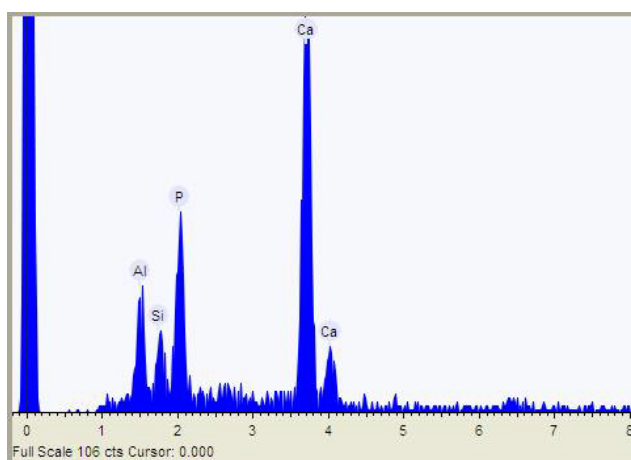
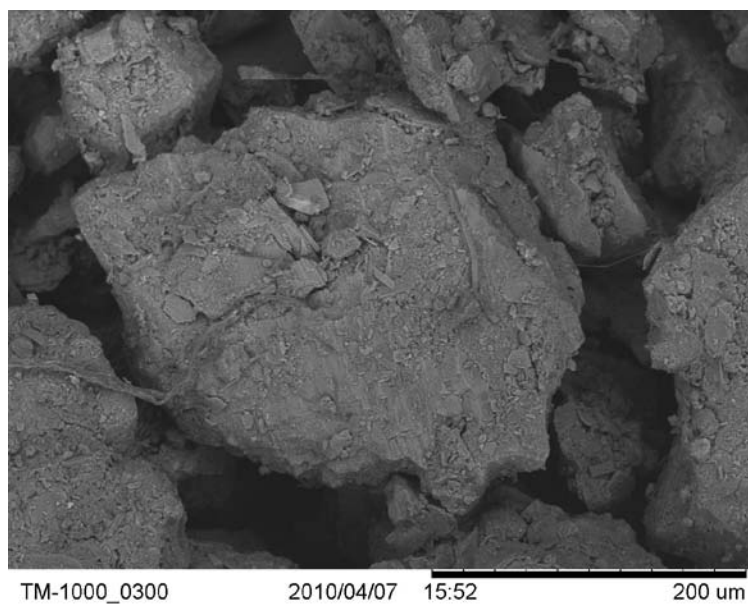


Figura 29. EDS de la muestra 2 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

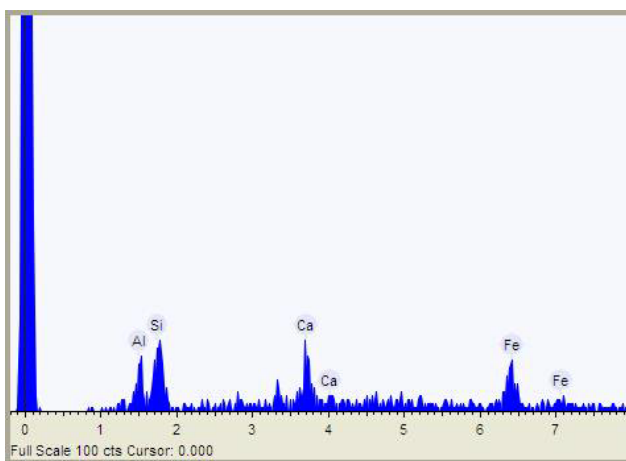
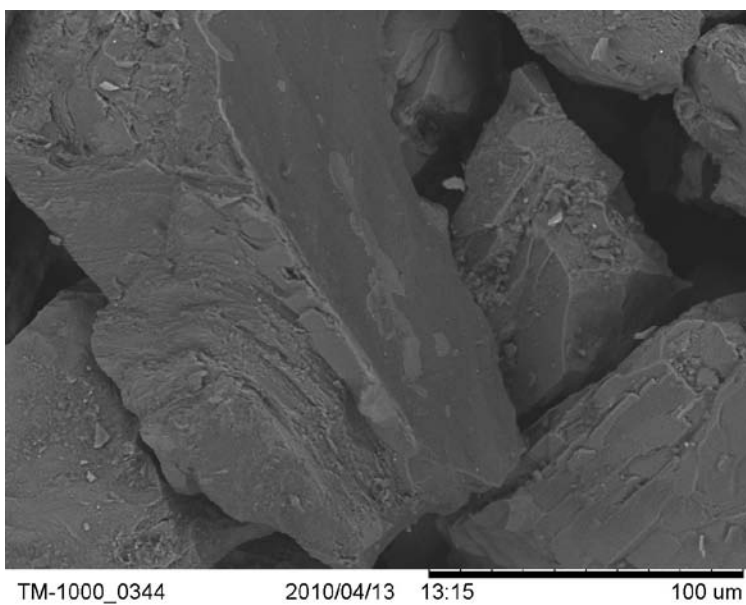


Figura 30. EDS de la muestra 3 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

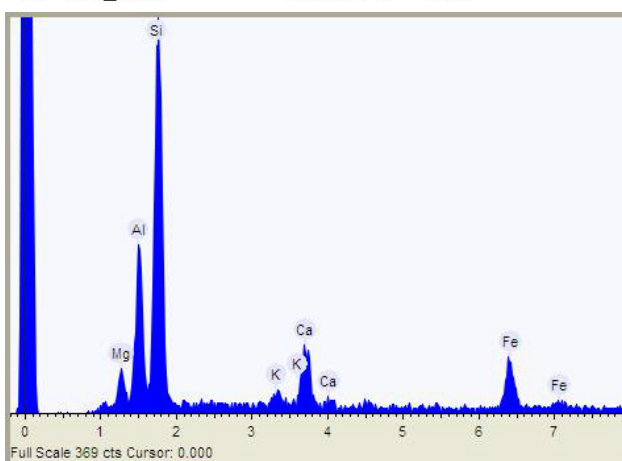


Figura 31. EDS de la muestra 4 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

