

Tesis defendida por
Leopoldo Gutiérrez Caminero
y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Bodo Weber
Codirector del Comité

Dr. Jobst Wurl
Codirector del Comité

Dr. Jesús Arturo Martín Barajas
Miembro del Comité

Dr. Juan Carlos Herguera García
Miembro del Comité

Dra. Zayre Ivonne González Acevedo
Miembro del Comité

Dr. Antonio González Fernández

Coordinador del Programa de Posgrado
en Ciencias de la Tierra

Dr. Jesús Favela Vara

Encargado de Despacho
Dirección de Estudios de Posgrado

Noviembre de 2013

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA**



Programa de Posgrado en Ciencias
en Ciencias de la Tierra con Orientación en Geología

Isótopos de Pb como trazadores de fuentes de metales y metaloides en el Distrito Minero
San Antonio-El Triunfo, Baja California Sur.

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:
Leopoldo Gutiérrez Caminero

Ensenada, Baja California, México
2013

Resumen de la tesis de Leopoldo Gutiérrez Caminero, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ciencias de la Tierra con orientación en Geología.

Isótopos de Pb como trazadores de fuentes de metales y metaloides en el Distrito Minero
San Antonio-El Triunfo, Baja California Sur

Resumen aprobado por:

Dr. Bodo Weber

Dr. Jobst Wurl

Los desechos de las minas abandonadas del Distrito Minero San Antonio-El Triunfo, Baja California Sur, contienen altas concentraciones de metales y metaloides (Pb, Cd, Zn, As, entre otros). En el transcurso de los años, los metales se han acumulado en sedimentos y cuerpos de agua cercanos. Sin embargo, existen indicios de que las manifestaciones hidrotermales son fuente complementaria de metales y metaloides en el área. Este trabajo tiene como objetivo utilizar las firmas isotópicas de Pb para trazar e identificar las fuentes del Pb y con esta información sacar conclusiones acerca del origen de otros metales y metaloides.

Las actividades de campo se llevaron a cabo en el Distrito Minero y en las cuencas adyacentes, al norte y al sur de las minas abandonadas. Se recolectaron muestras de agua subterránea, sedimentos, roca total de zonas con mineralización diseminada, sulfuros de veta y desechos calcinados. Los sedimentos y una roca con mineralización diseminada fueron lixiviados con HCl 1N a fin de distinguir entre el Pb impregnado (soluble en HCl 1N) y el Pb sustituido en la estructura mineral (residuo). La separación química de Pb en cromatografía de intercambio iónico se realizó en el Laboratorio Ultralimpio de Geología Isotópica del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. Las razones isotópicas se midieron mediante espectrometría de masas con ionización térmica (TIMS) en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los sulfuros y desechos calcinados de las minas se consideran la fuente principal, con relaciones isotópicas muy similares, que se expresan por $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \cong 2.062\text{-}2.065$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \cong 1.198$ (componente A). Los residuos de los sedimentos tienen relaciones isotópicas de Pb similares a los sulfuros, indicando que el Pb en los sedimentos proviene de plutones mineralizados; diferencias significativas indican la influencia de una fuente adicional (componente B). Las composiciones isotópicas de los lixiviados de sedimento (Pb impregnado) sugieren un aporte que puede explicarse por contaminación con Pb del promedio antropogénico en México (componente C). Los sulfuros de una muestra con mineralización diseminada tienen valores diferentes ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.05$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.214$) al resto de las muestras, indicando que la mineralización se relaciona con una segunda fuente natural de Pb en estructuras profundas (componente D). El lixiviado de una muestra de sedimento tomado cerca de la falla Intracuenca Oeste de SJP sugiere una mezcla del componente A con el componente D. Las muestras de agua subterránea se agrupan de manera subparalela a las tendencias de mezcla arriba mencionadas, influenciadas por una fuente adicional de Pb, posiblemente de gasolina (componente E).

Palabras clave: **isótopos, fuentes de plomo, jales mineros, hidrotermal, mineralización.**

Abstract of the thesis presented by Leopoldo Gutiérrez Caminero as a partial requirement to obtain the Master in Earth Sciences with orientation in Geology.

Lead isotopes as tracers for metal and metalloid sources in the San Antonio-El Triunfo Mining District, Baja California Sur

Abstract approved by:

Dr. Bodo Weber

Dr. Jobst Wurl

Tailings from the abandoned mines of the San Antonio-El Triunfo mining district, Baja California Sur, contain high levels of metals and metalloids (Pb, Cd, Z, As). Over the years, these elements have polluted nearby sediments and water bodies. However, reported evidence suggests that hot springs may be an additional source of contaminants in the area. The aim of this study is to apply Pb isotopic signatures to trace and to identify Pb sources and to draw conclusions from the obtained information with respect to the other metal and metalloid elements observed in the study area.

Fieldwork was performed in the Mining District and adjacent basins, north and south from the abandoned mines. Groundwater, fluvial sediments, whole rock with disseminated mineral, emplaced sulfides, and calcinated mine waste samples were collected. Leaching experiments were performed with 1 N HCl on fluvial sediments and whole rock with disseminated mineralization in order to distinguish between impregnated secondary lead (leachate) and lead substituted within the mineral structure of the silicates (residue). Chemical separation of Pb by ionic exchange chromatography was conducted in cleanlab facilities, at Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE). Isotopic ratios were measured with thermal ionization mass spectrometry (TIMS) at Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) facilities at Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Sulfides and calcinated waste are the main source of Pb, with similar isotopic ratios, having $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \cong 2.062\text{-}2.065$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \cong 1.198$, respectively (Source A). Residues of leached sediment samples have isotopic ratios similar to those of the sulfides, indicating that Pb in the sediments mostly comes from the mineralized plutons. However, significant differences observed from Pb isotope ratios of different residues of sediment samples suggest influence from a second source (Source B). Besides that, Pb isotope ratios of most leachates suggest contribution from an additional source (Source C), which can be well explained by contamination with average Mexican anthropogenic lead. Nitric acid leached sulfides from a sample with disseminated mineralization have Pb isotope ratios different from the abovementioned samples ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.05$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.21$) indicating that secondary mineralization associated with late stage tectonic processes has a different source for Pb, probably related to recirculation and water-rock interaction of waters within deep structures (Source D). This hypothesis is further constrained by the analyses a sediment leachate close to the Intrabasin West SJP fault, which can be explained by a binary mixture of sources A and D. Groundwater samples show a subparallel trend to the abovementioned mixture models indicating influence from an additional Pb source in the ground waters, possibly from gasoline (Source E).

Keywords: isotopes, lead sources, mine tailings, hydrothermal, mineralization.

Dedicatorias

Para Ángela Caminero; todo lo que soy y espero ser se lo dedico a ella, mi mejor maestra.

A Fernando y Mauricio, mis hermanos, mis amigos.

A mis *fuentes primordiales*; Lupina, Teodoro, Teresa, Leopoldo, Lupita, Arnulfo y Chata.

A Dios, por intercesión de la Virgen de San Juan de los Lagos y de San Ignacio de Loyola.

“No el mucho saber harta y satisface el alma, sino el sentir y gustar de las cosas internamente.”
Ad maiorem Dei gloriam. S. Ignacio de Loyola

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, a la Universidad Autónoma de Baja California Sur y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología que hicieron posible la realización de esta tesis y los proyectos que la sustentaron (CICESE Departamento de Geología Proyecto Interno 644141; UABCS Programa de Mejoramiento del Profesorado – PROMEP- para el Fortalecimiento de Cuerpos Académicos, IDCA 618, clave: UABCS-CA-19, Beca CONACYT 263406).

Un enorme agradecimiento al Dr. Bodo Weber por aceptar el papel de mentor. Por escuchar mis inquietudes y orientarme. Por todo su apoyo profesional y personal. Gracias por motivarme a superar las expectativas.

Mi gratitud hacia el Dr. Jobst Wurl por emprender decididamente el proyecto. Por compartir sus conocimientos y por la confianza depositada. A la Familia Wurl, por recibirme en la ciudad de La Paz y hacer de mi estancia una agradable experiencia.

Agradezco en particular a los miembros del comité de tesis, Dr. Arturo Martín Barajas, Dr. Juan Carlos Herguera y la Dra. Zayre González por sus valiosas observaciones y tiempo dedicado al proyecto. Mi agradecimiento al Dr. John Fletcher por proporcionar datos vectoriales e información sobre la geología estructural del área de estudio. Les agradezco a los profesores del Posgrado en Ciencias de la Tierra por transmitir de manera tan efusiva sus conocimientos.

Al M.C. Ernesto Ramos Velázquez, de la UABCS, por sus atenciones y apoyo en la obtención de muestras del área de estudio. Gracias al personal de la Compañía Minera Pitalla por la información proporcionada y el transporte a las localidades de muestreo de difícil acceso. Al M.C. Konstantin Choumiline por su ayuda durante el muestreo y aportar documentación referente al área de estudio.

Le doy las gracias al personal del Laboratorio Universitario de Geología Isotópica de la Universidad Nacional Autónoma de México; Dr. Peter Schaaf, M.C. Gabriela Solís Pichardo e Ing. Vianney Meza García, por todas sus atenciones, apoyo técnico y capacitación durante la medición de razones isotópicas en la Ciudad de México.

De manera especial agradezco a la M.C. Mariela Carrera por su apoyo durante la separación de Pb en el Laboratorio Ultralimpio de Geología Isotópica del CICESE.; por acompañarme durante todo el proceso de tesis, por su preciada amistad y sus palabras de aliento. Al personal técnico del Departamento de Geología del CICESE, Gabriel Rendón, Susana Rosas y Víctor Pérez por el tiempo que dedicaron para instruirme en las técnicas de los diferentes laboratorios. Asimismo agradecerles a Ivonne Pedrin y Martha Elva Barrera por su eficiente labor administrativa que me permitió llevar la maestría a un buen término.

A mis compañeros de estudios y recreación, Limón, Marco Antonio, Ekaterina, Víctor, Usama, Luis Alfonso, Renné, Rogelio, Abraham, Alex, Claudia V., Dulce y Marijo. A Ylenia, Minerva, Claudia Q., Nancy, Alfredo, Paulina y en especial a Cintya, mi familia en Ensenada. A mis tíos y mis tías, a mis primos y mis primas, por apoyarme, cuidarme y animarme.

A todo aquel que ha formado parte de mi vida durante este ciclo y que ha dedicado parte de su tiempo en mi persona. A todos, ¡Muchas Gracias!, pero sobre todo... ¡Gracias a Dios!

Contenido

	Página
Resumen español	iii
Resumen inglés	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xii
 Capítulo 1. Planteamiento del problema de investigación	 1
 Capítulo 2. Marco teórico	 3
2.1 Justificación del estudio	3
2.2 Fuentes potenciales de metales y metaloides	4
2.2.1 Depósitos naturales de Pb	4
2.2.2 Fuentes secundarias de Pb	6
2.2.3 Fuentes potenciales de As, Hg y Cd	8
2.2.3.1 Arsénico (As)	8
2.2.3.2 Mercurio (Hg)	9
2.2.3.3 Cadmio (Cd)	9
2.3 Sistemática isotópica de Pb	10
2.4 Identificación de fuentes y cálculo de aportes	12
2.5 Métodos analíticos	14
2.5.1 Preparación de muestras	14
2.5.2 Intercambio iónico	16
2.5.3 Blanco de control	16
2.5.4 Espectrometría de masas	17
2.5.5 Fraccionamiento isotópico	18
2.6 Limitaciones del método	19
2.7 Aplicación en otras áreas y estudios similares	21
 Capítulo 3. Área de estudio	 22
3.1 Marco geológico	22
3.1.1 Bloque Los Cabos	22
3.1.2 Cuenca sedimentaria San Juan de los Planes	26
3.2 Marco tectónico	27
3.3 Hidrogeología	30
3.4 Clima	30
3.5 Mineralización	32
3.5.1 Distrito Minero San Antonio-El Triunfo	32
3.5.1.1 Depósitos en vetas de fisura	33
3.5.1.2 Depósitos en zonas de cizalla	34
3.5.2 Otras áreas de interés	35
3.5.2.1 Paredones Amarillos	35
3.5.2.2 Los Planes y Las Colinas	35

3.5.2.3 Los Uvares	36
3.5.2.4 depósitos de placer	36
3.6 Historia de la actividad minera	37
3.7 Estudios previos en el área	39
Capítulo 4. Metodología	43
4.1 Muestreo en campo	43
4.1.1 Aguas subterráneas	43
4.1.2 Desechos y rocas con mineralización	46
4.1.3 Sedimentos de arroyo	46
4.2 Parámetros hidrogeoquímicos	46
4.3 Análisis isotópicos	46
4.3.1 Separación de Pb	46
4.3.1.1 Desintegración de muestras	47
4.3.1.1.1 Muestras de agua subterránea	47
4.3.1.1.2 Muestras de desechos y rocas con mineralización ...	48
4.3.1.1.3 Muestras de sedimento y roca total	48
4.3.1.2 Centrifugado	50
4.3.1.3 Intercambio iónico	50
4.3.1.4 Blanco de control	50
4.3.2 Medición en espectrometría de masas	51
4.3.2.1 Correcciones estadísticas y sistemáticas	52
4.4 Parámetros texturales	53
4.5 Parámetros petrográficos	53
Capítulo 5. Resultados	54
5.1 Parámetros hidrogeoquímicos	54
5.2 Análisis de composición isotópica de Pb	55
5.3 Parámetros texturales	62
5.4 Parámetros petrográficos	65
Capítulo 6. Discusión	67
6.1 Rocas mineralizadas	67
6.2 Residuos de sedimento	69
6.3 Lixiviados de sedimento	71
6.3.1 Tendencia I	71
6.3.2 Tendencia II	73
6.4 Aguas subterráneas	76
6.5 Implicaciones	81
Conclusiones	84
Referencias bibliográficas	84
Anexo 1 – Metodología de separación de Pb por intercambio iónico	92
Anexo 2 – Análisis petrográficos	94

Lista de figuras

Figura		Página
1	Esquema general de los yacimientos hidrotermales. Modificado de Solidus Geological Service http://www.solidusgeo.com	5
2	Representación gráfica de los modelos de evolución de Pb de Stacey & Kramer (1975) y Zartman & Doe (1981).	11
3	Composición isotópica de yacimientos de Pb alrededor del mundo, indicando el tipo de depósito. Modificado de Sangster <i>et al.</i> , 2000, p. 137.	15
4	Mapa de localización del área de estudio comprendida por la cuenca San Juan de los Planes y las minas abandonadas del Distrito San Antonio-El Triunfo. Modificado a partir del modelo de elevación INEGI, 2012.	24
5	Mapa geológico-estructural simplificado del área de estudio, indicando el tipo de formación. Modificado de INEGI, 2013; INEGI, 2012; Busch <i>et al.</i> , 2011. Datos inéditos cortesía de John Fletcher.	25
6	Secciones geológicas transversales simples a través de la cuenca San Juan de los Planes a partir de datos gravimétricos y geología de superficie Modificado de Busch <i>et al.</i> , 2011, p 116.	29
7	Mapa hidrogeológico. Corrientes de agua y delimitación de cuencas a partir del modelo de elevación INEGI, 2012 con el software ArcGIS v10.1.	31
8	Mapa de climas dominantes en la región. Modificado de INEGI, 2013. Cuencas delimitadas a partir del modelo de elevación INEGI, 2012.	31
9	Gráfico de precipitación promedio mensual y máximos registrados (mm) para El Triunfo, San Antonio B. C. S. Periodo de registro 1961-2008, excepto 1992 y 1994 (PEAC, 2013).	32
10	Mapa de ubicación de distritos mineros y áreas mineralizadas en la región de La Paz-Los Cabos. Modificado del modelo de elevación INEGI, 2012; áreas mineralizadas modificadas de SGM, 1999.	33
11	A) Fotografía de la entrada a la comunidad de El Triunfo, municipio de La Paz, Baja California Sur. B) Fotografía del antiguo horno de fundición y restos de la planta de procesamiento de El Triunfo.	38

12	Mapa de localidades muestreadas en estudios previos cerca del Distrito SA-ET y cuencas adyacentes. Corrientes de agua y delimitación de cuencas a partir del modelo de elevación INEGI, 2012.	40
13	Mapa de localidades muestreadas y concentraciones de Pb [ppm] documentados por Posada-Ayala (2011). Corrientes de agua y delimitación de cuencas a partir del modelo de elevación INEGI, 2012. Datos inéditos cortesía de John Fletcher.	42
14	Mapa de localidades muestreadas en el presente estudio. Corrientes de agua y delimitación de cuencas a partir del modelo de elevación INEGI, 2012. Datos inéditos cortesía de John Fletcher.	44
15	Diagrama Eh-pH mostrando resultados de parámetros hidrogeoquímicos en muestras de pozo.	55
16	Diagrama $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mostrando los resultados de los análisis isotópicos en muestras de sulfuros (M1, M3), calcinado (C4), diseminado en roca total (D2), lixiviado de diseminado (LD5) y residuo de diseminado (RD5).	58
17	Diagrama $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mostrando los resultados de los análisis isotópicos en muestras de sulfuros (M1, M3), calcinado (C4), diseminado en roca total (D2), lixiviado de diseminado (LD5) y residuo de diseminado (RD5).	58
18	Resultados de los análisis isotópicos del presente estudio en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.	59
19	Relación lixiviado-residuo en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	61
20	Tendencias de distribución de las muestras analizadas durante el presente estudio en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	61
21	Diagrama ternario con la clasificación de los sedimentos colectados según los criterios de Folk (1954).	63
22	Histogramas de distribución granulométrica de los sedimentos colectados.	64
23	Curvas de distribución de frecuencias granulométricas en intervalos de Phi (ϕ).	65
24	Diagrama ternario con la clasificación de las muestras según los criterios de Folk (1966) para sedimentos detríticos.	66
25	Composición isotópica de muestras mineralizadas en los modelos de evolución de Pb de Stacey & Kramer (1975) y Zartman & Doe (1981) en el diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.	68

26	Modelo de mezcla binario entre los componentes A (M3) y B (R18) en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	70
27	Modelo de mezcla binario entre residuos (mezcla de componentes A y B) y el componente C (Gránulo Industrial) sobre lixiviados en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	72
28	Modelo de mezcla binario entre los componentes A (RD5) y D (D2) en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	75
29	Modelo de mezcla binario entre los componentes A01 y A12 en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	77
30	Composición isotópica de los yacimientos de Pb alrededor del mundo (Sangster <i>et al.</i> , 2000) y de las gasolinas mexicanas (Martínez <i>et al.</i> , 2004) en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	78
31	Composición isotópica de las muestras del presente estudio y gasolinas mexicanas (Martínez <i>et al.</i> , 2004) en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	79
32	Composición isotópica de los yacimientos de Pb alrededor del mundo (Sangster <i>et al.</i> , 2000), junto con muestras del presente estudio y gasolinas mexicanas Magna y Premium (componente E) (Martínez <i>et al.</i> , 2004) en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	81

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Isótopos de Pb, abundancia, vida media y constante de decaimiento de los isótopos padre. Modificado de Faure & Messing, 2005, p. 216; Komárek <i>et al.</i> , 2008, p. 563.	10
2	Razones isotópicas de yacimientos y productos urbanos en México Modificado de Sangster <i>et al.</i> , 2000, p. 132-133 ^(a) ; Martínez <i>et al.</i> , 2004, p. 419 ^(b) ; Sañudo-Wilhelmy & Flegal, 1994, p. 3317 ^(c) .	13
3	Ubicación de las localidades muestreadas.	45
4	Concentraciones de Pb (pg) en los blancos de control de laboratorio.	51
5	Composición isotópica de estándar de Pb Común NBS-981 (NIST) documentada y medidas en espectrometría de masas para el presente estudio.	52
6	Parámetros hidrogeoquímicos de pH, Eh, conductividad eléctrica y temperatura de los pozos en el área de estudio.	54
7	Resultados de mediciones de razones isotópicas de Pb.	56
8	Parámetros texturales calculados de acuerdo al análisis estadístico de Folk & Ward (1957).	62
9	Clasificación granulométrica de acuerdo al tamaño promedio (media) según la escala Udden-Wentworth, (Wentworth, 1922) y de acuerdo a la selección (desviación estándar), tendencia (asimetría) y curtosis según los criterios de Folk & Ward (1957).	62
10	Edades Modelo de la línea de evolución de Pb orógeno del modelo <i>Plumbotectonics</i> .	69
11	Aportes (%) en el modelo de mezcla binario entre componentes A (M3) y B (R18) usando razones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	70
12	Aportes (%) en los modelos de mezcla binarios entre residuos de sedimento y C (Gránulo Industrial) en lixiviados de sedimento usando razones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	72
13	Aportes (%) en el modelo de mezcla binario entre componentes A (RD5) y D (D2) usando razones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	74
14	Aportes (%) en el modelo binario entre componentes A01 y A12 usando razones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.	76

Planteamiento del problema de investigación

Los desechos de las minas abandonadas en el Distrito Minero San Antonio-El Triunfo contienen altas concentraciones de metales y metaloides (Pb, As, Cd, Zn) que han aportado cantidades significativas de elementos tóxicos al entorno (Carrillo-Chávez *et al.*, 2000; Posada-Ayala, 2011)

Los desechos se encuentran depositados en vertederos abiertos y han permanecido a la intemperie e interactuando con el entorno durante más de 100 años. Ante la falta de medidas de control y de procesos de remediación los desechos mineros se disgregan por acción de los agentes erosivos (agua, viento y gravedad) afectando un área cada vez más extensa con el paso de los años (Razo *et al.*, 2004).

El Distrito Minero San Antonio-El Triunfo (SA-ET) se ubica en el extremo sur de la Península de Baja California, donde las condiciones climáticas, como rachas de viento y tormentas con lluvias torrenciales, propician la dispersión de los desechos. Estos se transportan desde el Distrito SA-ET hacia las costas del Pacífico a través de la cuenca adyacente de El Carrizal y al Golfo de California a través de la cuenca San Juan de los Planes (CSJP).

En el área se han realizado diversas caracterizaciones geoquímicas (Posada-Ayala, 2011; Marmolejo-Rodríguez *et al.*, 2011), sedimentológicas (Del Rosal-Pardo, 2003), hidrogeológicas (Carrillo & Drever, 1998; Carrillo-Chávez *et al.*, 2000) y ambientales (Volke-Sepúlveda *et al.*, 2003; Naranjo-Pulido *et al.*, 2002). Las investigaciones reportan concentraciones de metales y metaloides a lo largo del drenaje de las cuencas adyacentes al Distrito SA-ET, indicando que las concentraciones mayores se encuentran en las cercanías de las minas abandonadas y disminuyen conforme aumenta la distancia al Distrito SA-ET. Estos estudios también proponen que las redes hidrológicas superficial y subterránea son los mecanismos de difusión de metales y metaloides a partir de los desechos de la mina.

No obstante, los estudios también refieren altas concentraciones en localidades alejadas del Distrito SA-ET. Algunos autores atribuyen estos incrementos a enriquecimientos o aportes naturales, sin ahondar en sus características (Marmolejo-Rodríguez *et al.*, 2011).

El estudio de Romero y colaboradores (2003) propone que los aportes naturales de elementos tóxicos (As) podrían originarse por la actividad hidrotermal. Sin embargo, para apoyar la hipótesis de una fuente de elementos tóxicos distinta a la actividad minera es necesario identificar el origen de los metales y metaloides en el área. Un método que ha tenido éxito en la identificación de fuentes de contaminantes en suelos es el uso de isótopos de Pb como trazadores (Komárek *et al.*, 2008; Cheng & Hu, 2010).

La firma isotópica de Pb de una muestra se obtiene mediante la medición de las proporciones entre isótopos estables de Pb (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb) en espectrometría de masas. A partir de la firma isotópica es posible relacionar a la muestra con las fuentes potenciales de Pb del área, y a su vez vincularlas a fuentes de metales y metaloides locales (Monna *et al.*, 1997). Asimismo, la firma isotópica aporta información sobre las interacciones que controlan la distribución de metales y metaloides. En el caso específico del Distrito SA-ET, las interacciones pueden asociarse a la red de drenaje hídrico de la CSJP y a la circulación de aguas subterráneas a través sistema de fallas de la zona (Fletcher & Mungia, 2000; Busch *et al.*, 2011).

El objetivo general del presente proyecto es definir fuentes de metales y metaloides (As, Cd, Zn y Hg) en el Distrito SA-ET y en las cuencas adyacentes, distintas a los desechos de la actividad minera, usando las firmas isotópicas de Pb en rocas, sedimento y agua.

Una serie de actividades son necesarias para llevar a cabo el objetivo general: Se inicia con un muestreo representativo de agua subterránea, sedimentos de arroyo, sulfuros emplazados y desechos de las minas abandonadas. La siguiente actividad es la separación del Pb de las muestras seleccionadas, mediante la desintegración con ácidos fuertes y cromatografía de intercambio iónico. Después se lleva a cabo la medición de razones isotópicas en espectrometría de masas tipo TIMS.

A partir de las composiciones isotópicas obtenidas se identifican fuentes de Pb locales, y usando modelos de mezcla se cuantifican los aportes de las fuentes de Pb en cada una de las muestras. Finalmente, se busca relacionar a las fuentes de Pb con fuentes de metales y metaloides locales, considerando la información referente al área de estudio.

Marco teórico

2.1 Justificación del estudio.

Los efectos nocivos sobre el ambiente y la salud humana causados por la dispersión de residuos mineros con altas concentraciones de metales tóxicos, se han convertido en un tema de interés científico y público (Sangster *et al.*, 2000).

En el caso particular del Distrito Minero San Antonio-El Triunfo, Carrillo & Drever (1998) y Carrillo-Chávez y colaboradores (2000) reportaron altas concentraciones de arsénico (As) (0.41-2 ppm) en aguas subterráneas cerca de los jales mineros e identificaron los principales procesos geoquímicos que involucran As durante el transporte de agua. El As es un metaloide extremadamente tóxico, entra al cuerpo humano mediante la ingesta, inhalación o absorción por la piel para después, esparcirse a órganos como los pulmones, el hígado, los riñones y la piel (Saha *et al.*, 1999). Para mitigar los efectos nocivos de los metales tóxicos es necesario llevar a cabo labores de remediación efectivas, por lo que se ha vuelto indispensable identificar y caracterizar la fuente del contaminante y su trayecto (Cheng & Hu, 2010).

El As tiene una abundancia promedio en la corteza de 1.8 mg/kg y puede encontrarse con altas concentraciones en sulfuros como la arsenopirita (FeAsS) y el realgar (As_4S_4) (Greenwood & Earnshaw, 1997). La explotación de yacimientos de oro y otros metales pesados, junto con la oxidación de desechos con altas concentraciones de As se han señalado como las principales causas de contaminación por As en cuerpos de agua superficiales y subterráneos (Williams, 2001). Sin embargo, la contaminación en las aguas subterráneas con As de origen natural es bien conocida en distintas partes del mundo (Nath *et al.*, 2008). Fergusson (1990) reporta concentraciones naturales de As del orden de 1–10 $\mu\text{g/L}$ en aguas no contaminadas y concentraciones de 0.1–5.0 mg/L en zonas con actividad minera.

A fin de conocer el origen de un contaminante (natural o antropogénico) se han realizado estudios basados en análisis estadísticos de concentraciones de elementos junto con el uso de herramientas de sistemas de información geográfica (SIG) para determinar el origen y la movilidad del contaminante (Facchinelli *et al.*, 2001). Las proporciones entre ciertos elementos (As, Pb, Fe, Mg, Cu, Cd, Zn) pueden utilizarse para generar una firma química de la muestra contaminada, a

la que se le compara con la firma química de las fuentes potenciales (Franco-Uriá *et al.*, 2009; Zhang *et al.* 2008). Ambos métodos requiere extensas redes de muestreo, bases de datos detalladas y análisis estadístico. Sin embargo, conocer la composición química y mineralógica de las muestras no es suficiente para inferir la procedencia del contaminante, y por lo tanto, tampoco es posible calcular el aporte de cada fuente en la muestra.

La firma isotópica da lugar a la posibilidad de rastrear la fuente de algunos elementos mediante la medición y comparación de las variaciones entre las razones de sus isótopos estables. Sin embargo, el As es un elemento monoisotópico, con un sólo isótopo estable, por lo que no es posible aplicar el método en este elemento. No obstante, los minerales de As contienen en su estructura concentraciones relativamente altas de otros metales y metaloides coprecipitados durante la formación hidrotermal. El plomo (Pb), es uno de estos elementos y se ha utilizado ampliamente en estudios de proveniencia mediante análisis isotópicos. En el caso de los isótopos radiogénicos pesados, como el Pb, las variaciones razones isotópicas se generan por diferencias en la edad y composición química del reservorio de origen. En base a esto, dentro de la presente investigación, se hace uso de la firma isotópica del Pb como herramienta para identificar fuentes locales de metales y metaloides.

El Pb es un metal tóxico, cuyo ciclo geoquímico ha sido afectado por diversos procesos antropogénicos (Komárek *et al.*, 2008), lo que ha propiciado su incorporación y su dispersión en el entorno. Reconocer el origen del As y del Pb puede ser difícil debido a que existe una gran cantidad de fuentes potenciales, tanto de naturaleza geológica como las derivadas de actividades industriales. Las características únicas y medibles de los isótopos de Pb, que se preservan durante la degradación, procesamiento y transporte, constituyen una herramienta útil en la investigación de fuentes de Pb y otros metales (Cheng & Hu, 2010).

2.2 Fuentes potenciales de metales y metaloides

Los isótopos de Pb permiten rastrear fuentes naturales y antropogénicas de Pb, sin embargo, es importante conocer cómo se originan dichas fuentes. En esta sección se describen las principales fuentes potenciales de Pb y su relación con otros metales pesados tóxicos como As, Hg y Cd.

2.2.1 Depósitos naturales de Pb

El Pb natural tiene una concentración promedio de 15 ppm en la corteza terrestre y valores de 30 ppm en rocas graníticas, riolita y pizarra a cerca de 1 ppm en sedimentos evaporíticos, basaltos y

rocas ígneas ultramáficas (Lovering, 1976). En los yacimientos minerales de Pb, es donde se ha reportado la mayor concentración con 80 000 ppm (8%) (Lovering, 1976). De estos yacimientos el Pb que se utiliza en los distintos procesos industriales.

Los yacimientos minerales se clasifican según sus características geológicas. Las descripciones de los diferentes tipos de depósito de Pb han sido presentadas previamente en diversos trabajos (e.g. Sangster, 1990, Kirkham *et al.*, 1993, Eckstrad *et al.*, 1995). El Pb se presenta en yacimientos hidrotermales, en donde los metales son inicialmente lixiviados por soluciones fluidas en capas profundas de la corteza y transportados en solución al sitio del yacimiento en unidades de roca a menor profundidad (Figura 1).

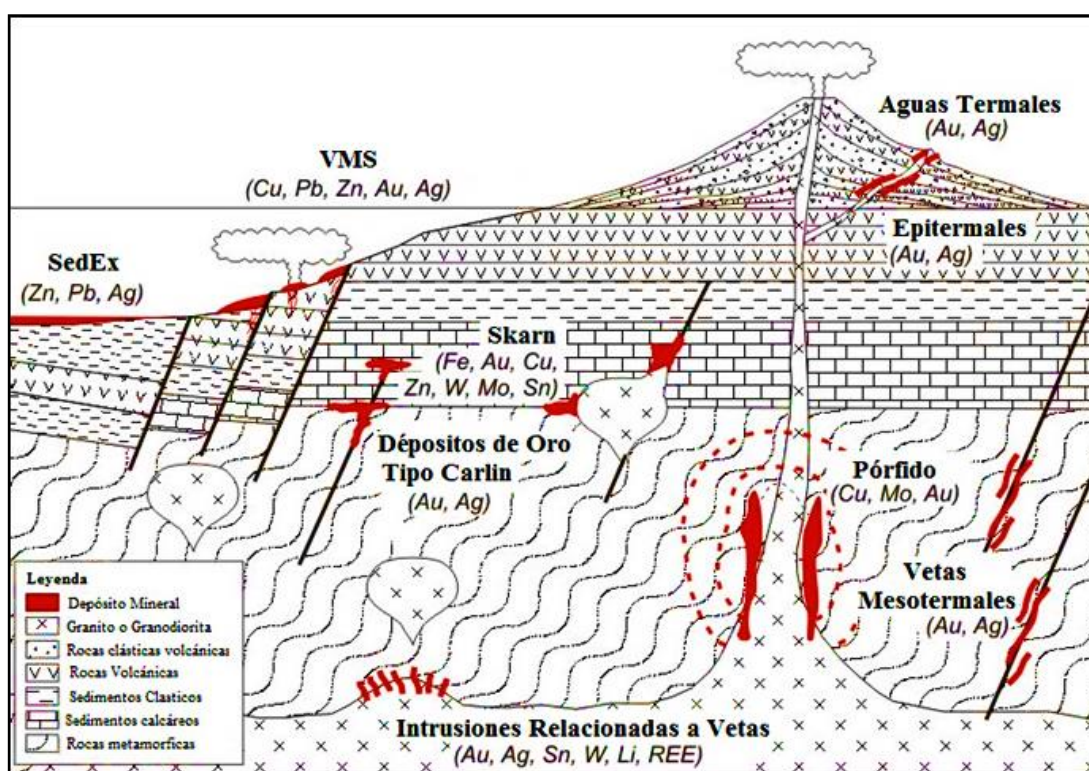


Figura 1. Esquema general de los yacimientos hidrotermales. Modificado de Solidus Geological Service <http://www.solidusgeo.com>

Los metales precipitan de las soluciones hidrotermales a través de distintos procesos que dependen de las condiciones locales; como el enfriamiento, el cambio en el pH y la mezcla con otros fluidos. Los metales precipitados contienen la firma isotópica de la fuente de donde se transportaron inicialmente (e.g. fuente magmática en depósitos hidrotermales y fuente detrítica en sedimentos); esto hace que cada reservorio de Pb posea su propia firma isotópica, la cual puede asociarse a la firma isotópica de las muestras.

Sangster y colaboradores (2000) clasifican los depósitos de Pb en siete tipos: Skarn, Manto, Valle Mississippi (MVT), de sulfuros masivos volcanogénéticos (VMS), sedimentario exhalativo (SedEx), de Arenisca-Pb (Sandstone-Lead) y tipo veta. En los yacimientos hidrotermales, el Pb se encuentra principalmente asociado al zinc (Zn), y en menor proporción al cobre (Cu) y al hierro (Fe). Pb y Zn se concentran en los residuos ácidos terminales en magmas basálticos y graníticos, estos metales escapan conjuntamente con los fluidos hidrotermales (Vasallo-Morales, 2008).

Generalmente los metales coprecipitan en minerales del grupo de los sulfuros; como la galena (PbS; 87 wt% Pb), la esfalerita (ZnS), la calcopirita (CuFeS₂), la pirita (FeS₂) y pirrotita (FeS) (Sangster *et al.*, 2000). Los sulfuros de Pb y Zn cuando se oxidan se convierten en sulfatos. Los sulfatos de Zn se disuelven con facilidad y migran rápidamente. Los sulfatos de Pb con dificultad se disuelven y el Pb no migra de las zonas de oxidación (Vasallo-Morales, 2008). Ante la baja movilidad del Pb y bajo condiciones oxidantes, la galena da origen a minerales estables e insolubles, como la cerusita (PbCO₃) y la anglesita (PbSO₄) (Sangster *et al.*, 2000).

2.2.2 Fuentes secundarias de Pb

La explotación de yacimientos hidrotermales libera el Pb del sistema que se incorpora al ambiente, mezclándose con el Pb natural que se encuentra en cualquier roca, suelo o cuerpo de agua y da lugar a un compuesto con una nueva firma isotópica. Sin embargo, la concentración de Pb en los sedimentos es mucho menor a la concentración del Pb en los yacimientos minerales. Al combinarse la composición del Pb del yacimiento enmascara la firma isotópica de Pb natural; razón por la cual los sedimentos contaminados adoptan la firma isotópica del Pb de la mina.

En algunos casos no es posible relacionar el Pb de una muestra con algún reservorio en específico, ciertos procesos industriales enmascaran las firmas isotópicas de los yacimientos y generan sus propias firmas isotópicas características. Por ejemplo, una fábrica que procesó materiales de distintas localidades, cada uno con su firma isotópica propia, generó desechos con una firma isotópica producto de la combinación de los componentes procesados; estos desechos a su vez se mezclaron con el ambiente, formando nuevos compuestos con una nueva firma isotópica. No obstante, es posible correlacionar el Pb depositado con el de la industria donde fue generado (Ettler *et al.*, 2004).

Dentro de los procesos que pueden dar lugar a fuentes secundarias de Pb se encuentran la refinación de las gasolinas, la combustión de carbón, procesos metalúrgicos y plantas de incineración.

En las décadas de 1960 y 1970, la combustión de gasolinas con tetraetilo de Pb como aditivo representaba las emisiones más importantes de Pb en el mundo (Komárek *et al.*, 2008). En los años 70 se inició un proceso de eliminación de gasolinas con Pb. En México, la transición de gasolinas con alto contenido de Pb a gasolinas de bajo contenido se inició en 1986 y finalizó hacia 1996, cuando se introdujeron en el mercado las gasolinas libre de Pb Magna (87 octanos) y Premium (92 octanos) (Martínez *et al.*, 2004). En la actualidad el Pb acumulado en los suelos, producto de las emisiones, se considera la mayor fuente de contaminación por Pb en el ambiente. Al conocer la firma isotópica de los yacimientos de donde proviene el Pb en los aditivos de la gasolina es posible definir el origen del aditivo y por lo tanto, relacionar el Pb en la muestra con el Pb emitido por un tipo de gasolina en particular. Por ejemplo, el Pb en los aditivos de las gasolinas en Francia es producto de la mezcla de Pb de depósitos localizados en Australia, Marruecos y Suecia. La firma isotópica de la gasolina varía a través del tiempo y de la localidad, dependiendo de factores económicos y de disponibilidad. Por lo que es importante indagar el origen de la gasolina utilizada en la región donde se pretenda llevar a cabo un estudio isotópico de Pb (Cheng & Hu, 2010). En México, el 48% de las gasolinas son importadas principalmente de Estados Unidos (PEMEX, 2013; US. EIA, 2013).

La combustión de carbón constituyó la mayor fuente de contaminación por Pb antes de la introducción de gasolinas con Pb y de las medidas reguladoras en centrales termoeléctricas (Novák *et al.*, 2003). Aunque resulta difícil rastrear las fuentes que dieron lugar a la composición isotópica en los residuos, la firma isotópica del carbón puede identificarse dentro de la mezcla que da origen a las razones isotópicas industriales detectadas en aerosoles (Lee *et al.*, 2007).

La composición isotópica del Pb emitido durante los procesos metalúrgicos refleja la composición isotópica del metal procesado, que incluye el Pb del depósito y el Pb del equipo utilizado. La influencia de plantas fundidoras en la contaminación atmosférica y de sedimentos locales ha sido demostrada por varios estudios isotópicos de Pb (*e.g.* Ettler *et al.*, 2004; Hou *et al.*, 2006; Komárek *et al.*, 2008). Monna y colaboradores (1997) demostraron que la ceniza originada a partir de los residuos de incineración se puede utilizar como un referente del promedio de fuentes industriales de Pb. Los productos que contienen Pb son mezclados e

incinerados, por lo tanto la firma isotópica de la ceniza representa la media de las composiciones isotópicas involucradas en los procesos industriales.

2.2.3 Fuentes potenciales de As, Hg y Cd

Muchos yacimientos de oro se asocian a sulfuros hidrotermales (galena, arsenopirita, cinabrio y esfalerita). Los cambios en el pH afectan a la fracción de los sulfuros, oxidándolos y generando óxidos de Fe y otros elementos traza. Estos óxidos al incorporarse en los cuerpos de agua pueden disolverse de nuevo por cambios en el pH.

Así como el Pb presente en el entorno, proviene tanto de depósitos naturales como de fuentes secundarias industriales, otros metales tóxicos como el arsénico (As), el mercurio (Hg) y el cadmio (Cd) tienen orígenes similares y al compartir ciertas propiedades con el Pb tienden a comportarse de modo similar en distintos entornos.

2.2.3.1 Arsénico (As)

El As existe en cuatro estados de oxidación (± 3 , ± 5). Los compuestos de As pueden encontrarse en más de 245 minerales diferentes. Los minerales derivados de las minas de oro que se asocian con el As son la pirita (FeS_2) y la arsenopirita (FeAsS). Estos minerales también están relacionados con el Pb (Greenwood & Earnshaw, 1997).

El Pb por lo general se presenta en la superficie de las rocas formando sulfuros y óxidos Mn, Fe, Co, Ni, Ag o Sn. Otros arseniuros (As^{3-}) metálicos son los minerales löllingita (FeAs_2), nicolita (NiAs), cobalto brillante (CoAsS), gersdorfita (NiAsS) y esmaltita (CoAs_2). Los arseniatos, As (V), naturales son comunes y la mayor parte de los sulfuros contienen As. Por ejemplo: el rejalgar (As_4S_4) y el oropimente (As_4S_6). El óxido, arsenolita (As_4O_6), es un producto de la alteración meteórica de otros minerales de As. Se recupera durante la extracción de Ni, Cu y Sn, y también se obtiene al calcinar los arseniuros de Fe, Co o Ni. (Marmolejo-Rodríguez *et al.*, 2011; Greenwood & Earnshaw, 1997).

El As elemental tiene pocos usos. En estado sólido se ha empleado en el láser GaAs y como agente acelerador en la manufactura de varios aparatos. El óxido de As se utiliza en la elaboración de vidrio. Los sulfuros de As se usan como pigmentos y en juegos pirotécnicos. El arseniato de hidrógeno se emplea en medicina. La mayor parte de la aplicación medicinal de los compuestos de As se basa en su naturaleza tóxica (Greenwood & Earnshaw, 1997).

2.2.3.2 Mercurio (Hg)

El Hg es un contaminante ambiental que se disemina principalmente por fuentes antropogénicas. Es dañino debido a su toxicidad, movilidad, bioacumulación y transporte hídrico. El Hg elemental se obtiene por la fundición de cinabrio (HgS). No reacciona al exponerse al aire o al agua y no se disuelve en ácido clorhídrico o en ácido sulfúrico diluido, pero sí en ácidos oxidantes (ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado y agua regia). Posee tres estados de oxidación: Hg (I), que forma cloruros y fluoruros; Hg (II) que tiende a formar óxidos y sulfuros; y Hg (0) el estado predominante en muestras de sedimento que provienen de zonas con minas de oro (Marmolejo-Rodríguez *et al.*, 2011).