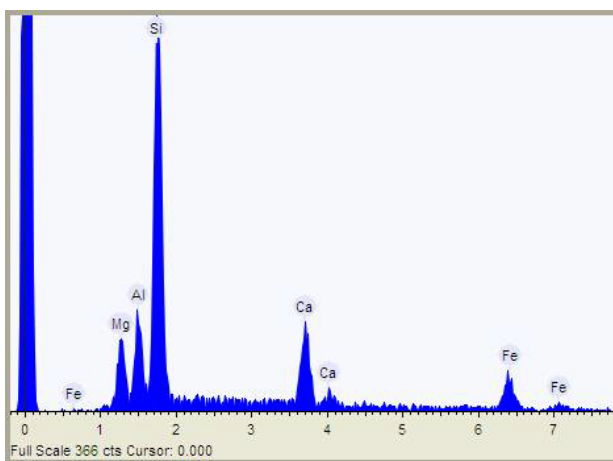
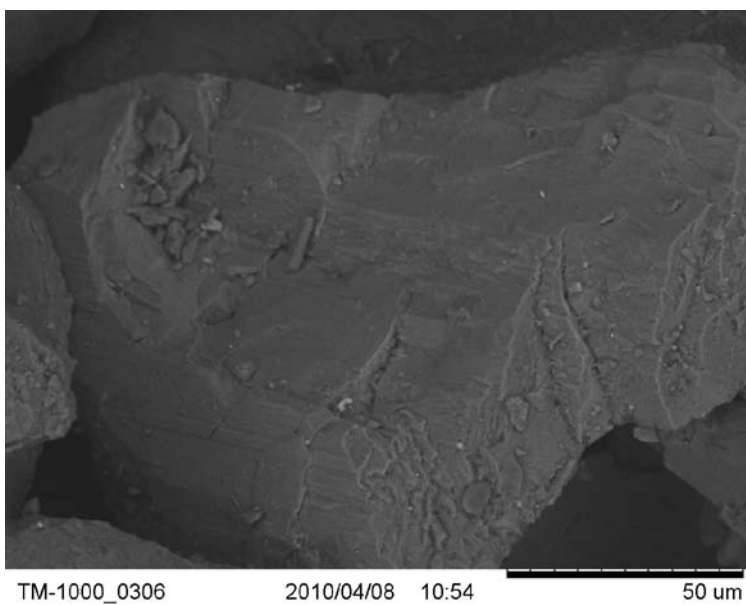


Figura 32. EDS de la muestra 5 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

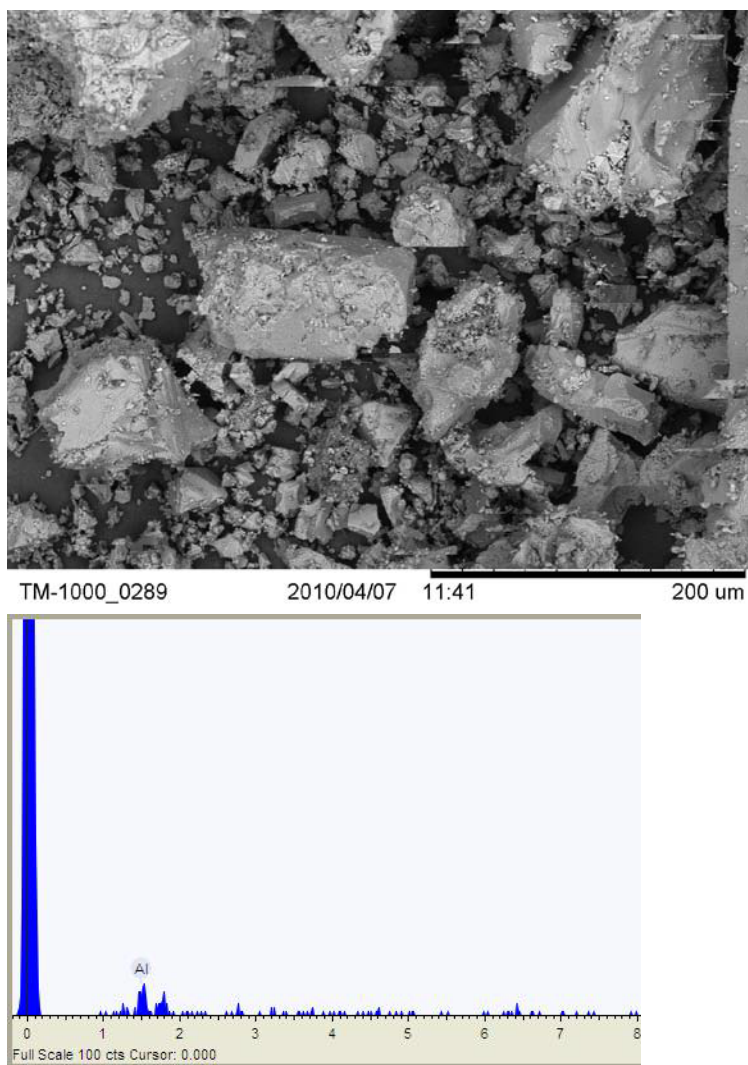


Figura 33. EDS de la muestra 6 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

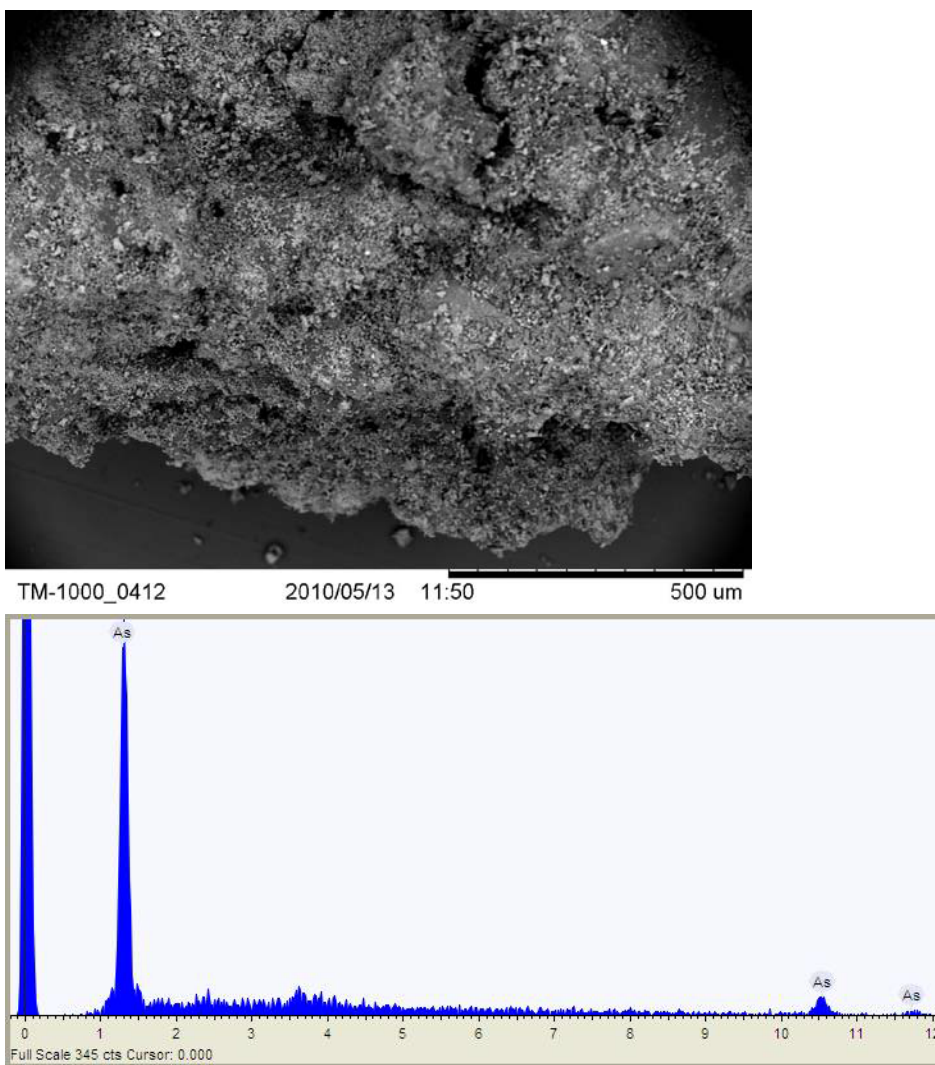
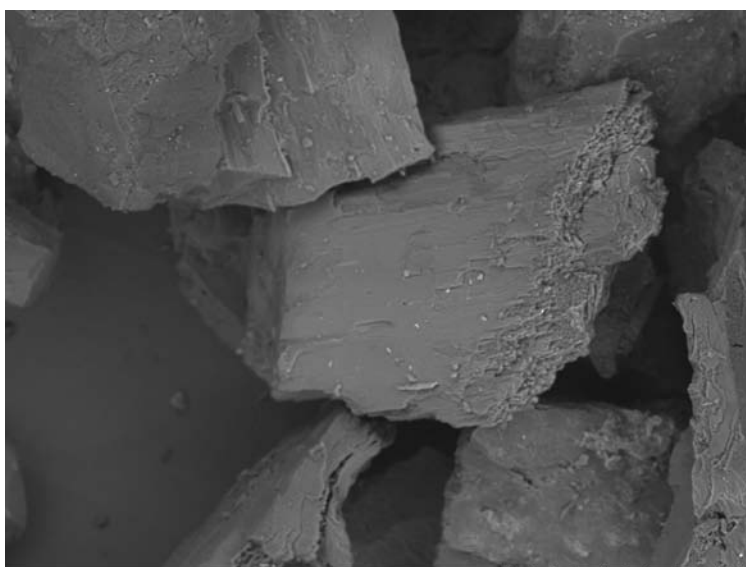