El Hg en fases disueltas y solidas parece estar ligado principalmente a la materia orgánica. Sólo una pequeña fracción está asociada con óxidos de Fe y Mg, adsorbido o coprecipitado con sulfuros ácidos volátiles o incorporado en la piritita (Marmolejo-Rodríguez *et al.*, 2011).

El Hg metálico se usa como líquido de contacto en interruptores eléctricos, como fluido de trabajo en bombas de difusión en vacío, en la fabricación de rectificadores de vapor de Hg y lámparas de vapor de Hg, en termómetros, barómetros, tacómetros y termostatos. Se utiliza en amalgamas de plata para empastes de dientes (Greenwood & Earnshaw, 1997).

2.2.3.3 Cadmio (Cd)

Se encuentra asociado en la naturaleza con el Zn, por lo tanto también con el Pb. El Cd forma parte del grupo IIB en la tabla periódica de los elementos químicos (Zn, Cd y Hg), presenta propiedades químicas similares a las del Zn (Greenwood & Earnshaw, 1997).

El Cd no se encuentra en estado libre en la naturaleza y la greenockita (CdS), único mineral de Cd, no es una fuente comercial de metal. Se obtiene como subproducto de la fundición y refinamiento de los minerales de Zn, como la esfalerita (ZnS), que por lo general contienen de 0.2 a 0.4% de Cd, así como porcentajes menores de Pb y Cu. (Krauskopf & Bird, 1995).

Un uso comercial importante del Cd fue como cubierta electro-depositada sobre Fe o acero para protegerlos contra la corrosión. Otra aplicación es en baterías de Ni-Cd y como reactivo químico y pigmento. Los compuestos de Cd se emplean como estabilizadores de plásticos y en la producción de Cd fosforado. Por su capacidad de absorber neutrones se usa en barras de control y recubrimiento de reactores nucleares (Greenwood & Earnshaw, 1997).

2.3 Sistemática Isotópica de Pb

El Pb tiene cuatro isótopos estables ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb , en la tabla periódica forma parte del grupo del C, sus valencias químicas normales son +2 y +4 y su estado de oxidación es bivalente. Los isótopos radiogénicos ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb son producto del decaimiento radioactivo de ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th respectivamente; mientras que el ^{204}Pb es el único isótopo de Pb no radiogénico, cuya abundancia se ha mantenido constante desde que se solidificó la Tierra (Long, 1999), por lo que se le considera un isótopo de referencia (Tabla 1). El ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22$ años) es un isótopo radioactivo natural usado comúnmente como trazador y para fechamiento de disequilibrios, ya que es un producto intermedio de la cadena de decaimiento del ^{238}U .

Tabla 1. Isótopos de Pb, abundancia, vida media y constante de decaimiento de los isótopos padre. Modificado de Faure & Messing, 2005, p. 216; Komárek *et al.*, 2008, p. 563.

Isótopo Pb	Isótopo Padre	Vida media- $t_{1/2}$ (años)	Constante de decaimiento (años^{-1})	Abundancia (%)
^{204}Pb	-	-	-	1.345
^{206}Pb	^{238}U	4.468×10^9	1.55125×10^{-10}	24.16
^{207}Pb	^{235}U	0.7038×10^9	9.8485×10^{-10}	20.635
^{208}Pb	^{232}Th	1.4008×10^{10}	4.9475×10^{-11}	53.745

El U y el Th son miembros del grupo de los actínidos. Debido a su configuración electrónica similar ($_{90}\text{Th}$, $_{92}\text{U}$) comparten ciertas propiedades, ambos se presentan en la naturaleza en un estado de oxidación tetravalente y tienen radios iónicos semejantes ($\text{U}^{4+}=1.05 \text{ \AA}$, $\text{Th}^{4+}=1.10 \text{ \AA}$). Los dos elementos pueden reemplazarse indistintamente, lo que explica su coherencia geoquímica. Sin embargo, bajo condiciones oxidantes el U forma el ion uranilo ($[\text{UO}_2]^{2+}$) en el que el U tiene valencia +6. Los iones uranilos son solubles en agua, por lo tanto, el U se convierte en un elemento móvil bajo condiciones oxidantes y se separa del Th, el cual sólo existe en un estado tetravalente y con compuestos insolubles en agua. Los principios de la geoquímica isotópica del U y Th se tratan más a detalle en Faure & Messing (2005) y Dickin (2005).

La abundancia de los isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb de una muestra depende de los distintos comportamientos geoquímicos del U, Th y Pb, es decir, de las concentraciones iniciales de U, Th y Pb de los minerales, así como del tiempo que ha transcurrido para acumular los isótopos por el decaimiento radioactivo (Komárek *et al.*, 2008).

Las composiciones isotópicas está en función de los siguientes parámetros (Sangster, 2000):

- Las tasas de decaimiento radioactivo de los isótopos padre, en tres cadenas independientes; *Uranium* (^{238}U), *Actinium* (^{235}U) y *Thorium* (^{232}Th).

- Las proporciones de abundancia iniciales de la fuente, es decir las razones $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ (μ), $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ (ω) y $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (κ).
- El lapso de tiempo en que se formó el Pb radiogénico por decaimiento de U y Pb en la fuente antes de formar el depósito (cierre del sistema).

Este cambio progresivo en la composición isotópica de Pb en un lapso de tiempo se llama “crecimiento radiogénico” y se representa mediante “curvas de crecimiento”, utilizando isótopos de Pb. La evolución de Pb puede modelarse con una curva de crecimiento, definida por los valores iniciales primordiales de Pb. Stacey & Kramers (1975) proponen un modelo de dos fases (*two-stage model*) de la evolución del Pb en la corteza de la Tierra, que contiene información de isótopos de Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) observada a través del tiempo geológico (Figura 2). Por su parte Zartman & Doe (1981) en su modelo *Plumbotectonics* (Figura 2), proponen curvas de evolución a partir de diversos ambientes geológicos en un intento de modelar el comportamiento geoquímico de U, Th, y Pb entre los principales tipos de reservorio (corteza superior, corteza inferior, manto y orógeno).

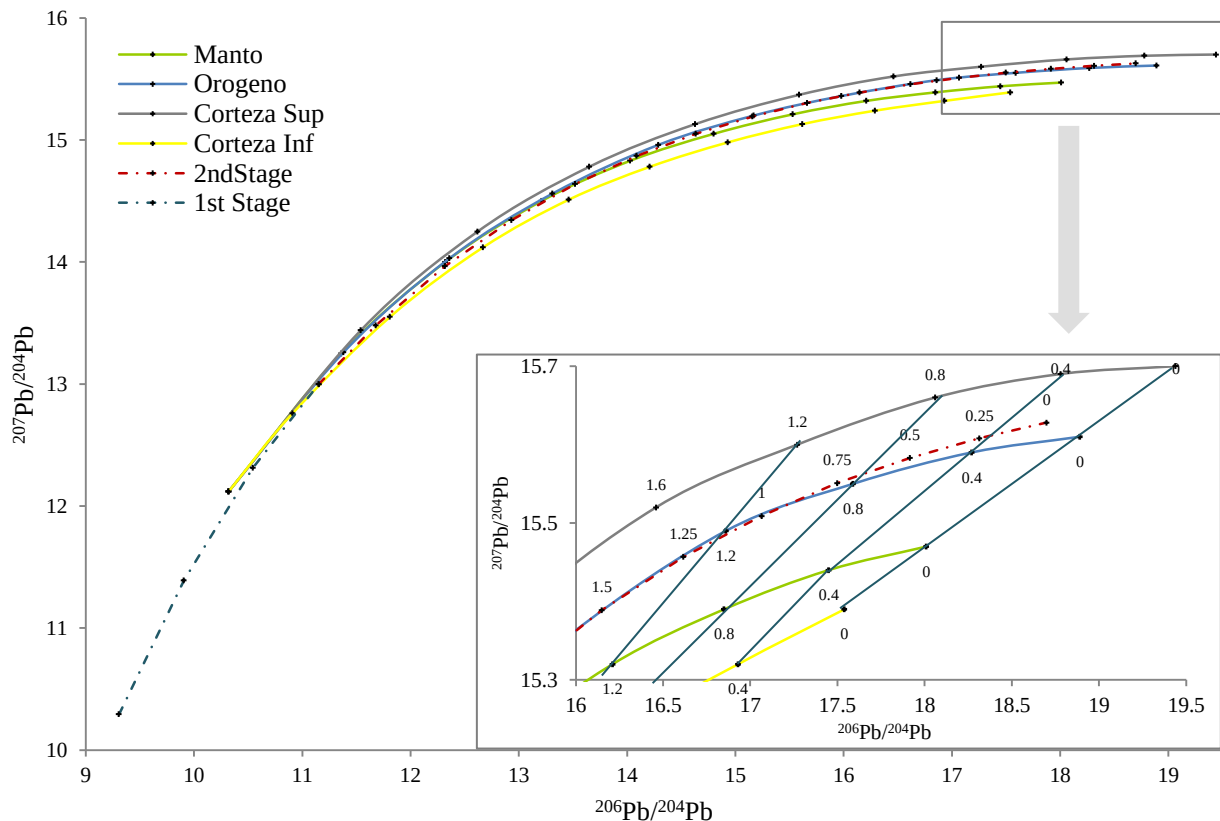


Figura 2. Representación gráfica de los modelos de evolución de Pb de Stacey & Kramer (1975) y Zartman & Doe (1981). Las curvas indican la evolución de Pb a partir de reservorios con valores de μ diferentes, las rectas son isócronas del modelo Plumbotectonics, con intervalos de tiempo en Ga (giga año; 1Ga= 1000 Ma).

Debido a que la Tierra no evolucionó a partir de valores uniformes de μ y ω , por ser heterogénea en su composición, existen curvas específicas para cada yacimiento, por lo que la composición isotópica de un yacimiento esta primero en función la edad geológica de su formación y después en función de la composición química del reservorio del cual el Pb fue lixiviado (Sangster *et al.*, 2000).

Los valores típicos de razones isotópicas tienen rangos de 14-30 para $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 15-17 para $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y 35-50 para $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Sin embargo valores fuera de estos rangos no son inusuales. La composición isotópica de una muestra no cambia durante su alteración en un entorno secundario, a menos que exista una mezcla con otras fuentes de Pb, ya que el fraccionamiento isotópico del Pb es despreciable durante los procesos industriales o ambientales (Cheng & Hu, 2010). Las diferencias de peso atómico entre los isótopos de Pb no dan lugar un fraccionamiento dependiente de la masa durante procesos físicos, químicos y biológicos; por lo que aparentemente ningún proceso industrial afecta la composición isotópica del Pb. La Tabla 2 presenta la composición isotópica de Pb de algunos productos urbanos y yacimientos en México; donde se aprecia que las firmas isotópicas de las gasolinas Magna y Premium difieren de las composiciones de los yacimientos mexicanos de Pb y de las firmas isotópicas de las gasolinas con Pb, Nova y Extra.

2.4 Identificación de fuentes y cálculo de aportes

Las razones isotópicas de Pb varían con respecto a las fuentes geológicas. Cada depósito de Pb en el mundo tiene su propia firma isotópica, la cual no se altera durante el transporte a grandes distancias, así como tampoco por procesos químicos, físicos o biológicos. La composición isotópica medida en productos que contienen Pb (*e.g.* gasolina, pesticidas y pinturas) se relacionan a los yacimientos de Pb de los cuales provienen (Komárek *et al.*, 2008).

La firma isotópica del Pb generalmente se presenta utilizando las relaciones entre ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb y ^{204}Pb . En estudios ambientales usualmente se grafican diagramas considerando los tres isótopos radiogénicos, *e.g.* $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Cheng & Hu, 2010). Este sistema se utiliza ya que las razones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mantienen una proporción $\sim 1:2$. Partiendo de las razones isotópicas entre ^{208}Pb , ^{207}Pb y ^{206}Pb es posible ubicar el origen Pb de la muestra correlacionando la composición isotópica de las muestras con las razones de las fuentes potenciales mediante un diagrama.

Tabla 2. Razones isotópicas de yacimientos y productos urbanos en México Modificado de Sangster *et al.*, 2000, p. 132-133 ^(a); Martínez *et al.*, 2004, p. 419 ^(b); Sañudo-Wilhelmy & Flegal, 1994, p. 3317 ^(c). Los errores estadísticos se presentan junto al valor de cada medición y equivalen a 2 s.e. %.

Muestra	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2 s.e.%	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2 s.e.%	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2 s.e.%	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2 s.e.%	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 2 s.e.%	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 2 s.e.%
Encantada, Coahuila ^(a)	38.729 ---	15.625 ---	18.768 0.000	2.0636 ---	1.2012 ---	2.4787 ---
Fresnillo, Zacatecas ^(a)	38.768 0.051	15.646 0.014	18.838 0.010	2.0580 ---	1.2040 ---	2.4778 0.0017
Lamentos, Chihuahua ^(a)	--- ---	15.629 ---	18.720 ---	2.0645 ---	1.1978 ---	2.4728 ---
Naica, Chihuahua ^(a)	--- ---	15.648 ---	18.715 ---	2.0614 ---	1.1960 ---	2.4654 ---
Ojuela, Durango ^(a)	--- ---	15.647 ---	18.715 ---	2.0652 ---	1.1961 ---	2.4702 ---
Parral, Chihuahua ^(a)	38.693 0.002	15.639 0.003	18.814 0.008	2.0566 ---	1.2031 ---	2.4742 0.0005
San Carlos, Sonora ^(a)	38.186 0.267	15.575 0.044	18.379 0.204	2.0777 ---	1.1800 0.0098	2.4518 0.0103
Santa Eulalia, Chihuahua ^(a)	38.419 0.058	15.613 0.017	18.529 0.014	2.0735 ---	1.1867 0.0008	2.4606 0.0012
Taxco, Guerrero ^(a)	38.680 0.048	15.637 0.014	18.734 0.010	2.0647 ---	1.1980 0.0006	2.4736 0.0009
Velardena, Durango ^(a)	38.650 ---	15.620 ---	18.824 ---	2.0533 ---	1.2051 ---	2.4745 ---
Zacatecas, Zacatecas ^(a)	38.706 ---	15.629 ---	18.823 ---	2.0563 ---	1.2044 ---	2.4766 ---
<i>Gasolinas/ Productos Urbanos</i>						
Nova (1989) ^(c)	--- ---	--- ---	18.731 0.009	2.0488 0.0033	1.2039 0.0016	--- ---
Extra (1989) ^(c)	--- ---	--- ---	18.689 0.003	2.0547 0.0013	1.2022 0.0008	--- ---
Magna (2000) ^(b)	36.884 0.002	15.761 0.001	18.037 0.001	2.0450 0.0020	1.1440 0.0010	--- ---
Premium (2000) ^(b)	36.996 0.132	15.797 0.059	17.938 0.062	2.0619 0.1380	1.1350 0.0730	--- ---
Granulado Industrial ^(b)	40.318 0.017	16.001 0.006	17.137 0.007	2.3529 0.0180	1.0710 0.0080	--- ---
Polvo Exterior Vivienda ^(b)	39.258 0.021	15.821 0.008	19.159 0.011	2.0492 0.0210	1.2110 0.0120	--- ---
Polvo Interior Vivienda ^(b)	29.833 0.090	16.726 0.117	20.255 0.049	1.4728 0.1320	1.2110 0.1080	--- ---
Aerosoles Ensenada ^(c)	--- ---	--- ---	18.766 0.006	2.0539 0.0025	1.2022 0.0010	--- ---
	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Aerosoles Cd. de México ^(b)	2.62 – 47.005	14.685 – 17.899	17.553 – 22.526	1.057 – 1.322	0.0011 – 2.3095	---
Cerámicas	38.76 - 41.66	15.63 - 15.68	18.67 - 20.12	---	---	---

En casos donde la composición de Pb sea resultado de múltiples fuentes es posible aproximar la contribución de las fuentes principales de Pb mediante un modelo de mezcla lineal (ec. 1). A continuación, se muestra el modelo que permite el cálculo de la contribución aproximada de uno de los dos componentes extremos (Monna *et al.*, 1997).

$$X_A = \frac{\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{207}\text{Pb}}\right)_B}{\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{207}\text{Pb}}\right)_A - \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{207}\text{Pb}}\right)_B} \times 100\% \quad (1)$$

Donde X_A es la contribución del componente A en la muestra, $({}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb})_{\text{muestra}}$, $({}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb})_A$ y $({}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb})_B$ son las razones isotópicas de la muestra, del componente A y del componente B respectivamente. Modelos de mezcla más complicados han sido introducidos por Monna y colaboradores (1997). Las composiciones isotópicas de fuentes potenciales de Pb obtenidas tras la medición en espectrometría de masas o bien de la literatura (*e.g.* Sangster *et al.*, 2000; Martínez *et al.*, 2004; Sañudo-Wilhelmy & Flegal, 1994.), se grafican junto con las razones isotópicas de las muestras. La Figura 3 presenta la composición isotópica de los yacimientos de Pb de acuerdo a la clasificación de Sangster y colaboradores (2000) en tres diferentes diagramas.

2.5 Métodos analíticos

2.5.1 Preparación de muestras

Las muestras de roca se disuelven en ácido fluorhídrico concentrado (HF) y se usa ácido perclórico (HClO_4) para convertir los fluoruros que no se evaporan como SiF_4 , en percloratos solubles en HCl. La mayoría de los silicatos se disuelven en HF caliente a presión atmosférica; los minerales más resistentes pueden digerirse utilizando una bomba de presión, lo que permite aumentar la temperatura hasta llegar a los rangos necesarios para su descomposición ($\sim 180^\circ\text{C}$). Los recubrimientos del equipo, así como los recipientes utilizados para la disolución, están fabricados con Politetrafluoroetileno (PTFE) ultrapuro.

Adicionalmente, se añade ácido nítrico (HNO_3) a la muestra para disolver las fases insolubles en HF (*e.g.* sulfuros y óxidos) y se calienta para formar compuestos solubles. El HNO_3 puede agregarse antes de que el HF del paso anterior se evapore por completo.

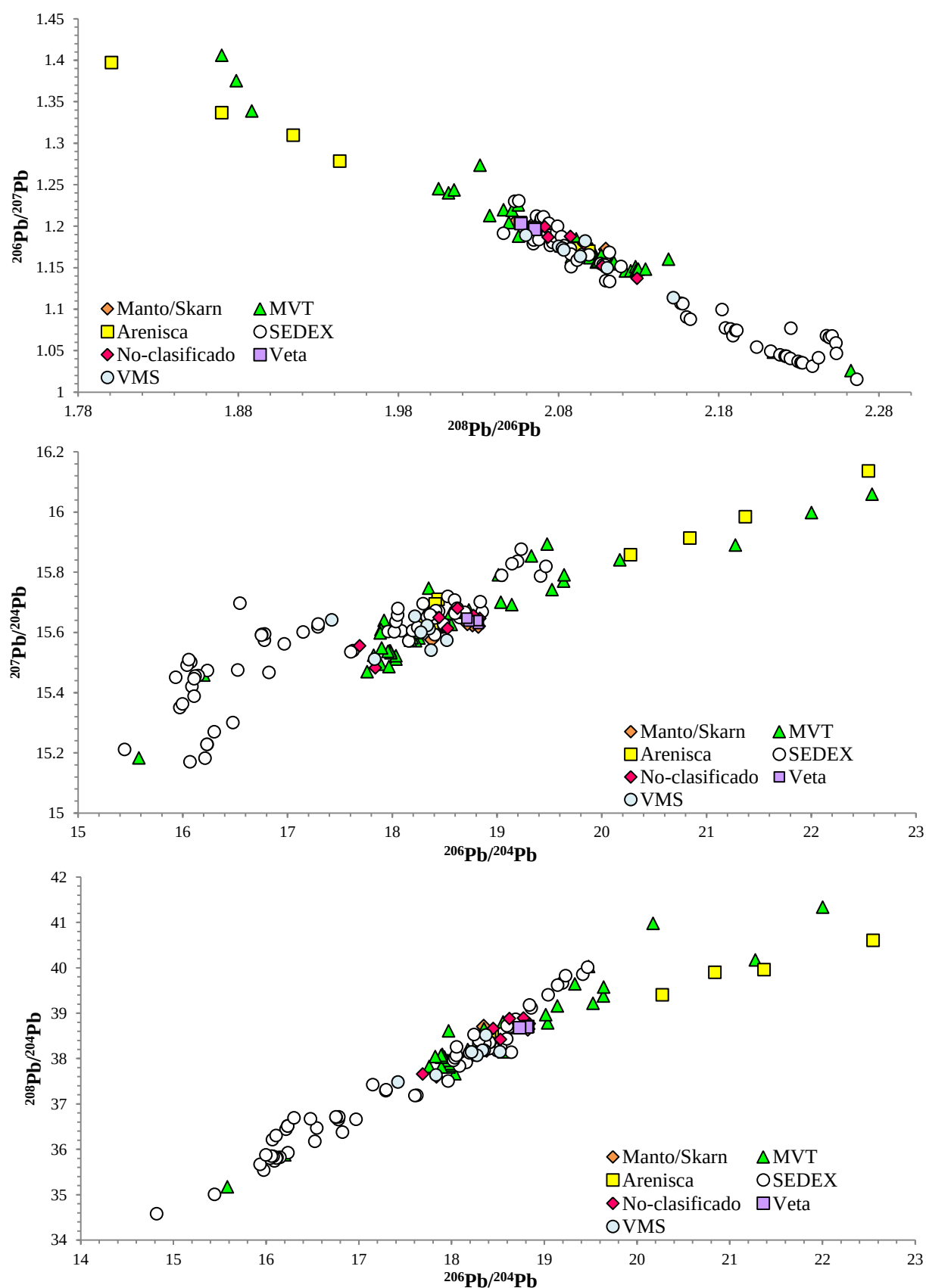


Figura 3. Razones isotópicas de yacimientos de Pb, indicando el tipo de depósito. Modificado de Sangster *et al.*, 2000, p. 137. Nomenclatura: Tipo Valle Mississippi (MVT), Sedimentario Exhalativo (SEDEX), Sulfuros Masivos Volcanogénicos (VMS).

Una vez terminada la desintegración, la muestra queda convertida en cloruros y los elementos se separan mediante intercambio iónico de un ácido diluido (eluyente) y una resina (fase estacionaria). Esto se efectúa en columnas hechas de Teflón® transparente (FEP) (Dickin, 2005).

2.5.2 Intercambio iónico

Para el método de Pb común, cuando se presentan cantidades considerables de Fe en las muestras de roca total, el HCl es incapaz de separar el Fe. La presencia de Fe en el concentrado de Pb ocasiona emisiones inestables de iones durante la medición de Pb (Chen & Wasserburg, 1981). Una variación para eliminar Fe y otros elementos, excepto Pb, es sustituir HCl por ácido bromhídrico (HBr) diluido durante la separación en columnas de intercambio iónico. El HBr presenta un coeficiente de distribución máximo de molaridad cercano a 1M. En el último paso de la separación se colecta el Pb con HCl (coeficiente de distribución de molaridad máximo cercano a 2-3M).

2.5.3 Blanco de control

El “blanco de control de laboratorio” determina los niveles de contaminación existentes durante la preparación de muestras en el laboratorio. El blanco se genera tomando una solución con una concentración conocida del elemento (Pb), enriquecida artificialmente en uno de sus isótopos (*spike*) a la que se le aplican todos los procesos de separación de elementos. Después, mediante dilución isotópica, se calcula la contaminación absoluta en picogramos (pg). La técnica de dilución isotópica es un método analítico para determinar la concentración de manera precisa, la dilución es la mezcla de la muestra, que posee una composición isotópica propia, con un *spike*. La composición isotópica resultante (medido por espectrometría de masas) se usa para calcular la concentración del elemento en la muestra. La Ecuación 2 presenta como calcular el peso de la muestra y la Ecuación 3 su concentración.

$$N_w = \frac{S_w \times W_N}{W_S} \left[\frac{Ab_S^A - R_m Ab_S^B}{R_m Ab_N^B - Ab_N^A} \right] \quad (2)$$

Donde N_w es el peso de la muestra, S_w el peso del *spike*, W_N la masa atómica natural de la muestra, W_S la masa atómica del *spike*, Ab_S^A la abundancia del isótopo A en el *spike*, Ab_S^B la abundancia del isótopo B en el *spike*, Ab_N^A la abundancia del isótopo A en la muestra, Ab_N^B la abundancia del isótopo B en la muestra y R_m la relación isotópica A/B en la mezcla *spike*-muestra.

$$C = \frac{N_w}{m_m} \quad (3)$$

Donde C es la concentración [ppm, pg/μg], N_w el peso de la muestra y m_m la masa de la muestra.

Los niveles de blanco deben ser mínimos en todo el procedimiento de separación química; particularmente en el caso de separación de Pb deben extremarse las medidas de limpieza para limitar su contaminación. Esto se debe a que el ambiente (e instrumentos) tienen altas concentraciones de Pb en comparación con las rocas. Para mantener blancos mínimos el laboratorio requiere de un equipo de aire presurizado, destilación debajo del punto de ebullición en recipientes de PTFE o PFA y evaporación de las muestras a través un de sistema aire filtrado. Los valores aceptables de blanco obtenidos en muestras de roca total durante la separación de Pb deben ser menores a un nanogramo ($1\text{ng}=10^{-9}\text{g}$) (Dickin, 2005).

2.5.4 Espectrometría de masas

A grandes rasgos, el proceso de medición en el espectrómetro de masas inicia con la ionización de la muestra; enseguida las partículas ionizadas atraviesan el sistema acelerador, compuesto de varias ranuras y un colimador. Después las partículas ionizadas pasan por el analizador de masas, donde se separan y se clasifican los iones. De ahí llegan hasta el detector y posteriormente se amplifica la señal y se envía a procesar (Dickin, 2005). Aston (1927) uso un instrumento con principios similares para realizar la primera medición de razones isotópicas de Pb

El método de espectrometría de masas con fuente de ionización térmica (Thermal Ionisation Mass Spectrometer, TIMS) consiste en cargar una muestra sólida sobre un filamento y calentarla al vacío. También se puede utilizar un espectrómetro de masas con fuente de iones por inducción de plasma acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*, ICP-MS). La base de una medición isotópica precisa radica en una correcta separación química del elemento (Cheng & Hu, 2010).

La espectrometría de masas con TIMS o ICP-MS ha sido aplicada exitosamente en estudios isotópicos de Pb. El analizador de masas puede basarse en el “tiempo de vuelo” (TOF-MS), en cuádruplo (QMS), o en sector magnético (SFMS). El registro de las señales puede ser de colector simple (SC) o múltiple (MC) (Komárek *et al.*, 2008).

El TIMS es la técnica más confiable, exacta y precisa en la medición de isótopos de Pb. Durante la separación de Pb es importante minimizar la contaminación del analito (Pb colectado) y de las soluciones usadas al cargar el filamento. La optimización durante ionización y evaporización de la muestra es proceso prolongado, no obstante permite la determinación de razones isotópicas con una baja desviación estándar (SD), de 0.001 a 0.01% (Komárek *et al.*, 2008).

El ICP-MS permite manejar y preparar fácilmente las muestras para su medición, introducir el analito en solución en el espectrómetro de un modo simple reduce los tiempos de análisis. Sin embargo, la precisión del ICP-MS comparada con la del TIMS es mucho menor (0.1 – 0.5% SD), esto se debe a la naturaleza inestable del plasma como fuente de iones y los parámetros del analizador de masas. Las ventajas del ICP-MS con analizador de masas por sector magnético (ICP-SFMS) son las mismas que el ICP-MS con analizador de masas por cuádruplo (ICP-QMS); procedimientos sencillos con mínima pérdida de muestra y un menor tiempo de medición. El ICP-SFMS tiene mayor sensibilidad, menor ruido electrónico y capacidad de separar interferencias en el espectro en modo de alta resolución (Komárek *et al.*, 2008).

Otro inconveniente del ICP-MS es que usando la configuración de colector simple en el ICP-MS la precisión es menor. No obstante, el ICP-MS de colector múltiple (MC-ICP-MS) se ha aplicado eficientemente en los sistemas isotópicos en donde el TIMS ha encontrado dificultades técnicas en la medición. En estudios que requieren un mayor número de muestras con alta precisión el MC-ICP-MS puede sustituir al TIMS, ya que obtiene mejor control sobre el fraccionamiento másico en soluciones (mismas condiciones de medición de la muestra y el estándar) por lo que puede aplicarse a estudios de isótopos de Pb (Dickin, 2005).

Mientras que el ICP-MS es más rápido y de menor costo con respecto al TIMS, carece de la sensibilidad y la linealidad para trabajar los rangos que se necesitan para la determinación de razones isotópicas. La DS para las razones entre ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb puede llegar a niveles de ~0.1% medido con ICP-QMS, mientras que en el TIMS y en el ICP-MS con colector múltiple y separador de masas por sector magnético (MC-ICP-SFMS) el error disminuye a 0.01% (Sangster *et al.*, 2000).

2.5.5 Fraccionamiento isotópico

El proceso de evaporación y de ionización en espectrometría de masas requiere la ruptura de los enlaces químicos dependientes de la masa. Al calentar la muestra se conduce a un

fraccionamiento dependiente de la masa, que se puede entender si el enlace, entre dos átomos se comportara como un resorte que oscila. En un sistema de este tipo la energía cinética de la molécula aumenta junto con la temperatura. Debido a que la energía potencial del enlace con un isótopo ligero, de un elemento dado, es siempre menor que el enlace con un isótopo pesado, el enlace con el isótopo ligero se rompe fácilmente. Por lo tanto, se libera antes desde el filamento caliente, causando lo que se conoce como fraccionamiento isotópico (Dickin, 2005).

En el caso del TIMS el fraccionamiento termodinámico “agota” los isótopos más ligeros, por lo que la muestra se enriquece en isótopos pesados (efecto reservorio) (Dickin, 2005). La magnitud del efecto reservorio puede producir errores totalmente inaceptables de hasta 1% en la medición de razones isotópicas (Dickin, 2005). Una normalización interna dependiente de la masa puede realizarse en elementos con dos o más isótopos con razón natural constante. Sin embargo este no es el caso del Pb, donde tres de los cuatro isótopos naturales son variables (radiogénicos) por lo que es necesario aplicar una corrección externa. La corrección externa se aplica cuando los valores medidos en el estándar de laboratorio no coinciden con los datos documentados del mismo estándar. En este caso, se aplica una normalización a la medición del estándar, los valores de la normalización deben aplicarse al resto de las muestras. La Ecuación 4 presenta la forma de realizar la normalización.

$$Z = \frac{X - \bar{x}}{\sigma} \quad (4)$$

Donde Z es el valor normalizado, X es el valor a normalizar, $\bar{x}$ es el promedio del conjunto de valores, y σ es la desviación estándar del conjunto de valores.

El uso de una capa de gel de sílice (*silica-gel*) en el filamento del TIMS mejora la ionización constante y reduce drásticamente las variaciones en los resultados 3% a 0.03% de entre diferentes laboratorios debido al efecto del fraccionamiento isotópico (Dickin, 2005). Esto se debe a que el gel aumenta la atracción de los enlaces químicos, haciéndolos resistentes a la ruptura, permitiendo así alcanzar temperaturas mayores en el filamento sin que los isótopos ligeros se “agoten” en las primeras etapas de la medición (Dickin, 2005).

2.6 Limitaciones del método

A pesar de que la firma isotópica de Pb permite mediciones exactas, precisas y confiables; que requieren una menor cantidad de muestra (comparándolo con la medición de concentraciones,

mg/kg) y de su manejo estadístico sencillo, este método, al igual que los otros, tiene sus limitantes. Una de ellas, consiste en que se requiere de una base de datos integrada por razones isotópicas de fuentes potenciales locales (Duzgoren-Aydn & Weiss, 2008), como depósitos de carbón, yacimientos de Pb, gasolinas, productos con Pb, aerosoles y residuos de actividades industriales. La elaboración de esta base de datos se dificulta en regiones poco estudiadas, donde la cantidad de información puede no ser suficiente.

Adicionalmente, el método necesita de laboratorios con condiciones ultralimpias, así como de equipo e instrumentos especializados para eliminar cualquier tipo de contaminación durante la preparación de las muestras previo a su medición (Cheng & Hu, 2010). En el presente proyecto se contó con las condiciones ideales para llevar a cabo el método, en la División de Ciencias de la Tierra del CICESE.

La firma isotópica se limita a casos donde las fuentes locales de Pb antropogénico (e.g. procesadoras de metales y carbón en plantas termoeléctricas) posean una firma isotópica propia comparable con las fuentes de Pb común natural (e.g. sedimentos y suelos). En caso de que las relaciones isotópicas de Pb de las fuentes potenciales presenten características compartidas (*overlap*), la identificación de fuentes de Pb no se puede resolver únicamente mediante la firma isotópica. Además, cuando existen muchas fuentes de Pb potenciales se generan incertidumbres considerables, ya que los modelos de mezcla sólo permiten calcular el aporte de dos fuentes potenciales. Información conjunta de otras técnicas (e.g. isótopos de Sr, concentraciones de elementos traza) permite excluir entre fuentes con firmas sobrepuestas (Cheng & Hu, 2010).

Los sitios que reportan contaminación histórica presentan una variedad de fuentes potenciales. Las fuentes potenciales en un tiempo dado pudieron haber dejado de existir (e.g. industrias abandonadas), dando lugar a nuevas fuentes potenciales, por lo que, las firmas isotópicas representa la mezcla de las fuentes a través del tiempo, tanto de las actuales como antiguas. Es importante incluir en la base de datos las razones isotópicas de fuentes antiguas para evitar conclusiones erróneas (Cheng & Hu, 2010).

La tendencia a largo plazo es la homogeneización de las fuentes industriales de Pb debido a que el reciclado, la refundición, el comercio de concentrados minerales y los productos refinados de Pb, enmascaran las firmas isotópicas específicas de cada fuente individual. Si a esto se le añade la comercialización a escala mundial, que puede producir cambios significativos en las firmas isotópicas de Pb. En un futuro, será más difícil correlacionar productos antropogénicos con

depósitos naturales. En regiones que tienen autoconsumo de Pb, las razones isotópicas del Pb procesado son muy similares a las del Pb muestreado en sedimentos y suelos. En casos donde las razones isotópicas de las posibles fuentes se sobreponen unas con otras (antropogénicas y naturales), no es posible identificar la fuente de contaminación mediante la firma isotópica (Sangster *et al.*, 2000).

La información de las razones isotópicas debe interpretarse desde su contexto particular y corroborarse con datos adicionales. En caso de que existan múltiples fuentes potenciales la identificación y cálculo de aportes debe combinarse con otro tipo de información; como concentraciones de Pb generadas por actividad antropogénica, descripciones geológicas de los depósitos de Pb, caracterización de un elemento químico distinto o estudios de las variaciones de isótopos de Pb a través del tiempo.

Una forma efectiva de atenuar las limitaciones, consiste en integrar la información existente en un área (*e.g.* estudios geoquímicos de composición y concentración de elementos) con las razones isotópicas utilizando herramientas SIG. De este modo, se pueden visualizar los datos basándose en patrones geográficos (Cheng & Hu, 2010). Sin embargo, se debe considerar sólo como una herramienta y ser cautelosos al momento de interpretar los resultados.

2.7 Aplicación en otras áreas y estudios similares

El uso del método de isótopos de Pb como trazadores ha servido para ubicar las fuentes de envenenamiento por Pb, comparando las razones isotópicas de Pb presentes en la sangre con la de las fuentes probables, donde se ha inferido la existencia de dos o más fuentes (Chaudhary-Webb *et al.*, 2003).

Las razones entre isótopos de Pb se han utilizado para establecer las fuentes de Pb de aerosoles emitidos a la atmósfera (Morton-Bermea *et al.*, 2011) y de productos con Pb, como es el caso de los aditivos de Pb en las gasolinas (Martínez *et al.*, 2004; Sañudo-Wilhelmy & Flegal, 1994).

Se han estudiado los efectos de la adsorción en vegetación (Klaminder *et al.*, 2005, 2008), así como estudios dendrológicos (Patrick & Farmer, 2006; Savard *et al.*, 2006) y en organismos acuáticos (Barata *et al.*, 2002; Hare, 1992). Estudios isotópicos en turbas (*peat*) (Shotyk *et al.*, 1996; Novák *et al.*, 2003) y en núcleos de hielo y nieve (Döring *et al.*, 1997; Rosman *et al.*, 2000) han servido como registros de las variaciones en la proveniencia del polvo con Pb en estudios de reconstrucción paleoclimáticos.

Mediante estudios de sedimentos de arroyos (McKenzie & Pulford, 2002; Ettler *et al.*, 2006), lagos (e.g. Shiharata *et al.*, 1980; Graney *et al.* 1995), cuencas marinas (Gobeil *et al.*, 1995) y nódulos polimetálicos (Burton *et al.*, 1997) se ha evaluado el impacto de actividades antropogénicas, como minera e industrial, en la dispersión de metales. Trabajos que combinan razones isotópicas de otros elementos ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) ayudan a entender procesos litológicos y de interacción agua-roca (Prohaska *et al.*, 2005; Simonetti *et al.*, 2000; Doucet & Carignan, 2001).

La aplicación de la firma isotópica del Pb en estos estudios aportó información crucial en la identificación de las fuentes de Pb y en la propuesta de mecanismos de difusión y acumulación de metales. A partir de esto se desarrollaron estrategias para reducir los riesgos ecológicos y en la salud humana relacionados a metales y metaloides.

Área de estudio

El área de estudio comprende el Distrito Minero San Antonio-El Triunfo (SA-ET), la cuenca hidrológica adyacente San Juan de los Planes (SJP) y la subcuenca La Muela en el extremo sur de la Península de Baja California. El Distrito SA-ET ubicado a 45 km al sureste de la ciudad de La Paz, se encuentra encumbrado en la región central del Bloque Los Cabos (BLC), a una elevación promedio de 700 msnm. Los principales depósitos minerales son vetas epitermales con minerales de baja sulfuración. El arroyo El Carrizal conecta al Distrito SA-ET con el Océano Pacífico; mientras que el arroyo SJP lo comunica con el Golfo de California (Figura 4). Al sur del Distrito SA-ET se ubica la reserva de la biosfera *Sierra La Laguna*, con el único bosque de pino-encino de B. C. S. y la única selva baja caducifolia de toda la Península (CONANP, 2003).

La CSJP corresponde a un graben flanqueado por las fallas normales San Juan de los Planes al occidente y La Gata-San Bartolo al oriente (Figura 5). Constituye un depósito aluvial cuaternario en forma alargada, conformado por arenas de grano medio a grueso (Figura 4). El clima del área es semiárido, con una temperatura promedio de 21°C. La precipitación anual se incrementa desde el Valle de San Juan de los Planes con 200-300 mm, hasta la región de la Sierra de San Antonio con precipitación por encima de los 400 mm anuales (INEGI, 2013). La región se ve afectada por ciclones tropicales durante los meses de mayo a noviembre, con máxima probabilidad tormentas tropicales en septiembre (Naranjo-Pulido *et al.*, 2002).

La actividad minera en el área se ha desarrollado en diversas etapas; desde el siglo XVIII hasta la actualidad, produciendo desechos con altas concentraciones de metales y metaloides. La mayor actividad minera se registró entre 1878 y 1911. La dispersión de los desechos ha generado un área de influencia cada vez mayor a través del tiempo.

3.1 Marco geológico

3.1.1 Bloque Los Cabos

En la región de La Paz-Los Cabos el rasgo geomorfológico predominante es el Bloque Los Cabos (*Los Cabos Block*, BLC), una región tectónica y estratigráficamente separada del resto de la Península de Baja California. Está conformado por un basamento cristalino del Mesozoico y delimitado por el Lineamiento La Paz al oeste (Fletcher *et al.*, 2000).

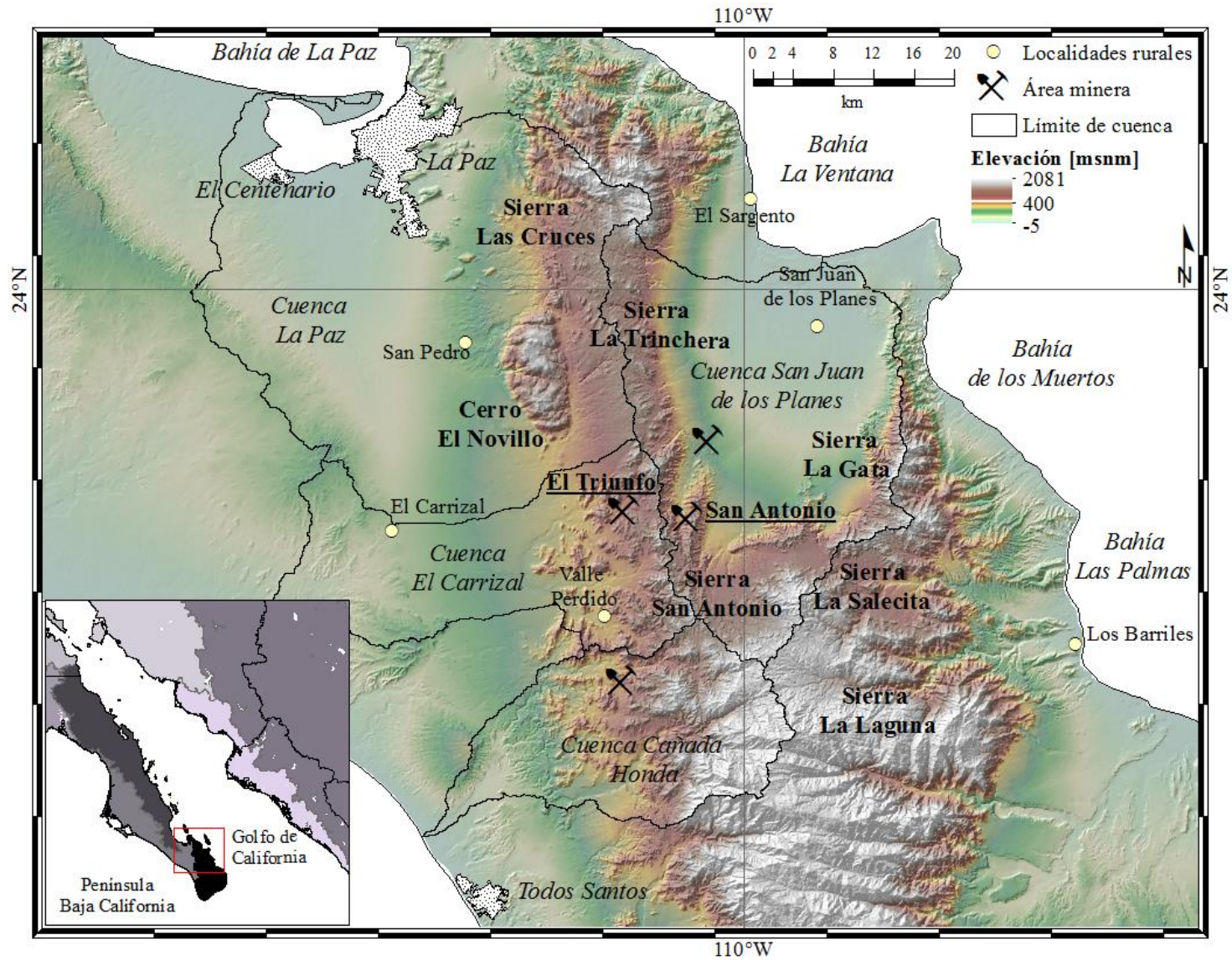


Figura 4. Mapa de localización del área de estudio comprendida por la cuenca San Juan de los Planes y las minas abandonadas del Distrito San Antonio-El Triunfo. Modificado a partir del modelo de elevación INEGI, 2012. Se incluye los nombres de las serranías que circundan la CSJP, cuencas adyacentes y localidades importantes. Cuencas delimitadas usando el software ArcGis v10.1.