Figura 34. EDS de la muestra 7 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.



TM-1000_0399 2010/05/12 12:05 100 um

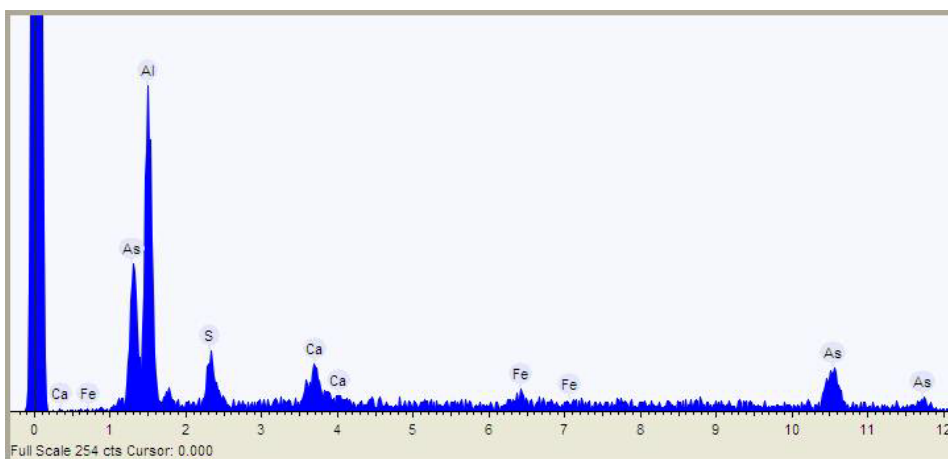


Figura 35. EDS de la muestra 8 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.



TM-1000_0417 2010/05/14 14:03 300 μm

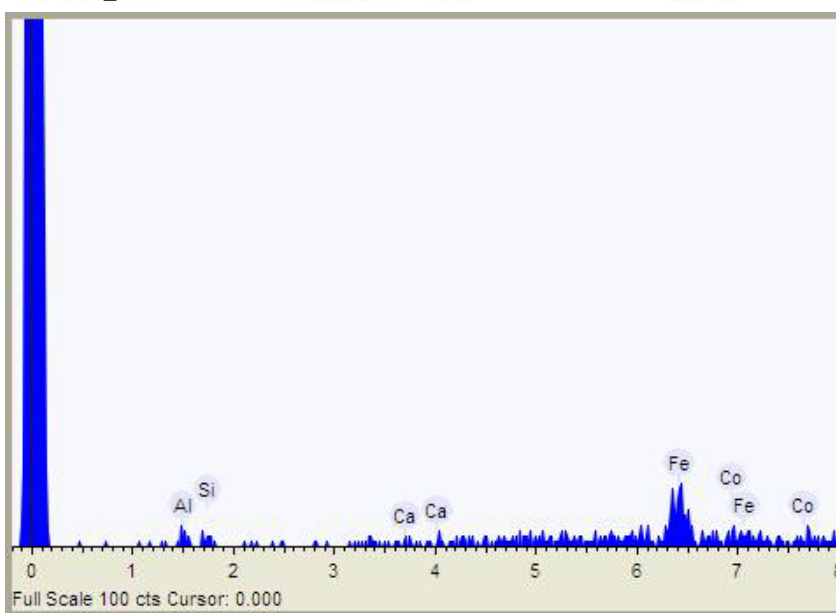


Figura 36. EDS de la muestra 9 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

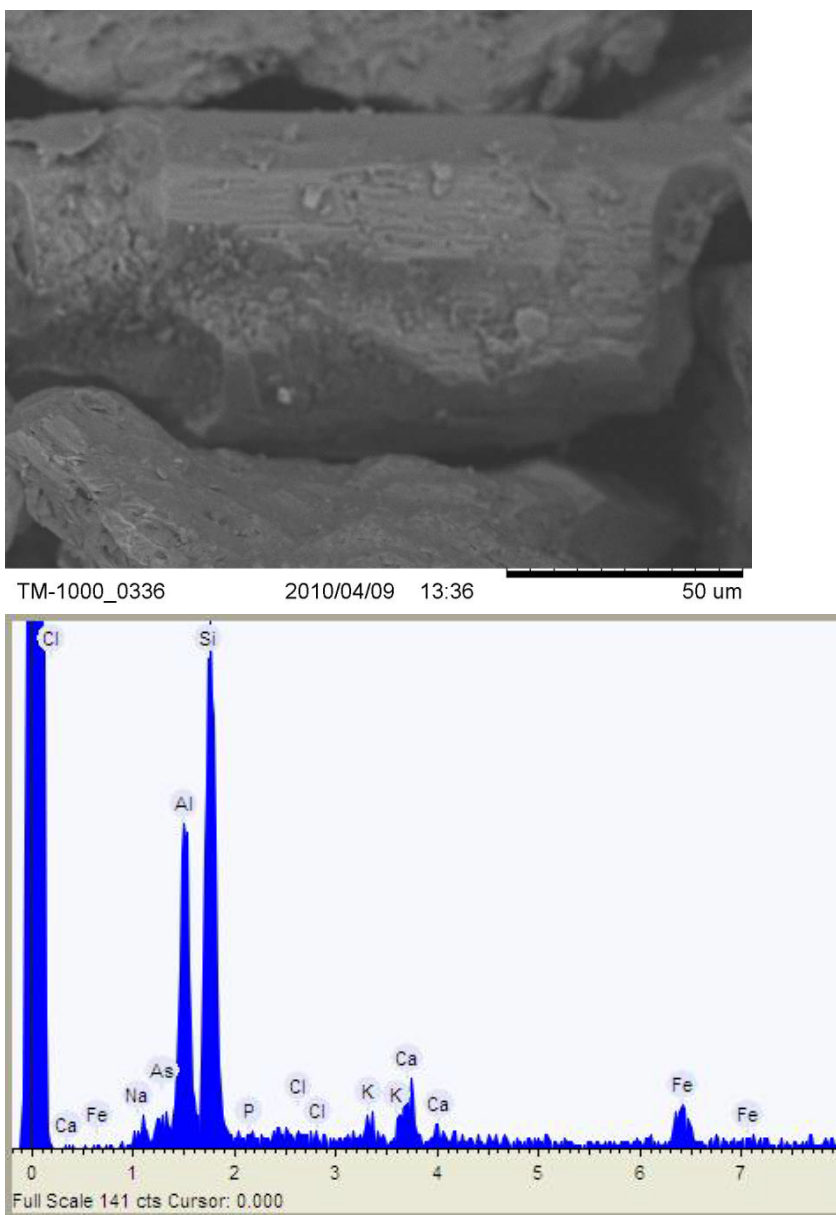


Figura 37. EDS de la muestra 10 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

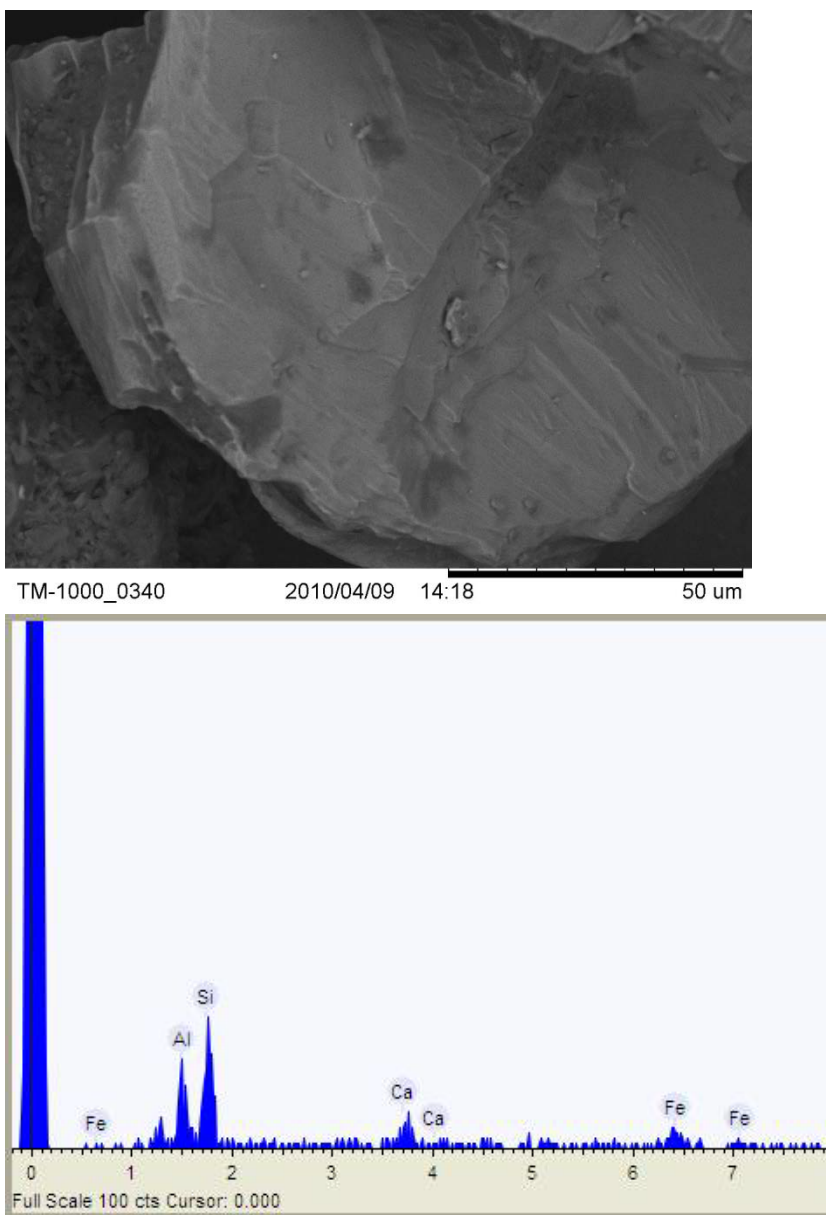
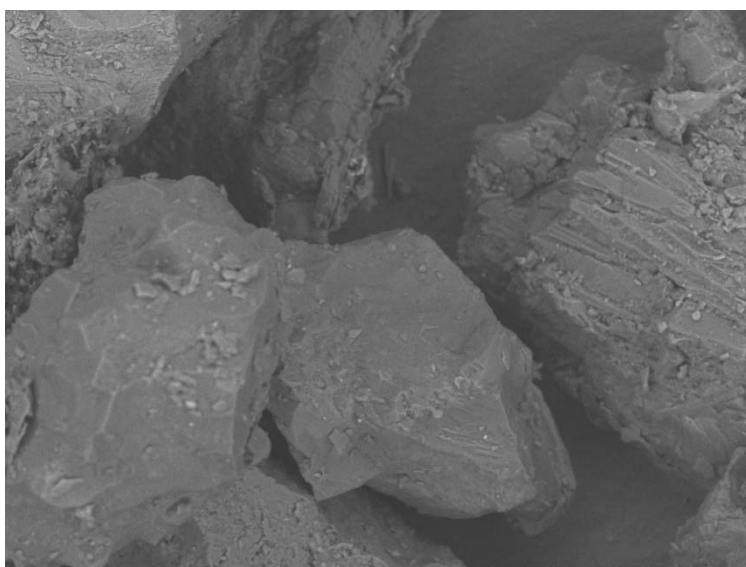


Figura 38. EDS de la muestra 11 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.