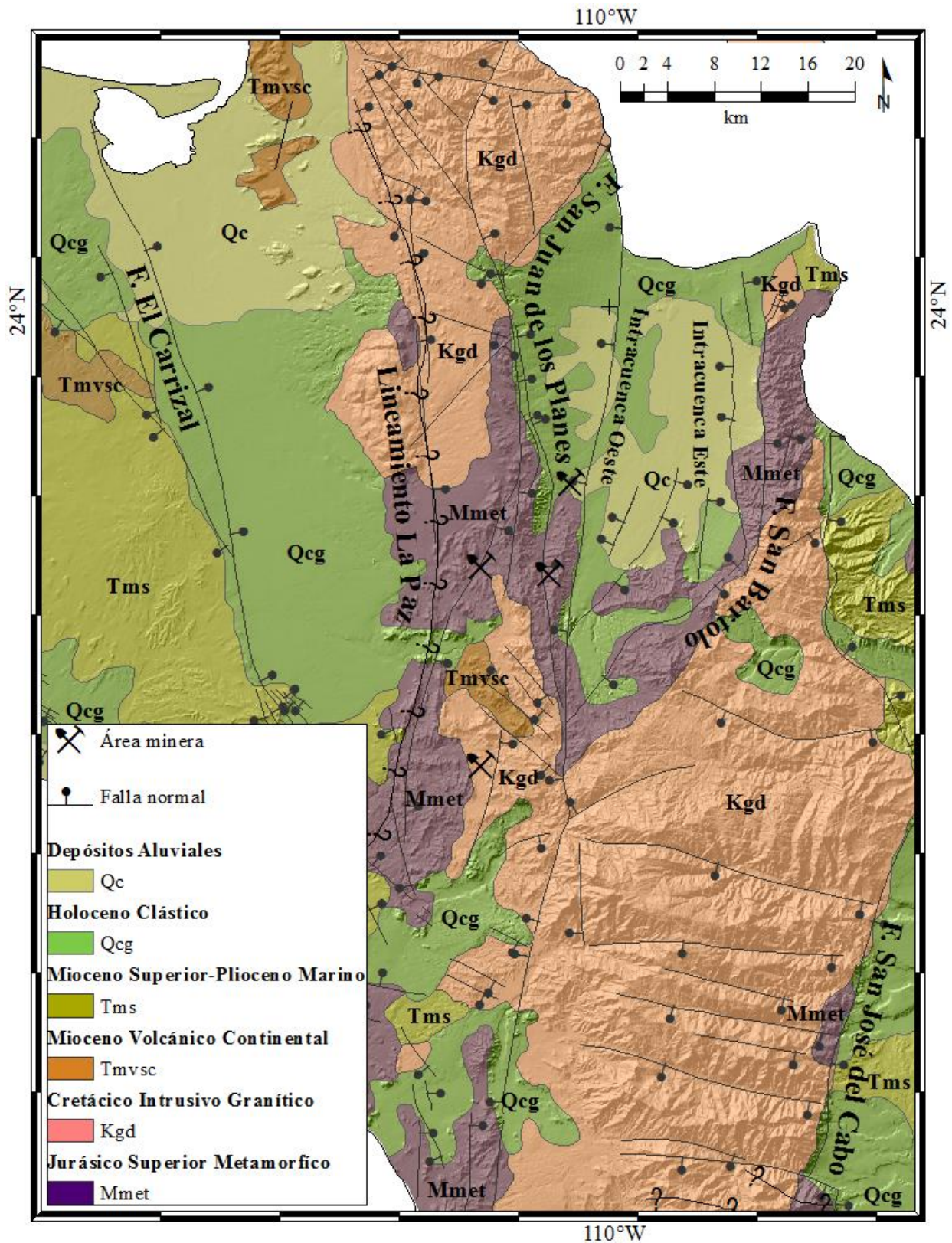


Figura 5. Mapa geológico-estructural simplificado del área de estudio, indicando el tipo de formación. Modificado de INEGI, 2013; INEGI, 2012; Busch *et al.*, 2011. Datos inéditos cortesía de John Fletcher. Las principales fallas del sistema de NO a SE son: El Carrizal, San Juan de los Planes, La Gata/San Bartolo y San José del Cabo. Se incluye el lineamiento La Paz y las fallas Intracuenca Este y Oeste de San Juan de los Planes (SJP).

El BLC se compone principalmente de rocas intrusivas emplazadas en metasedimentos heterogéneos precretácicos y parcialmente cubierto por rocas volcánicas y volcanoclásticas del Mioceno (Schaaf *et al.*, 2000).

Dos terceras partes del bloque constituyen rocas ígneas intrusivas de composición granítica a tonalítica, no deformados con edad de 93 ± 2 Ma (Rb-Sr, Sm-Nd) (Schaaf *et al.*, 2000). Las plagioclasas (oligoclasas), cuarzo, feldespato alcalino, biotita y hornblenda son los principales minerales formadores de roca; mientras que la mica, apatito, esfena, zircón, magnetita y otros minerales opacos son minerales accesorio comunes (Schaaf *et al.*, 2000).

El gabro El Novillo se compone de gabro-dioritas bastante homogéneas, sin deformar, de forma lenticular con plagioclasa (andesina), orto y clinopiroxeno como minerales mayores, y menor contenido de biotita, hornblenda, cuarzo y minerales opacos (magnetita, ilmenita). Esta unidad de roca es cortada parcialmente por los granitoides no deformados de BLC y parcialmente por una tercera unidad de granitoides con deformación moderada a intensa. El gabro El Novillo es el intrusivo más antiguo de BLC, con una edad de 116 ± 2 Ma (Schaaf *et al.*, 2000).

Los granitoides deformados, de 98 ± 2 a 118 ± 12 Ma de edad, son más abundantes en el centro y norte de BLC. También se presentan en la parte central y occidental de la porción sur de BLC. Contienen una composición bastante heterogénea con un rango desde granitos, granodioritas y tonalitas hasta hornblenda-dioritas y hornblenda-gabros como los principales tipos de roca, y algunas rocas menores como como piroxenitas y hornblenditas al sur de El Novillo (Schaaf *et al.*, 2000).

Tanto los granitoides deformados y no deformados son cortados por diques más recientes, de composición basáltica a andesítica, de edad desconocida. Rocas volcánicas y volcanoclásticas del Mioceno (*ca.* 23-5 Ma) sobreyacen el basamento cristalino al este de BLC. Los techos colgantes (*roof pendant*) de las rocas plutónicas se componen de metasedimentos, skarns, margas pizarras, micas y esquistos de granate, paragneis y ortogneis, entre otros (Schaaf *et al.*, 2000). Se presentan evidencias de procesos de migmatización y metamorfismo en condiciones de facies de anfibolita (Figura 4) (Fletcher *et al.*, 2000).

3.1.2 Cuenca sedimentaria San Juan de los Planes

La CSJP está controlada por las fallas normales SJP y San Bartolo (Figura 5). Las partes altas que delimitan el valle son las sierras San Antonio y La Salecita al sureste; La Trinchera y Las Cruces

al oeste y La Gata al este (Posada-Ayala, 2011). Presenta una altitud máxima de poco más de 1400 msnm en la sierra en la sierra La Salecita en su parte sur (Del Rosal Pardo, 2003; Pérez-Briceño, 2009).

La parte alta de la cuenca presenta la pendiente más alta, suelos poco profundos y afloramientos de roca. Al pie de la zona de alta pendiente se forman abanicos aluviales con conglomerado y arenisca-conglomerado. Los abanicos aluviales son de importancia para la recarga natural del acuífero (Del Rosal-Pardo, 2003).

Hacia la parte central de la cuenca la pendiente es más suave con respecto a la parte alta de la cuenca (Del Rosal-Pardo, 2003). Los sedimentos no consolidados que cubren la cuenca constituyen depósitos de origen fluvial y eólico con un espesor promedio de 200 m, conformados principalmente por arenas y gravas. Los arroyos aportan mayormente arenas de grano medio a grueso (Pérez-Briceño, 2009).

La formación de planicies de inundación en la parte baja de la cuenca, hacia el noreste, permite la acumulación de sedimento fino en el arroyo principal al centro de la cuenca. El sedimento limo-arcilloso proviene en gran parte del desgaste natural de las rocas, pero contiene también desechos de la industria minera. Un aspecto particular es la formación de lagunas de inundación perpendiculares a la línea de costa, cerca de la desembocadura del arroyo principal, creando una comunicación temporal con el Golfo de California (Posada-Ayala, 2011)

3.2 Marco tectónico

El Bloque Los Cabos (BLC) se ubica dentro de la Provincia Extensional del Golfo de California. El Rift en la parte sur del Golfo de California se manifiesta con una extensión oblicua que afecta al BLC. Las fallas tienen rumbo norte-noroeste y controlan la geometría de tres grandes cuencas del Cuaternario. La mayoría de las fallas son normales pero algunas con componente lateral derecho y dividen el territorio en bloques tectónicos de 20 a 30 km de amplitud (Fletcher *et al.*, 2000). Las principales fallas del sistema son El Carrizal, San Juan de los Planes (SJP), San Bartolo y San José del Cabo (Figura 5). La porción norte del BLC se divide estructuralmente en dos cadenas montañosas más estrechas que flanquean la CSJP. La falla SJP al oeste tiene buzamiento al este y la falla San Bartolo (o La Gata, en Busch *et al.*, 2011) en el lado este tiene buzamiento al oeste y entre las dos limitan una cuenca tipo graben. El depocentro de la cuenca se ubica hacia la región oriental, donde la topografía es más definida y escarpada en comparación

con el margen occidental. Se infiere que la falla San Bartolo es la estructura dominante del área, y puede extenderse hasta el sur, bordeando el oeste del BLC hasta y el este de Todos Santos (Figura 5) (Fletcher & Munguía, 2000; Busch *et al.*, 2011).

Fletcher & Munguía (2000) reconocen la existencia de una falla en el centro de la CSJP y por su parte, Busch y colaboradores (2011) realizaron mediciones gravimétricas en tres líneas a lo largo y ancho de la CSJP. Concluyen que existe una anomalía gravimétrica máxima de 25 mGal y una profundidad máxima al lecho rocoso de 1.0 a 1.5 km (Figura 6). La profundidad máxima del lecho rocoso se encuentra al noroeste del centro alejado de la falla SJP (Figura 6, B-B'). La presencia de este máximo de profundidad de cuenca, junto a un máximo de elevación del lecho rocoso, se ha inferido como un límite de falla intracuenca con buzamiento al oeste (Intracuenca Oeste de SJP). Adicionalmente, interpretaron una segunda falla intracuenca con buzamiento al oeste, pero ubicada más hacía el oriente (Intracuenca Este de SJP). Esta interpretación en base a la geometría del contacto entre lecho granítico y el sedimento que rellena la cuenca, así otras evidencias en superficie. Aún es incierto si ambas fallas intracuenca son activas (Busch *et al.*, 2011), pero eventos sísmicos dentro de la cuenca indican actividad moderada de fallamiento activo (Munguía *et al.*, 2006).

Los perfiles gravimétricos en la parte sur de la CSJP sugieren una falla en este extremo (Figura 6, D-D'). La falla presenta aproximadamente a 2 km a la izquierda en la falla de SJP. El deslizamiento total en esta sección de la falla es de aproximadamente 500 m. La falla SJP al parecer presenta dos segmentos de falla que se unen a lo largo del rumbo, donde el segmento activo al oeste es más reciente (Busch *et al.*, 2011).

El mayor espesor de sedimento se presenta el bloque de techo de la falla San Bartolo y no junto a la falla SJP (Figura 6, B-B'). Estas características implican una mayor subsidencia a lo largo de las tres fallas con buzamiento al oeste. El menor espesor sedimentario junto a la falla SJP sugiera que la falla se formó en épocas más recientes que la falla San Bartolo, aunque también podría ser que la falla SJP se desliza a una velocidad menor. En el modelo gravimétrico, el relieve topográfico del bloque de piso de la falla San Bartolo es mayor que el relieve actual en la falla SJP. La transición de bloque de techo a bloque de piso es más definida a través de la falla San Bartolo, indicando que esta falla puede ser más activa que la falla SJP (Busch *et al.*, 2011).

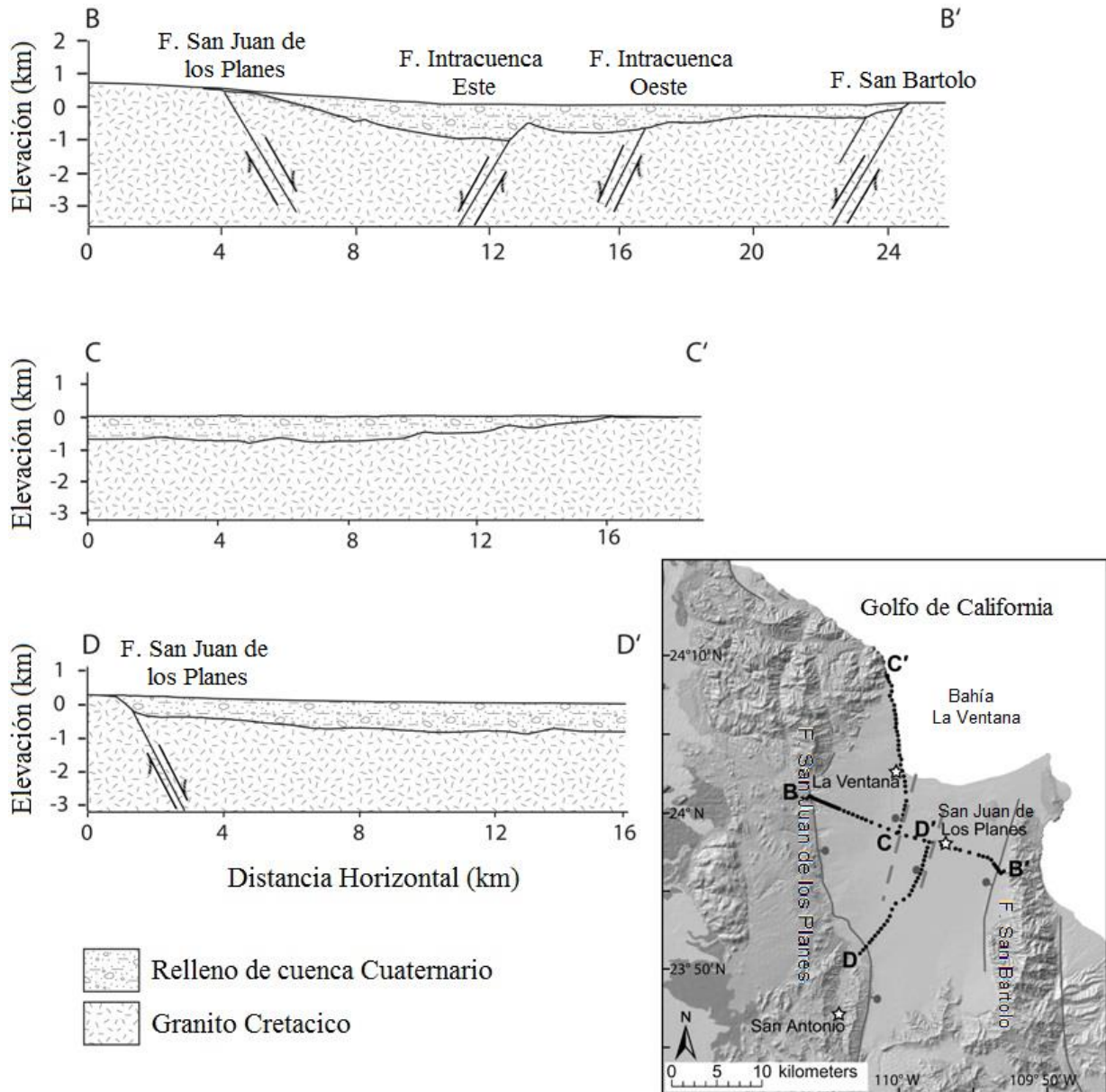


Figura 6. Secciones geológicas transversales simples a través de la cuenca San Juan de los Planes a partir de datos gravimétricos y geología de superficie Modificado de Busch *et al.*, 2011, p 116. La línea B-B' muestra que la cuenca es un graben delimitado por las fallas San Juan de los Planes al oeste y la falla La Gata/ San Bartolo al este. Considere la asimetría, la parte más profunda de la cuenca se encuentra al oeste del centro, flanqueada por lecho rocoso intracuenca de ~0.5 a 1 km de profundidad. La línea C-C' indica que el lecho rocoso se eleva hacia el lado norte, posiblemente debido a que la línea intersecta el extremo norte de la zona de falla oblicua, donde la actividad ha disminuido y tiene menor el desplazamiento. La línea D-D' presenta la disminución del grosor del lecho rocoso desde el centro de la cuenca hacia el sur. En el extremo sur de la línea gravimétrica, la cuenca se eleva abruptamente, aportando evidencia superficial de la presencia de una falla normal con buzamiento noreste acomodando ~500 m de deslizamiento total. El mapa insertado presenta las locaciones de las líneas de gravedad (líneas punteadas). Las líneas solidas en gris representan las fallas Cuaternarias normales activas. Las líneas discontinuas indican la localización de las fallas intracuenca, inferidas por gravimetría, los círculos junto a las fallas indican el bloque hundido.

3.3 Hidrogeología

La hidrogeología del Distrito SA-ET comprende tres cuencas hidrográficas: Cañada Honda, El Carrizal y San Juan de los Planes (CSJP) (Figura 7). Al sur del Distrito SA-ET la cuenca Cañada Honda vincula áreas mineralizadas identificadas como prospectos mineros, ubicadas al norte de la cuenca dentro de la subcuenca La Muela, con la costa del Pacífico. A partir del poblado de El Triunfo, el Distrito se comunica con el Pacífico a través de la cuenca El Carrizal, mientras que las minas de San Antonio están conectadas con el Golfo de California mediante la CSJP.

La CSJP cubre un área aproximada de 790 km², su forma es elongada de tipo axial con una densidad uniforme de drenaje. Los escurrimientos son de régimen intermitente y se diluyen al infiltrarse en la planicie aluvial. Ocasionalmente las corrientes fluyen hasta desembocar en el Golfo de California (CNA, 2003). El cauce principal de la CSJP es el arroyo San Antonio, que proviene de la localidad con el mismo nombre. El arroyo forma corrientes entrelazadas en la parte baja de la cuenca, presentando a meandros divagantes por efecto de la disminución en la pendiente y el incremento en el cauce de aportes de los afluentes.

El acuífero regional está clasificado como libre en medio poroso y semiconfinado (CNA, 2003). Se formó bajo las condiciones locales de un basamento granítico impermeable con un relleno sedimentario granular no consolidado. El acuífero SJP se recarga mediante infiltraciones del agua de lluvia y aportes de los arroyos (CNA, 2003). Sin embargo, la sobreexplotación del acuífero ha provocado una inversión del gradiente hidráulico subterráneo en la zona de la costa, dando lugar a una intrusión salina. La Comisión Nacional del Agua (2003) concluye que la intrusión salina afecta ~12 km tierra adentro en la zona oriental y ~7 km al occidente, sin embargo, diez años después, se desconocen los límites del frente de la intrusión salina.

3.4 Clima

Dentro del área predominan dos tipos de clima. El clima muy seco semicálido se presenta en las áreas con altitud desde el nivel del mar hasta los 400 msnm. La temperatura promedio anual es de 22° a 23 °C y la precipitación total anual varía de 50 a 400 mm. El clima seco semicálido circunda las laderas situadas entre los 300 y 800 msnm. La temperatura media anual es de 21.5 °C y la precipitación total al año va de 360 a 395 mm. Alrededor del área de estudio se presenta el clima seco semicálido entre los 200 y los 1 000 msnm. La temperatura promedio anual es de 18° a 22 °C y la precipitación total anual oscila entre los 50 y 280 mm (Figura 9) (INEGI, 2012).

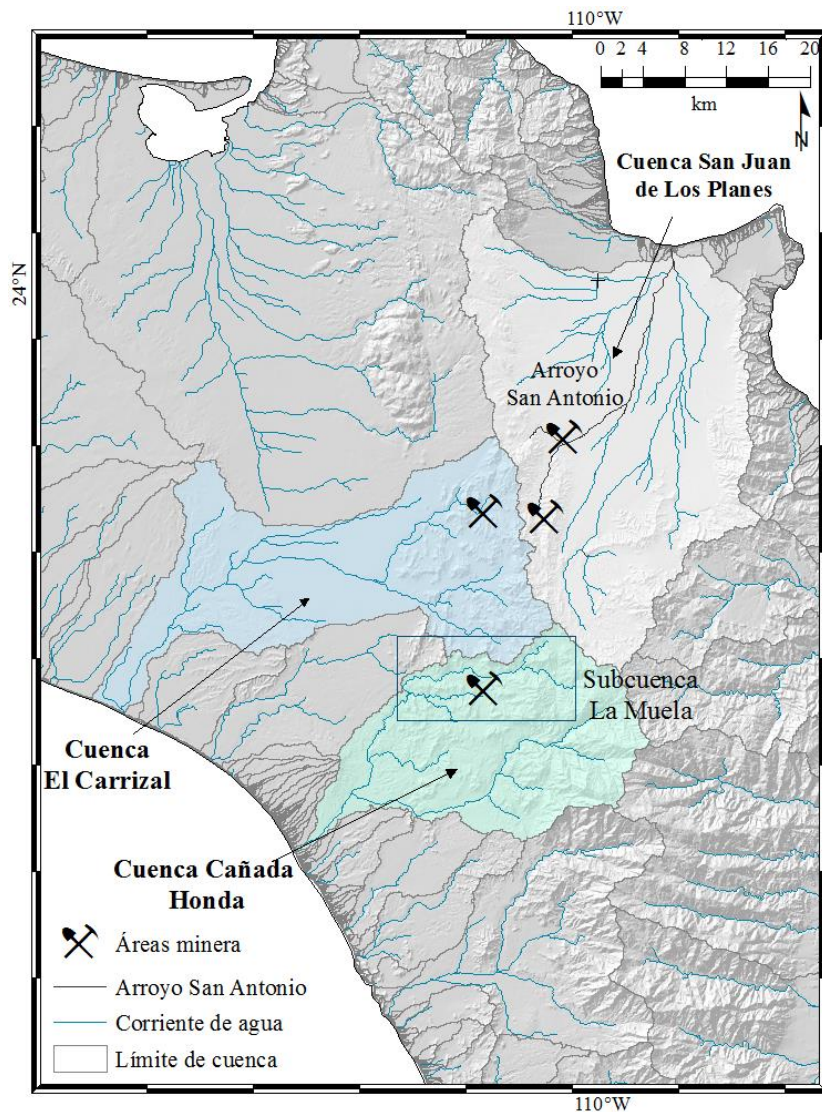


Figura 7. Mapa hidrogeológico. Corrientes de agua y delimitación de cuencas a partir del modelo de elevación INEGI, 2012 con el software ArcGIS v10.1. Las cuencas San Juan de los Planes, El Carrizal y Cañada Honda se resaltan con diferentes colores de relleno.

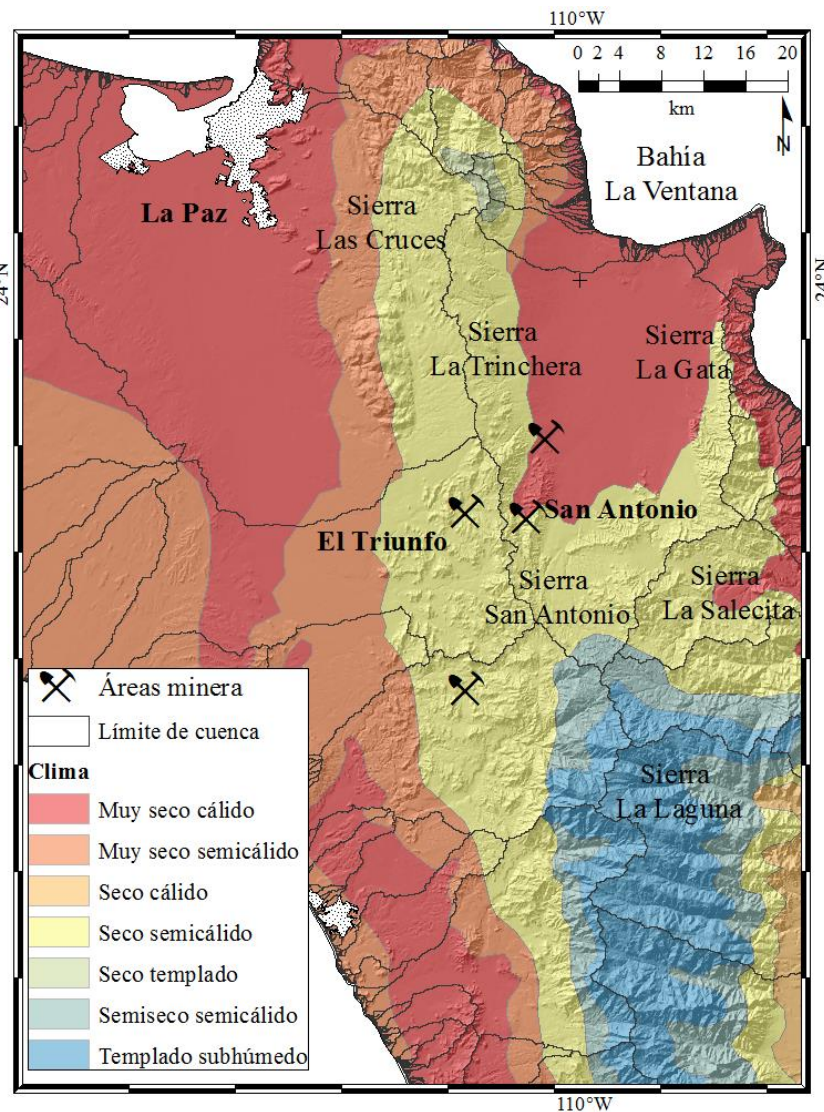


Figura 8. Mapa de climas dominantes en la región. Modificado de INEGI, 2013. Cuencas delimitadas a partir del modelo de elevación INEGI, 2012. Las partes altas presentan climas templados, mientras que los climas cálidos predominan en la región costera.

En las regiones altas el viento tiene una dirección norte durante la temporada de lluvias y se mantiene en esa dirección la mayor parte del año, con vientos débiles en verano y moderados en invierno. La porción costera presenta dos patrones de viento. Vientos del sur y sureste ocurren al final de primavera y persisten en verano hasta principio de otoño, se presentan combinados con calma frecuente. Los vientos del norte y noroeste son dominantes a finales de otoño, durante el invierno y al inicio de la primavera. (Del Rosal Pardo, 2003). La temporada de huracanes en el Pacífico Este va del 15 de mayo al 30 de noviembre, con un incremento de actividad en agosto y septiembre (NOAA, 2012).

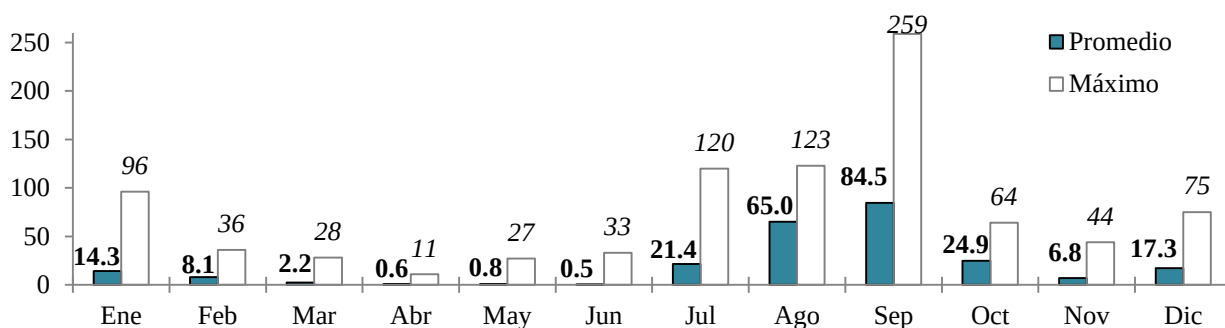


Figura 9. Gráfico de precipitación promedio mensual y máximos registrados (mm) para El Triunfo, San Antonio B. C. S. Periodo de registro 1961-2008, excepto 1992 y 1994 (PEAC, 2013).

3.5 Mineralización

La mineralización hidrotermal de la región minera La Paz-Los Cabos está representada por estructuras tabularas y vetas asociadas a falla con valores de producción de Au, Ag y As, y en ocasiones de Pb, Zn y Mb. Están emplazados en granitoides de composición félsica a mafia que con intrusiones de esquisto de biotita y gneis de cuarzo feldespático. En áreas como Los Uvares, Paredones Amarillos y al este de San Antonio (Figura 10), se presentan zonas mineralizadas en microvetillas (0.1 a 1 mm) de cuarzo, calcita y sulfuros; así como sulfuros diseminados, asociados a milonitas dentro de granitoides de diorita y cuarzodiorita. (SGM, 1999).

El Distrito SA-ET comprende a las estructuras mineralizadas localizadas cerca de los poblados de San Antonio y El Triunfo, siendo la zona mineralizada más importante de la región La Paz-Los Cabos

3.5.1 Distrito Minero San Antonio-El Triunfo

La mineralización del Distrito se presenta como vetas de fisura y como diseminados en zonas de cizalla. El 95% de la producción del Distrito proviene de las vetas de fisura (SGM, 1999).

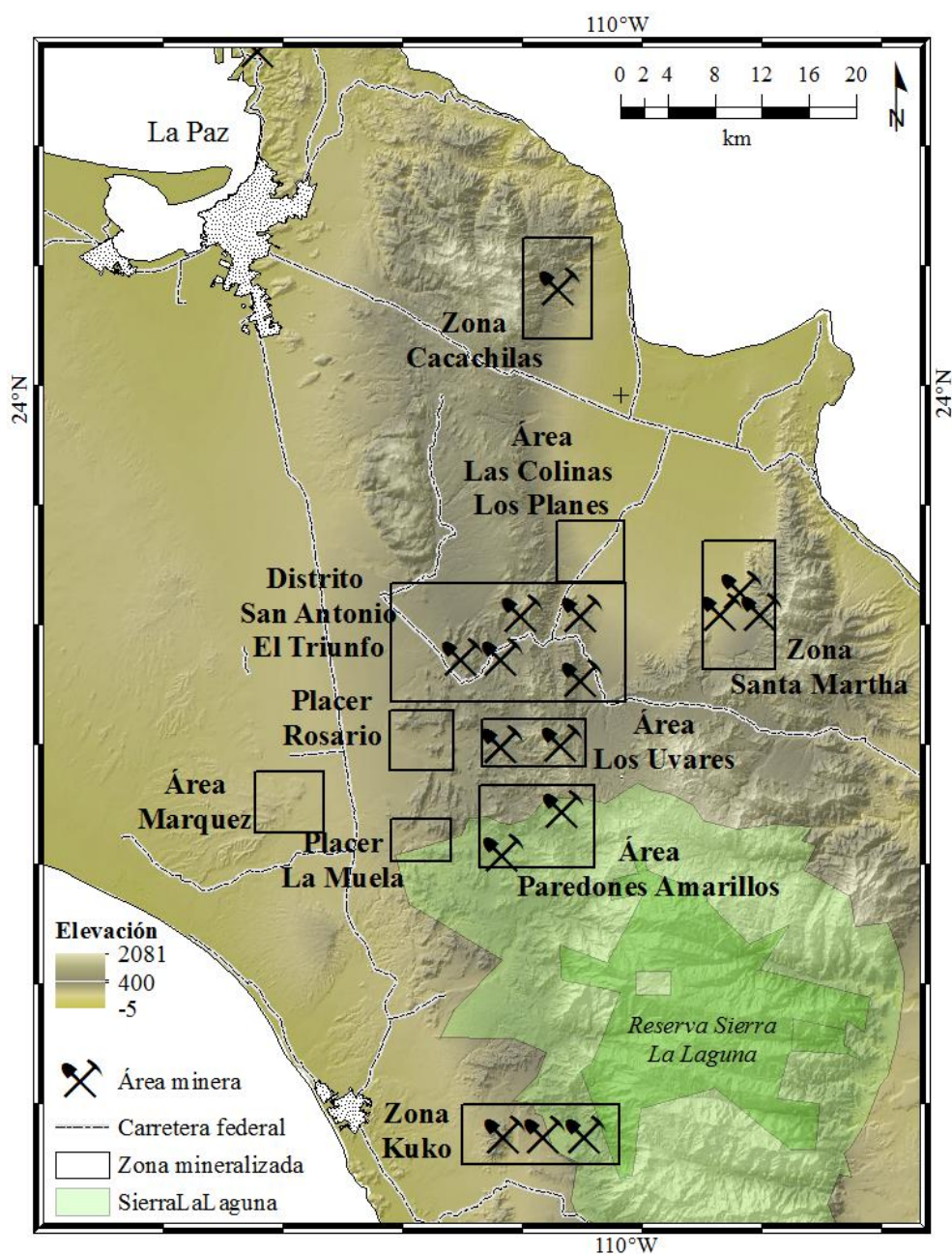


Figura 10. Mapa de ubicación de distritos mineros y áreas mineralizadas en la región de La Paz-Los Cabos. Modificado del modelo de elevación INEGI, 2012; áreas mineralizadas modificadas de SGM, 1999. Se incluyen los límites de la reserva de la biosfera Sierra La Laguna.

3.5.1.1 Depósitos en vetas de fisura

Las vetas de fisura se asocian a zonas de contacto, a fracturas en zonas de falla y a diques mineralizados. Se distinguen tres sistemas de estructuras mineralizadas localizadas en El Triunfo, al oriente de San Antonio y en el sector Reforma-La Testera en la porción central del Distrito.

El sistema El Triunfo presenta estructuras con rumbo N 30° E, con buzamiento de 30°-40° al SE y se localiza tanto al poniente, como al este y noroeste del poblado El Triunfo. Las vetas se

encuentran encajonadas en diorita, esquisto cuarzo-feldespático y gneis, presentando una longitud de 600 m a 5 km y un espesor promedio de 0.8 m. El sistema Reforma-Testera presenta rumbo al N y buzamiento de 50°-80° al O. La roca encajonante es diorita de hornblenda y granodiorita, las vetas tienen longitud de 2 a 5 km y espesor promedio de 0.7 m. El sistema San Antonio contiene vetas encajonadas en rocas metamórficas y en contactos metamórfico-intrusivo con espesor de 0.3 a 2 m y longitud de hasta 3 km, no se reporta una orientación preferencial (SGM, 1999).

La mineralización hidrotermal de relleno de fisura está constituida por una matriz brechada de cuarzo y calcita con óxidos, sulfuros de oro y plata, sulfosales (pirargirita, proustita), hematita, limonita, pirita, calcopirita, arsenopirita, galena, estibinita y bornita. Los productos secundarios son malaquita y azurita. La mineralización se originó a partir de soluciones hidrotermales, que transportaron iones metálicos por las fracturas y fallas durante la deformación tectónica terciaria. Las soluciones precipitaron ante cambios en las condiciones de pH y temperatura. Existen datos de leyes promedio de 6 g/t Au, 328 g/t Au, 2.4 g/t Pb, 1.2 g/t Zn y 0.3 g/t Cu (SGM, 1999).

3.5.1.2 Depósitos en zonas de cizalla

Los depósitos de zona de cizalla se originaron en condiciones mesotermales de emplazamiento profundo. El espesor de la zona cataclástica mineralizada es de entre 5 y 8 m, presenta un rumbo de N 10° O a N 10° E y buzamiento de 15° a 35° al O. La mineralización en la zona milonítica, se presenta como vetillas y microvetillas de cuarzo en el contacto tectónico entre diorita de hornblenda y granodiorita, y como minerales diseminados en sectores milonitizados. La mineralización está constituida por pirita, arsenopirita, calcopirita, esfalerita y gabro, con distribución irregular. Sus leyes se calculan junto con la de los depósitos en vetas de fisura (SGM, 1999).

Las vetas de fisuras y los depósitos de cizalla del Distrito SA-ET generalmente presentan óxidos en su superficie. Los óxidos desaparecen gradualmente a profundidad y conforme aumenta la presencia de sulfuros. La oxidación de los sulfuros por acción del agua meteórica, en los niveles superiores de vetas y cuerpos minerales, ha producido una zona supergénica en las principales estructuras mineralizadas del Distrito SA-ET. La oxidación de lugar a una asociación mineralógica constituida por limonita, hematita, pirolusita, siderita, scorodita, arseniosiderita y calcita. Se presentan halos de silicificación, caolinitización y propilitización cerca de las estructuras mineralizadas, en las rocas encajonantes. Además se han reportado zonas con desarrollo de carbonatización y alteración débil a sericita (SGM, 1999).

3.5.2 Otras áreas de interés minero

3.5.2.1 Paredones amarillos

La estructura más importante del área es una zona de falla con desarrollo de cataclasita, ocupando un espacio entre la granodiorita y el complejo diorítico. Tiene más de 10 km de extensión y rumbo N-S y variaciones al NE, con buzamiento de 42° a 65° al E y SE. La mineralización se ha observado dentro de la cataclasita en un segmento de ~1.5 km, con espesores variables de 9 a 15 m. En el alto estructural, la diorita se presenta con frecuencia cizallada y milonitizada, con alteración a clorita. Al bajo estructural, la granodiorita presenta alteración a sericita, de débil a moderada, mientras que en la zona cataclástica la sericitización es fuerte y abundante.

La mineralización consiste en vetillas, microvetillas y diseminado, con cantidades variables de sulfuros de hierro y metales base, con oro y plata. Los sulfuros están representados por pirita, arsenopirita, calcopirita y en menor grado galena, sericita, cuarzo y feldespato potásico. Se calcula una ley de 1 a 3 g/t Au (SGM, 1999).

3.5.2.2 Los Planes y Las Colinas

La mineralización en las dos áreas está asociada a zonas de cizalla de bajo ángulo y estructuras de alto ángulo con rumbo N-S, que son los conductos probables de mineralización hidrotermal originada en rocas granodioríticas peraluminosas, que cortan a las rocas metamórficas del basamento cristalino. Las zonas de cizalla de bajo ángulo se encuentran ocupadas por cataclasitas y milonitas.

En Las Colinas la principal estructura mineralizada está emplazada en una unidad de milonitas y cataclasitas, con un espesor de 25 a 35 m. En Los Planes se presentan varias zonas subparalelas de cataclasita a milonita, que en conjunto forman una unidad de 100 m de espesor. La unidad de cataclasita tiene un rumbo N-S y un buzamiento de 45° al O, en Las Colinas y en Los Planes.

La mineralización se presenta en todo tipo de rocas cristalinas a lo largo de fallas, fracturas y microfracturas. La cataclasita contiene principalmente pirita y otros sulfuros como arsenopirita, calcopirita. La alteración dominante en la cataclasita es la cloritización y la alteración dominante en las unidades de cataclasita y milonita es la sericitización. Se estiman leyes de 1.05 g/t Au (Pediment Gold Corp, 2009).

3.5.2.3 Los Uvares

La mineralización está asociada a cuerpos tonalíticos milonitizados que atraviesan el conjunto ígneo-intrusivo, predominantemente granodiorítico que forma parte de una estructura batolítica de BLC. Diques postminerales de alaskita y diorita cortan a la tonalita mineralizada, en ocasiones desplazándola. Los diques de tonalita milonitizada presentan un rumbo N 10°-45° O, con buzamiento de 46°-70° al NE, conformando una zona de cizalla de forma tabular. El espesor de la zona milonítica y cataclástica varía de 7 a 25 m, con un promedio de 12 m y una longitud de 1.5 km. Un sistema de fallas y fracturas de rumbo NE-SO e inclinación al SE, desplaza a la estructura mineralizada en varios sectores (SGM, 1999).

La tonalita presenta texturas cataclásticas y milonitizadas, con presencia de vetillas y microvetillas rellenas de cuarzo y/o sericita. La alteración más extensa está constituida por clorita, carbonato y epidota. La mineralización aurífera se asocia a zonas donde predomina la alteración de cuarzo-sericita y clorita-cuarzo. La mineralización, en conjunto, está compuesta por diseminados y finas vetillas de cuarzo-calcita, con pirita, calcopirita y óxidos de hierro (hematita y limonita) y en menor cantidad arsenopirita y carbonatos de cobre. Presenta una ley media de 3 g/t Au (SGM, 1999).

3.5.2.4 Depósitos de Placer

En la región, al sur y sureste del Distrito SA-ET, existen placeres auríferos aluviales y proluviales. Los aluviales se ubican en los valles de El Rosario y La Muela, mientras que los proluviales se localizan en terrenos aluviales que sobreyacen a los sedimentos del Mioceno, en la zona de Márquez y en menor escala, en los lechos de los arroyos de la región.