TM-1000_0331 2010/04/09 12:20 100 um

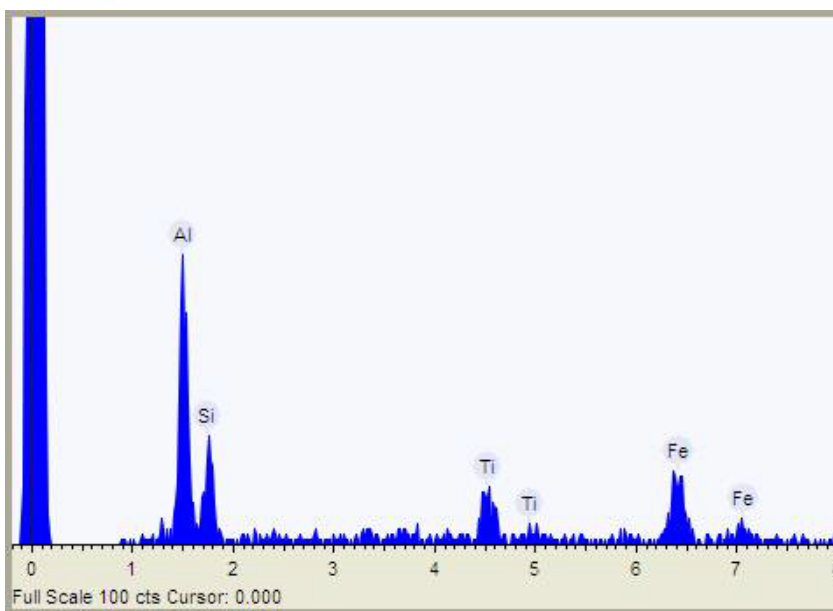


Figura 39. EDS de la muestra 12 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

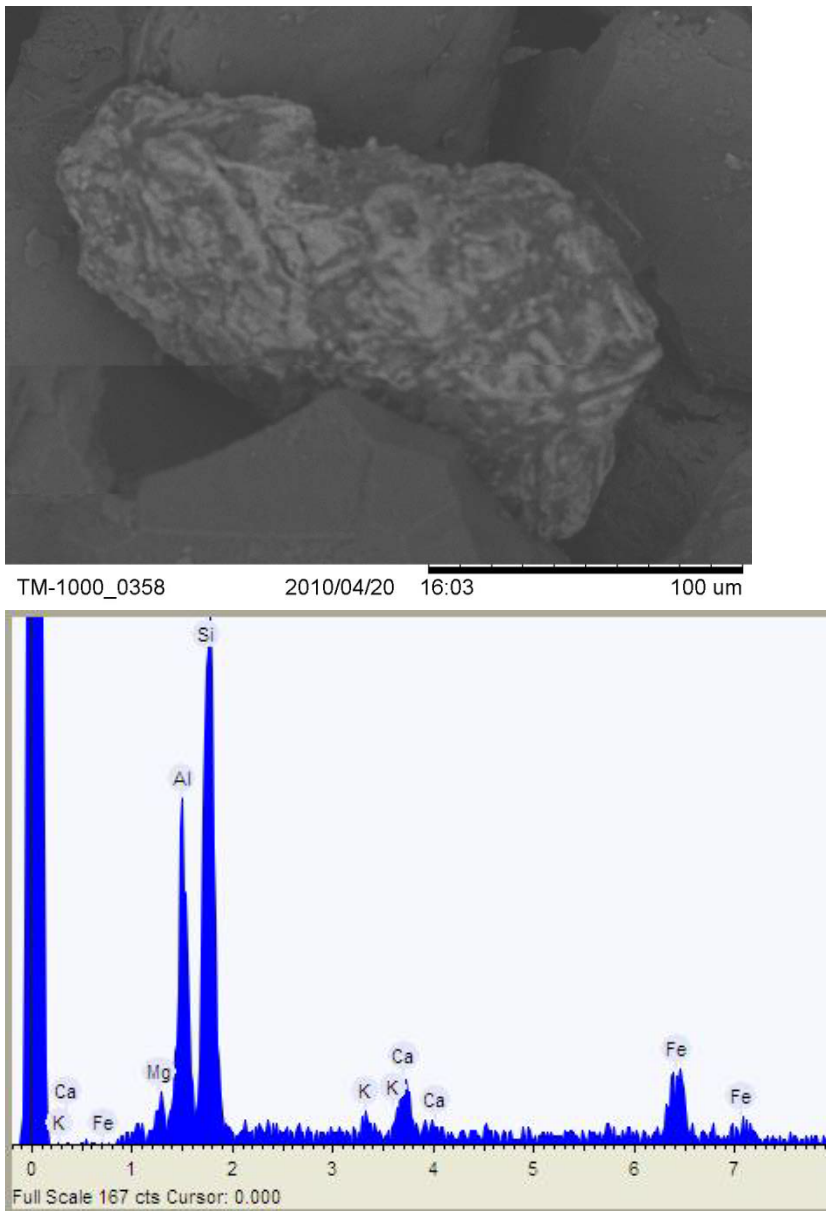


Figura 40. EDS de la muestra 13 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

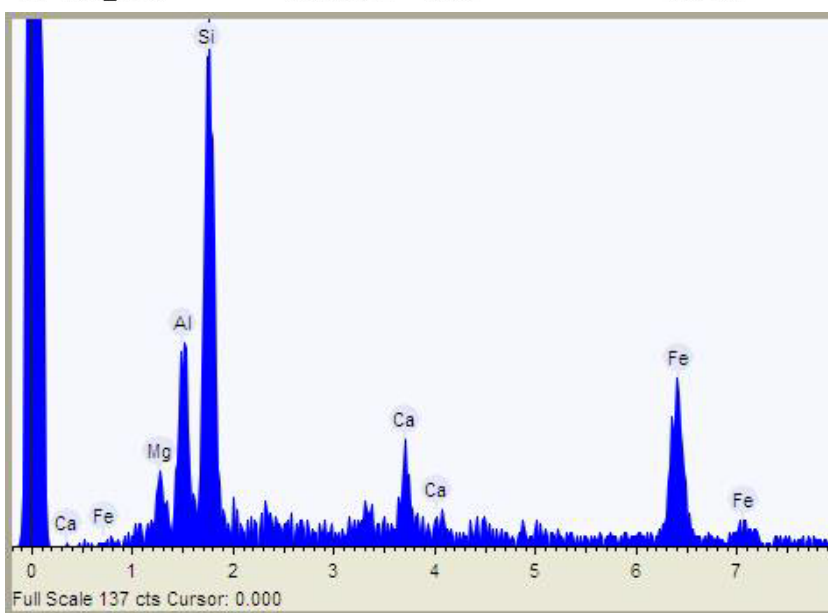
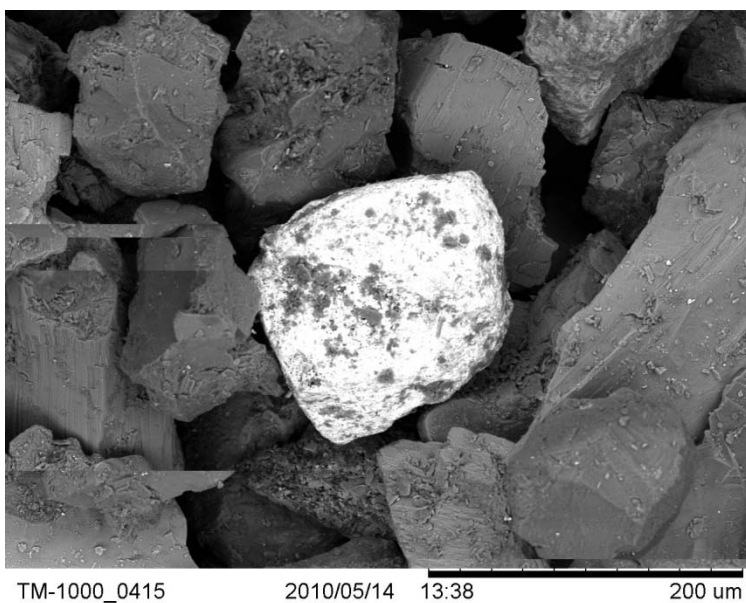