Los placeres aluviales son producto de la erosión de las vetas y zonas de cizalla aurífera. La mineralización se comporta de manera irregular siendo más frecuente en zonas con fracturamiento intenso, alcanzando espesores de hasta 2 m.

Los placeres proluviales se asocian a una capa laterítica de color rojizo pardo amarillento, que culmina en las terrazas con espesores desde unos cuantos centímetros hasta 8 m. Gradúa hacia abajo a una zona de arenas y arcillas con lentes de grava, que pasan transicionalmente a areniscas del Mioceno. No existen cálculos confiables de las reservas de estos depósitos, se documentan leyes de 2 g/t Au (SGM, 1999).

3.6 Historia de la actividad minera

La producción minera acumulada del Distrito SA-ET alcanza un total de 1 426 000 toneladas minadas. De estas se procesaron ~ 900 000 toneladas, obteniendo 3 576 kg de Au, 661 toneladas de Ag y 2 500 toneladas de Pb. El Distrito SA-ET 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.

En 1748 se iniciaron los primeros trabajos en algunas vetas del Real de Minas de Santa Ana, en cuyas cercanías nacerían después los poblados de El Triunfo y San Antonio (SGM, 1999).

Otras minas se abrieron en la segunda mitad del siglo XVIII sobre las vetas Mina Rica, San José, Santa Gertrudis, El Nacimiento, San Pedro y La Valenciana. En este primer período de 1748 a 1768, la explotación fue rudimentaria, caótica, intermitente y a muy pequeña escala, dirigida principalmente a extraer las “cabezas de vetas” o partes más superficiales de las estructuras mineralizadas conocidas. Hacia 1785 la actividad minera prácticamente cesó y muchos mineros abandonaron el lugar (SGM, 1999).

En 1830 la actividad se reanudó esporádicamente, hacia 1875 se contaba con 25 minas en operación irregular. En 1862 se descubrió una bonanza en la parte septentrional del sistema de vetas de El Triunfo, que atrajo a numerosos mineros y llevó a la fundación del pueblo del mismo nombre (Figura 11A) (SGM, 1999). La primera empresa que se formó en el Distrito SA-ET fue *El Triunfo Mining and Commercial Company* (*The Progreso Mining Company* en 1878), la cual rehabilitó las minas antiguas, abrió otras nuevas, instaló malacates de vapor y substituyó el método de patio por los de cianuración y fundición. La empresa instaló una planta al norte de San Antonio (Columbinas) para el tratamiento directo de los óxidos por cianuración y otra en El Triunfo para los minerales mixtos de óxidos y sulfuros, por calcinación, cianuración y fundición (Escandón-Valle, 1983). La compañía trabajó de manera permanente hasta 1895, cuando se inundaron las obras mineras a consecuencia del gran ciclón que azotó en ese año a la península, decayendo la actividad minera en la región en los siguientes 20 años (SGM, 1999).

Entre 1900 y 1920 se produjeron de 20 a 25 toneladas al día de mineral procedente de terreros oxidados y jales de El Triunfo. En 1926, se impulsó la minería en el área, al establecer una planta de beneficio en La Posta y realizar labores mineras al norte del Distrito SA-ET hasta 1937, cuando suspendió actividades por conflictos laborales. Durante la época de la Segunda Guerra

Mundial se instaló otra planta de beneficio para la recuperación de As, pero no logró producir ni una sola tonelada de mineral, debido al derrumbe en el precio del metal al final del conflicto. En la misma época se trabajaron varias minas en el sistema La Reforma-La Testera que calcinaban el mineral en su propio horno (Figura 11B) o en la planta de Los San Juanes (SGM, 1999). Desde entonces y hasta 1950, sólo unos cuantos particulares pepenaban mineral de terreros oxidados y jales antiguos. De 1950 a 1957, el Distrito SA-ET se reactivó parcialmente gracias a la instalación de una planta de medio-pesado y flotación, la cual cerró en 1957, debido a las bajas recuperaciones y los altos costos. Desde 1958, al presente el Distrito SA-ET ha estado semiparalizado, sólo con pequeñas operaciones domésticas en pilas de cianuración o explotación de algunas localidades a escala de gambusinaje (SGM, 1999).

Como resultado de la actividad minera a través de la historia del distrito, depósitos de jales mineros (alrededor de 30 relaves) se han dejado al descubierto en el área. Estos desechos han sido clasificados como jales oxidados, mineral de veta de baja ley, cúmulos de lixiviado de cianuro y productos secundarios (ceniza) en los hornos de las antiguas plantas procesadoras y de fundición (arsenolita As_2O_3) (Carrillo-Chávez *et al.*, 2000). Todos estos residuos se encuentran bajo efecto de erosión de las lluvias estacionales y de los procesos de transporte eólico.



Figura 11. A) Fotografía de la entrada a la comunidad de El Triunfo, municipio de La Paz, Baja California Sur. B) Fotografía del antiguo horno de fundición y restos de la planta de procesamiento de El Triunfo.

3.7 Estudios previos en el área

En los últimos años se han llevado a cabo diferentes estudios con el objetivo de identificar mecanismos de transporte de elementos metálicos y metaloides a lo largo de las cuencas cercanas al Distrito SA-ET.

Los trabajos de Carrillo & Drever (1998) dentro en el área del Distrito SA-ET describen la adsorción de As en los acuíferos adyacentes determinando la mineralogía y elementos menores en los sedimentos. Los resultados indican alto contenido de hierro (Fe_2O_3) en sedimentos de los acuíferos (10-12%). En el mismo estudio, datos experimentales comparan la adsorción de As en las muestras de los acuíferos con la adsorción de As usando modelación geoquímica y de especiación por computadora. De acuerdo con este estudio, el As es adsorbido por hidróxidos de Fe ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), estimando un periodo de 700 a 5 000 años para que una pluma hipotética de As se transporte desde el Distrito SA-ET hasta La Paz y el poblado de San Juan de los Planes.

Posteriormente Carrillo y colaboradores (2000) realizaron un estudio geoquímico en las aguas subterráneas en las cuencas de El Carrizal y SJP, donde correlacionaron concentraciones de As, Hg, SO_4^{-2} y Zn (ppm) con la distancia al Distrito SA-ET. Reportando 1500 ppm de sólidos totales disueltos (TDS) y 0.4 ppm de As en el área de operaciones del Distrito SA-ET y de 500 ppm de TDS y 0.01 ppm de As en zonas alejadas. Las concentraciones de sulfatos y carbonatos son altas cerca del área mineralizada y disminuyen conforme se alejan. En el mismo estudio, se estimó la existencia de entre 800 000 a 1 millón de toneladas de desechos, distribuidos en 350-400 km^2 .

Naranjo-Pulido y colaboradores (2002) evaluaron el contenido de As en perfiles de suelos cercanos a las minas del Distrito SA-ET (Figura 12); muestrearon en 3 intervalos a 15 cm de profundidad cada uno (0-45 cm) y se analizaron las muestras en un espectrómetro de absorción atómica. Las concentraciones de los suelos cercanos a los desechos mineros son de 20.86 ppm y su valor más bajo es de 5.60 ppm. En el punto de control alejado del Distrito SA-ET se reportan 0.49 ppm de As.

Volke-Sepúlveda y colaboradores (2003) publicaron los resultados de la caracterización geoquímica y granulométrica de muestras de suelos y desechos mineros, donde presentan altas concentraciones de As, Cd, Pb y Zn en suelos naturales (Figura 12). En el estudio, reportan concentraciones de 826 ppm de As, 1 032 ppm de Pb, 1.2 ppm de Hg y 1 599 ppm de Zn en suelos naturales dentro del Distrito SA-ET.

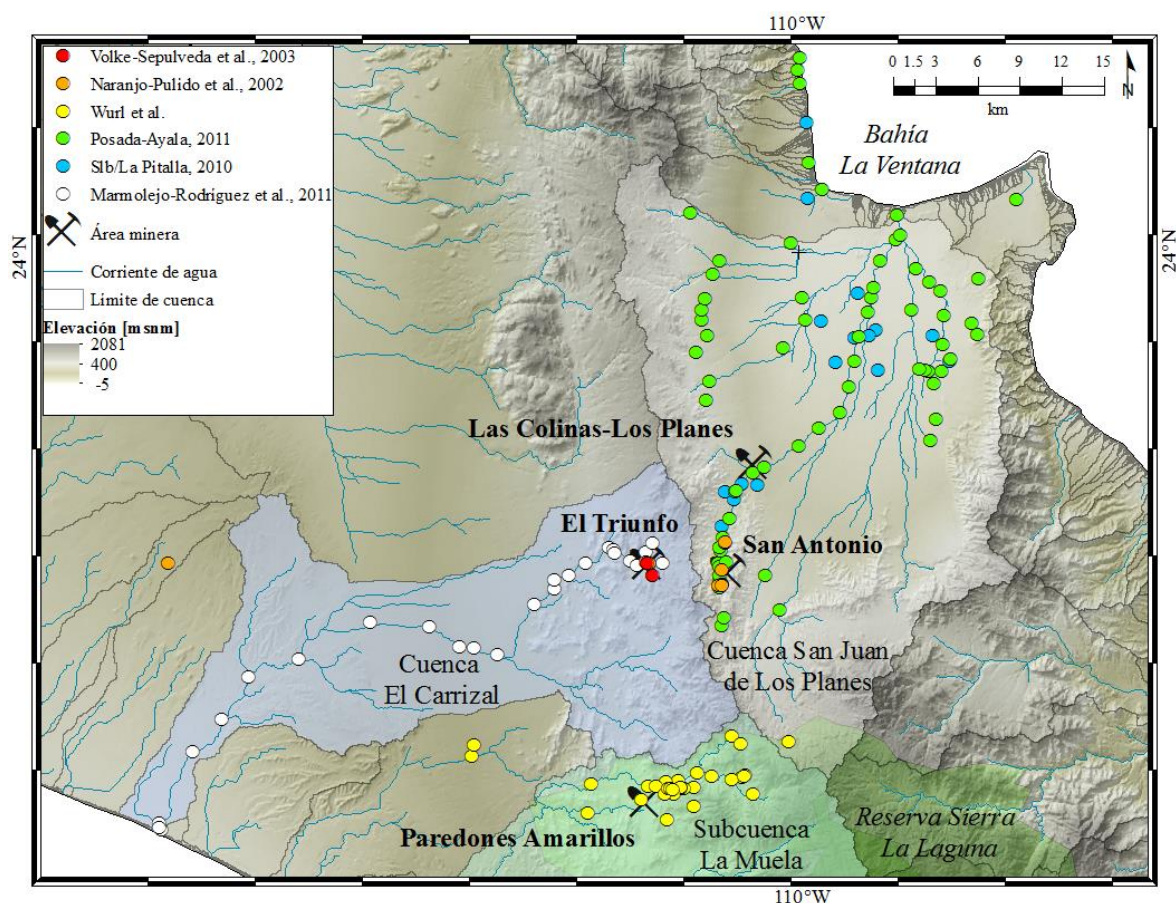


Figura 12. Mapa de localidades muestreadas en estudios previos cerca del Distrito SA-ET y cuencas adyacentes. Corrientes de agua y delimitación de cuencas a partir del modelo de elevación INEGI, 2012. Suelos muestreados por Naranjo-Pulido *et al.* (2002) y Volke-Sepúlveda *et al.* (2003). Sedimento de arroyo colectados por Marmolejo-Rodríguez *et al.* (2011) y Posada-Ayala (2011). Pozos de agua subterránea estudiados por Slb/Pitalla (2010) y Wurl *et al.* (datos inéditos). Corrientes de agua y delimitación de cuencas a partir del modelo de elevación INEGI, 2012

Estudios de hidrogeoquímica y calidad de agua subterránea, realizados en pozos por la Comisión Nacional del Agua (CNA, 2003) reportan datos de TDS que van de los 400 a 3200 ppm, con un valor promedio de 2300 ppm. Los valores máximos de ppm se localizan cerca de la comunidad de San Juan de los Planes. En el mismo estudio la CNA reporta un pozo al oeste de la cuenca con características hidrogeoquímicas anómalas y elevadas concentraciones de As (sin dato) que rebasa la norma de agua potable. Esta anomalía la asocian a la falla SJP y a las rocas graníticas subyacentes.

En años más recientes Marmolejo-Rodríguez y colaboradores (2011) investigaron la migración de As, Hg, Pb y Zn partiendo de la mina El Triunfo y a través de la cuenca El Carrizal (Figura 12). Las concentraciones medidas con ICP-MS en los sedimentos del arroyo se normalizaron mediante factores de enriquecimiento (NEF) con respecto a las concentraciones de referencia regionales (BL) documentadas en el mismo estudio ($As=7.9 \pm 2.7$ ppm, $Pb=19.2 \pm 9.2$ ppm,

Hg= 10.5 ± 5.3 ppm, Zn= 28.9 ± 10.5 ppm). Las mediciones reportan concentraciones en los desechos (jales) de El Triunfo de 8 890 ppm de As, 92 700 ppm de Pb, 336 ppm de Hg, 49 600 ppm de Zn. Los NEF en los sedimentos del arroyo El Carrizal son de 3.2 a 22 para As, de 2.8 a 24 para Pb, de 1.24 a 7.5 para Hg y de 3 a 22 para Zn. En el estudio menciona que NEF clasifican los valores de enriquecimiento de 1 a 3 como bajos, de 3 a 10 moderados; 10 a 25 severos; de 25 a 50 muy severos y mayores a 50 como extremadamente severos.

En 2011 Posada-Ayala realizó una investigación aplicando la misma metodología de medición (ICP-MS), para realizar la caracterización geoquímica en la CSJP y bahía La Ventana, evaluando mediante normalización el enriquecimiento de los elementos traza (Figura 13). En el caso de los desechos de la mina se documentan concentraciones de 208 000 ppm de As, 12 100 ppm de Pb, 508 ppm de Zn y 7 ppm de Hg. En los sedimentos de arroyo, cercanos a la mina, se reportan valores máximos de 10 754 ppm de As, 938 ppm de Pb, 115 ppm de Zn y 34.5 ppm de Hg y los valores mínimos en las localidades más alejadas con: 0.65 ppm de As, 4 ppm de Pb, 10 ppm de Zn y 0.9 ppm de Hg. Sin embargo, en localidades alejadas de la mina y al oeste de la CSJP, el mismo estudio reporta concentraciones de 118 843 ppm de As, 3 965 ppm de Pb, 265 ppm de Zn y 54.2 ppm de Hg. Los focos de concentración de los metales mencionados no se ubican en las mismas localidades, sin embargo los elementos siguen patrones similares de distribución e incrementos hacia el oeste de la CSJP y del Arroyo San Antonio.

Wurl y colaboradores (datos inéditos) estudian el contenido de As en aguas subterráneas en pozos ubicados hacia el sur del Distrito SA-ET en la subcuenca La Muela (Figura 12). Los estudios geoquímicos presentan concentraciones de As disuelto en agua subterránea de ~ 0.1 ppm a 0.045 ppm, indicando que el agua subterránea se encuentra afectada por contaminación antropogénica y natural como resultado de la actividad minera y del hidrotermalismo, respectivamente.

La mayoría de los estudios en el área concluye que conforme aumenta la distancia del Distrito SA-ET disminuye la concentración de los elementos analizados y todos refieren incrementos anómalos en localidades alejadas y no influenciadas por el Distrito SA-ET.

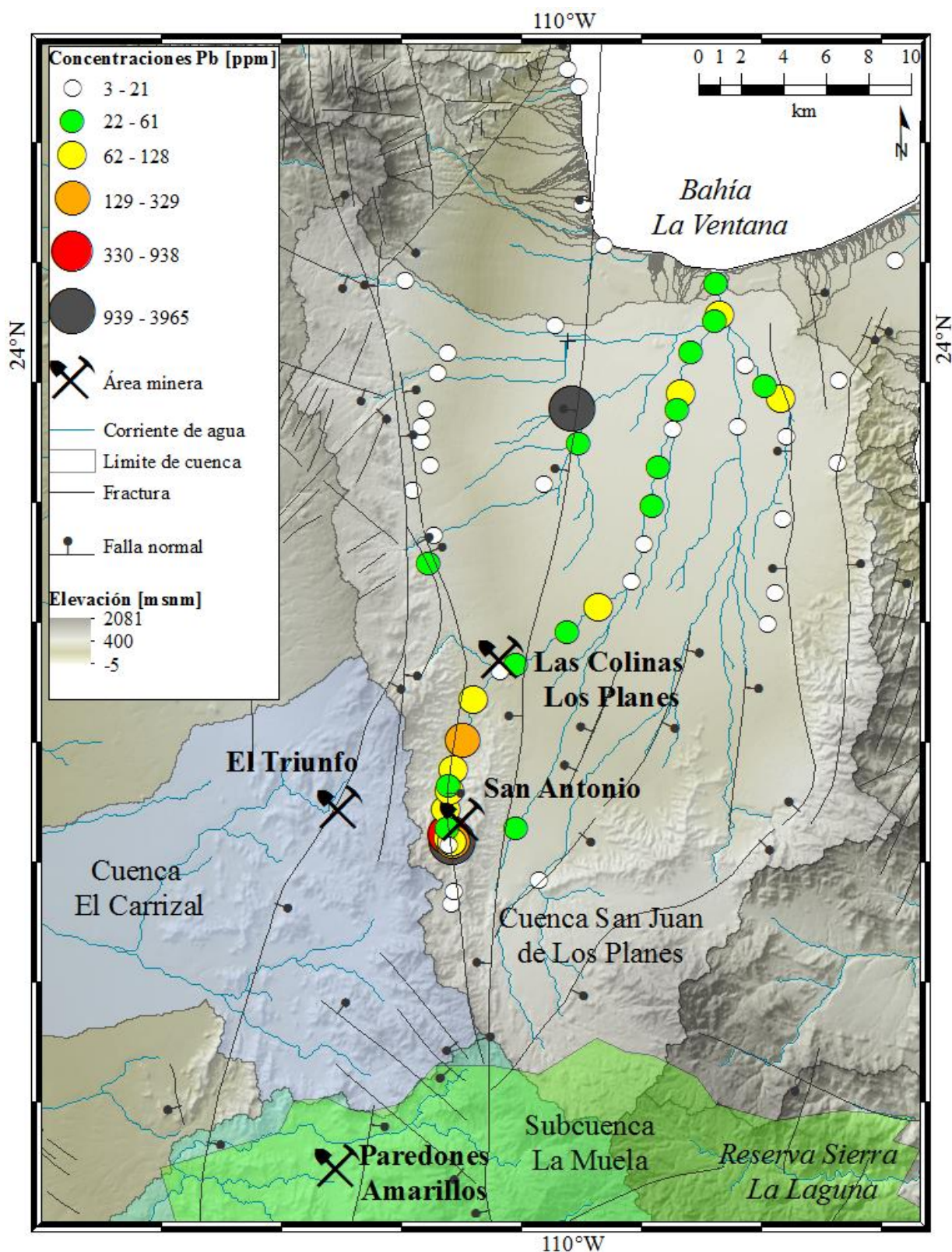


Figura 13. Mapa de localidades muestreadas y concentraciones de Pb [ppm] documentados por Posada-Ayala (2011). Los valores mayores se presentan en el Distrito SA-ET y disminuyen hacia la parte baja de la cuenca. Se indican los nombres de las cuencas y las área de interés minero cercanas. Se aprecia una alta concentración en localidades sobre la falla Intracuenca Oeste de SJP. Se incluyen los límites de la reserva de la biosfera Sierra La Laguna. Corrientes de agua y delimitación de cuencas a partir del modelo de elevación INEGI, 2012. Datos inéditos cortesía de John Fletcher.

Metodología

4.1 Muestreo en campo.

Se recolectaron muestras de agua subterránea, de sedimentos, de roca total con mineralización diseminada, sulfuros de veta y desechos calcinados. El muestreo se realizó entre el 13 y 21 de octubre de 2012 hacía el final de la temporada de huracanes. Los criterios de selección de los sitios muestreados se basan en las concentraciones de metales y metaloides (e.g. As y Pb) documentados por estudios previos (Sección 3.5); junto con otros parámetros a considerar de acuerdo al tipo de muestra, como se explica más adelante.

Se seleccionaron un total de 24 muestras para las mediciones de razones isotópicas de Pb: 10 de agua subterránea (A01, A02, A06, A07, A10, A11, A12, A13, A14), 9 de sedimentos de arroyo (S02, S05, S08, S10, S12, S14), 2 de roca total con mineralización diseminada (D2, D5), 2 de sulfuros emplazados en vetas (M1, M3) y 1 de desecho calcinado (C4). La Figura 14 presenta el mapa con las localidades seleccionadas, las coordenadas de los sitios se presentan en la Tabla 3.

4.1.1 Aguas subterráneas

En base a las concentraciones reportadas en el estudio: “*Delimitación y caracterización de recursos de agua, Proyecto San Antonio, BCS*”; elaborado por Schlumberger Water Services (2010) para la Compañía Minera Pitalla; además se consideraron los datos de concentraciones y estudios hidrogeoquímicos previos realizados por el Dr. Jobst Wurl y colaboradores, además de testimonios de los pobladores referentes a manifestaciones hidrotermales. Se seleccionó un total de 14 pozos de monitoreo y de consumo.

Previo al trabajo en campo se prepararon recipientes de muestreo, con capacidad de 100 mL (Nalgene® LDPE); se les agregó ácido clorhídrico (HCl) 2M y se calentaron en placas térmicas a 40 °C durante varios días, para eliminar rastros de Pb. Al preparar el equipo para su traslado en campo, se vació el HCl y se rellenó el recipiente con agua ultrapura (Milli-Q, MQ).

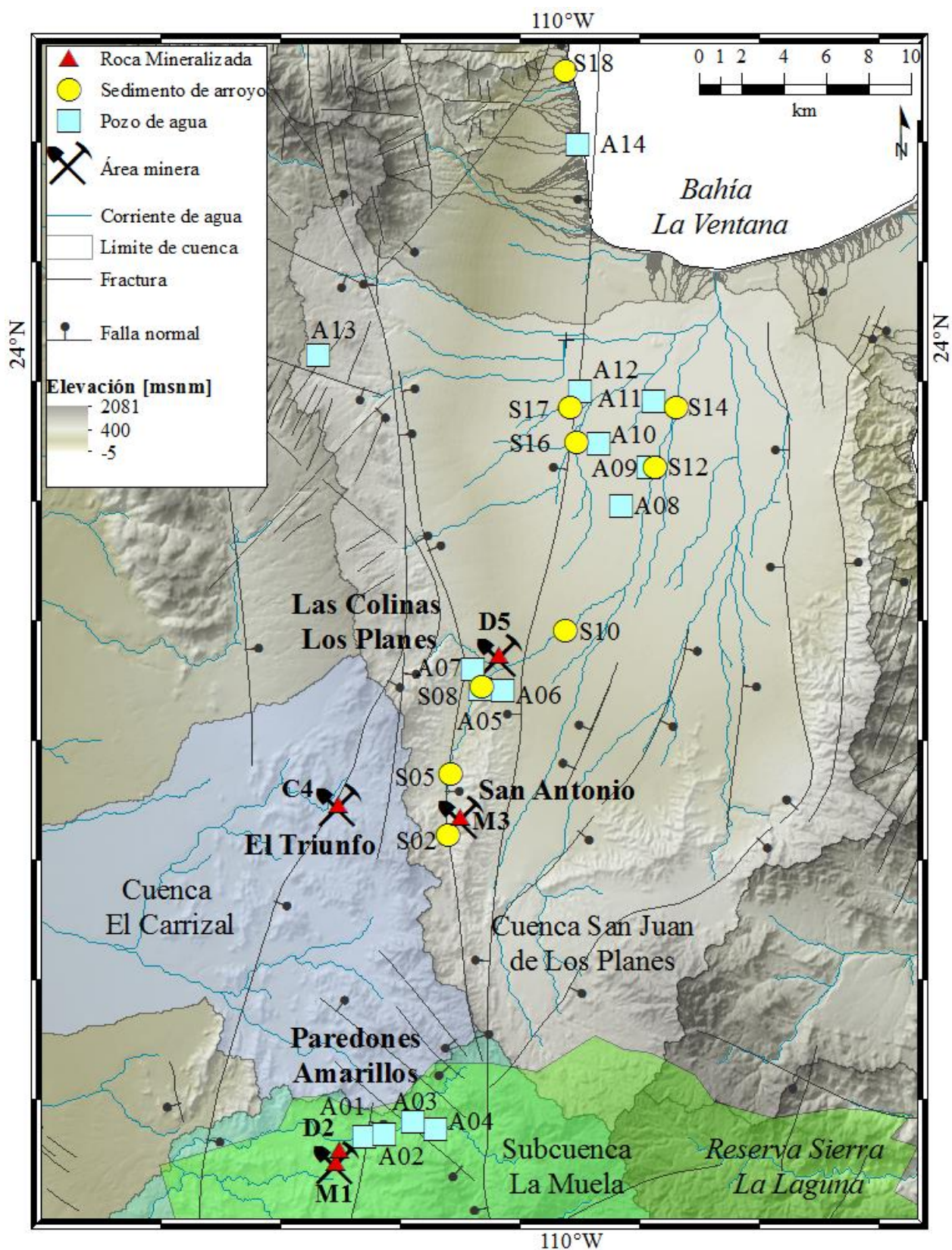


Figura 14. Mapa de localidades muestreadas en el presente estudio. Corrientes de agua y delimitación de cuencas a partir del modelo de elevación INEGI, 2012. Datos inéditos cortesía de John Fletcher. La letra S indica sedimentos, A para agua subterránea, M mineral de sulfuro en veta, D roca con mineralización diseminada y C para calcinado. Se indican los nombres de las cuencas y las área de interés minero muestreadas. Se incluyen los límites de la reserva de la biosfera Sierra La Laguna.

Tabla 3. Ubicación de las localidades muestreadas. Las coordenadas están dadas en grados (G.g).

Muestra	Localidad	Latitud N	Longitud E
A01	Subcuenca La Muela	23.66050	-110.09549
A02	Subcuenca La Muela	23.66138	-110.08663
A03	Subcuenca La Muela	23.66633	-110.07330
A04	Subcuenca La Muela	23.66344	-110.06281
A05	Texcamala	23.85131	-110.04066
A06	La Fortuna	23.85073	-110.03018
A07	Las Colinas/Los Planes	23.85959	-110.04401
A08	El Retiro	23.92912	-109.97445
A09	San Marcos	23.94536	-109.96142
A10	El Bajío	23.95562	-109.98495
A11	Crucero Los Planes	23.97374	-109.95892
A12	Los Ángeles	23.97822	-109.99310
A13	Aguas Ademadas	23.99459	-110.11469
A14	El Sargento	24.08377	-109.99349
S02	Arroyo San Antonio	23.78872	-110.05618
S05	Arroyo San Antonio	23.81487	-110.05450
S08	Arroyo San Antonio	23.85209	-110.03991
S10	Arroyo San Antonio	23.87600	-110.00070
S12	Arroyo Buenos Aires	23.94524	-109.95844
S14	Arroyo Buenos Aires	23.97105	-109.94875
S16	Falla SJP	23.95653	-109.99529
S17	Falla SJP	23.97114	-109.99777
S18	El Sargento	24.11502	-109.99923
M1	Paredones Amarillos	23.64893	-110.10892
D2	Paredones Amarillos	23.65427	-110.10736
M3	San Antonio	23.79654	-110.05021
M4	El Triunfo	23.80194	-110.10692
D5	Las Colinas/Los Planes	23.86568	-110.03179

En campo, en el pozo a muestrear se dejó fluir el agua alrededor de 20 minutos cuando fue posible. Se vació el recipiente y se llenó con agua del pozo, se repitió tres veces el procedimiento y se cerró el recipiente. Se envolvió el recipiente en plástico celofán para evitar contaminación durante su transporte. En pozos de monitoreo con diámetro reducido se introdujo un *bailer* de muestreo, hecho de polietileno de alta densidad (HDPE). Se evitó en todo momento que las boquillas y las tapas de los recipientes entraran en contacto con cualquier superficie.

Después de coleccionar la muestra se llenó un recipiente de plástico con agua del pozo para hacer las mediciones *in situ*. Se utilizó un medidor Thermo Scientific Orion 5 Star ® para obtener pH, Eh [mV] y conductividad eléctrica [$\mu\text{S}/\text{cm}$], así como un termómetro digital para medir la temperatura [$^{\circ}\text{C}$]. El equipo se configuró para realizar la corrección automática de Eh con respecto a los valores de pH.

4.1.2 Desechos y rocas con mineralización

Una muestra de sulfuros proviene del área de interés Paredones Amarillos (M1) dentro de la subcuenca La Muela. Una segunda muestra de sulfuros se colectó fuera de la mina abandonada de San Alberto a 2 km del pueblo de San Antonio (M3). Una muestra de desechos calcinados se obtuvo junto al horno abandonado de la planta procesadora en El Triunfo (C4). Las muestras de roca total se obtuvieron de los prospectos mineros Paredones Amarillos (D2) y Los Planes/Las Colinas (D5) al centro de la CSJP (Figura 14).

4.1.3 Sedimentos de arroyo

Los sitios muestreados consideran las localidades reportadas por Posada-Ayala (2011) con altas concentraciones de Pb. Otro criterio, fue seleccionar sitios en donde las corrientes secundarias se unen al arroyo San Antonio. El muestreo se realizó según la metodología propuesta por Hansmann & Köppel (2000). Se utilizó una barrena de aleación metal para perforar a 50 cm de profundidad hacia el centro del cauce. Se extrajeron 500 g de sedimento del fondo del pozo, utilizando bolsas de plástico tipo ziploc.

4.2 Parámetros Hidrogeoquímicos

Se usaron los datos de las mediciones *in situ* de los 14 pozos para elaborar un diagrama de relaciones entre los valores de Eh, pH y conductividad eléctrica en las aguas subterráneas.

4.3 Análisis Isotópicos

4.3.1 Separación de Pb

El proceso de separar el Pb del resto de los elementos se llevó a cabo en el Laboratorio Ultralimpio de Geología Isotópica del Departamento de Geología del CICESE.

El laboratorio cuenta con un sistema de filtros que mantiene una pureza de clase 100 (menos de 100 partículas por ft^3). Las estaciones con flujo laminar de aire, donde se lleva a cabo la separación de elementos, tienen una pureza de clase 10. Para el pesado de muestras se dispone de una balanza analítica de cinco dígitos (Sartorius® CP225D).

El laboratorio dispone de un Sistema de Desintegración de Muestras (PicoTrace® DAS 30) que cuenta con sensor térmico. En el DAS 30 las muestras sólidas se disuelven usando ácidos fuertes (HF , HCl , HNO_3 , HClO_4) en condiciones elevadas de presión (20 pa) y temperatura ($\sim 165^\circ\text{C}$). La evaporación de los ácidos se lleva a cabo en un sistema cerrado, donde los gases se neutralizan antes de salir del sistema. El DAS 30 disuelve hasta 16 muestras simultáneamente en bombas de PTFE ultrapuro. Los reactivos y el agua ultrapura, utilizados para fueron destilados tres veces y cada reactivo cuenta con sus propios recipientes y pizetas (Nalgene® FEP) de almacenamiento y uso único para el método de separación de Pb común.

En el presente estudio analizaron tres tipos de muestra: agua, sedimento y roca mineralizada. A grandes rasgos, el procedimiento de separación de Pb se divide en dos fases. En la primera se disuelven las muestras, mientras que en la segunda se colecta el Pb de columnas de intercambio iónico. En la primera fase, la desintegración se adapta al tipo de muestra, mientras que en la segunda fase se unifica el procedimiento. A continuación se presentan los tres procedimientos de desintegración de muestras, junto con la técnica de separación de Pb. Al final de la sección se describe el tratamiento de los blancos de control.

4.3.1.1 Desintegración de muestras

4.3.1.1.1 Muestras de agua subterránea

De los 14 pozos se seleccionaron 10 muestras de agua subterránea para los análisis isotópicos. De cada muestra se vaciaron 50 mL en vasos de precipitado (Nalgene® PFA), se pesó y se calentó la muestra hasta evaporarse. De nuevo se agregaron 50 mL de muestra para sumar 100 mL y se evaporaron a 80°C hasta la sequedad. Se pesó el residuo al final para conocer la cantidad de sales [mg]. Al residuo se le añadió 1.3 mL de ácido bromhídrico (HBr) 1N y se colocó en la placa térmica durante 10 minutos a 80°C . Se disolvió la muestra con el HBr y se vertió cerca de 1 mL en tubos de microcentrífuga.

4.3.1.1.2 Muestras de desechos y rocas con mineralización

Antes de la desintegración se realizó la separación física de piritas bajo microscopio seleccionando 15 mg de las muestras M1 y M2 (sulfuros de veta). Además se pesaron 50 mg de la muestra C4 (desecho calcinado) y se cuartearon 50 mg de alícuota de D2 (roca total con mineralización diseminada). Se incluyó a la muestra D2 en este grupo para obtener la composición isotópica de la mineralización diseminada.

Las cuatro muestras fueron tratadas con el mismo procedimiento. En el Laboratorio Ultralimpio se pesaron las muestras en viales con tapa (Savillex® PFA) y se les añadió 3 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado para la desintegración de los sulfuros, con lo que se diluye el Pb en la estructura mineral. Se cerró el recipiente y se colocó en la placa térmica durante una noche a 90 °C. Se abrió el recipiente y se dejó evaporar el HNO_3 sobre la placa térmica. Una vez que se evaporó el HNO_3 se añadió 1 mL de HBr 1N se disolvió la muestra con el HBr y se vertió en tubos de microcentrífuga.

4.3.1.1.3 Muestras de sedimento y roca total

En este procedimiento se trataron nueve muestras de sedimento y una muestra de roca total con mineralización diseminada (D5). Se incluyó a la muestra D5 para conocer la composición de la roca encajonante y del mineral diseminado por separado. A las muestras de sedimento se les aplicó HCl, para la prueba cualitativa de contenido de carbonatos; con este criterio se seleccionaron las nueve muestras con menor reacción al HCl.

Para distinguir entre el Pb impregnado en el sedimento (o roca total) del Pb de la estructura mineral, fue necesario tratar a las muestras con un procedimiento que permitiera obtener ambos componentes. Se refiere como “lixiviado” al Pb impregnado y como “residuo” al Pb de la fracción sólida del sedimento (o roca total).

Se separaron alícuotas de 10 g de muestra; el cuarteo y pesado inicial se llevó a cabo en el Laboratorio de Mineralogía del CICESE. En el Laboratorio Ultralimpio se pesó de nuevo y se vació la muestra en un vaso de precipitado (PFA) de 30 mL. Se le añadieron 20 mL de HCl 1N y se colocó en la placa térmica durante una noche a 65 °C. Al día siguiente se decantó el líquido del vaso de precipitado a otro recipiente (PFA) de 50 mL y se evaporaron a 80 °C hasta la sequedad total. A las sales residuales se les añadió 1 mL de HBr 1N y se vertieron en tubos de

microcentrífuga. El líquido decantado contiene el Pb impregnado soluble en HCl 1N, es decir, el Pb “lixiviado”.

La fracción sólida restante en el vaso de precipitado de 30 mL se enjuagó 2 veces con agua MQ, se empacó y se trasladó al Laboratorio de Mineralogía. Se trituró el residuo con mortero de ágata, hasta una fracción muy fina y se separaron de 150 a 200 mg de alícuota, mediante la técnica de cuarteo. En el Laboratorio Ultralimpio se pesó el residuo y se vació dentro de las bombas de PTFE ultrapuro.

El residuo se trató con el procedimiento para roca total (whole rock, WR) en el Sistema DAS 30 del Laboratorio Ultralimpio. Se le agregaron de 5 a 7 mL de HCl 6N, se cerró y se colocó en la placa térmica durante 1 hora a 90 °C a fin de eliminar carbonatos, sulfatos y el resto del Pb impregnado. Se retiró de la placa térmica y se dejó en reposo hasta precipitar. Una vez precipitado se decantó el HCl; se le agregó agua ultrapura, se calentó media hora, se dejó reposar hasta precipitar y se decantó; esto se repitió hasta que el líquido decantado no tuvo coloración.

Se le añadieron 3 mL de ácido fluorhídrico (HF) 24 N, para deshacer los silicatos; 1 mL de ácido HNO₃ 6 N, para disolver sulfuros y 3 gotas de ácido perclórico (HClO₄) 11 N, para convertir fluoruros en percloratos. Se cerraron las bombas de PTFE ultrapuro del sistema DAS 30, se cubrieron las bombas con una lámina atornillada y se colocó sobre la placa térmica. Se calentó durante 3 horas a 20 °C, después durante 16 horas se calentó a 210 °C para generar una temperatura de desintegración al interior de las bombas de 165 °C. Finalmente se disminuyó la temperatura hasta 30 °C durante 2 horas.

Los gases generados durante la desintegración son tóxicos y corrosivos por lo que en el siguiente paso se evaporaron y se neutralizaron para desecharlos. Se retiró la lámina de las bombas, se colocó y atornilló una cubierta de PTFE ultrapuro que conecta el Sistema DAS 30 a dos filtros de sosa caustica y se cubrió con la campana de evaporación. Durante 1 hora se calentó la muestra hasta llegar a 120 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 15 horas evaporando el HF y el HNO₃. A continuación se elevó la temperatura durante 4 horas a 130 °C y después a los 160 °C durante 6 horas para evaporar el HClO₄. Se disminuyó la temperatura durante 3 horas a 100 °C y se dejó reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente. En las bombas PTFE quedó un residuo compuesto de cloratos.

Para diluir el Pb del residuo se le añadieron de 3 a 5 mL de HCl 6 N, se taparon las bombas y se colocó el DAS 30 en la placa térmica durante 12 horas a 90 °C. Después se removieron las tapas y se evaporó el HCl a 90 °C. Una vez que secó el residuo, se añadieron de 1 a 2 mL de HBr 1 N y se calentó durante 2 horas a 100 °C, en este último paso no se evaporó hasta la sequedad. Se disolvió la muestra con el HBr y se vertió cerca de 1mL en tubos de microcentrífuga. El “residuo” de la desintegración contiene el Pb de la fracción sólida del sedimento (o roca total).

4.3.1.2 Centrifugado

El residuo de los procedimientos de desintegración descritos se centrifugó a 10 000 rpm durante 30 minutos. Al terminar, se extrajo la solución con pipeta, dejando cuidadosamente el precipitado en los tubos de microcentrífuga y se agregó la muestra en las columnas de intercambio iónico.

4.3.1.3 Intercambió iónico

La última etapa de la separación de Pb (catión) para el método se realizó en columnas de intercambio iónico. Las columnas contienen resina de intercambio aniónico AG1-X8. La separación se logra a partir de una combinación de volumen, composición y normalidad del ácido usado. El comportamiento de estas columnas es reproducible, la rutina utilizada es la propuesta por Chen & Wasserburg (1981). La descripción de los pasos de la rutina de separación de Pb se presenta en el Anexo I.

4.3.1.4 Blanco de Control

Se elaboraron 3 blancos de control. Uno de ellos utilizó el spike Pb West-Coast y se preparó junto con las muestras de agua; no se le aplicó ningún ácido de desintegración. En los otros dos se utilizó el spike ^{235}U - ^{233}U - ^{205}Pb y se prepararon junto con las muestras de sedimento; se procesaron en bombas PTFE y se les agregó HF, HClO_4 , HNO_3 y HBr durante la desintegración. Los tres blancos se procesaron en las columnas de intercambio iónico.

A partir de las mediciones en el blanco Pb West-Coast se calcula la contaminación por Pb en las columnas de intercambio iónico. Con los valores de los dos blancos ^{235}U - ^{233}U - ^{205}Pb se obtiene la contaminación de Pb durante la desintegración de las muestras y la separación de Pb en columnas de intercambio iónico. La tabla 4 presenta los valores de contaminación medidos en pg.

Tabla 4. Concentraciones de Pb (pg) en los blancos de control de laboratorio. El Spike Pb West-Coast contiene 0.03338 nmol/g Pb total; el Spike ^{235}U - ^{233}U - ^{205}Pb contiene 0.01118798 nmol/g ^{205}Pb .

Blanco	Spike	Cantidad Spike [g]	Concentración Spike	Pb [pg]
Columnas	Pb West-Coast	0.03672	2.1269736×10^{-3} nmol Pb total	12.7
Total	^{235}U - ^{233}U - ^{205}Pb	0.01	1.1118798×10^{-4} nmol ^{205}Pb	56
Total	^{235}U - ^{233}U - ^{205}Pb	0.01	1.1118798×10^{-4} nmol ^{205}Pb	74

4.3.2 Medición de razones isotópicas

Las relaciones isotópicas en los concentrados de Pb se midieron en el Laboratorio Universitario de Geología Isotópica (LUGIS) de la UNAM. Se utilizaron dos espectrómetros tipo TIMS: el modelo Finnigan MAT 262 (13 posiciones, 8 colectores Faraday y un contador de iones), se utilizó para medir muestras de agua. El modelo Thermo Scientific Triton-Plus (22 posiciones, 9 colectores Faraday, una plataforma de 5 contadores de iones) se utilizó para medir las muestras de residuo, de lixiviado, de calcinado, de sulfuros y de roca con sulfuros diseminados.

En una estación con flujo laminar se mezcló cada muestra con 1 μg *silica gel* y se montó en filamentos de renio (Re). Se cargó un estimado de 1 ng de Pb concentrado por muestra. Se aplicó un amperaje, primero de 1 hasta 1.5 A y luego hasta 2.5 A para evaporar el H_3PO_4 y así obtener una mancha con el concentrado de Pb en el filamento. Después se ensamblaron los filamentos en las posiciones del disco para muestras (*magazin*) del espectrómetro. La primera posición se reserva para el estándar de control interno del espectrómetro de masas; para el LUGIS es el Estándar Isotópico de Pb Común NBS-981 (1.5 μL contiene 150 ng de Pb). La medición de Pb se hizo sólo con el filamento de evaporación.

Se colocó el *magazin* en la cámara de vacío del TIMS durante un mínimo de 4 horas para generar un vacío de 2×10^{-7} bares usando bombas turbo. Se calibró el TIMS para el método de Pb común con la configuración del equipo “*Common Pb Far without U*” y se comenzó la medición de razones isotópicas con la posición del estándar. Se le aplicó voltaje al filamento hasta que la señal registrada en el equipo tuvo una intensidad apropiada (1 V en el isótopo de referencia ^{208}Pb). Enseguida se enfocó la señal y se aplicó voltaje para mantener estable la señal durante la adquisición de datos. Se reguló el amperaje del filamento para que la muestra no se “agotara” en el isótopo de referencia, de modo que el fraccionamiento de los isótopos ligeros y pesados fuera uniforme.

Se hicieron 90 mediciones por muestra, con 8.389 segundos de integración. Se obtuvieron los valores de las razones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

4.3.2.1 Correcciones estadísticas y sistemáticas

Para la corrección de errores estadísticos, se calculó la desviación estándar (ec. 5), el error estándar (ec. 6) y sus porcentajes (ec.7 y 8) con los datos de las mediciones de razones isotópicas.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (5)$$

$$\text{s.e.} = \sigma_{(min)} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

$$\text{s.d.\%} = \frac{\text{s.d.}}{\bar{x}} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{s.e.\%} = \frac{\text{s.e.}}{\bar{x}} \times 100 \quad (8)$$

Donde n es el número de mediciones y $\bar{x}$ es el promedio de los valores.

La corrección de errores sistemáticos (*e.g.* la incertidumbre del fraccionamiento isotópico), se controla solamente en base a los valores medidos en el estándar. En este estudio no se aplicó corrección externa (normalización), ya que los rangos de las razones medidas en el Estándar NBS-981 se encontraban dentro de rangos (menores al 0.5%) (Tabla 5). El proveedor del Estándar NBS-981 *National Institute of Standards and Technology* (NIST) (antes *National Bureau of Standards Publications*).

Tabla 5. Composición isotópica de estándar de Pb Común NBS-981 (NIST) documentada y medidas en espectrometría de masas para el presente estudio. Valores medidos en espectrometría de masas TIMS en LUGIS-UNAM; n corresponde al número de mediciones en cada estándar. Los errores estadísticos se presentan junto al valor de cada medición y equivalen a 2 s.e.%

ID	Equipo	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2 s.e.%	n	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2 s.e.%	n	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2 s.e.%	n
NBS-981	---	16.93710 0.000037	-	0.91464 0.00033	-	2.1681 0.0008	-
PbT050 R1	Triton-Plus	16.91504 0.003270	88	0.91415 0.00105	88	2.1642 0.0019	89
PbT050 R2	Triton-Plus	16.92047 0.004519	88	0.91427 0.00102	87	2.1649 0.0010	87
M868DR1	MAT 262	16.89218 0.005568	97	0.91342 0.00157	96	2.1619 0.0026	96
M868DR3	MAT 262	16.88875 0.002985	94	0.91334 0.00092	99	2.1614 0.0008	97

4.4 Parámetros texturales

Los sedimentos seleccionados para su medición en análisis isotópicos se clasificaron con base en su granulometría. Se desecaron 50 mg de sedimento y se tamizaron en intervalos de 0.5 Phi (ϕ), con un rango de -2.5 a 5 ϕ . El sedimento retenido en cada intervalo se pesó en la balanza analítica, se calculó su porcentaje con respecto al total de la muestra y se elaboraron histogramas con los datos usando el software SysGran (Camargo, 2006) y se clasificó el sedimento de acuerdo a su distribución modal.

Con los valores estadísticos de la granulometría se clasificó cada muestra de acuerdo al tamaño promedio según la escala Udden-Wentworth, (Wentworth, 1922) y de acuerdo al grado de selección (sorteo), asimetría y curtosis según los criterios de Folk & Ward (1957). Se calcularon los porcentajes de grava, arena y limo-arcilla y se elaboró un diagrama ternario (Folk, 1954). El diagrama considera arena todo grano con tamaño de 0.063 a 2 mm. El fango es todo grano más pequeño que la arena, granos de tamaño limo y arcilla de la escala de Udden-Wentworth; grava es todo grano más grande que la arena dentro de la misma escala.

4.5 Parámetros petrográficos

Se elaboraron láminas delgadas con los sedimentos seleccionados para su medición en análisis isotópico. Mediante un estudio cualitativo se observó el tamaño forma y redondez del grano, así como la madurez textural y el porcentaje de matriz.

Se identificó la mineralogía junto con el tipo y grado de alteración en los minerales del sedimento. Se nombró a cada muestra según la clasificación de rocas sedimentarias detríticas (Folk, 1966). El cálculo de los porcentajes de los componentes principales se hizo con un conteo de 200 puntos siguiendo los criterios de Gazzi-Dickinson (Ingersoll *et al.* 1984).

Resultados

5.1 Parámetros hidrogeoquímicos

Los resultados de las mediciones *in situ* de 14 pozos de agua subterránea de localidades dentro del área de estudio (Tabla 6).

Tabla 6. Parámetros hidrogeoquímicos de pH, Eh, conductividad eléctrica y temperatura de los pozos en el área de estudio. Coordenadas referidas en la Tabla 3.

Clave	Localidad	pH	Redox (Eh) [mV]	Conductividad [μS/cm]	Temperatura [°C]
A01	Subcuenca La Muela	9.44	-410	390	28.5
A02	Subcuenca La Muela	9.49	-370	393	25.6
A03	Subcuenca La Muela	9.61	-270	632	26.1
A04	Subcuenca La Muela	9.33	-288	325	26.4
A05	Texcamala	8.46	-143	1520	27.2
A06	La Fortuna	7.14	-146	3460	29.1
A07	Las Colinas/Los Planes	7.40	20	990	29.6
A08	El Retiro	7.80	-143	480	31.1
A09	San Marcos	7.86	-153	220	30.1
A10	El Bajío	7.44	-140	960	30.9
A11	Crucero los Planes	7.90	-138	950	32.6
A12	Los Ángeles	7.37	-157	70	48.7
A13	Aguas Ademadas	6.59	-163	120	26.8
A14	El Sargento	7.99	-153	1440	29.0

Los pozos localizados en la subcuenca La Muela presentan los valores más altos de pH y más bajos de Eh [mV]. El pozo A07 localizado al centro de la CSJP tiene el único valor positivo de Eh. En soluciones acuosas la conductividad eléctrica se relaciona a la cantidad de sólidos disueltos; a mayor conductividad mayor concentración de sales disueltas. El pozo A06 presenta la conductividad más alta, le siguen el pozo A05 y el pozo A14, los demás pozos tienen valores debajo de los 1000 [μS/cm]. El pozo A12 presenta la conductividad más baja y la temperatura más alta, el resto de los pozos presenta temperaturas que van de los 25.6 a los 32.6 °C.

Las muestras de la CSJP tienden a agruparse en el campo de ambientes oxidantes ligeramente alcalinos, presentando una tendencia a valores de -150 mV en Eh y neutrales en pH. Las muestras de la subcuenca La Muela forman un grupo aparte con una tendencia a condiciones más reductoras y alcalinas con respecto a las muestras de CSJP (Figura 15).

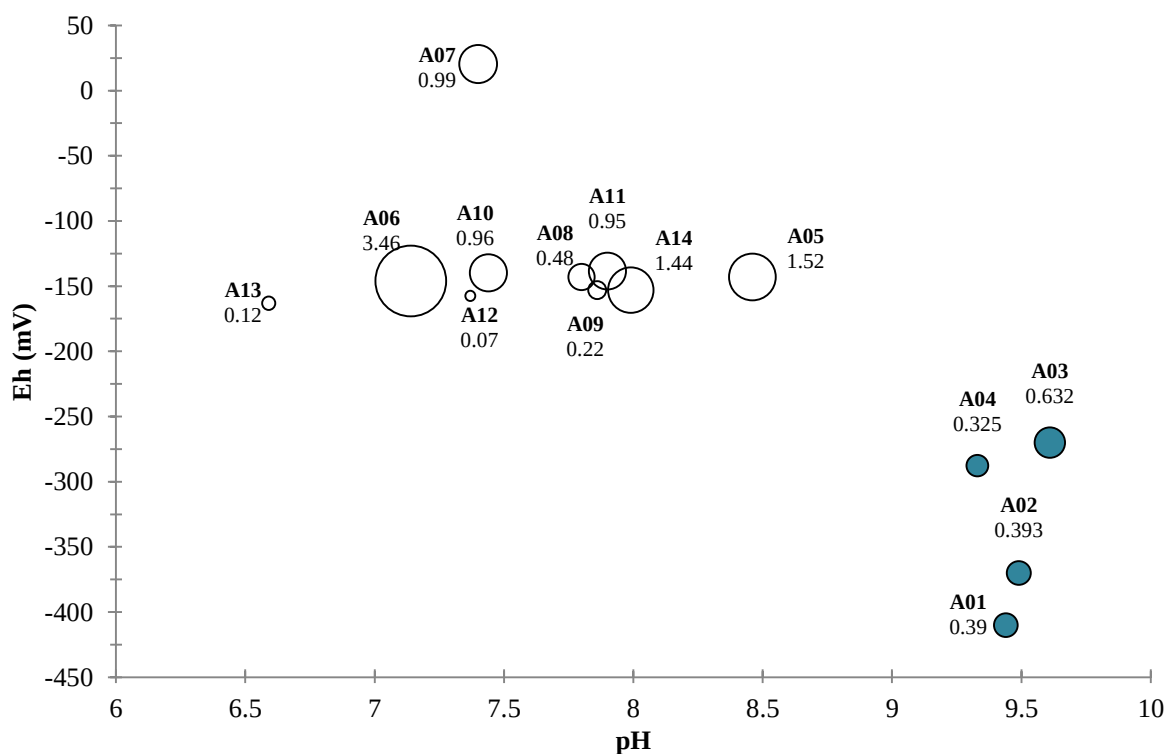


Figura 15. Diagrama Eh-pH mostrando resultados de parámetros hidrogeoquímicos en muestras de pozo. El tamaño de los círculos indica la conductividad eléctrica [mS/cm], los valores indicados debajo del nombre de la muestra. Los pozos pertenecientes a la CSJP se presentan en blanco, los pozos de la subcuencia La Muela se representan rellenos.

5.2 Análisis isotópicos de Pb

El lixiviado y el residuo de las muestras de sedimento de arroyo (S) y de roca total con mineralización diseminada D5 se procesaron y analizaron con los mismos procedimientos (Sección 4.3.1.1.3). La Tabla 7 contiene las razones entre los isótopos de Pb (^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , ^{204}Pb) de las muestras analizadas con espectrometría de masas (TIMS).

En rocas mineralizadas la relación $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ indica la proporción $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ (μ) en el reservorio desde donde se transportó el Pb antes de precipitar y la razón $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ indica la proporción $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ (ω). Los diagramas de las relaciones entre isótopos radiogénicos (^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb) con el isótopo ^{204}Pb (Figuras 16 y 17) de las muestras M1, M3, C4 y RD5 indican valores de μ y ω similares que no se han modificado por aportes de otras fuentes. Las variaciones en las muestras LD5 y D2 indican aportes de Pb de otras fuentes y sus razones medidas no pueden asociarse a valores primordiales de μ y ω . Los diagramas se elaboraron con el complemento de Microsoft Office Excel, Isoplot 4.15 (Ludwig, 2000).

Tabla 7. Resultados de mediciones de razones isotópicas de Pb. Los errores estadísticos se presentan junto al valor de cada medición y equivalen a 2 s.e%. Las nomenclatura es la siguiente: A = agua subterránea, L= material lixiviado, R = residuo de sedimento, M = sulfuros C = residuo calcinado, D = roca total con mineralización diseminada, LD = lixiviado de roca total con material diseminado, RD= residuo de roca total con material diseminado.

ID	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2 s.e.%	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2 s.e.%	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2 s.e.%	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2 s.e.%	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 2 s.e.%	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 2 s.e.%
A01	38.4457 0.4139	15.6712 0.4153	18.5931 0.4181	2.0678 0.0142	1.1864 0.0161	2.4534 0.0140
A03	38.6884 0.0115	15.6296 0.0111	19.0933 0.0115	2.0263 0.0038	1.2216 0.0024	2.4753 0.0022
A05	38.4231 0.4062	15.5740 0.4042	18.6508 0.4022	2.0601 0.0095	1.1976 0.0121	2.4671 0.0084
A06	38.0469 0.9422	15.4970 0.9394	18.4636 0.9260	2.0605 0.0656	1.1913 0.1019	2.4552 0.0720
A07	36.9586 0.1146	14.9886 0.1215	18.2134 0.1142	2.0292 0.0124	1.2152 0.0178	2.4659 0.0221
A10	40.0072 1.6415	16.3267 1.6190	19.4239 1.6573	2.0610 0.1273	1.1897 0.2809	2.4504 0.2576
A11	38.5582 1.7749	15.7018 1.6504	18.7010 1.6431	2.0526 0.1025	1.1913 0.1186	2.4452 0.1278
A12	37.2449 0.1025	15.0778 0.1254	18.1480 0.1111	2.0522 0.0446	1.2022 0.0696	2.4687 0.0778
A13	39.7485 0.2586	16.1111 0.2638	19.3562 0.2551	2.0535 0.0121	1.2016 0.0186	2.4672 0.0141
A14	38.3405 0.0136	15.5863 0.0124	18.5597 0.0113	2.0658 0.0040	1.1908 0.0027	2.4599 0.0023
L02	39.0291 0.0577	15.7483 0.0473	18.8171 0.0372	2.0743 0.0206	1.1948 0.0114	2.4784 0.0103
L05	38.7853 0.0176	15.6745 0.0137	18.7616 0.0109	2.0673 0.0073	1.1970 0.0038	2.4745 0.0038
L08	39.0371 0.0162	15.7509 0.0148	18.8254 0.0146	2.0737 0.0056	1.1952 0.0036	2.4785 0.0031
L10	38.7627 0.0164	15.6674 0.0144	18.7583 0.0119	2.0665 0.0089	1.1973 0.0050	2.4743 0.0049
L12	38.9917 0.0270	15.7338 0.0258	18.8175 0.0254	2.0721 0.0100	1.1960 0.0059	2.4782 0.0055
L14	38.8886 0.0434	15.7034 0.0378	18.7939 0.0341	2.0692 0.0131	1.1969 0.0064	2.4765 0.0080
L16	38.7738 0.0168	15.6523 0.0171	18.8430 0.0165	2.0577 0.0046	1.2039 0.0031	2.4772 0.0031
L17	38.6391 0.0044	15.6236 0.0045	18.7463 0.0044	2.0611 0.0010	1.1999 0.0010	2.4731 0.0009
L18	38.6762 0.0156	15.6226 0.0153	18.8103 0.0155	2.0561 0.0034	1.2040 0.0030	2.4757 0.0027

Tabla 7. (Continuación). Resultados de mediciones de razones isotópicas de Pb, los errores equivalen a 2 s.e%.

ID	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 s.e.%	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 s.e.%	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 s.e.%	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2 s.e.%	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.%	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2 s.e.%
R02	38.5260	0.0051	15.5903	0.0053	18.7240	0.0053	2.0575	0.0009	1.2010	0.0012	2.4711	0.0010
R05	38.5684	0.0060	15.6069	0.0053	18.7356	0.0058	2.0586	0.0012	1.2005	0.0013	2.4713	0.0009
R08	38.4574	0.0047	15.5822	0.0049	18.6907	0.0050	2.0576	0.0011	1.1995	0.0012	2.4680	0.0009
R10	38.4609	0.0050	15.5859	0.0047	18.6683	0.0047	2.0602	0.0011	1.1978	0.0012	2.4677	0.0008
R12	38.6819	0.0047	15.6433	0.0045	18.7345	0.0040	2.0648	0.0011	1.1976	0.0012	2.4728	0.0009
R14	38.6649	0.0071	15.6366	0.0060	18.7323	0.0049	2.0640	0.0035	1.1980	0.0020	2.4727	0.0020
R16	38.5611	0.0070	15.6058	0.0061	18.7207	0.0065	2.0598	0.0015	1.1996	0.0013	2.4710	0.0014
R17	38.5723	0.0060	15.6064	0.0060	18.7189	0.0059	2.0607	0.0014	1.1994	0.0014	2.4716	0.0013
R18	38.4545	0.0057	15.5645	0.0059	18.7718	0.0060	2.0485	0.0012	1.2061	0.0012	2.4707	0.0013
M1	38.5605	0.0058	15.6076	0.0056	18.7051	0.0053	2.0615	0.0017	1.1984	0.0012	2.4706	0.0014
D2	38.8091	0.0070	15.6038	0.0071	18.9359	0.0069	2.0495	0.0015	1.2135	0.0014	2.4872	0.0011
M3	38.6000	0.0033	15.6153	0.0029	18.7104	0.0027	2.0630	0.0015	1.1982	0.0011	2.4719	0.0009
C4	38.6467	0.0496	15.6260	0.0435	18.7241	0.0403	2.0638	0.0125	1.1983	0.0059	2.4732	0.0093
LD5	38.6182	0.0080	15.5844	0.0073	18.7979	0.0063	2.0544	0.0029	1.2062	0.0020	2.4780	0.0017
RD5	38.4874	0.0068	15.5920	0.0061	18.6659	0.0064	2.0619	0.0019	1.1971	0.0017	2.4684	0.0014

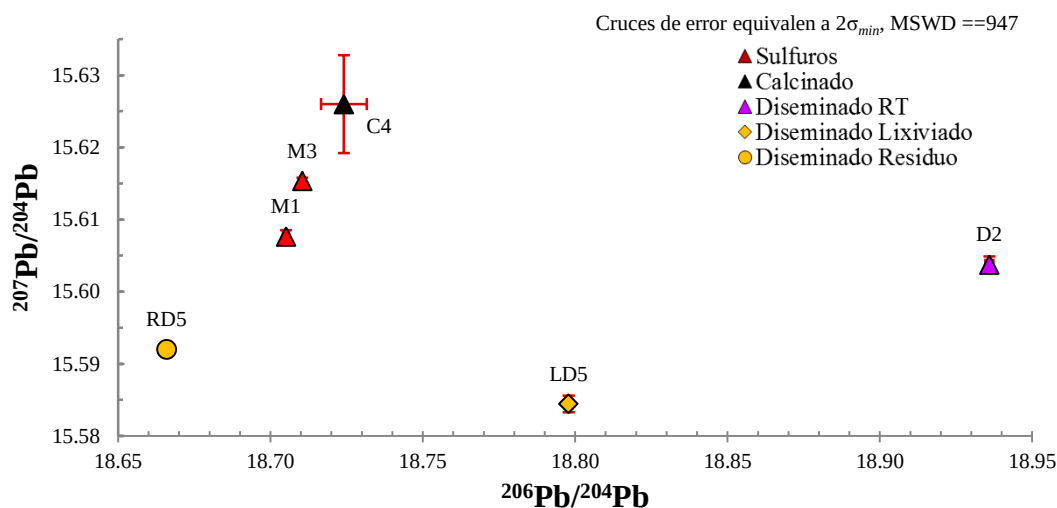


Figura 16. Diagrama $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mostrando resultados de los análisis isotópicos en muestras de sulfuros (M1, M3), calcinado (C4), diseminado en roca total (D2), lixiviado de diseminado (LD5) y residuo de diseminado (RD5). Las cruces corresponden el margen de error ($2\sigma_{\min}$).

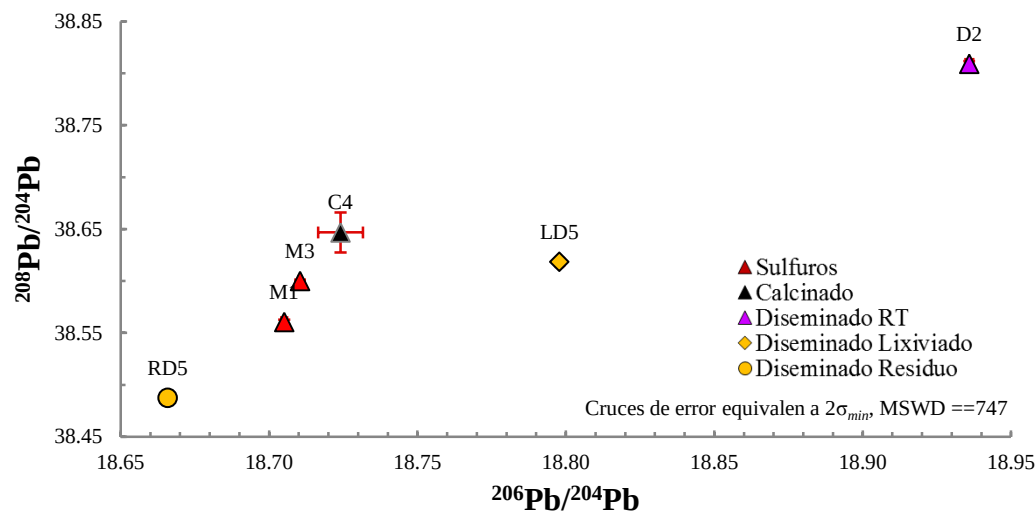


Figura 17. Diagrama $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mostrando los resultados de los análisis isotópicos en muestras de sulfuros (M1, M3), calcinado (C4), diseminado en roca total (D2), lixiviado de diseminado (LD5) y residuo de diseminado (RD5). Las cruces corresponden el margen de error ($2\sigma_{\min}$).

Los diagramas de relaciones entre isotopos radiogenicos $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se sugieren para estudios de proveniencia de Pb (Cheng & Hu, 2010). En los diagramas se agrupan las muestras de aguas subterráneas (A), residuo de sedimento (R) y lixiviado de sedimento (L) junto con las muestras mineralizadas (M1, D2, M3, C4, LD5 y RD5). Las muestras presentan una distribución compleja, que no se explica por modelos de mezcla binarios simples. En el centro del diagrama se agrupan las composiciones isotópicas de Pb de muestras relacionadas con la actividad minera del Distrito SA-ET (sulfuros y calcinado) con valores $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de ~ 1.198 y $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2.062 a 2.064 (Figura 18).

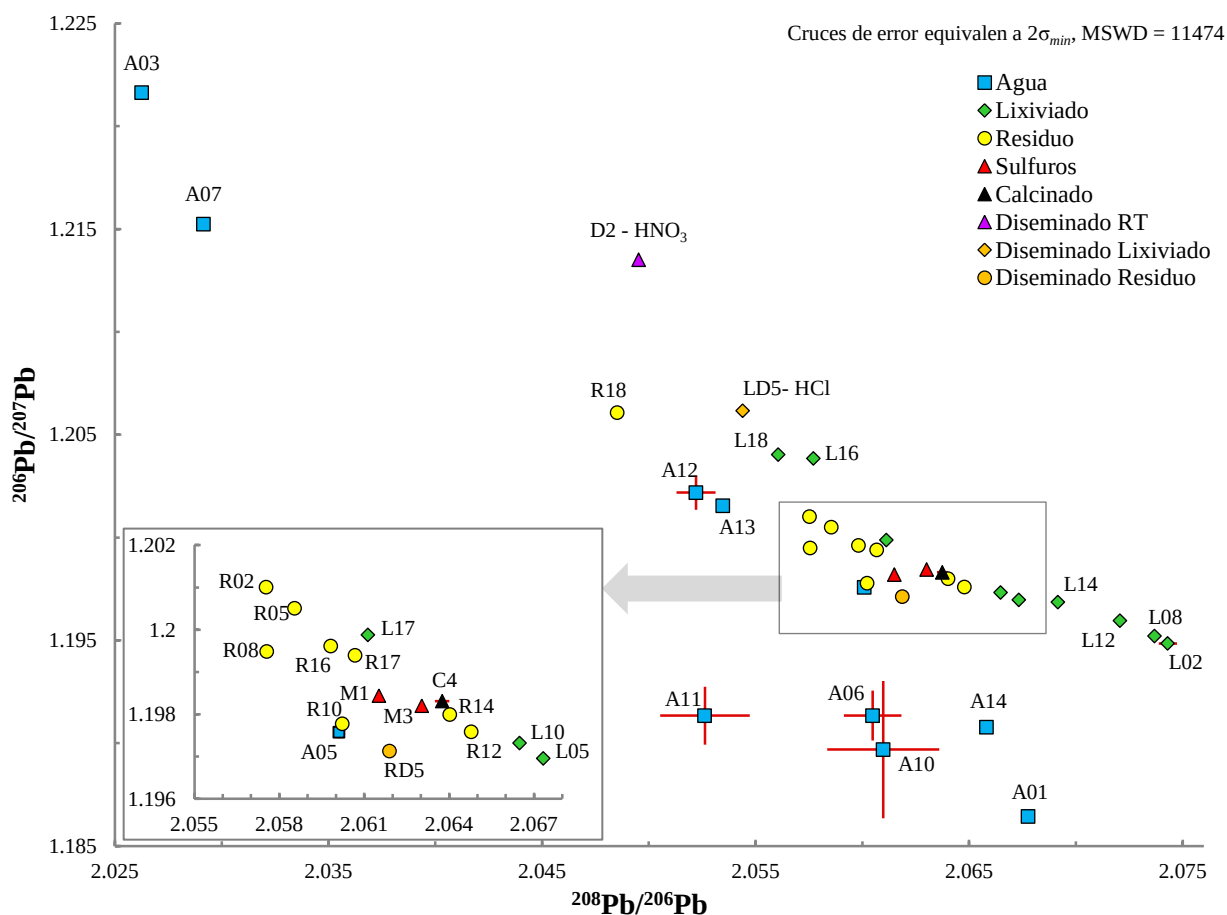


Figura 18. Resultados de los análisis isotópicos del presente estudio en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Las cruces corresponden el margen de error ($2\sigma_{\min}$). La simbología indica el tipo de muestra. Los símbolos se superponen a las cruces de error que presentan valores muy bajos. Junto a las muestras D2 y LD5 se indica el ácido con el que se lixivió el Pb.

La mayoría de los residuos de muestras de sedimentos y RD5 tiene valores similares a los del Distrito SA-ET, indicando que las rocas erosionadas y depositadas en las cuencas tienen un aporte con el mismo origen que la mineralización en vetas. La excepción es la muestra del residuo de S18 (R18), colectada fuera de la CSJP, en la Playa El Sargento, que contiene una composición natural con Pb que proviene de unidades de roca distintas a las del Distrito SA-ET. Las variaciones significativas en los valores isotópicos que observan algunos residuos (hacia la izquierda de los sulfuros) indican una mezcla entre la fuente ígnea de la mineralización y otra fuente de sedimentos con $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ más bajo y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ligeramente más alto.

En la correlación entre residuos y lixiviados de sedimento se observa que los lixiviados, a excepción de L16 y L17, tienen valores $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ más altos y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ más bajos con respecto a sus respectivos residuos, indicando que los sedimentos están impregnados con Pb de

un origen distinto al de los residuos. De los lixiviados resultan dos tendencias partiendo de las muestras relacionadas al Distrito SA-ET. La primera tendencia (I) está definida por valores de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ más altos y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ más bajos. La segunda tendencia (II) de los lixiviados es hacia una composición más baja de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y mayor de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Figura 19).

La muestra LD5 tiene valores $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ menores y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mayores que la muestra RD5, consistente con la tendencia II de lixiviados. Los valores de la muestra D2 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.05$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.214$) la ubican hacia la izquierda de los valores del Distrito SA-ET y con una razón $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ más alta. Los lixiviados de la tendencia II se ubican sobre una línea de mezcla binaria con los valores del Distrito SA-ET en un extremo y los de D2 en el otro. (Figura 20).

Las composiciones de las aguas subterráneas, excepto A03 y A07, se agrupan de manera subparalela al resto de las muestras, con razones $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ más bajos con respecto las muestras de residuo y lixiviados. El conjunto de muestras de agua subterránea tiene una tendencia que da lugar a un modelo de mezcla binario entre A01 y A12, indicando que las muestras corresponden a dos fuentes distintas de Pb (Figura 20).

La muestra A05 se localiza junto a las muestras de residuo, indicando que la muestra tiene un aporte importante de Pb con el mismo origen que la mineralización en vetas. Las muestras A03 y A07 se separan del resto del conjunto e indican una mezcla con una fuente con valores mucho más bajos de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y mayores en $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Las mediciones de las muestras de agua subterránea, principalmente A11, A06 y A10, presentan los errores estadísticos (2σ) más altos.

Los resultados de la medición de razones isotópicas de Pb en distintos entornos permiten agrupar muestras de diferente naturaleza de acuerdo con la influencia que sobre ellas ejercen las distintas fuentes de Pb. En el presente estudio las muestras definen cinco conjuntos influenciados por diferentes fuentes (Figura 20).

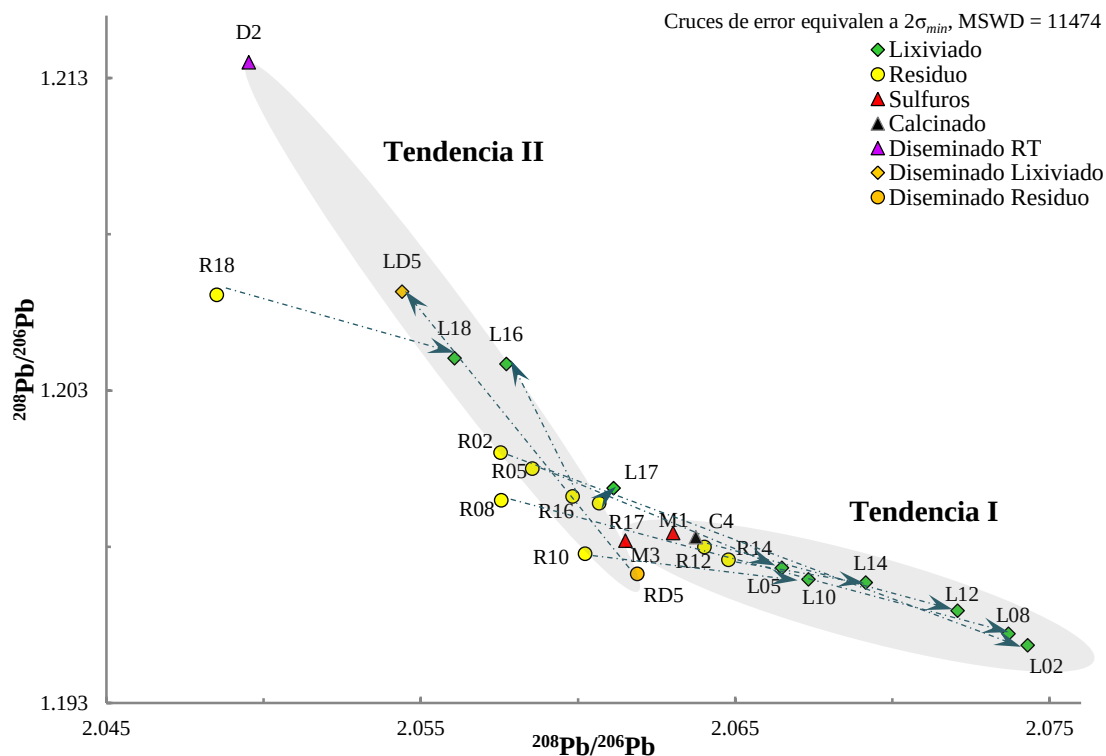


Figura 19. Relación lixiviado-residuo en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Las flechas conectan el residuo con su lixiviado correspondiente. Se observan dos tendencias en la distribución de lixiviados (I y II)

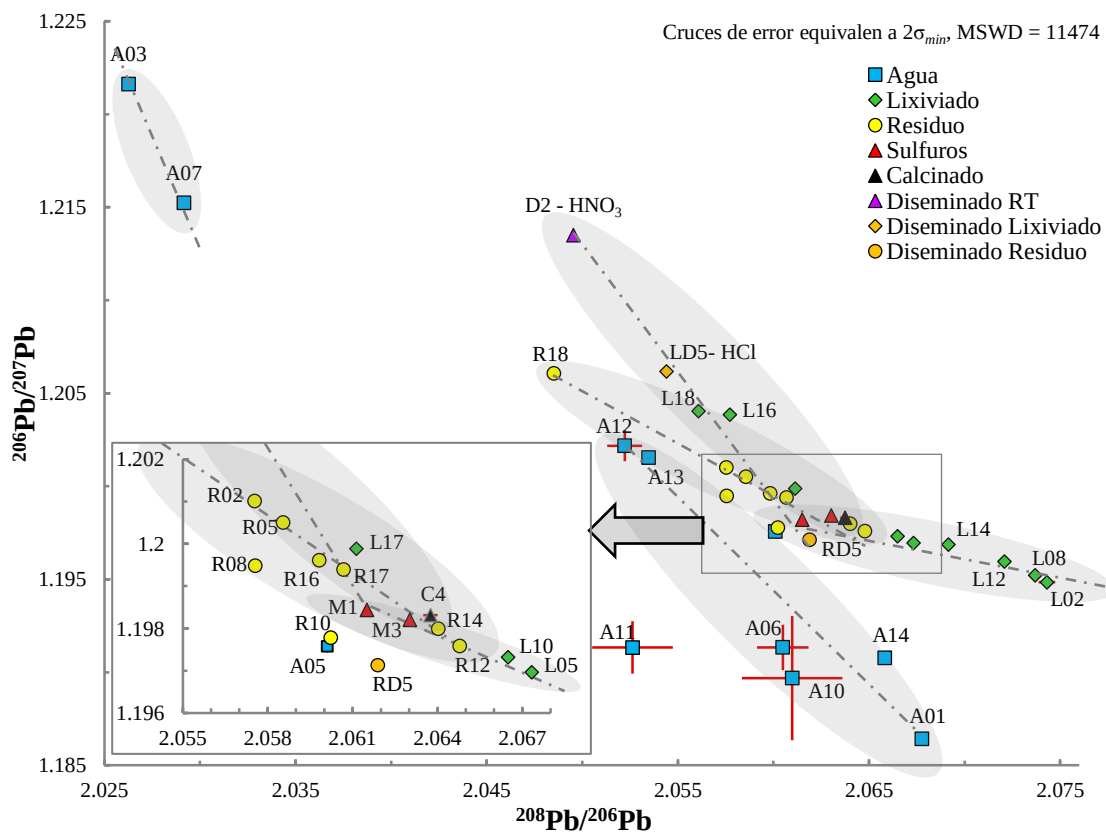


Figura 20. Tendencias de distribución de las muestras analizadas durante el presente estudio en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Las zonas sombreadas indican las muestras dentro de cada mezcla binaria (línea punteada). Junto a las muestras D2 y LD5 se incluye el ácido con el que se lixivio el Pb.

5.3 Parámetros texturales

Esta sección contiene los resultados de los parámetros texturales y la clasificación litológica de las muestras de sedimento de la CSJP seleccionadas para su medición en espectrometría de masas (TIMS). Las Tablas 8 y 9 presentan los resultados numéricos y la nomenclatura de acuerdo a distintos parámetros, según es el caso.

Tabla 8. Parámetros texturales calculados de acuerdo al análisis estadístico de Folk & Ward (1957). Se calcularon los porcentajes de grava, arena y fango para cada muestra. El fango corresponde al total del limo y la arcilla.

Muestra	Mediana	Media	Desviación Estándar	Asimetría	Angulosidad	% Grava	% Arena	% Fango
S02	-0.11330	-0.03351	1.4920	0.0883	0.9291	27.43	71.80	0.77
S05	2.19500	2.26400	0.9364	0.0782	1.3500	1.77	94.58	3.65
S08	-1.47100	-1.03300	0.9881	1.1050	0.4939	60.94	38.83	0.23
S10	-0.13550	0.08606	1.5850	0.1592	0.8813	26.99	72.53	0.48
S12	1.17200	0.96060	1.5940	-0.2200	1.1530	12.19	86.44	1.37
S14	1.27500	1.22500	1.2660	-0.0643	1.1130	5.46	93.05	1.49
S16	1.67600	1.46400	1.9990	-0.1835	1.0310	13.88	80.24	5.88
S17	-0.15920	-0.18780	1.2900	-0.0107	1.1880	24.30	75.29	0.41
S18	0.19260	0.16430	0.9009	-0.0950	1.4130	9.45	90.55	0

Tabla 9. Clasificación granulométrica de acuerdo al tamaño promedio (media) según la escala Udden-Wentworth, (Wentworth, 1922) y de acuerdo a la selección (desviación estándar), tendencia (asimetría) y curtosis según los criterios de Folk & Ward (1957).

Muestra	Grano Promedio	Selección	Tendencia	Curtosis
S02	Arena muy gruesa	Pobre	~ simétrica hacia finos	Mesocúrtica
S05	Arena fina	Moderada	~ simétrica hacia finos	Leptocúrtica
S08	Granulo	Moderada	Muy positiva (finos)	Muy platicúrtica
S10	Arena gruesa	Pobre	Positiva (finos)	Platicúrtica
S12	Arena gruesa	Pobre	Negativa (gruesos)	Leptocúrtica
S14	Arena media	Pobre	~ simétrica hacia gruesos	Leptocúrtica
S16	Arena media	Pobre	Negativa (gruesos)	Mesocúrtica
S17	Arena muy gruesa	Pobre	~ simétrica hacia gruesos	Leptocúrtica
S18	Arena gruesa	Moderada	~ simétrica hacia gruesos	Leptocúrtica

De acuerdo a la clasificación, predominan las arenas de grano medio y grueso, así como una selección de pobre a moderada. El tamaño de grano en los sedimentos hacia la parte alta de la cuenca muestra una tendencia hacia los granos finos, mientras que las sedimentos de la parte baja de la cuenca tienden hacia los granos gruesos (Figura 14).

El diagrama ternario de Folk (1954) clasifica los sedimentos de acuerdo a los porcentajes de arena, grava y fango (limo-arcilla). Las muestras se clasifican como arenas gravosas y arenas con poca grava. La muestra S08 se separa del conjunto clasificándose como grava con arena (Figura 21).

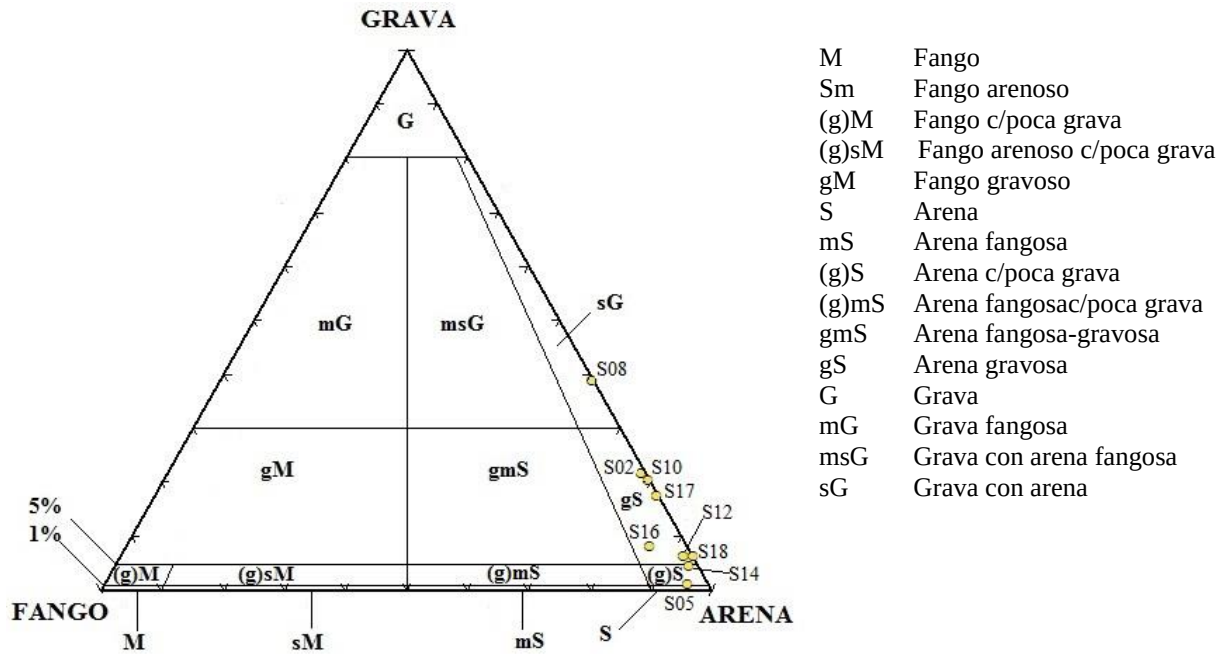


Figura 21. Diagrama ternario con la clasificación de los sedimentos colectados según los criterios de Folk (1954). Las categorías se presentan a la izquierda del diagrama. Las muestras se clasifican como grava con arena, arena, arena con poca grava y en su mayoría como arenas gravosas

La distribución de tamaño de grano de las muestras es muy heterogénea (Figura 22). Las muestras S05 y S18 presentan una moda bien definida con porcentajes de acumulación por encima del 30% en los intervalos de 2.5 y 0.5 Phi (ϕ), respectivamente. Las muestras, excepto S08, observan un incremento en el intervalo 2.5, aunque con diferente intensidad. La muestra S08 es la única con una tendencia fuertemente asimétrica hacia los finos. En general, los sedimentos se clasifican como arenas de grano grueso, pobremente seleccionadas. Las muestras (excepto S05 y S18) presentan distribución polimodal, donde la más abundante se llama moda principal y el resto modas secundarias. Esto indica una gran variación del medio de transporte fluvial dominante.

En las curvas de frecuencia granulométrica se observa una selección muy pobre en el conjunto de sedimentos, con varios incrementos en los porcentajes de acumulación de las diferentes muestras. Las muestras no presentan una gradación sistemática hacia los finos desde la cabecera hasta la desembocadura de la cuenca (Figura 23).