Figura 41. EDS de la muestra 14 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

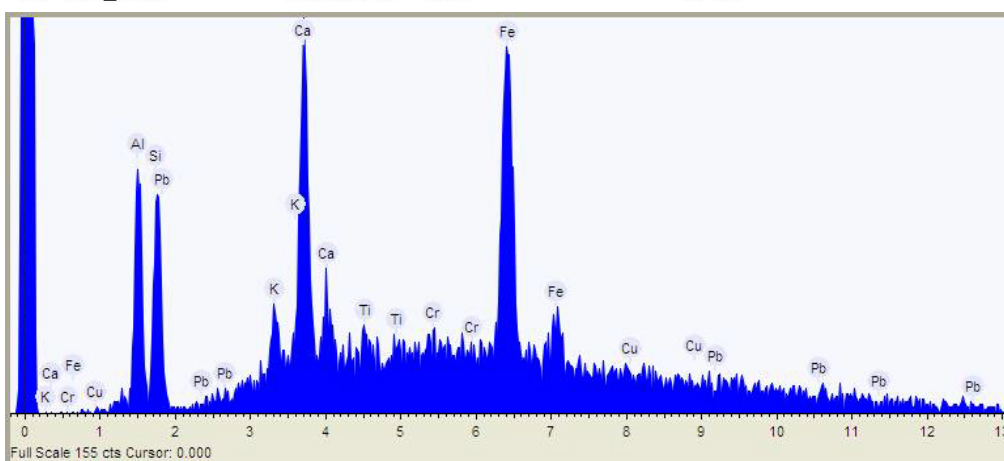
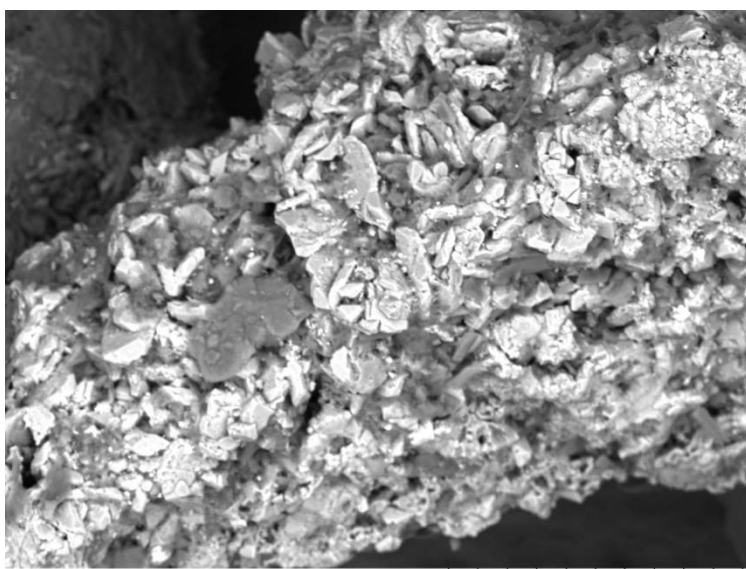
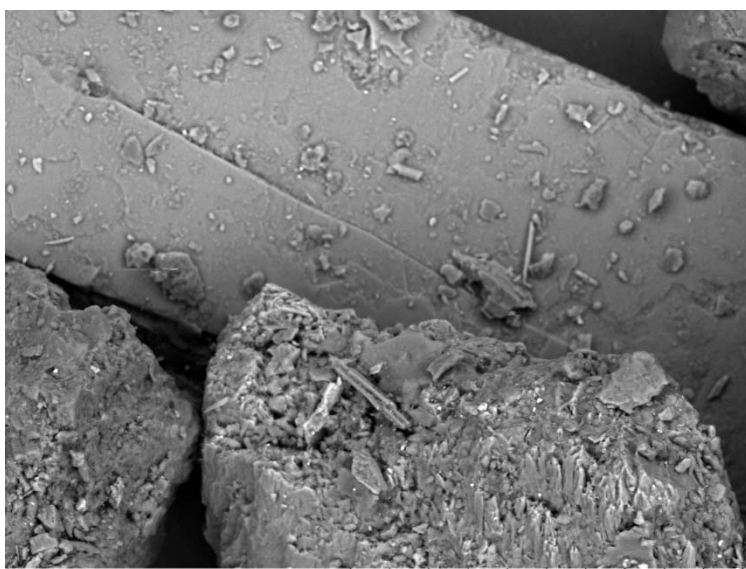


Figura 42. EDS de la muestra 15 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.



TM-1000_0409 2010/05/13 11:17 100 um

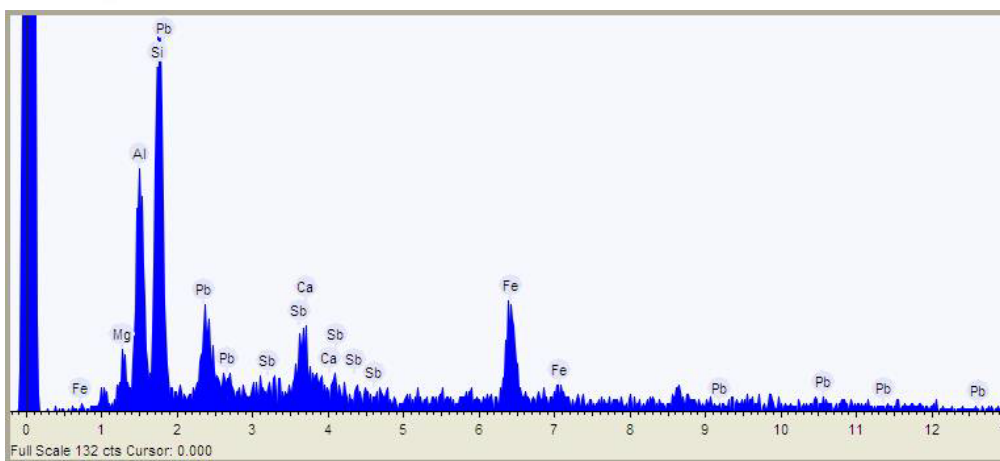
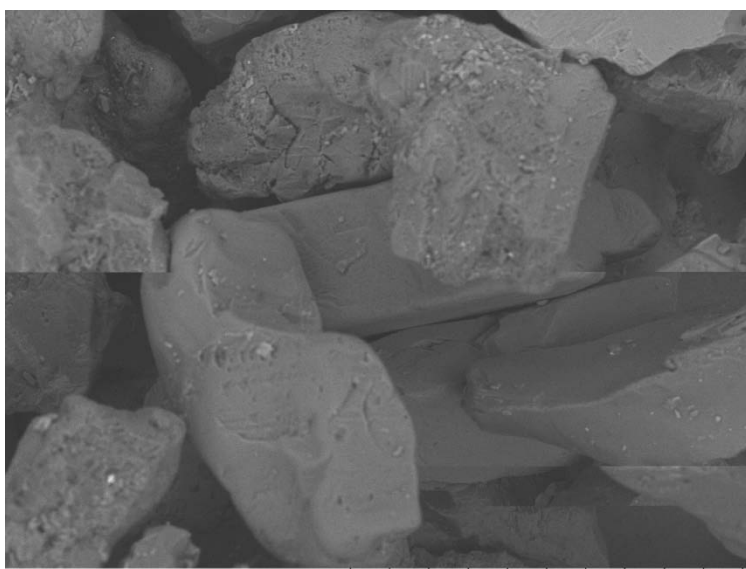


Figura 43. EDS de la muestra 16 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.



TM-1000_0328

2010/04/09 11:00

200 um

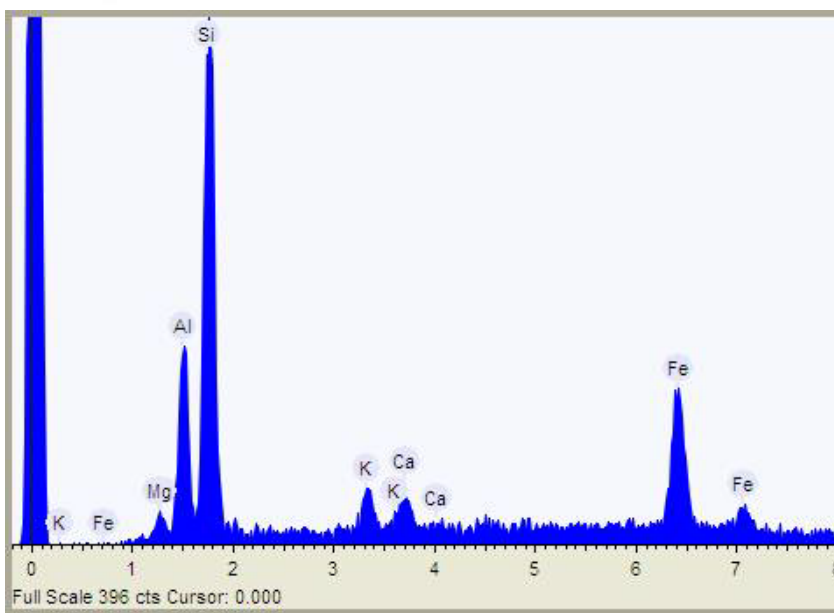


Figura 44. EDS de la muestra 17 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

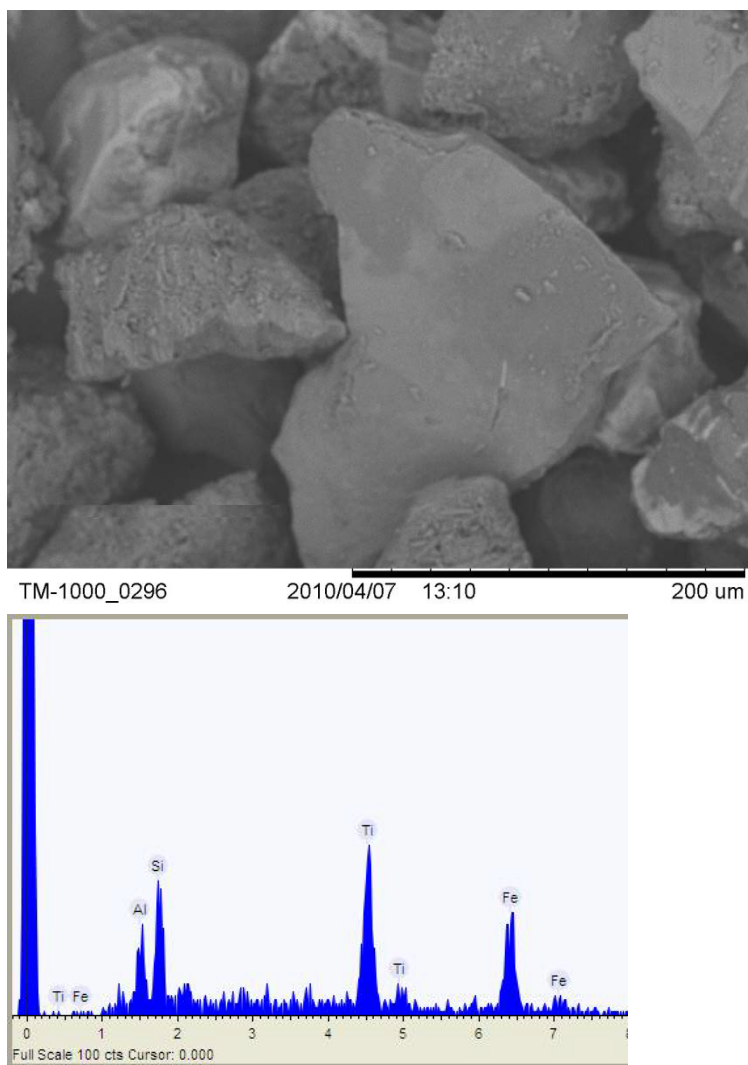


Figura 45. EDS de la muestra 19 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