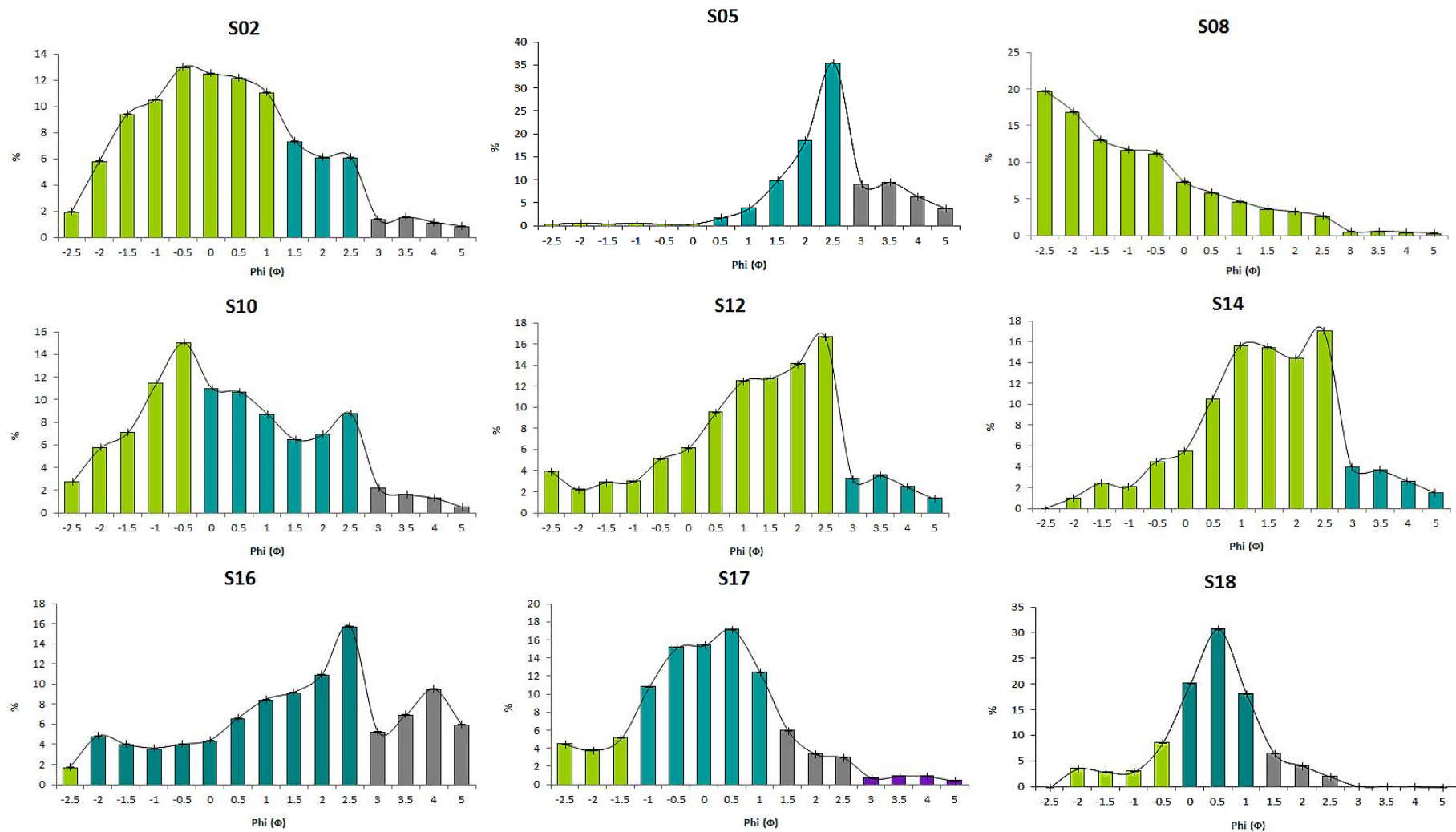


Figura 22. Histogramas de distribución granulométrica de los sedimentos colectados. La curva de frecuencia muestra la distribución general del tamaño de grano en un intervalo de 0.5 Phi (ϕ). Cada columna del histograma equivale a un intervalo de Phi (ϕ).

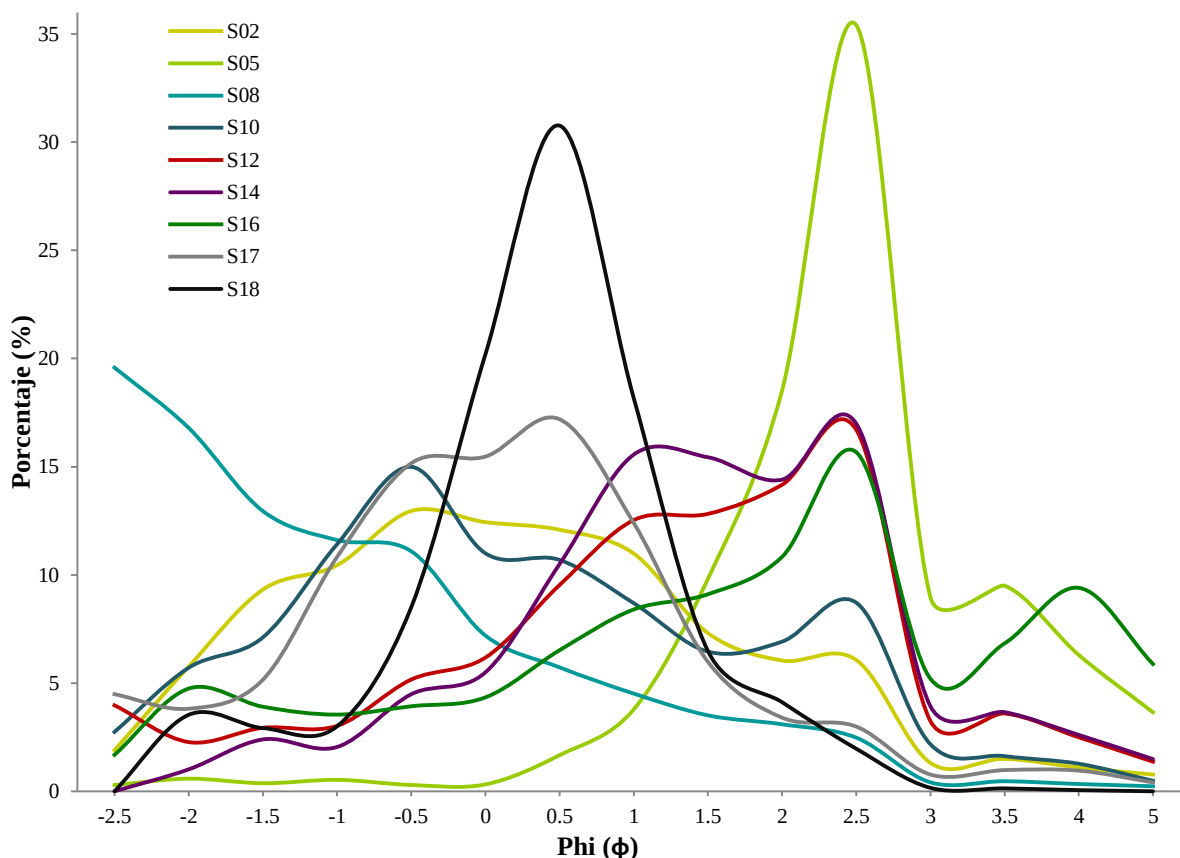


Figura 23. Curvas de distribución de frecuencias granulométricas en intervalos de Phi (ϕ). Los sedimentos presentan una selección pobre, sin una modalidad dominante, excepto S05 y S18.

5.4 Parámetros petrográficos

El conteo de 200 puntos según los criterios de Gazzy-Dickinson (Ingersoll *et al.*, 1984) permite clasificar a las muestras de arena como arcosas, arcosas líticas y litarenitas feldespáticas según los criterios de Folk (1966) (Figura 24). Los reportes con las descripciones petrográficas y las microfotografías de las nueve muestras de sedimento se encuentran en el Apéndice II.

En las muestras analizadas predomina cuarzo monocristalino y policristalino, seguido de feldespato y plagioclasa. También hay una presencia significativa de minerales opacos, óxidos de Fe y anfíbol, y en algunos casos calcita. Las muestras observaron diferentes tipos y grados de alteración. Es común observar alteración de plagioclasa a sericita y de feldespato a caolín. La alteración hidrotermal en plagioclasa es común en muestras de la parte alta del arroyo San Antonio y menos frecuentes en la parte baja. La distribución irregular y una clasificación de pobre a moderada de los minerales en lámina delgada indican un sistema de energía alta a media.

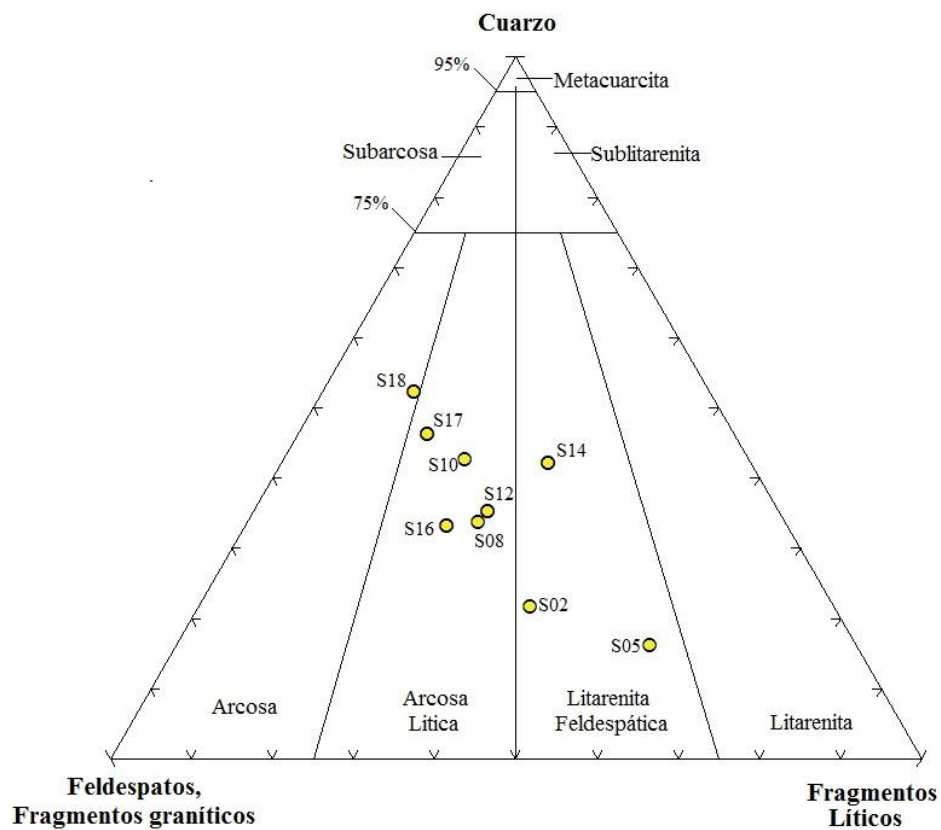


Figura 24. Diagrama ternario con la clasificación de las muestras según los criterios de Folk (1966) para sedimentos detríticos. Las muestras de la cuenca San Juan de los Planes se clasifican como arcosas líticas y litarenitas feldespáticas, la muestra S18 de la playa El Sargento se clasifica como arcosa.

Discusión

El objetivo del estudio es utilizar isotopos de Pb para identificar y cuantificar aportes de fuentes potenciales de Pb y así demostrar la existencia de una fuente natural secundaria de metales y metaloides dentro del área de estudio, distinta a la derivada de la actividad minera en el Distrito de San Antonio-El Triunfo.

El Distrito SA-ET presenta rocas graníticas del Mesozoico, que contienen sulfuros metalíferos en vetas de fisura, con leyes explotables de Au y Ag. Los sulfuros contienen otros metales tóxicos como As y Pb. Adicionalmente, en el área existen unidades cataclásticas con mineralización diseminada en zonas de cizalla asociadas a las fallas normales de San Juan de los Planes, San Bartolo y las fallas Intracuenca Este y Oeste de SJP. Las fracturas en zonas de cizalla funcionan como conductos hidrotermales en donde los iones metálicos se transportan desde su reservorio en profundidad hasta emplazarse en formaciones someras.

6.1 Rocas mineralizadas

Los resultados de las mediciones de razones isotópicas ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) en muestras mineralizadas provenientes del Distrito SA-ET (M3, C4) y el área de interés minero adyacente, Paredones Amarillos (M1) son muy similares entre sí, indicando que el Pb en su estructura mineral proviene de la misma fuente. La composición de RD5, residuo de roca con mineralización diseminada del área de interés minero Las Colinas-Los Planes (D5), es isotópicamente muy similar a la del Distrito SA-ET (Figura 18). Con las cuatro muestras, se definió la firma isotópica de Pb que corresponde a la mineralización del Distrito SA-ET (componente A). Sin embargo, el Pb de la muestra con mineralización diseminada del área de interés minero Paredones Amarillos (D2) (Figura 14) y el lixiviado de D5 (LD5) presentan razones isotópicas distintas que indican un aporte de una fuente secundaria.

Las razones isotópicas de las muestras mineralizadas se ajustan bastante bien al modelo de evolución de Pb *Plumbotectonics* (Zartman & Doe, 1981). Las muestras junto con los modelos de evolución de Pb *Two-Stage* (Stacey & Kramers, 1975) y *Plumbotectonics* se presentan en un diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figura 25).

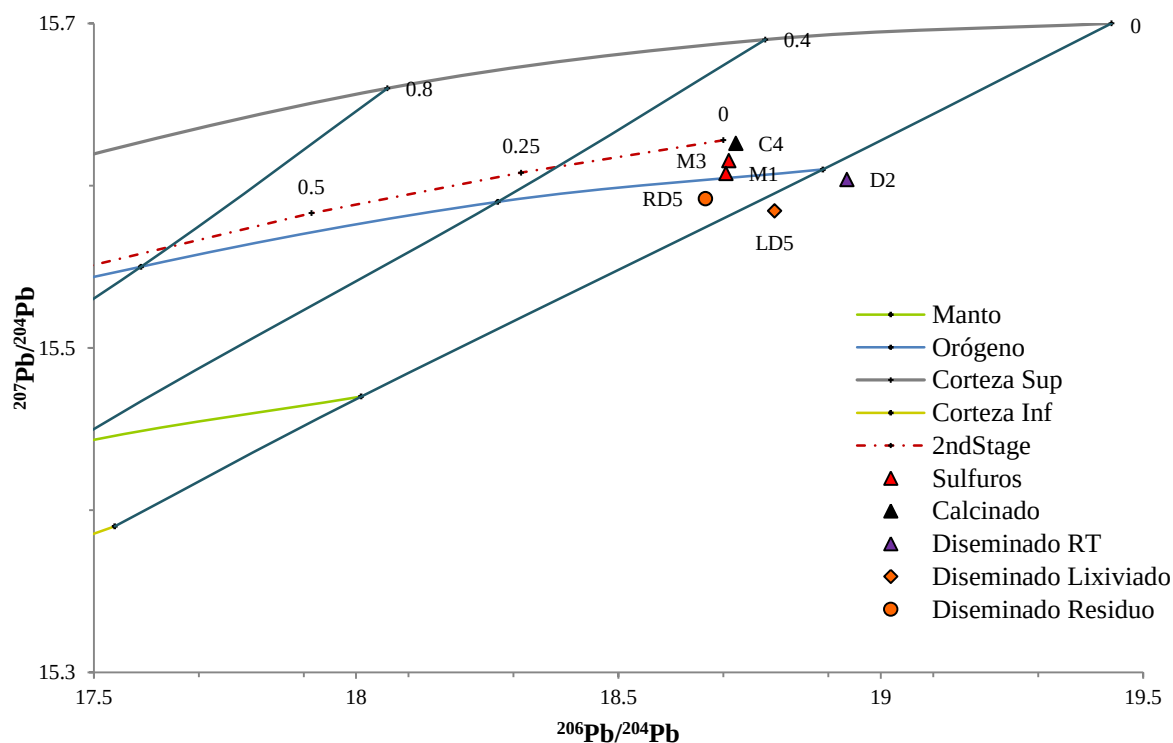


Figura 25. Composición isotópica de muestras mineralizadas en los modelos de evolución de Pb de Stacey & Kramer (1975) y Zartman & Doe (1981) en el diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Las curvas indican la evolución de Pb, las rectas son isócronas del modelo Plumbotectonics, con intervalos de tiempo en Ga (1Ga= 1000 Ma).

Las muestras M1, M3, C4, RD5 se ubican sobre la línea de orógeno, entre las isócronas de 400 Ma. y el Presente, mientras que las muestras D2 y LD5 caen por debajo de la isócrona cero (el Futuro), indicando exceso de Pb radiogénico. Los modelos de evolución de Pb se usan en la determinación de edades geológicas, y relacionan el origen de los minerales a reservorios con distintos valores primordiales de μ ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$). En este caso, las muestras sobre la línea de orógeno sugieren un reservorio asociado a la actividad magmática, que da lugar a sistemas montañosos en la corteza continental.

Las “edades modelo” se determinaron mediante interpolación de razones isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ con valores del modelo de evolución de Pb Orógeno en *Plumbotectonics*. La Tabla 10 presenta edades modelo semejantes en tiempo geológico. La similitud en las edades sugiere que el Pb proviene de reservorios con valores primordiales de μ muy similares, o lo que es igual, provienen de una misma fuente. Las edades modelo coinciden en la edad de formación de las rocas plutónicas deformadas del Bloque Los Cabos, de 98 ± 2 a 118 ± 12 Ma, reportadas por Schaaf y colaboradores (2000).

Tabla 10. Edades Modelo de la línea de evolución de Pb orógeno del modelo *Plumbotectonics*.

Muestra	Edad Modelo (Ma.)
C4	117±21
M3	114±1
M1	112±3
RD5	102±3

En el modelo *Plumbotectonics* las muestras D2 y LD5 se ubican en “el futuro”, lo que implica un exceso de Pb radiogénico con respecto al modelo, o bien, un reservorio con valores de μ más altos; que se explica por alteraciones e incrementos de μ en fases secundarias en el pasado. En este caso, las muestras D2 y LD5 son mezclas de dos (o más) componentes; donde uno de los componentes no está asociado al Pb generado en el Distrito SA-ET. Tanto D2 como LD5 corresponden a mineralización diseminada asociada a estructuras tectónicas, que pudo transportarse mediante flujos convectivos desde una fuente distinta y circular hasta precipitar. Los resultados favorecen un modelo en el que la mineralización diseminada está asociada a las fallas del área, donde la circulación de agua en la zona de cizalla produce mezclas de Pb entre dos (o más) componentes.

6.2 Residuos de sedimento

En los resultados de sedimentos del Arroyo San Antonio ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) se identifican fuentes de Pb no relacionadas al Distrito SA-ET. Las razones isotópicas medidas en los residuos de sedimento corresponden a la composición del Pb en la estructura de los minerales constituyentes. La composición de los residuos se acerca a los valores de la firma de Pb del Distrito SA-ET (componente A, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.062\text{-}2.065$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}\sim 1.198$); infiriendo un fuerte aporte en los residuos del componente A. Adicionalmente, los residuos presentan influencia de una fuente con valores de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ más bajos y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ligeramente más altos (componente B), lo que indica una mezcla entre dos componentes. El componente B está representado por R18 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.0485$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.2061$). La muestra S18 (de donde se obtuvo R18) se colectó en la Playa El Sargento (Figura 14) y sus aportes de sedimento no provienen de las rocas circundantes al Distrito SA-ET, ni de la cuenca San Juan de los Planes, sino de la Sierra Las Cruces, hacia el NO. Para comparar el aporte del componente B con el aporte del componente A en los residuos de sedimento, se utiliza el modelo de mezcla binario propuesto por Monna y colaboradores (1997). En el modelo (Tabla 11, Figura 26) el componente A está representado por M3 y el componente B está representado por R18, con estos miembros extremos se determinó que el mayor aporte de Pb proviene del componente A (63.2-84.3%).

Tabla 11. Aportes (%) en el modelo de mezcla binario entre componentes A (M3) y B (R18) usando razones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

Muestra	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Promedio
componente	A%	A%	A%
A-M3	100	100	100
R10	80.7	105.4	93.1
R17	83.8	84.8	84.3
R16	77.9	82.0	80.0
R05	69.1	70.7	69.9
R08	62.3	83.7	73.0
R02	62.2	64.3	63.2
B-R18	0	0	0

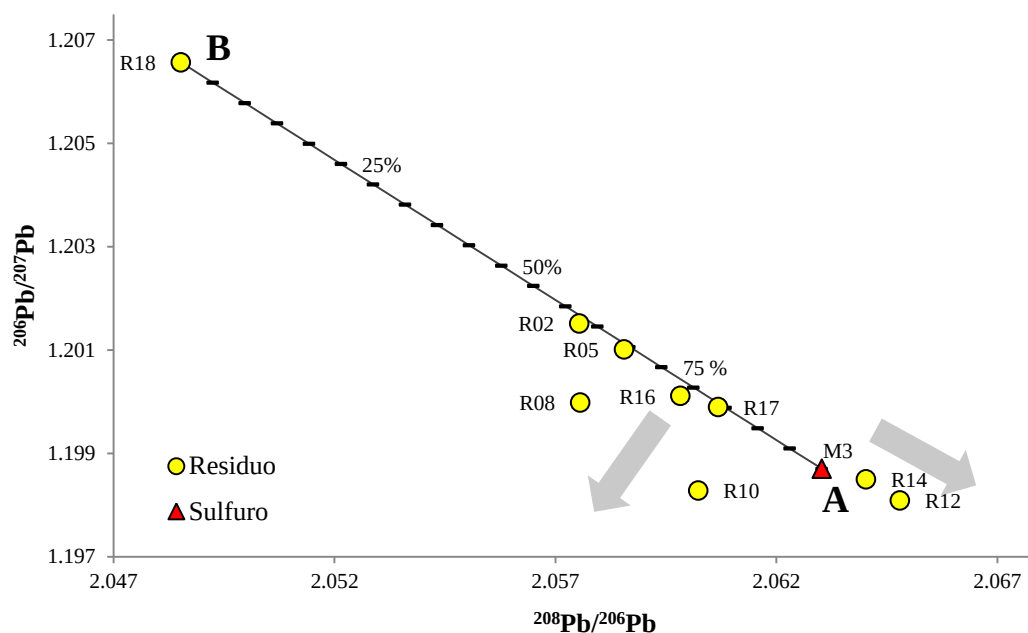


Figura 26. Modelo de mezcla binario entre los componentes A (M3) y B (R18) en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Los residuos de sedimento se distribuyen sobre una línea de mezcla. Los porcentajes en la línea indican el aporte del componente A. Se aprecia la influencia de dos componentes adicionales en direcciones diferentes.

Los parámetros texturales en sedimentos, permiten inferir a partir de las propiedades de un lecho de sedimento el transporte y su ambiente deposicional (Reineck & Singh, 1980). En el caso del arroyo San Antonio los sedimentos son arenas de grano grueso con una selección pobre de tamaño de grano. Las curvas de distribución de tamaño de grano son muy heterogéneas y presentan una distribución polimodal, excepto en S05 y S18. Como se ha mencionado S18 corresponde a arenas de playa y S05 se ubica hacia la salida sur del poblado San Antonio. Estos resultados indican transporte con energía moderada a alta en la CSJP. La pobre selección junto con la distribución polimodal en la mayoría de las muestras no permiten relacionar las tendencias de distribución granulométrica con agentes de transporte o con fuentes de contaminación; y por

lo tanto, tampoco asociarlas a los jales mineros en donde se documentan las concentraciones mayores de Pb del Distrito SA-ET (Posada-Ayala, 2011).

En la clasificación cualitativa de sedimentos en lámina delgada la mayoría de las muestras son litarenitas feldespáticas y arcosas líticas. Se identificaron alteraciones de feldespatos y plagioclasas a caolín y sericita. Durante la alteración parte del Pb en los minerales escapa del sistema y es reemplazado por Pb de otra fuente. En este caso, conforme a las composiciones isotópicas en residuos de sedimento la otra fuente corresponde al componente B.

Adicionalmente, R08 y R10 se separan de la línea mezcla entre componentes A y B, presentando influencia de otra fuente de Pb (componente E) con valores bajos de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Las muestras R14 y R12, partiendo desde el componente A, presentan influencia de una fuente con valores altos de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y bajos de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (componente C) (Figura 26).

6.3 Lixiviados de sedimento

Los valores medidos en los lixiviados de sedimentos del arroyo San Antonio indican una mezcla entre el componente A y otras fuentes de Pb, dando lugar a dos tendencias (I y II) de distribución de lixiviados en direcciones opuestas (Figura 19).

6.3.1 Tendencia I

La tendencia I está influenciada por una fuente con valores altos de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y bajos de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (componente C). Al no disponer de una muestra con los valores de referencia del componente C, se recurrió a datos reportados en la literatura. Los valores de Pb que mejor se ajustan a las características del componente C son los de una fuente urbana, Gránulo Industrial, documentada por Martínez y colaboradores (2004). El Gránulo Industrial se obtuvo de una planta de pellets y se usa como indicador de las fuentes industriales y yacimientos de Pb en México. Esta fuente representa un promedio de Pb antropogénico en México. Su firma isotópica ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.3529$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}\sim 1.071$) es “antigua” y parecida a las razones isotópicas en rocas del Precámbrico, como el Monte Isa y Broken Hill en Australia (Mukai *et al.*, 1993).

Como se ha indicado, los residuos de sedimento corresponden a una mezcla entre los componentes A y B. Para evaluar la influencia del componente C, mediante modelos de mezcla, se calcula el aporte en cada lixiviado por separado ubicando a sus respectivos residuos en el

extremo opuesto de la línea de mezcla. Con este cálculo se conoce el aporte del componente C en los lixiviados a partir de una mezcla entre componentes A y B (Tabla 12).

Los modelos determinan que más del 94% del Pb en lixiviados influenciados por Pb antropogénico proviene de los residuos de sedimento (mezcla entre componentes A y B). Aportes menores al 6% de una fuente con las características del componente C ejercen una influencia considerable sobre los lixiviados en un diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Junto a los modelos se incluyen los valores de otros productos urbanos, como polvo exterior de viviendas, gasolinas y aerosoles, así como las líneas de mezcla entre componentes A y C y componentes B y C.

Tabla 12. Aportes (%) en los modelos de mezcla binarios entre residuos de sedimento y C (Gránulo Industrial) en lixiviados de sedimento usando razones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

Muestra		$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Promedio
Residuo	Lixiviado	C%	C%	C%
R02	L02	5.7	4.7	5.2
R05	L05	3.0	2.7	2.9
R08	L08	5.5	3.3	4.4
R10	L10	2.1	0.4	1.2
R12	L12	2.5	1.3	1.9
R14	L14	1.8	0.9	1.3
R18	L18	2.5	1.5	2.0
C-Gránulo		100	100	100

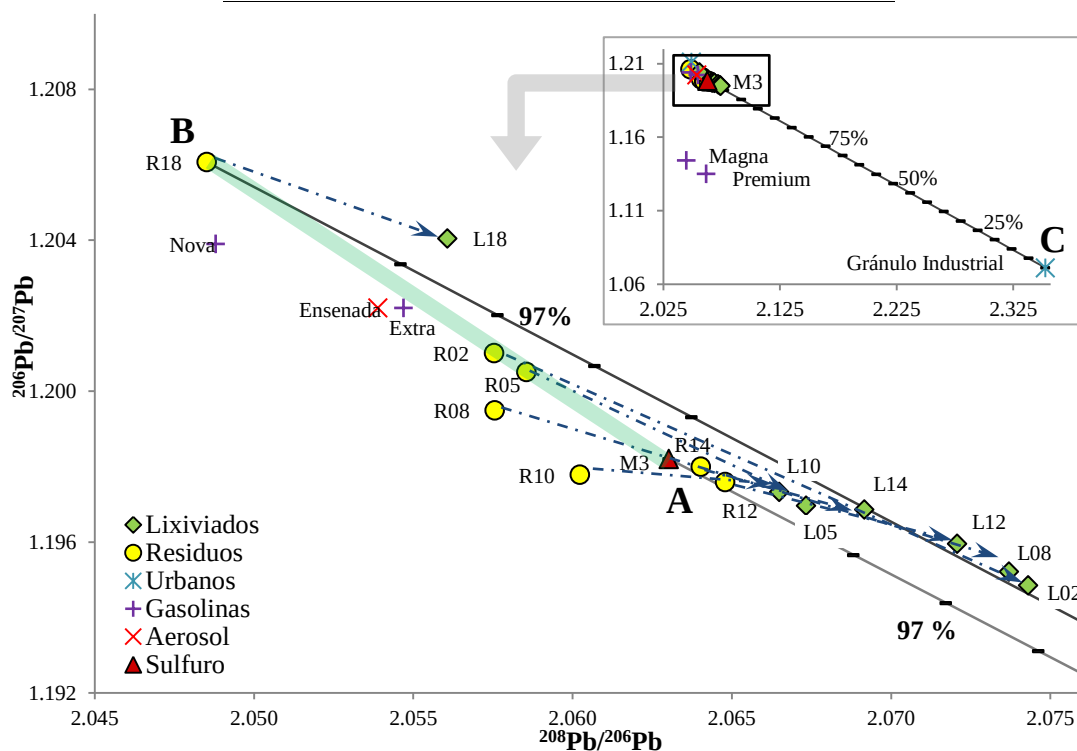


Figura 27. Modelo de mezcla binario entre residuos (mezcla de componentes A y B) y el componente C (Gránulo Industrial) sobre lixiviados en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Se incluyen los valores de otras fuentes antropogénicas y las líneas de mezcla entre componentes A y C y entre componentes B y C.

Los residuos R12 y R14 no forman parte la mezcla de componentes A y B ya que se ubican en la línea de mezcla de componentes A y C; en contraste sus respectivos lixiviados, L12 y L14, se ubican en la línea de mezcla de componentes B y C (Figura 27). Esto puede deberse a dos razones. La primer razón podría deberse a que Pb en los lixiviados es más susceptible a mezclarse con Pb de otras fuentes en comparación con el Pb en los residuos. El Pb impregnado se diluye fácilmente en HCl 1N mientras que el Pb en la estructura mineral se reemplaza la durante alteración. En este supuesto, el Pb de los lixiviados podría estar influenciado por una fuente adicional (distinta a los componentes A, B y C), cuyos aportes no pueden ser determinados en un modelo binario.

La segunda razón puede ser que el componente C corresponde a un valor puntual, cuando debería corresponder a un intervalo de valores medidos en varias muestras (e.g. aerosoles en la Ciudad de México). En este supuesto, los lixiviados se ubicarían en una “zona de mezcla” influenciados por un intervalo, en vez de estar influenciados por un valor único.

Para saber si una u otra razón (o ambas) dan lugar a la variación en las razones isotópicas de los lixiviados, se necesitan componentes con valores de referencia que se ajusten a las características mencionadas. En el presente estudio no se dispone de fuentes con los valores de referencia requeridos.

6.3.2 Tendencia II

La tendencia II de lixiviados presenta influencia de una fuente con una composición menor $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y mayor de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (componente D). Los valores de la muestra D2 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.0495$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.2135$) se ajustan a las características del componente D. La muestra D2, al igual que la muestra M1, provienen del área de interés minero de Paredones Amarillos (Figura 14). El Pb en D2 se lixivió de la roca con mineralización diseminada con HNO_3 concentrado y se interpreta que su composición isotópica es la que más se acerca a la firma isotópica de la mineralización diseminada (Figura 18). En el cálculo de aportes de la mezcla de componentes A y D, el componente A se representa con la muestra RD5, la cual corresponde al residuo de roca con mineralización diseminada del área de interés minero Las Colinas-Los Planes (D5) y, como se ha discutido, su composición isotópica es la misma que la del Distrito SA-ET.

El área de interés minero Paredones Amarillos, contiene mineralización asociada a zonas de cizalla y vetas en fisuras y se ubica al sur del Distrito SA-ET. En cambio el área de interés

minero Los Planes–Las Colinas contiene sólo mineralización diseminada asociada a zonas de cizalla y se ubica al centro de la cuenca San Juan de los Planes. Las muestras S16 (R16, L16) y S17 (R17, L17) provienen de localidades sobre la falla Intracuenca Oeste de SJP (Figura 14).

Mediante un modelo de mezcla binario se comparan los aportes del componente A y el componente D en lixiviados y residuos de sedimento del arroyo San Antonio y en el lixiviado de roca con mineralización diseminada (LD5) del área de interés minero Las Colinas-Los Planes (Tabla 13, Figura 28). Como se ha mencionado, el Pb en todos los lixiviados, incluyendo LD5, se diluyó con HCl 1N, y su composición corresponde al Pb impregnado. En el modelo el componente A está representado por RD5 y el componente D está representado por D2. Este modelo determina que el mayor aporte de Pb en las zonas de cizalla (L16, R16, L17, R17) proviene del componente A (63-87%) y que el componente D llega a aportar hasta el 58% del Pb en mineralización diseminada asociada a zonas de cizalla, como indica el lixiviado de la muestra D5 (Figura 28).

El componente D proviene de una fuente con valores $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ más altos que los del componente A indicando un reservorio más reciente (Figura 28). Los valores menores de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ del componente D con respecto al componente A indican un reservorio con una razón $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (κ) más baja. Estas características son consistentes con los resultados de los modelos de evolución de Pb (Figura 25) que indican que la muestra D2 (componente D) proviene de un reservorio con valores distintos a los del M1, M3, C4 y RD5 (componente A).

Tabla 13. Aportes (%) en el modelo de mezcla binario entre componentes A (RD5) y D (D2) usando razones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

Muestra	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Promedio
	A%	A%	A%
A=RD5	100	100	100
L17	93.9	83.2	88.6
R17	90.2	86.2	88.2
R16	83.3	84.8	84.1
L16	66.3	59.0	62.6
LD5	39.5	44.8	42.1
D=D2	0	0	0

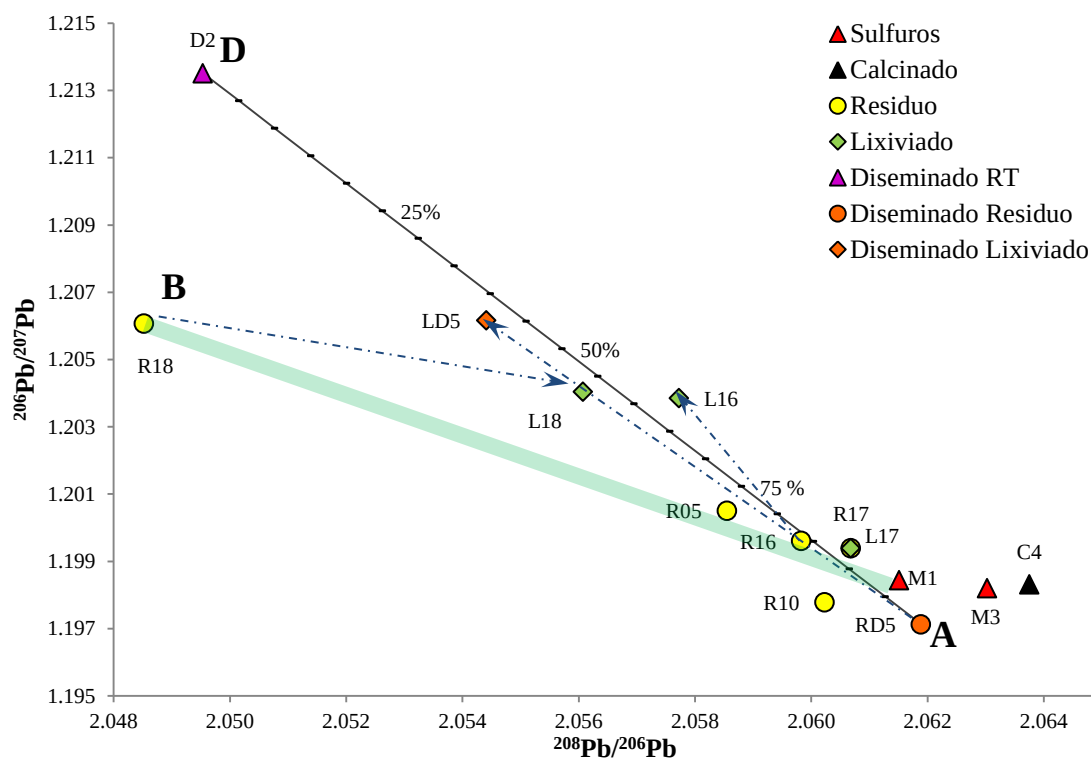


Figura 28. Modelo de mezcla binario entre los componentes A (RD5) y D (D2) en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Los porcentajes en la línea indican el aporte del componente A. Se incluye la línea de mezcla entre los componentes A y B, así como las muestras de sulfuros (M1, M3) y calcinado (C4). Las flechas indican la relación lixiviado-residuo.

La muestra LD5, al igual que D2, corresponden a la mineralización diseminada en zonas de cizalla y son mezcla de dos (o más) componentes. El Pb en LD5 contiene un 42% de aporte del componente A, representado por RD5, que corresponde al Pb de la roca encajonante. La mineralización diseminada en D2 contiene Pb que proviene principalmente de una fuente natural de Pb diferente a la del componente A, que es la firma isotópica del Distrito SA-ET.

El Pb en zonas de cizalla se transportó por hidrotermalismo desde el reservorio hasta precipitar en unidades de roca fragmentada. Como se ha discutido, el Pb del componente A tiene su origen en rocas plutónicas del Cretácico, mientras que el origen del Pb del componente D tiene un origen desconocido. Con estas consideraciones, se puede enunciar que durante su transporte el Pb con firma del Distrito SA-ET (componente A) se mezcló con Pb de unidades de roca de edad más reciente, las cuales tienen una composición isotópica distinta (componente D). Con esto se deduce que el Pb en el componente D proviene de una fuente natural (no identificada) de metales y metaloides en el área de estudio, que no presenta una relación directa con el Distrito Minero San Antonio-El Triunfo.

6.4 Aguas subterráneas

Las mediciones isotópicas de aguas subterráneas muestran una distribución subparalela con respecto a la mezcla de componentes A y D y valores $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ más bajos al resto de las muestras (Figura 20). Los componentes extremos de la distribución son las muestras A01 y A12. Las muestras A07 y A03 se ubican fuera del modelo de mezcla (Figura 18). La muestra A01 proviene de un manantial termal ubicado dentro de la subcuenca La Muela, cerca de donde se colectaron M1 y D2 (Figura 14). La muestra A12 proviene de un pozo de consumo para ganado en el Rancho Los Ángeles, localizado en la parte baja de la cuenca San Juan de los Planes y cerca de la falla Intracuenca Oeste de SJP. Este pozo contiene valores bajos de conductividad (70 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y una temperatura de 48°C y ambas muestras se consideran hidrotermales.

Mediante un modelo de mezcla binario (Tabla 14, Figura 29) se comparó el aporte de Pb en A01 con el aporte de Pb en A12 en las muestras de agua subterránea. El modelo determina que los dos componentes aportan Pb en proporciones similares, sin que un componente domine sobre el otro. Las muestras A05, A06 y A10 se ubican al centro de la distribución entre ambos componentes. La muestra A05 tiene valores ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.061$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.190$) cercanos a los del componente A ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}= 2.062\text{-}2.065$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de ~ 1.198).

Los parámetros hidrogeoquímicos presentan una distinción entre las muestras de la subcuenca La Muela (Eh -163 a -138, pH 9.33-9.49; A07 Eh=20, pH=7.40) y las muestras de la cuenca San Juan de los Planes. (Eh -270 a -410, pH 6.59-8.46). Los valores de Eh y pH indican ambientes donde el Pb se transporta como catión $\text{Pb}(\text{OH})^+$ en soluciones acuosas. Este catión tiende a precipitar como $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ ante incrementos de pH (alcalinidad) y valores reductores de Eh (Takeno, 2005).

Tabla 14. Aportes (%) en el modelo binario entre componentes A01 y A12 usando razones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

Muestra	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Promedio
	RD5 %	RD5 %	M3 %
A01	100	100	100
A14	87	72	80
A10	56	79	68
A06	53	69	61
A05	51	29	40
A11	3	69	36
A13	8	4	6
A12	0	0	0

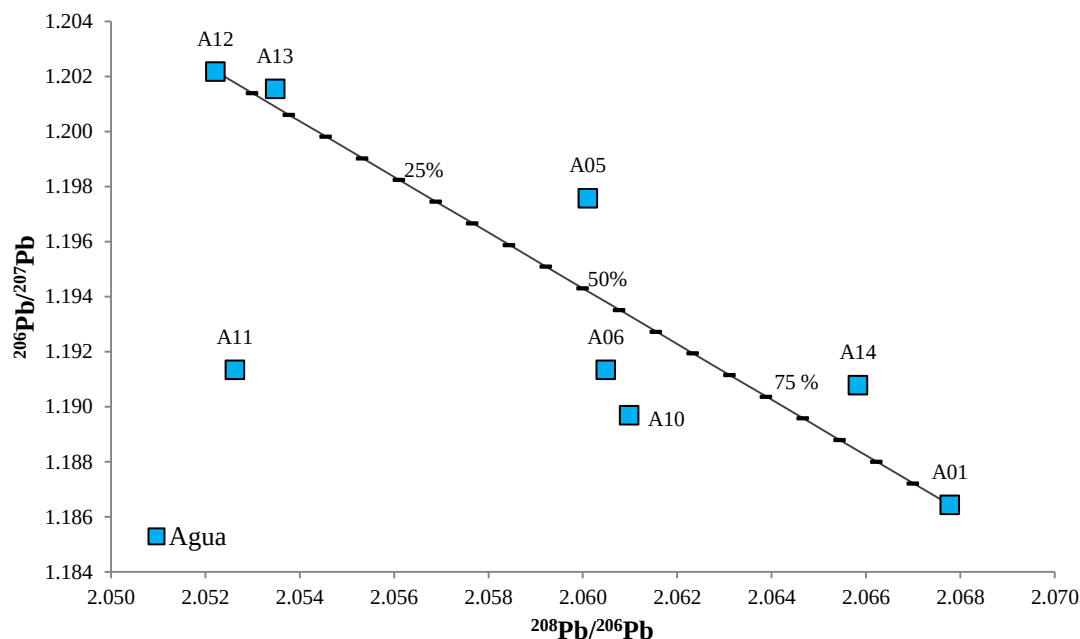


Figura 29. Modelo de mezcla binario entre los componentes A01 y A12 en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Los porcentajes en la línea indican el aporte del componente A01.

Considerando los parámetros hidrogeoquímicos, básicos es posible que el hidrotermalismo transporte el Pb como monohidróxido de plomo $[\text{Pb}(\text{OH})^+]$, un ion libre soluble en agua, a través de la cuenca de San Juan de los Planes. El transporte desde el reservorio utiliza como conducto las fracturas y precipita ante cambios en las condiciones de Eh y pH (A07, Las Colinas/ Los Planes, Eh=20, pH=7.40) en unidades de roca más someras (milonitas y cataclasitas), junto con otros metales como minerales diseminados. En la subcuenca La Muela, es posible que el Pb precipite en condiciones más alcalinas, como moléculas de hidróxido de Pb $[\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}]$, formando concentrados minerales que se emplazan junto con los sulfuros en las vetas. Sin embargo, para conocer los límites de Eh y pH en los que el Pb se transporta en una especie mineral o en otra, se requiere de un modelado hidrogeoquímico detallado de las condiciones locales. En este proyecto se hace una estimación de los posibles mecanismos de interacción agua-roca en base a la información disponible en la literatura.

Como se mencionó el Pb impregnado es más susceptible a ser lixiviado o disuelto, en comparación con el Pb dentro de la estructura mineral. Del mismo modo, el Pb en las muestras de agua es aún más susceptible a combinarse con Pb de distintas fuentes. Las muestras de agua subterránea presentan influencia hacia una fuente con valores menores de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (componente E). El componente E también ejerce influencia sobre las muestras R08 y R10 (Figura 26).

Al no disponer de una muestra con los valores de referencia, se ubicó en la literatura una fuente para el componente E. Se consultaron los datos reportados para fuente urbanas de Pb documentados por Martínez y colaboradores (2004). Las composiciones de Pb que mejor se ajustan a las características del componente E son las de las gasolinas mexicanas “sin plomo”, Magna y Premium del 2000, producidas por PEMEX. Se incluyen los valores de las gasolinas mexicanas con aditivos de plomo: Nova y Extra de 1989, también producidas por PEMEX.

La Figura 30 presenta un diagrama con valores isotópicos de yacimientos de Pb documentados por Sangster y colaboradores (2000), en el que se incluyen las composiciones de las gasolinas sin plomo ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2.045-2.062 y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1.144-1.350) y las composiciones de las gasolinas con aditivos de Pb ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2.049-2.055 y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1.202-1.204) como dos conjuntos separados.

Las gasolinas mexicanas Nova y Extra se ubican junto con los yacimientos de Pb alrededor del mundo, mientras que las gasolinas Magna y Premium se separan del conjunto. Esto se explica debido a que el 48 % de las gasolinas sin plomo consumidas en México son importadas de diferentes países (PEMEX 2013). La firma isotópica de las gasolinas Magna y Premium refleja la mezcla entre el Pb de las gasolinas refinadas en México y las gasolinas refinadas en el extranjero.

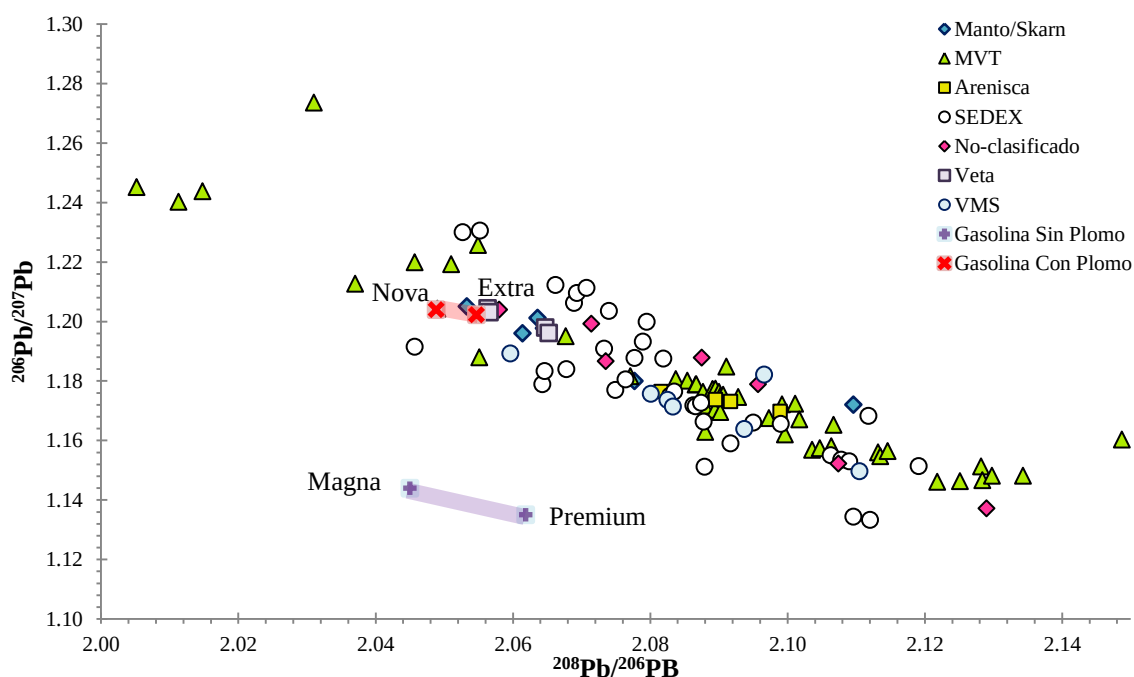


Figura 30. Composición isotópica de los yacimientos de Pb alrededor del mundo (Sangster *et al.*, 2000) y de las gasolinas mexicanas (Martínez *et al.*, 2004) en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Las líneas sombreadas indican líneas de mezcla. Nomenclatura: Tipo Valle Mississippi (MVT), Sedimentario Exhalativo (SEDEX), Sulfuros Masivos Volcanogénicos (VMS).

Las firmas isotópicas de las gasolinas Nova y Extra refinadas en México no indicaban una mezcla con otras fuentes de Pb. Sus firmas isotópicas se traslapan con la composición isotópica de los yacimientos de Pb en México. Hoy en día, las gasolinas Nova y Extra se han eliminado del mercado de consumo y se consideran una fuente antigua de Pb.

Las firmas isotópicas de las gasolinas Magna y Premium no se traslapan con el Pb de los componentes A, B, C o D, permitiendo identificar su influencia en la composición isotópica de las muestras de agua subterránea. En la Figura 31 se presentan las muestras de agua subterránea junto con la línea de mezcla de las gasolinas sin plomo (componente E). La línea de mezcla entre componentes A y D es paralela a la línea de mezcla de aguas subterráneas. Elaborando una “zona de mezcla” entre los componentes A y D y el componente E se puede observar la influencia del componente E a partir de los valores de la línea mezcla de los componentes A y D. En un modelo de mezcla binario no se puede calcular el aporte de los tres componentes de la mezcla de Pb en las muestras de agua. Sin embargo en este caso, se pueden aproximar los aportes en la “zona de mezcla” del componente E a menos del 25%, si se utilizan los componentes extremos de cada mezcla (Magna, Premium, A, D). Las muestras A14 y A01 se separan de la “zona de mezcla” indicando influencia de una fuente con las características del componente C.

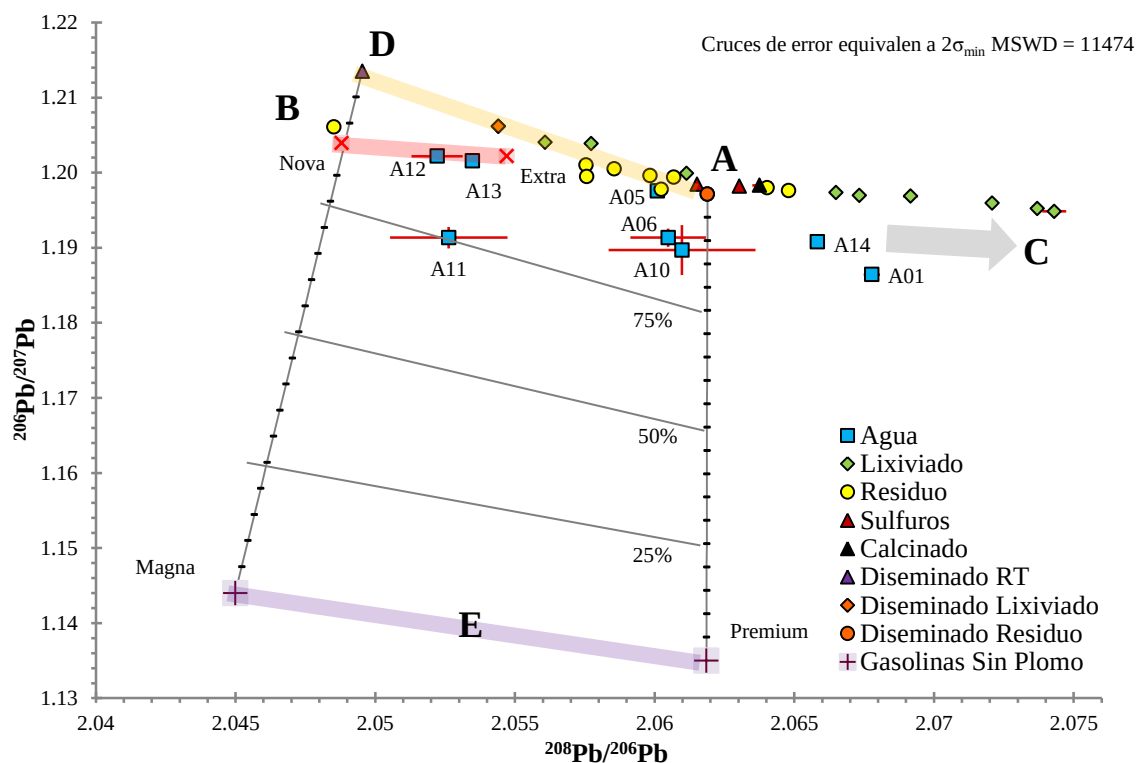


Figura 31. Composición isotópica de las muestras del presente estudio y gasolinas mexicanas (Martínez *et al.*, 2004). en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Las líneas sombreadas indican líneas de mezcla. Las líneas punteadas delimitan la “zona de mezcla” entre el componente E y la línea de mezcla entre componentes A y D.

En un diagrama hipotético donde se elimina la influencia de los componente E y C, las muestras tendrían una distribución similar a la línea de mezcla de componentes A y D. La muestra A01 correspondería con los valores del componente A, mientras que la muestra A12 indicaría una composición similar a la del componente D. Por lo tanto, se infiere que las manifestaciones hidrotermales en superficie contienen dos firmas isotópicas de Pb distintas, una firma asociada a los procesos de mineralización en vetas (e.g. Distrito SA-ET) que corresponde al componente A y otra firma asociada a los procesos de mineralización diseminada en zonas de cizalla (e.g. Paredones Amarillos, Las Colinas/Los Planes) que corresponde al componente D.

Las muestra A14 de la Playa el Sargento tiene razones isotópicas similares a la muestra A01 de la subcuenca La Muela, debido a que el Pb en su composición, al igual que el Pb en A01, proviene de las rocas graníticas subyacentes y no se ha mezclado con el Pb de la fuente de mineralización diseminada, no obstante sí presenta influencia del componente B.

Un caso particular en el estudio es la composición isotópica de las muestras A03 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.026$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.221$) y A07 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.03$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.215$) notablemente diferentes al resto de las muestras seleccionadas ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2.048 a 2.074 y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1.191 a 1.213). Las muestras A03 y A07 se ubican en cuencas diferentes y sus parámetros hidrogeoquímicos (Eh, pH, conductividad eléctrica) son bastante distintos entre sí. Las diferencias en las razones isotópicas con otras muestras indican mezcla con una fuente con valores mucho menores de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y mayores en $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$; mientras que la similitud entre sus composiciones corresponde a una fuente en común de Pb. Las muestras se colectaron en pozos de monitoreo de compañías mineras en las áreas de interés, los cuales están recubiertos con tubería de metal. Con el tiempo, el Pb de la tubería desgastada puede mezclarse con el Pb del agua subterránea. Se concluye que las razones medidas tienen aporte de Pb de la tubería, la cual pudo haber sido fabricada por la misma compañía y con Pb de un mismo yacimiento de hierro.

Un hecho curioso, es que incluso en el caso anterior se puede aplicar el método de isotopos de Pb como trazadores de fuentes de metales para identificar los componentes de la mezcla en A03 y A07 (Figura 30). Consultando los datos de composiciones isotópicas recopiladas en el presente estudio, se identificaron fuentes potenciales con valores que se ajustan a las características de los componentes de la mezcla de Pb en los pozos de monitoreo. El primer componente extremo está formado por las fuentes potenciales de los yacimientos de Pb de Wrigley en Canadá y los distritos Tennessee Central y Tennessee Este en EUA (Sangster *et al.*, 2000). Mientras que el

segundo componente extremo está representado por el componente E (línea de mezcla de gasolinas Magna y Premium). En un modelo de mezcla binario Wrigley-Premium el componente de yacimientos de Pb aporta el 70% del Pb en las muestras A03 y A07. En la Figura 32 se aprecia la influencia de los componentes A, B y D del área de estudio sobre A03 y A07. Una explicación para la mezcla podría ser que Pb de las tuberías importadas se mezcló con el Pb de las gasolinas mexicanas emitido por vehículos de carga.

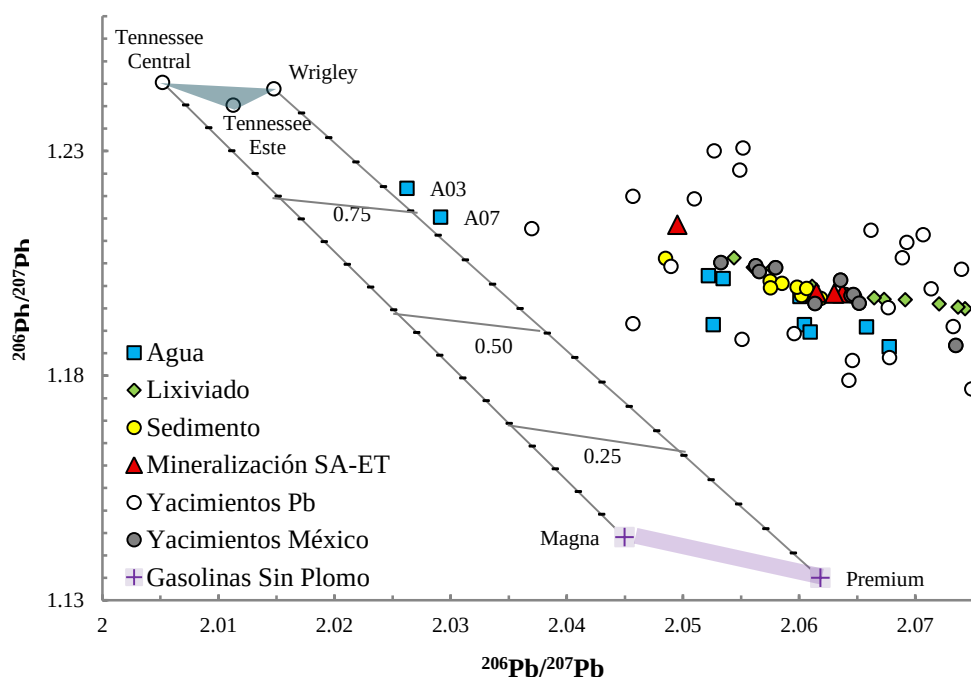


Figura 32. Composición isotópica de los yacimientos de Pb alrededor del mundo (Sangster *et al.*, 2000), junto con muestras del presente estudio y gasolinas mexicanas Magna y Premium (componente E) (Martínez *et al.*, 2004) en el diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. La línea y área sombreadas indican mezcla de componentes. Las líneas punteadas delimitan la “zona de mezcla” entre el componente E y el componente de yacimientos de Pb Wrigley-Tennessee.

6.5 Implicaciones

Utilizando isótopos de Pb como trazadores de fuentes se comprueba la existencia de al menos tres fuentes naturales de Pb en la zona. La primera fuente corresponde a la mineralización en veta y procesos mineros del Distrito SA-ET (componente A). La segunda fuente es el Pb natural en sedimentos y suelos en el área de estudio (componente B). La tercera fuente (componente D) se asocia a la mineralización diseminada en zonas de falla, posiblemente originada en rocas profundas.

El origen del Pb se puede asociar a fuentes de metales y metaloides (As, Hg y Cd) con origen hidrotermal. Estos se transportan como iones libres y precipitan como sulfuros ante cambios en

las condiciones de pH y Eh en el entorno donde se desplazan. Se infiere entonces que, en el área de estudio, el origen de los metales y metaloides se encuentra en las rocas graníticas del Cretácico y al igual que el Pb, se transportan mediante hidrotermalismo a través del sistema de fallas hasta emplazarse como mineralización en fisuras de veta y rocas cataclásticas. Es a partir de las áreas mineras donde se liberan de nuevo al ambiente generando afectaciones en el entorno, debido a sus propiedades tóxica.

El método de isotopos de Pb permite identificar las fuentes de metales y metaloides, así como los mecanismos en los que se transportan. Los estudios previos de caracterización geoquímica en la zona identifican localidades con incrementos proporcionales en las concentraciones de metales y metaloides, es decir, donde hay incrementos en las concentraciones de Pb, hay incrementos en elementos como As, Hg y Cd (Sección 3.7; Posada-Ayala, 2011) lo cual apoya la hipótesis de que otros metales y metaloides provienen de las mismas fuentes naturales que el Pb. Sin embargo, la naturaleza de cada elemento es distinta. En el mismo ambiente un elemento puede encontrarse en estado libre, mientras que otro elemento tiende precipitar. Por lo tanto, la movilidad de los elementos a partir del reservorio es diferente a la movilidad del Pb, razón por la cual se requiere una caracterización hidrogeoquímica a detalle para conocer las especies minerales en las que se transportan los distintos elementos. No obstante, se infiere que los elementos se transportan a través de los mismos medios por donde se desplaza el Pb a partir de las fuentes naturales.

El origen antropogénico de metales y metaloides no puede asociarse con las fuentes antropogénicas de Pb, que involucran consumo y desecho de Pb. Una fuente antropogénica se relaciona al uso y aprovechamiento de una sustancia o material. Una actividad humana que genere desechos con Pb podría no generar desechos de otros metales y metaloides; como es el caso de las gasolinas, que generan emisiones de Pb, pero no de As. Sin embargo, este no es el caso de la actividad minera, que genera desechos con altas concentraciones de Pb y As, entre otros elementos tóxicos.

Conclusiones

La aplicación del método de isótopos de Pb como trazadores confirma la existencia de dos fuentes naturales de metales y metaloides en el área de estudio, ambas asociadas a depósitos minerales. Una fuente corresponde a depósitos diseminados en zonas de cizalla (componente D), que es diferente y no tiene relación con el Pb generado por las actividades mineras del Distrito Minero San Antonio-El Triunfo (componente A).

Usando isótopos de Pb como trazadores se identificaron tres fuentes adicionales de Pb en el área: una fuente natural en sedimentos y suelos (componente B), una fuente que corresponde al promedio de la actividad industrial y yacimientos en México (componente C), y una fuente producto de las emisiones de gasolinas (componente E). El origen antropogénico de los componentes C y E no se puede relacionar a otras fuentes de metales y metaloides.

El Pb y otros elementos que forman compuestos minerales (sulfuros) emplazados en vetas de fisura provienen de las rocas plutónicas cretácicas del Bloque Los Cabos (componente A). El Pb y otros elementos en la mineralización diseminada provienen de unidades de roca con edad más reciente (componente D).

La actividad hidrotermal en el área de estudio transporta iones metálicos desde su fuente en dos ambientes con distintas condiciones de pH, Eh, conductividad eléctrica y temperatura. A partir de los parámetros hidrogeoquímicos medidos se infieren estados en los que se transportan los elementos, sin embargo se requiere un estudio hidrogeoquímico completo para una adecuada identificación de los mecanismos de difusión y especiación de minerales.

La medición de razones isotópicas de Pb en espectrometría de masas TIMS de muestras colectadas en diferentes medios de agua subterránea, sedimentos de arroyo y rocas mineralizadas, permitió identificar exitosamente hasta cinco fuentes de Pb y evaluar la influencia que ejerce cada uno en los diferentes entornos de manera conjunta. Además se aportó información sobre el origen de la mineralización en el área de estudio.

La mayor parte del Pb en el área de estudio proviene de Pb con la firma isotópica del Distrito SA-ET, mientras que las fuentes secundarias de Pb, están relacionadas a fallas e hidrotermalismo y tienen menor influencia.

Referencias Bibliográficas

- Aston, F. W. (1927). The constitution of ordinary lead. *Nature*, 120, 224. doi:10.1038/120224a0
- Barata, C., Markich, S. J., Baird, D. J., & Soares, A. M. (2002). The relative importance of water and food as cadmium sources to *Daphnia magna* Straus. *Aquatic Toxicology*, 61(3), 143-154. doi: 10.1016/S0166-445X(02)00052-8
- Burton, K. W., Ling, H. F., & O'Nions, R. K. (1997). Closure of the Central American Isthmus and its effect on deep-water formation in the North Atlantic. *Nature* 386, 382-385. doi: 10.1038/386382a0
- Busch, M. M., Arrowsmith, J. R., Umhoefer, P. J., Cayan, J. A., Maloney, S. J., & Gutiérrez, G. M. (2011). Geometry and evolution of rift-margin, normal-fault–bounded basins from gravity and geology, La Paz–Los Cabos region, Baja California Sur, Mexico. *Lithosphere*, 3(2), 110-127. doi:10.1130/L113.1
- Camargo, M. D. (2006). SysGran: um sistema de código aberto para análises granulométricas do sedimento. *Revista Brasileira de Geociências*, 36(2), 371-378. Recuperado de: http://www.cem.ufpr.br/?page_id=527
- Carrillo, A., & Drever, J. I. (1998). Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California, Mexico. *Environmental Geology*, 35(4), 251-257. doi: 10.1007/s002540050311
- Carrillo-Chávez, A., Drever, J.I. & Martínez, M. (2000). Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology*, 39 (October), 1295-303. doi: 10.1007/s002540000153
- Chaudhary-Webb, M., Paschal, D. C., Romieu, I., Ting, B., Elliot, C., Hopkins, H., ... & Ghazi, M. A. (2003). Determining lead sources in Mexico using the lead isotope ratio. *Salud Pública de México*, 45, 183-188. doi: 10.1590/S0036-36342003000800003
- Chen, J. H. & Wasserburg, G. J. (1981). Isotopic determination of uranium in picomole and sub-picomole quantities. *Anal.Chem.* 53, 2060–7. doi: 10.1021/ac00236a027
- Cheng, H., & Hu, Y. (2010). Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review. *Environmental Pollution*, 158(5), 1134-1146. doi:10.1016/j.envpol.2009.12.028
- Comisión Nacional de Agua (CNA) (2003). *Determinación de la Disponibilidad de Agua en el Acuífero (0323) Los Planes, Estado de Baja California Sur*. Recuperado de: ftp://ftp.conagua.gob.mx/SISI1610100117809/DR_0323-los-planes.pdf
- Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP) (2003). *Programa de manejo Reserva de la Biosfera Sierra La Laguna*. Recuperado de http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones /consultaPublicacion.html?id_pub=426

- Del Rosal Pardo, A. (2003). Recarga natural en la cuenca de San Juan de los Planes, Baja California Sur, México. (Tesis de Licenciatura en Geohidrología) Universidad Autónoma de Baja California Sur; La Paz, Baja California Sur, México.
- Dickin, A.P. (2005). *Radiogenic Isotope Geology*. 2nd Ed. Cambridge, U.K., Cambridge University Press, 492 p.
- Döring, T., Schwikowski, M., & Gäggeler, H. W. (1997). Determination of lead concentrations and isotope ratios in recent snow samples from high alpine sites with a double focusing ICP-MS. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 359(4-5), 382-384. doi: 10.1007/s002160050592
- Doucet, F. J., & Carignan, J. (2001). Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: an investigation related to two altitudinal sections in Eastern France. *Atmospheric Environment*, 35(21), 3681-3690. doi: 10.1016/S1352-2310(00)00510-0
- Duzgoren-Aydin, N. S., & Weiss, A. L. (2008). Use and abuse of Pb-isotope fingerprinting technique and GIS mapping data to assess lead in environmental studies. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(6), 577-588. doi:10.1007/s10653-008-9179-4.
- Escandón-Valle, F.J. (1983). Análisis de los trabajos geológico mineros efectuados en el distrito de San Antonio, El Triunfo y evaluación económica preliminar, Baja California Sur. *Consejo de Recursos Minerales*, informe técnico (inédito).
- Eckstrand, O. R., Sinclair, W. D., & Thorpe, R. I. (1995). *Geology of Canadian Mineral Deposit Types*. Ottawa, Geological Survey of Canada, 640 p.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., & Komárek, M. (2004). ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(2), 311-317. doi:10.1007/s00216-003-2229-y.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Molek, M., Grygar, T., & Zeman, J. (2006). Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution*, 142(3), 409-417. doi: 10.1016/j.envpol.2005.10.024
- Facchinelli, A., Sacchi, E., & Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 114(3), 313-324. doi: 10.1016/S0269-7491(00)00243-8
- Faure, G. & Messing, T.M. (2005). *Isotopes: Principles and Applications*. 3rd Ed. New Jersey, Wiley, 897 p.
- Fergusson, J.E. (1990). *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. (p. 614) Oxford U.K. Editorial Pergamon Press.
- Fletcher, J. M., & Munguía, L. (2000). Active continental rifting in southern Baja California, Mexico: Implications for plate motion partitioning and the transition to seafloor spreading in the Gulf of California. *Tectonics*, 19(6), 1107-1123. doi: 10.1029/1999TC001131

- Fletcher, J. M., Kohn, B. P., Foster, D. A., & Gleadow, A. J. (2000). Heterogeneous Neogene cooling and exhumation of the Los Cabos block, southern Baja California: Evidence from fission-track thermochronology. *Geology*, 28(2), 107-110. doi:10.1130/00917613(2000)28<107:HNCAEO>2.0.CO;2
- Folk, R. L. (1954). The Distinction between Grain Size and Mineral Composition in Sedimentary-Rock Nomenclature. *Journal of Geology*, 62, 344-359. Recuperado de la base de datos de JSTOR.
- Folk, R. L. (1966). A review of grain-size parameters. *Sedimentology*, 6(2), 73-93. doi: 10.1111/j.1365-3091.1966.tb01572.x
- Folk, R. L., & Ward, W. C. (1957). Brazos River bar [Texas]; a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Research*, 27(1), 3-26.
- Franco-Uría, A., López-Mateo, C., Roca, E., & Fernández-Marcos, M. L. (2009). Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1), 1008-1015. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.118
- Gobeil, C., Johnson, W. K., Macdonald, R. W., & Wong, C. S. (1995). Sources and burden of lead in St. Lawrence estuary sediments: isotopic evidence. *Environmental Science & Technology*, 29(1), 193-201. doi: 10.1021/es00001a025
- Graney, J. R., Halliday, A. N., Keeler, G. J., Nriagu, J. O., Robbins, J. A., & Norton, S. A. (1995). Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1715-1728. doi: 10.1016/0016-7037(95)00077-D
- Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements*. (p. 1600) 2nd Ed. Oxford U.K. Editorial Elsevier
- Hansmann, W., & Köppel, V. (2000). Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology*, 171(1), 123-144. doi:10.1016/S0009-2541(00)00230-8
- Hare, L. (1992). Aquatic insects and trace metals: bioavailability, bioaccumulation, and toxicity. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 22(5-6), 327-369. doi:10.3109/10408449209146312
- Hou, X., Parent, M., Savard, M. M., Tassé, N., Bégin, C. & Marion, J. (2006). Lead concentrations and isotope ratios in the exchangeable fraction: tracing soil contamination near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 6: 229–36. doi:10.1144/1467-7873/05-092
- Ingersoll, R. V., Fullard, T. F., Ford, R. L., Grimm, J. P., Pickle, J. D., & Sares, S. W. (1984). The effect of grain size on detrital modes; a test of the Gazzi-Dickinson point-counting method. *Journal of Sedimentary Research*, 54(1), 103-116. doi: 10.1306/212F83B9-2B24-11D7-8648000102C1865D
- Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI) (2012). Continúo de elevaciones mexicano CEM (2.0). Recuperado de: <http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/datosrelieve/continental/Descarga.aspx>

- Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI) (2013). Conjunto de datos vectoriales de la serie topográfica y de recursos naturales escala. 1:1 000 000. Recuperado de: <http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/recnat/geologia/InfoEscala.aspx>
- Kirkham, R.V., Sinclair, W.D., Thorpe, R.I., & Duke, J.M. (1993). *Mineral Deposit Modeling*. St. John's, Geological Association of Canada, 798 p.
- Klaminder, J., Bindler, R., Emteryd, O., & Renberg, I. (2005). Uptake and recycling of lead by boreal forest plants: quantitative estimates from a site in northern Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10), 2485-2496. doi: 10.1016/j.gca.2004.11.01
- Klaminder, J., Bindler, R., & Renberg, I. (2008). The biogeochemistry of atmospherically derived Pb in the boreal forest of Sweden. *Applied geochemistry*, 23(10), 2922-2931. doi: 10.1016/j.apgeochem.2008.04.007
- Komárek, M., Ettler, V., Chrástný, V., & Mihaljevič, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environment International*, 34(4), 562-577. doi:10.1016/j.envint.2007.10.005
- Krauskopf, K. B. & Bird, K. (1995). *Introduction to Geochemistry*. New York. Mc Graw-Hill, 647 p.
- Lee, C. S., Li, X. D., Zhang, G., Li, J., Ding, A. J., & Wang, T. (2007). Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China—evidence of the long-range transport of air contaminants. *Atmospheric Environment*, 41(2), 432-447. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.07.035
- Long, L. (1999). *Lead isotopes*. In: Marshall C.P. & Fairbridge, R.W. (ed.). *Encyclopedia of Geochemistry*. p.363-368, Dordrecht. Kluwer.
- Lovering, T. G. E (1976). *Lead in the Environment*. Washington, United States Government Printing Office, 90 p.
- Ludwig, K. R. (2000) *Isoplot/Ex v. 2. Special Publication*. Berkeley Geochronology Center. Recuperado de: http://www.bgc.org/isoplot_etc/isoplot.html
- MacKenzie, A. B., & Pulford, I. D. (2002). Investigation of contaminant metal dispersal from a disused mine site at Tyndrum, Scotland, using concentration gradients and stable Pb isotope ratios. *Applied Geochemistry*, 17(8), 1093-1103. doi: 10.1016/S0883-2927(02)00007-0
- Marmolejo-Rodríguez, A. J., Sánchez-Martínez, M. A., Romero-Guadarrama, J. A., Sánchez-González, A., & Magallanes-Ordóñez, V. R. (2011). Migration of As, Hg, Pb, and Zn in arroyo sediments from a semiarid coastal system influenced by the abandoned gold mining district at El Triunfo, Baja California Sur, Mexico. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(8), 2182-2189. doi:10.1039/c1em10058k
- Martínez, T., Lartigue, J., Juárez, F., Ávila-Pérez, P., Zarazua, G., Márquez, C., Orta, M. P. & Álvarez, V. (2004). Application of Lead isotopic ratios in atmospheric pollution studies in the Valley of México. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49(1-3), 415-424. doi:10.1007/s10874-004-1256-1

- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., & Lewis, J.T. (1997). Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science & Technology* 31 (8), 2277–86 doi: 10.1021/es960870
- Morton-Bermea, O., Rodríguez-Salazar, M. T., Hernández-Álvarez, E., García-Arreola, M. E., & Lozano-Santacruz, R. (2011). Lead isotopes as tracers of anthropogenic pollution in urban topsoils of Mexico City. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 71(2), 189-195. doi: 10.1016/j.chemer.2011.03.003
- Mukai, H., Furuta, N., Fujii, T., Ambe, Y., Sakamoto, K., & Hashimoto, Y. (1993). Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environmental Science & Technology*, 27(7), 1347-1356. doi: 10.1021/es00044a009
- Munguía, L., González, M., Mayer, S., & Aguirre, A. (2006). Seismicity and State of Stress in the La Paz–Los Cabos Region, Baja California Sur, Mexico. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 96(2), 624-636. doi: 10.1785/0120050114
- 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(4), 347-352.
- Nath, B., Jean, J. S., Lee, M. K., Yang, H. J., & Liu, C. C. (2008). Geochemistry of high arsenic groundwater in Chia-Nan plain, Southwestern Taiwan: Possible sources and reactive transport of arsenic. *Journal of Contaminant Hydrology*, 99(1), 85-96. doi:10.1016/j.jconhyd.2008.04.005
- National Institute of Standards and Technology (1991). *SRM 981 - Common Lead Isotopic Standard*. Recuperado de: https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=981
- National Oceanic and Atmospheric Administration. National Hurricane Center (2012). Eastern Pacific Hurricane Season <http://www.nhc.noaa.gov/index.shtml?epac>
- Novák, M., Emmanuel, S., Vile, M. A., Erel, Y., Véron, A., Pačes, T., ... & Hovorka, J. (2003). Origin of lead in eight Central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environmental Science & Technology*, 37(3), 437-445. doi:10.1021/es0200387
- Patrick, G. J., & Farmer, J. G. (2006). A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. *Science of the Total Environment*, 362(1), 278-291. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.12.004
- Pediment Gold Corp (2009) Technical Report and Resource Update, San Antonio Gold Project, Baja California Sur. Recuperado de: http://www.argonautgold.com/_resources/projects/San_Antonio_NI_43-101_Technical_Report_November_29_2009.pdf
- Pérez-Briceño, A. (2009). Elaboración de un modelo hidrogeológico de la cuenca San Juan de los Planes, B. C. S., Mediante el uso de un sistema de información geográfica (SIG) y un

- modelo digital de elevación (MDE). (Tesis de Licenciatura en Geología). Universidad Autónoma de Baja California Sur; La Paz, Baja California Sur, México.
- Petróleos Mexicanos (2013). Boletín de Prensa No. 52 24 de Mayo de 2013. Se mantiene estable la producción de crudo en el primer cuatrimestre del año. Recuperado de: <http://www2012.pemex.com/index.cfm?action=news§ionID=8&catID=40&offset=31>
- Posada-Ayala, I. H. (2011). Geoquímica ambiental del distrito minero San Antonio, sedimentos de los arroyos de la cuenca de San Juan de los Planes y plataforma continental de Bahía La Ventana, BCS, México. (Tesis de Maestría en Ciencias en Manejo de Recursos Marinos) Instituto Politécnico Nacional, Centro Interdisciplinario De Ciencias Marinas; La Paz, Baja California Sur, México.
- Programa Estatal de Acción Ante el Cambio Climático (PEACC) (2013). Climatología 1961-2008 Estación 3018 | El Triunfo, San Antonio B. C. S. -110.10712W, 23.80498N, 479 msnm. Recuperado de: <http://peac-bc.cicese.mx/datosclim/dcbc.php#>
- Prohaska, T., Wenzel, W. W., & Stingeder, G. (2005). ICP-MS-based tracing of metal sources and mobility in a soil depth profile via the isotopic variation of Sr and Pb. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2), 243-250. doi: 10.1016/j.ijms.2004.11.028
- Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Diaz-Barriga, F., & Monroy, M. (2004). Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution*, 152(1-4), 129-152.
- Reineck, H. E., & Singh, I. B. (1980). *Depositional environments. With Reference to Terrigenous Clastics*. 2ND Ed. New York, Springer, 492 p.
- Romero, L., Alonso, H., Campano, P., Fanfani, L., Cidu, R., Dadea, C., Keeganc, T., Thorntonc, I. & Farago, M. (2003). Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Applied Geochemistry*, 18(9), 1399-1416. doi: 10.1016/S0883-2927(03)00059-3
- Rosman, K. J. R., Ly, C., Van de Velde, K., & Boutron, C. F. (2000). A two century record of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. *Earth and Planetary Science Letters*, 176(3), 413-424. doi: 10.1016/S0012-821X(00)00013-3
- Saha, J. C., Dikshit, A. K., Bandyopadhyay, M., & Saha, K. C. (1999). A review of arsenic poisoning and its effects on human health. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(3), 281-313. doi: 10.1080/10643389991259227
- Sangster, D. F., Outridge, P. M., & Davis, W. J. (2000). Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environmental Reviews*, 8(2), 115-147. doi:10.1139/a00-008
- Sangster, D.F. (1990). Mississippi Valley-type and sedex lead-zinc deposits: a comparative examination. *Transactions of The Institution of Mining and Metallurgy Section B- Applied Earth Science* 99: B21-B42.

- Sañudo-Wilhelmy, S. A., & Flegal, A. R. (1994). Temporal variations in lead concentrations and isotopic composition in the Southern California Bight. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), 3315-3320. doi: 10.1016/0016-7037(94)90060-4
- Savard, M. M., Bégin, C., Parent, M., Marion, J., & Smirnov, A. (2006). Dendrogeochemical distinction between geogenic and anthropogenic emissions of metals and gases near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 237-247. doi: 10.1144/1467-7873/05-096
- Schaaf, P., Böhnell, H., & Pérez-Venzor, J. A. (2000). Pre-Miocene palaeogeography of the Los Cabos Block, Baja California Sur: geochronological and palaeomagnetic constraints. *Tectonophysics*, 318(1), 53-69. doi: 10.1016/S0040-1951(99)00306-6
- Schlumberger Water Services (2010). *Delimitación y caracterización de recursos de agua, Proyecto San Antonio, Baja California Sur*. En: Compañía Minera Pitalla S.A. de C.V. *Manifestación de Impacto Ambiental del proyecto minero San Antonio*. 80 p. Informe de circulación restringida.
- Servicio Geológico Mexicano (1999). Monografía Geológico – Minera del Estado de Baja California Sur. Pachuca, Secretaría de Comercio y Fomento Industrial Coordinación General de Minería, 237 p.
- Shirahata, H., Elias, R. W., Patterson, C. C., & Koide, M. (1980). Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(2), 149-162. doi: 10.1016/0016-7037(80)90127-1
- Shotyk, W., Cheburkin, A. K., Appleby, P. G., Fankhauser, A., & Kramers, J. D. (1996). Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters*, 145(1), E1-E7. doi:10.1016/S0012-821X(96)00197-5
- Simonetti, A., Gariépy, C., & Carignan, J. (2000). Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada: Inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(1), 5-20. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00207-0
- Stacey, J. T., & Kramers, J. D. (1975). Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26(2), 207-221. doi:10.1016/0012-821X(75)90088-6
- Takeno, N. (2005). *Atlas of Eh-pH Diagrams. Intercomparison of Thermodynamic Databases*. Geological Survey of Japan, 102 p.
- United States Energy Information Administration (2013). Today in Energy. May 13, 2013. Mexico Week: U.S. is Mexico's primary energy trade partner amid shifting trade dynamics. Recuperado de: <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=11231>

- Vasallo-Morales, L.F. (2008). *Yacimientos Minerales Metálicos*. Querétaro. Centro de Geociencias UNAM Recuperado de: <http://www.geociencias.unam.mx/~bole/eboletin/IVassallo0908.pdf>
- Volke-Sepúlveda, T., Solórzano, G., Rosas, A., Izumikawa, Ch., Encarnación, G., Velasco J.A., y Flores, 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. Informe Final. Presentado a la Delegación SEMARNAT-Baja California Sur. Recuperado de: <http://www.inecc.gob.mx/descargas/dgcenica/remediacion2003.pdf>
- Wentworth, C. K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*, 30(5), 377-392. Recuperado de la base de datos de JSTOR
- Williams, M. (2001). Arsenic in mine waters: an international study. *Environmental Geology*, 40(3), 267-278. doi: 10.1007/s002540000162
- Zartman, R. E., & Doe, B. R. (1981). Plumbotectonics—the model. *Tectonophysics*, 75(1), 135-162. doi: 10.1016/0040-1951(81)90213-4
- Zhang, C., Wu, L., Luo, Y., Zhang, H., & Christie, P. (2008). Identifying sources of soil inorganic pollutants on a regional scale using a multivariate statistical approach: role of pollutant migration and soil physicochemical properties. *Environmental Pollution*, 151(3), 470-476. doi: 10.1016/j.envpol.2007.04.017

ANEXO 1

Metodología de separación de Pb por intercambio iónico

Rutina de Separación de Pb en columnas de intercambio iónico propuesta por Chen & Wasserburg (1981).

Preparación Muestras

1. Diluir la muestra en 1.5 mL HBr 1N después del último paso de la desintegración.
2. Centrifugar a 10 000 rpm durante 30 minutos.

Preparación de Columnas de Intercambio Iónico

3. Añadir 325 μ L de resina con una pipeta y dejar asentar.
4. Limpiar la resina con 1 Volumen de Columna (CV) de agua MQ. Permitir que pase todo el volumen indicado cada vez
5. Limpiar la resina con $\frac{1}{2}$ CV de HNO_3 8 N.
6. Repetir alternadamente 1 CV agua MQ con $\frac{1}{2}$ CV HCl 6 N, 3 veces, finalizar con agua MQ.

Acondicionamiento de Columnas de Intercambio Iónico

7. Añadir $\frac{1}{2}$ CV HBr 1 N para acondicionar las columnas.

Colectar Pb

8. Sacar la muestra centrifugada con pipeta y colocar directo a la resina.
9. Añadir 300 μ L HBr 1 N.
10. Añadir 2 veces 600 μ L HBr 1 N y dejar asentar cada vez.
11. Agregar 300 μ L HCl 2 N y dejar pasar totalmente.
12. Colectar con 1.5 mL HCl 6 N en recipientes viales con tapa (Savillex® PFA).

Limpieza de la Columna

13. Vaciar la resina usando agua MQ y reposar las columnas en HNO_3 8 N.

El procedimiento de separación de Pb en columnas de intercambio iónico se llevó a cabo una segunda vez (*clean up*) para reducir la contaminación. Una vez que se colectó el Pb en los viales con tapa, se les agregó 20 μ L de ácido fosfórico (H_3PO_4) 0.15 N, como parte del procedimiento para la medición en espectrometría de masas TIMS.

ANEXO 2

Análisis petrográficos

Muestra: S02

1) Datos de Campo

Fecha: 13/Octubre/2013

Localidad: San Juan de los Planes, BCS

Recolector: Leopoldo Gutiérrez / Jobst Wurl

Ubicación: N 23.78872 W -110.05618

Descripción: Sedimento de Arroyo

Comentarios: muestra proveniente de la parte alta del arroyo San Antonio

2) Descripción Microscópica

- a) *Tamaño de grano*: tamaño arena fina, medio y grueso.
- b) *Variación (distribución) de tamaño de grano*: predomina la arena de grano medio, con una considerable cantidad de granos de arena muy gruesos.
- c) *Forma*: euhedrales, predominan formas angulares, algunos clastos redondeados.
- d) *Redondez*: angulares, alta esfericidad
- e) *Clasificación/Sorteo*: pobremente clasificada
- f) *Porcentaje de matriz*: 65%, cristales embebidos en la matriz.
- g) *Madurez Textural*: submaduro

Minerales Mayores: cuarzo, feldespato, plagioclasa, biotitas.