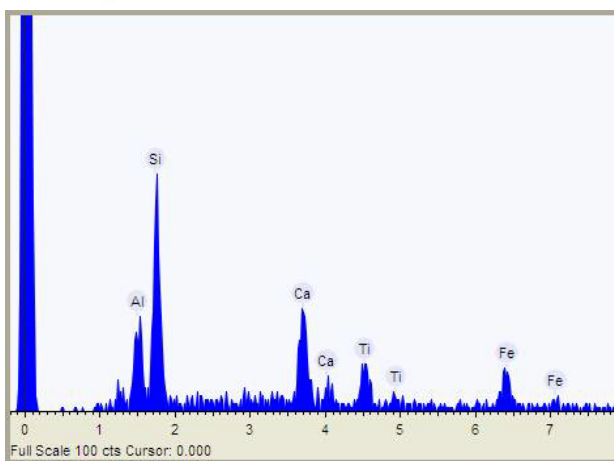
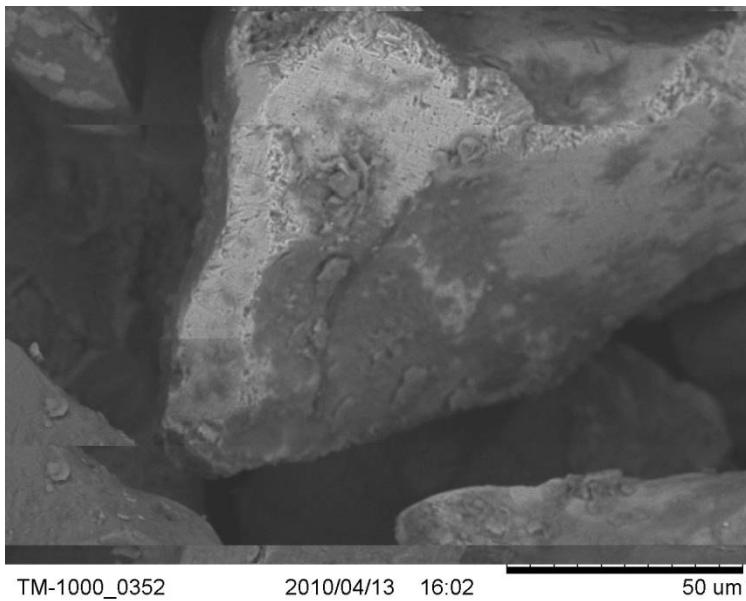


Figura 46. EDS de la muestra 20 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

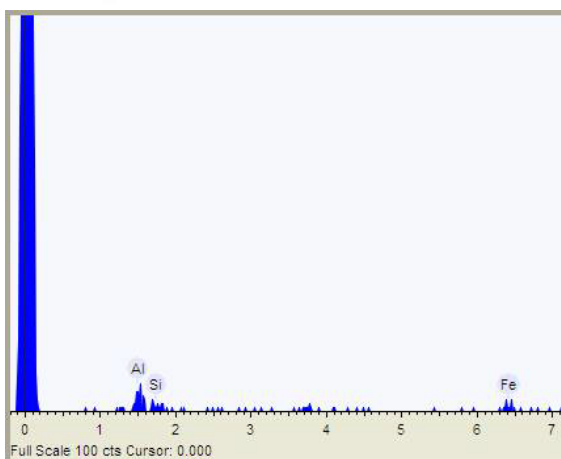
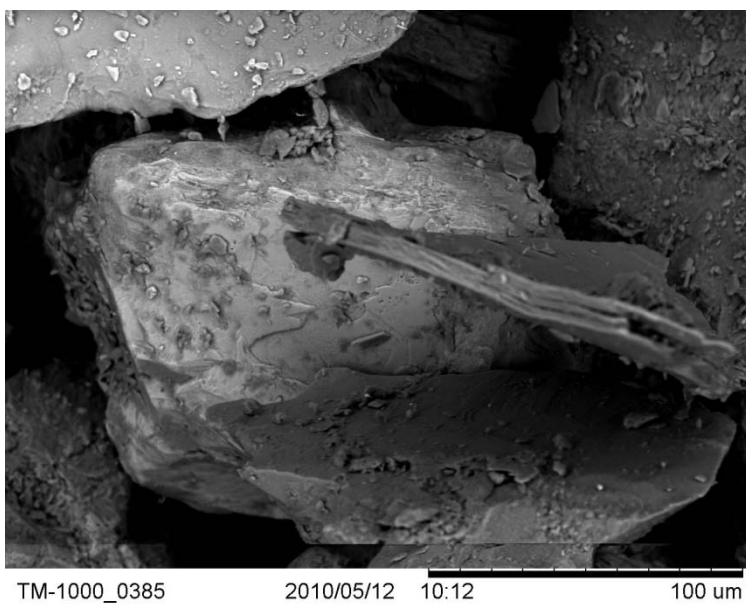


Figura 47. EDS de la muestra 21 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo.

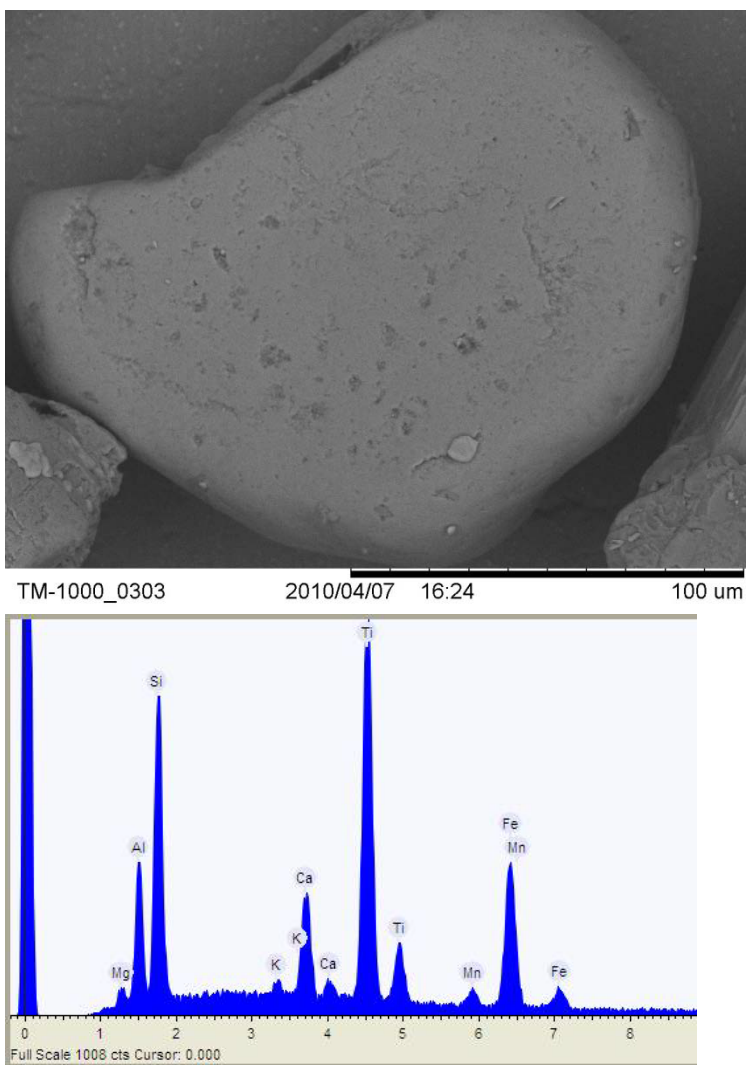


Figura 48. EDS de la muestra 22 con imagen de la muestra y el análisis semicuantitativo