Minerales Menores: piroxenos (ortopiroxeno), óxidos, anfíboles (hornblenda, actinolita).

4) Grado y tipo de Alteración: se observan minerales altamente oxidados por actividad hidrotermal. Feldespatos alterados a caolin, plagioclasas alteradas a sericita, y hornblendas cloritizadas.

5) Parámetros Mineralógicos:

Conteo 200 puntos (Ingersoll, 1984):

Qzm	Qzp	Fk	Plg	Lv	Ls	Lm	Micas	Total
26	17	25	50	12	40	21	9	200

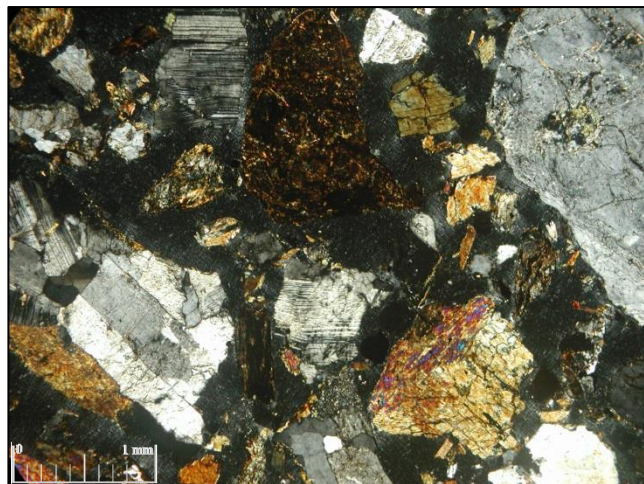
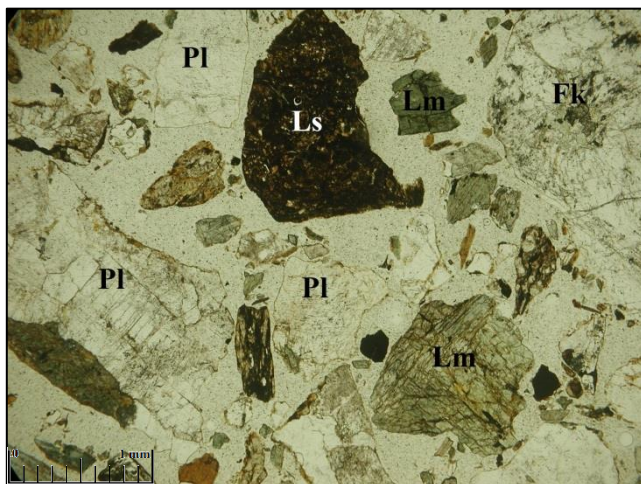
Cuarzo: 37.5%

Feldespato: 21.5%

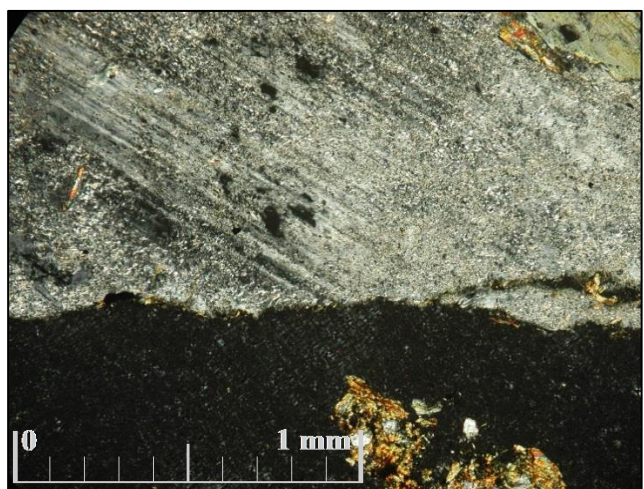
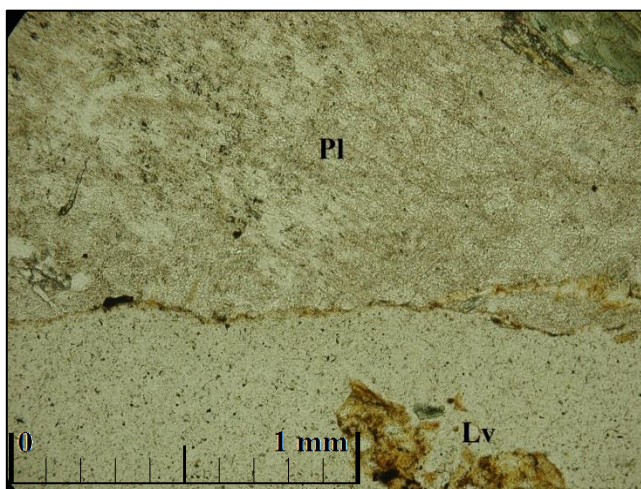
Líticos: 41%

Clasificación (Folk, 1966): Litarenita Feldespática

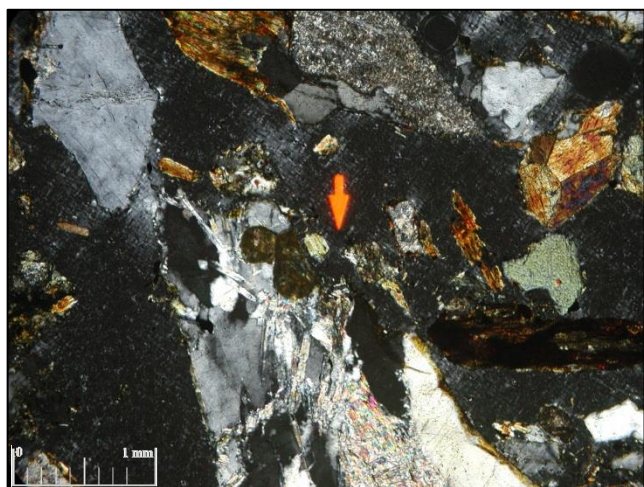
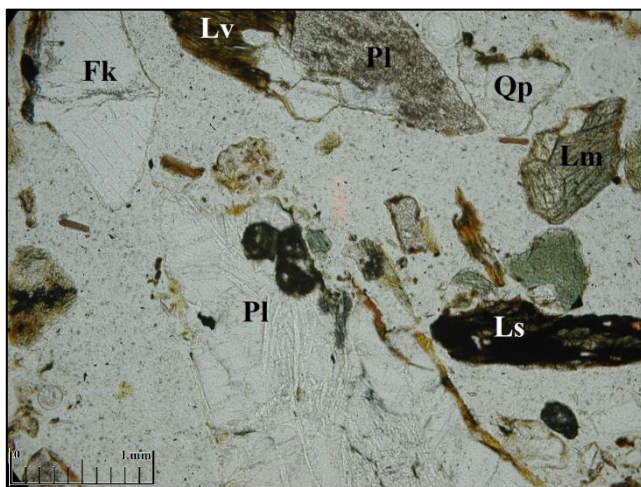
6) Microfotografías S02– Izquierda nícoles paralelos, derecha nícoles cruzados.



S02-4x. Arenas del arroyo San Antonio. Distribución de clastos en lámina delgada. Predomina tamaño mayor a 1mm angulares, bien clasificados. Se observa oxidación en líticos sedimentarios, así como hornblendas cloritizadas.



S02-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Plagioclasa Alterada a Sericita. Se distingue la plagioclasa, con alteraciones a sericita hacia el interior del cristal y en los bordes, así como fracturas rellenas con mica.



S02-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Clastos angulosos de tamaño grueso. Se observan alteraciones de alto grado a sericita en las plagioclases, alteraciones en las fisuras de los feldspatos y hornblendas cloritizadas (Lm).

Muestra: S05

1) Datos de Campo

Fecha: 13/Octubre/2013

Localidad: San Juan de los Planes, BCS

Recolector: Leopoldo Gutiérrez / Jobst Wurl

Ubicación: N 23.81487 W -110.05450

Descripción: Sedimento de Arroyo

Comentarios: próximo al poblado San Antonio

2) Descripción Microscópica

- a) *Tamaño de grano*: limos y arcillas.
- b) *Variación (distribución) de tamaño de grano*: dominan los granos tamaño fino.
- c) *Forma*: euhedrales alargados.
- d) *Redondez*: angulares, muy baja esfericidad.
- e) *Clasificación/Sorteo*: bien clasificada
- f) *Porcentaje de matriz*: 50%, cristales embebidos en la matriz.
- g) *Madurez Textural*: maduro

Minerales Mayores: cuarzo, feldespato, plagioclasa, biotitas, moscovita.

Minerales Menores: opacos, actinolita.

4) Grado y tipo de Alteración: feldespatos alterados, plagioclases alteradas a sericita e hidrotermales, óxidos.

5) Parámetros Mineralógicos:

Conteo 200 puntos (Ingersoll, 1984):

Qzm	Qzp	Fk	Plg	Lv	Ls	Lm	Micas	Total
24	8	22	29	6	78	48	6	200

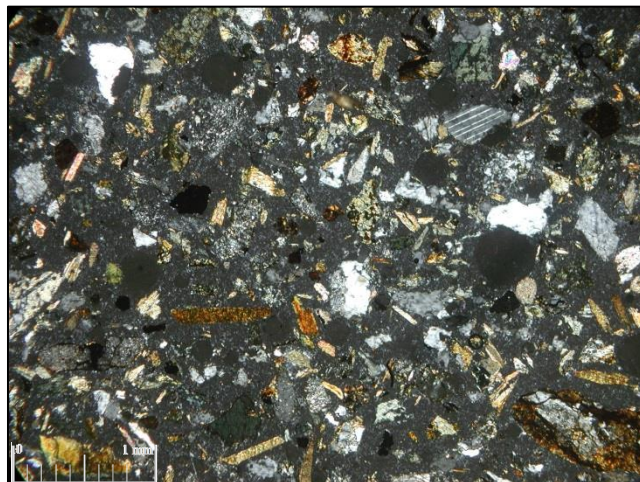
Cuarzo: 25.5%

Feldespato: 16%

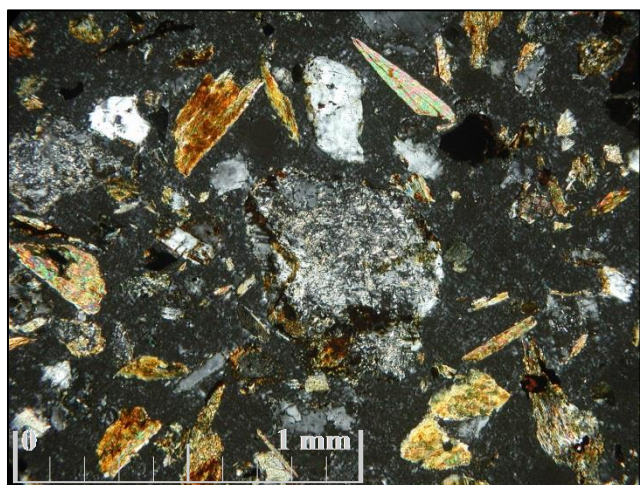
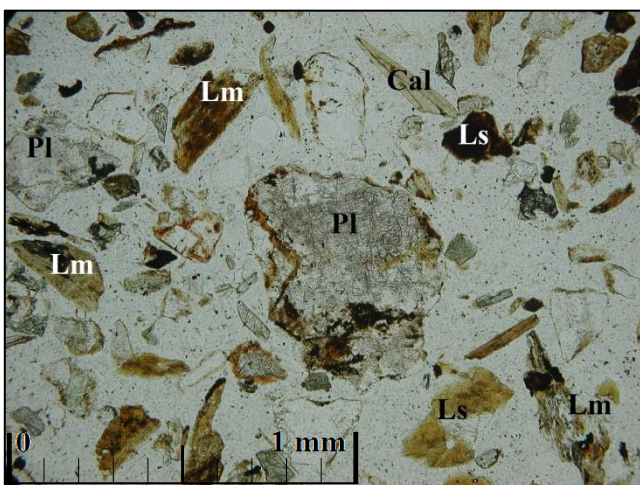
Líticos: 58.5%

Clasificación (Folk, 1966): Litarenita Feldespática

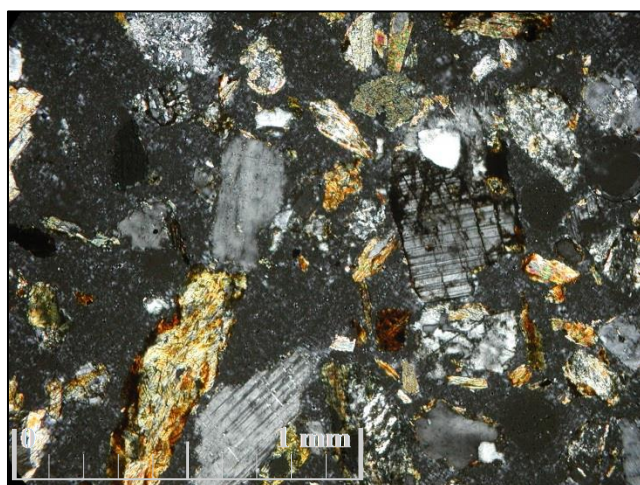
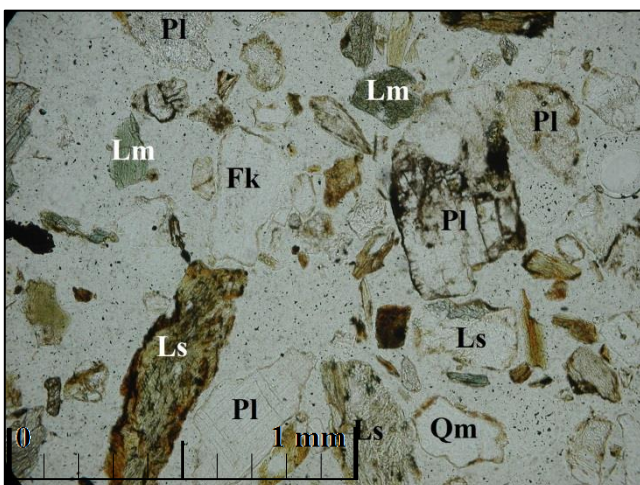
6) Microfotografías S05– Izquierda nícoles paralelos, derecha nícoles cruzados.



S05-4x. Arenas del arroyo San Antonio. Distribución de clastos en lámina delgada. Predominan cristales menores a 0.4mm con alta angulosidad, bien clasificados. Se observan alteraciones a calcita, clorita, caolín y sericita.



S05-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Plagioclasa Alterada a Sericita. Al centro se observa cristal de plagioclasa alterado a sericita, en la porción inferior del cristal se observa una fuerte alteración y emplazamineto de clorita.



S05-10x. Arenas del arroyo San Antonio. A la izquierda se observa un cristal de plagioclasa cloritizado junto con otras plagioclasas que se distinguen por su alto grado de sericitización. Alteración en los bordes de feldespatos.

Muestra: S08

1) Datos de Campo

Fecha: 13/Octubre/2013

Localidad: San Juan de los Planes, BCS

Recolector: Leopoldo Gutiérrez / Jobst Wurl

Ubicación: N 23.85209 W -110.03991

Descripción: Sedimento de Arroyo

Comentarios: muestra proveniente de la parte media-alta del arroyo San Antonio

2) Descripción Microscópica

- a) *Tamaño de grano*: gránulos, guijarros y arenas gruesas.
- b) *Variación (distribución) de tamaño de grano*: arenas gruesas, guijarros y cuarzo policristalino.
- c) *Forma*: euhedrales en policristales, anhedrales en cristales alterados.
- d) *Redondez*: redondeados alta esfericidad.
- e) *Clasificación/Sorteo*: mal clasificada
- f) *Porcentaje de matriz*: 80%, matriz sostenida. Cristales policristalinos cóncavos.
- g) *Madurez Textural*: submaduro

Minerales Mayores: cuarzo policrsitalino, feldespato, plagioclasa, micas.

Minerales Menores: moscovita, piroxenos, hornblenda, calcita, minerales opacos.

4) Grado y tipo de Alteración: feldespatos con alteraciones a caolín en fracturas, plagioclasas con alteración hidrotermal. Se distinguen dos grupos de plagioclasas unos con alteración muy fuerte y otro con alteración escasa.

5) Parámetros Mineralógicos:

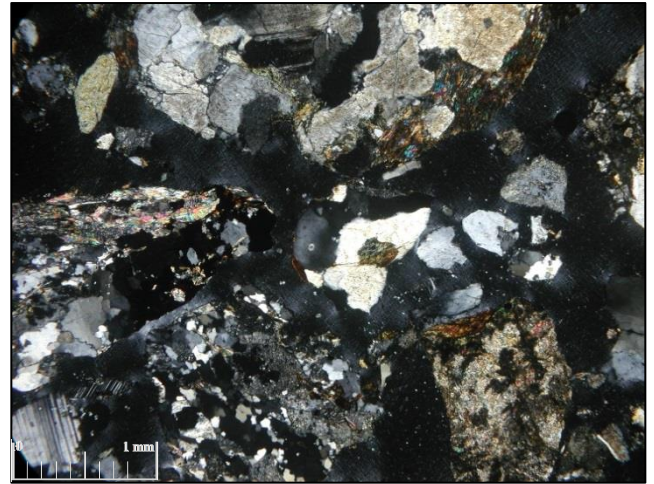
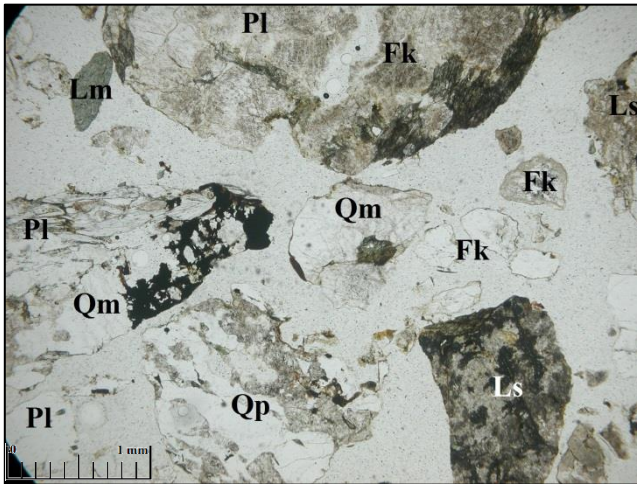
Conteo 200 puntos (Ingersoll, 1984):

Qzm	Qzp	Fk	Plg	Lv	Ls	Lm	Micas	Total
51	16	28	48	1	45	11	1	200

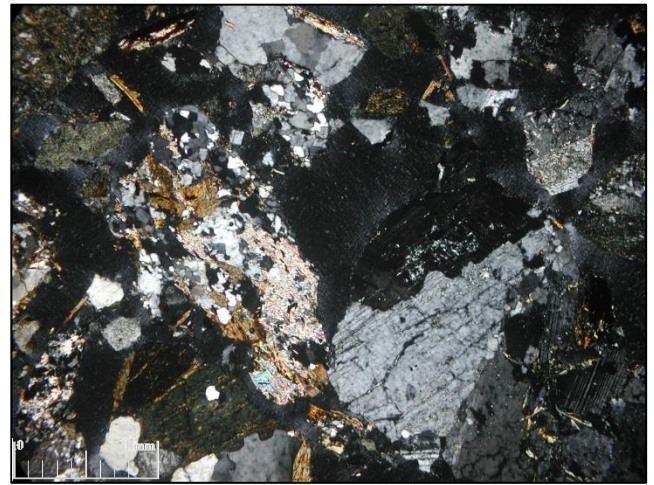
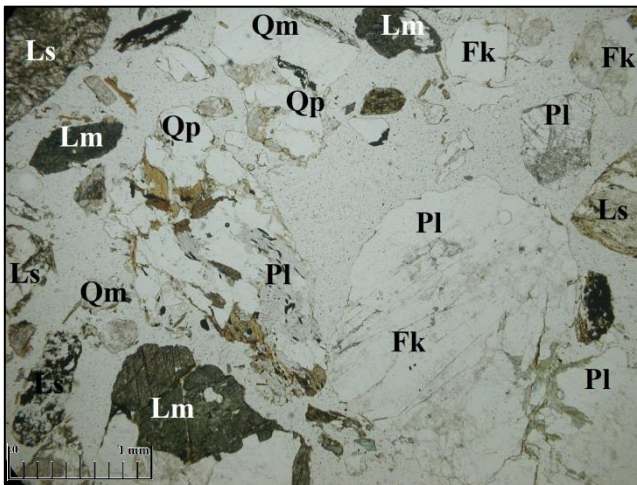
Cuarzo: 38%
 Feldespato: 33.5%
 Líticos: 28.5%

Clasificación (Folk, 1966): Arcosa Lítica.

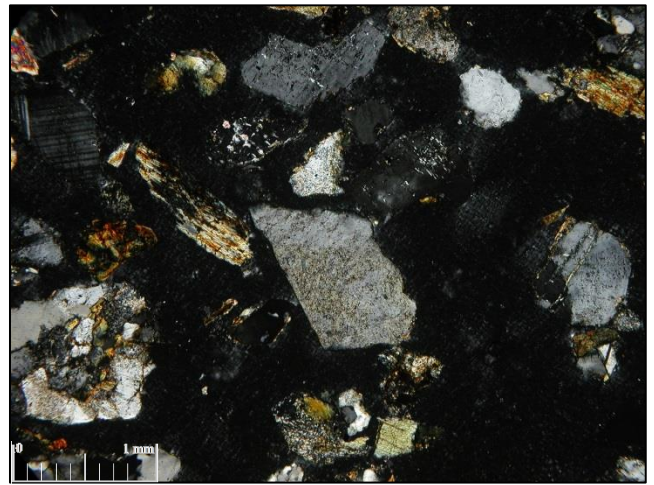
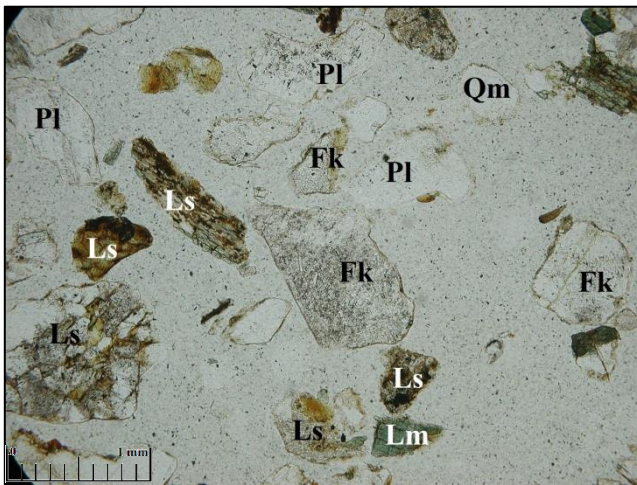
6) Microfotografías S08– Izquierda nícoles paralelos, derecha nícoles cruzados.



S08-4x. Arenas del arroyo San Antonio. Distribución en lámina delgada. Predominan clastos mayores a 1mm con baja angulosidad y mala clasificación. Feldespatos caolinitizados y plagioclasas cloritizadas y sericitizadas.



S08-4x. Arenas del arroyo San Antonio. Cristales Alterados. Se presentan clastos alteración selectiva de alto grado de plagioclasa a sericita, así como líticos (Ls) con alterados. Las fracturas en el feldespato contienen micas.



S08-4x. Arenas del arroyo San Antonio. Alteración de feldespato a caolín, al centro de la imagen, y plagioclasas con alteración de bajo grado a sericita. Se observan líticos sedimentarios con alteración selectiva en plagioclasas.

Muestra: S10

1) Datos de Campo

Fecha: 13/Octubre/2013

Localidad: San Juan de los Planes, BCS

Recolector: Leopoldo Gutiérrez / Jobst Wurl

Ubicación: N 23.87600 W -110.00070

Descripción: Sedimento de Arroyo

Comentarios: arroyo Buenos Aires, pare media del arroyo San Antonio

2) Descripción Microscópica

- a) *Tamaño de grano*: granos gruesos, guijarros.
- b) *Variación (distribución) de tamaño de grano*: predomina la arena gruesa, guijarros.
- c) *Forma*: pocos anhedrales, euhedrales (policristalinos) con caras definidas.
- d) *Redondez*: sub angulares, baja esfericidad.
- e) *Clasificación/Sorteo*: clasificación moderada.
- f) *Porcentaje de matriz*: 65%, matriz sostenida. Policristales cóncavos.
- g) *Madurez Textural*: maduro

Minerales Mayores: cuarzo policristalino suturado y monocristalino no suturado, feldespato, plagioclasa, micas, clorita (relicto metamórfico)

Minerales Menores: pedernal, ortopiroxeno, clinopiroxeno, oxidos, opacos.

4) Grado y tipo de Alteración: baja alteración en cristales policristalinos.

5) Parámetros Mineralógicos:

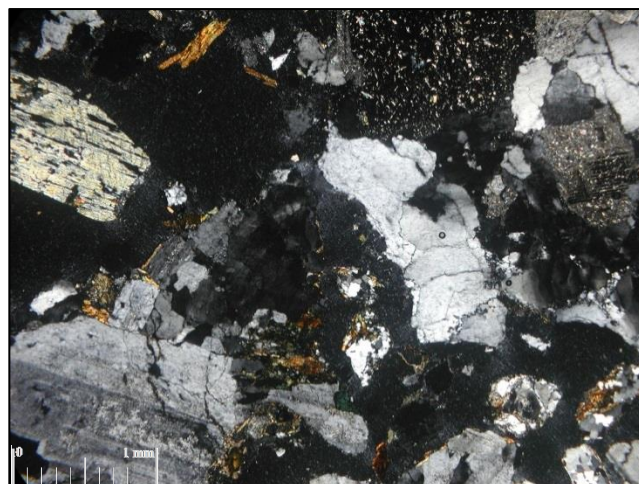
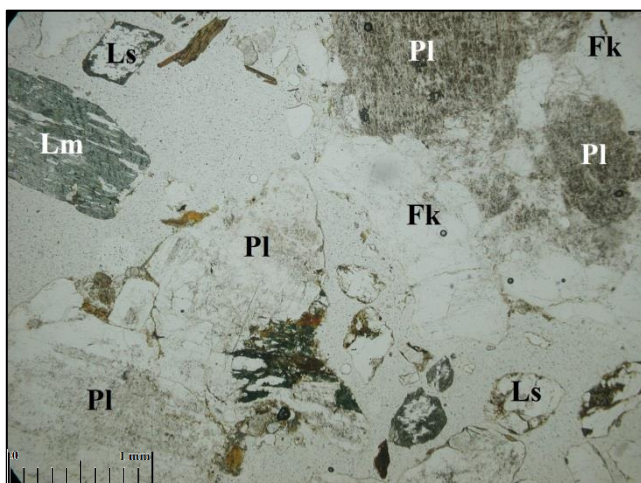
Conteo 200 puntos (Ingersoll, 1984):

Qzm	Qzp	Fk	Plg	Lv	Ls	Lm	Micas	Total
69	16	15	55	10	23	12	0	200

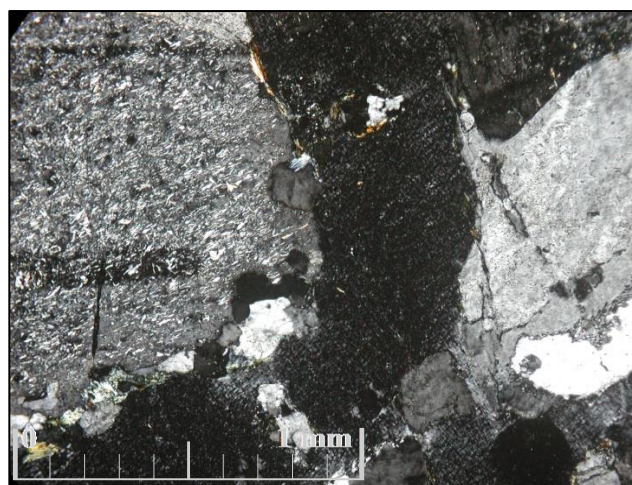
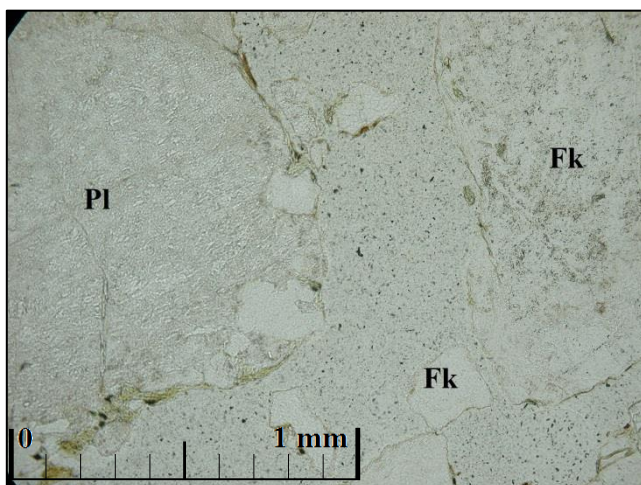
Cuarzo: 35%
 Feldespato: 42.5%
 Líticos: 22.5%

Clasificación (Folk, 1966): Arcosa Lítica

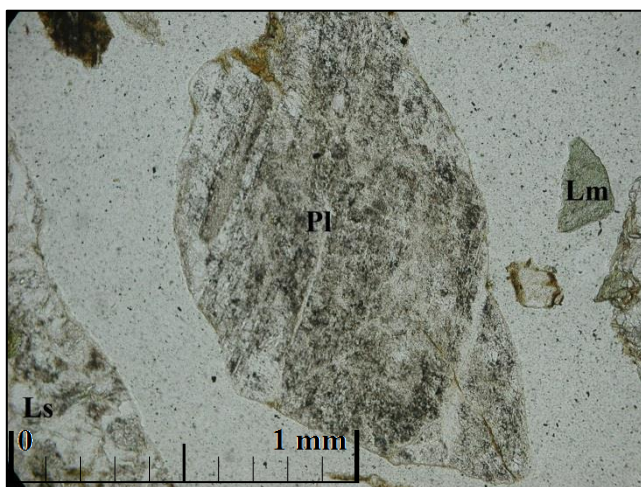
6) Microfotografías S10– Izquierda nícoles paralelos, derecha nícoles cruzados.



S10-4x. Arenas del arroyo San Antonio. Distribución en lámina delgada. Predominan clastos mayores a 1mm subangulares, moderadamente clasificados. Cristales de plagioclasa con alto grado de alteración a sericita.



S10-10x. Arenas del arroyo San Antonio. En la izquierda de la imagen se presenta un cristal de plagioclasa alterado a sericita, del lado derecho un cristal de feldespato alterado a caolín.



S10-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Al centro, cristal de plagioclasa con alto grado de alteración a caolín

Muestra: S12

1) Datos de Campo

Fecha: 14/Octubre/2013

Localidad: San Juan de los Planes, BCS

Recolector: Leopoldo Gutiérrez / Jobst Wurl

Ubicación: N 23.94524 W -109.95844

Descripción: Sedimento de Arroyo

Comentarios: muestra proveniente de la parte baja del arroyo San Antonio

2) Descripción Microscópica

- a) *Tamaño de grano*: arena tamaño medio.
- b) *Variación (distribución) de tamaño de grano*: predomina la arena de grano medio, presencia de guijarros.
- c) *Forma*: predominan formas euhedrales.
- d) *Redondez*: angulares con baja esfericidad y redondeados con alta esfericidad.
- e) *Clasificación/Sorteo*: moderadamente clasificada
- f) *Porcentaje de matriz*: 50%, matriz sostenida.
- g) *Madurez Textural*: submaduro

Minerales Mayores: cuarzo, feldespato, plagioclasa.

Minerales Menores: opacos, óxidos, micas, calcáreos, piroxeno, clorita, hornblenda, líticos sedimentarios.

4) Grado y tipo de Alteración: plagioclasas a sericitas, minerales oxidados, poca alteración en las muestras.

5) Parámetros Mineralógicos:

Conteo 200 puntos (Ingersoll, 1984):

Qzm	Qzp	Fk	Plg	Lv	Ls	Lm	Micas	Total
60	10	19	53	4	42	12	0	200

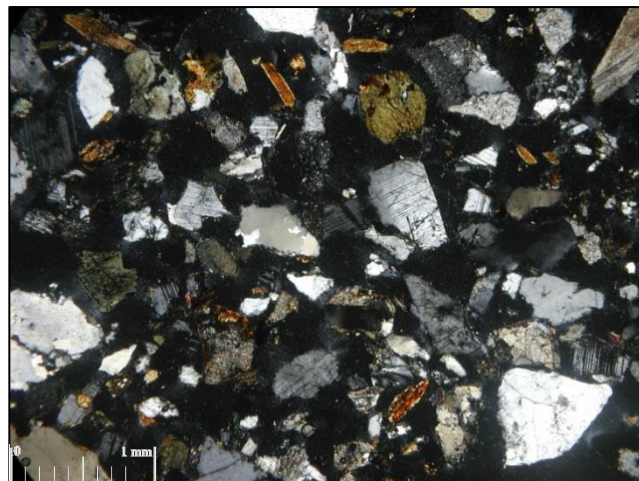
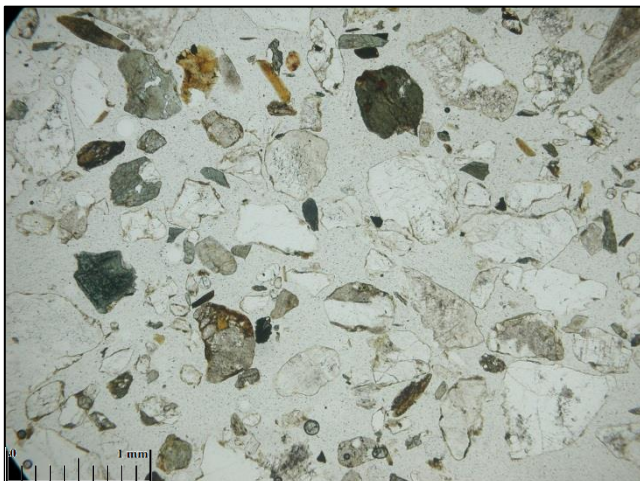
Cuarzo: 36%

Feldespato: 35%

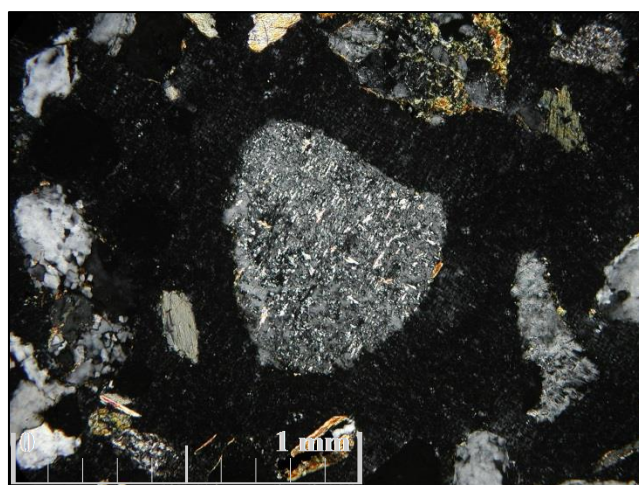
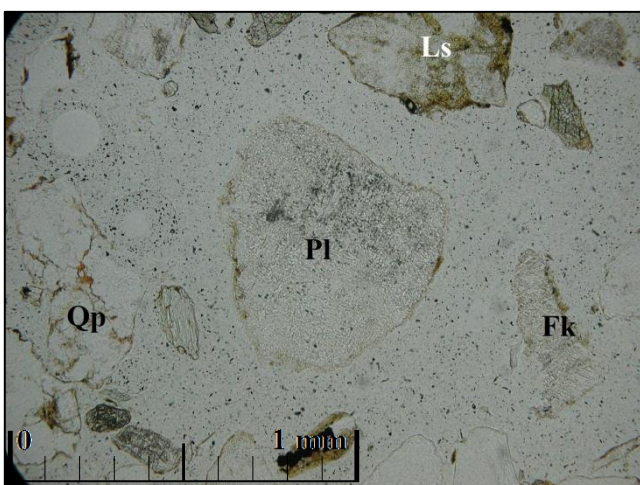
Líticos: 29%

Clasificación (Folk, 1966): Arcosa Lítica

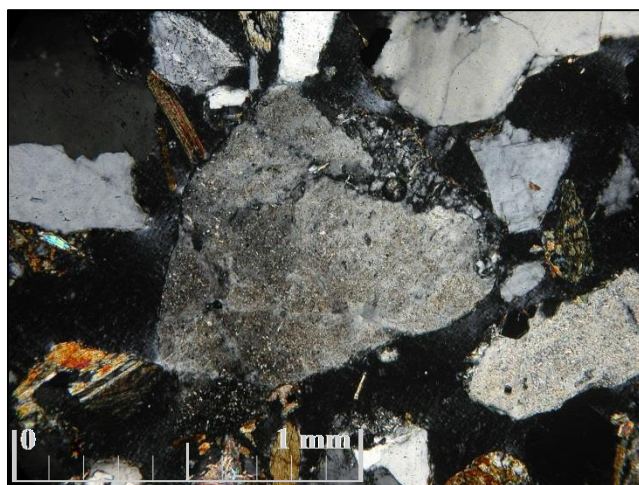
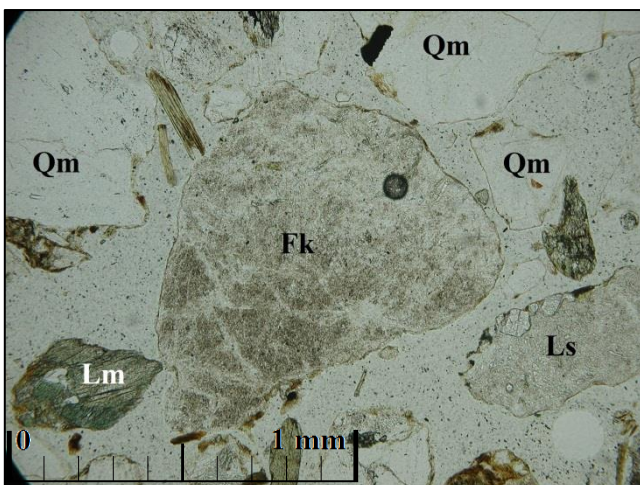
6) Microfotografías S12– Izquierda nícoles paralelos, derecha nícoles cruzados.



S12-4x. Arenas del arroyo San Antonio. Distribución en lámina delgada. Predominan clastos menores a 1mm angulares, moderadamente clasificados. Cristales de feldespato y plagioclasas alterados a caolín y sericita.



S12-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Al centro de la imagen se presenta una plagioclasa alterada a sericita. Los cristales de plagioclasa en el lítico sedimentario en la parte superior presentan alteración a sericita.



S12-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Al centro de la imagen se presenta un cristal de feldespato con caolinitizado. Junto con otros líticos con alteración hidrotermal (Lm), y un clasto caolinitizado (Ls).

Muestra: S14

1) Datos de Campo

Fecha: 14/Octubre/2013

Localidad: San Juan de los Planes, BCS

Recolector: Leopoldo Gutiérrez / Jobst Wurl

Ubicación: N 23.97105 W -109.94875

Descripción: Sedimento de Arroyo

Comentarios: muestra proveniente de la parte alta del arroyo San Antonio

2) Descripción Microscópica

- a) *Tamaño de grano*: gránulos, arena tamaño fino, medio y grueso.
- b) *Variación (distribución) de tamaño de grano*: desde arena media hasta gránulos.
- c) *Forma*: anhedrales en granos finos y euhedrales en cristales de tamaño medio a fino.
- d) *Redondez*: subredondeados y subangulares con baja esfericidad
- e) *Clasificación/Sorteo*: moderadamente clasificada
- f) *Porcentaje de matriz*: 50%, cristales soportados.
- g) *Madurez Textural*: maduro.

Minerales Mayores: cuarzo mono cristalino y policristalino con bordes suturados, feldespato, plagioclasa, biotitas, líticos sedimentarios.

Minerales Menores: pedernal, clinopiroxeno, opacos, calcitas, clorita, anfíboles (hornblenda).

4) Grado y tipo de Alteración: plagioclasas alteradas a sericita, baja alteración por oxidación en los feldespatos.

5) Parámetros Mineralógicos:

Conteo 200 puntos (Ingersoll, 1984):

Qzm	Qzp	Fk	Plg	Lv	Ls	Lm	Micas	Total
75	9	11	39	3	48	15	0	200

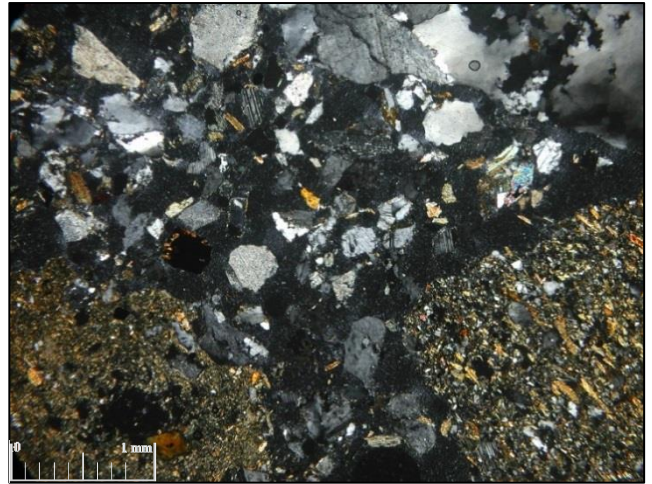
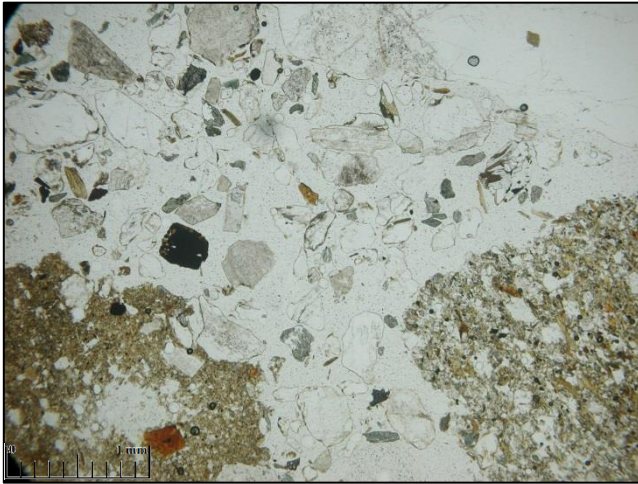
Cuarzo: 25%

Feldespato: 42%

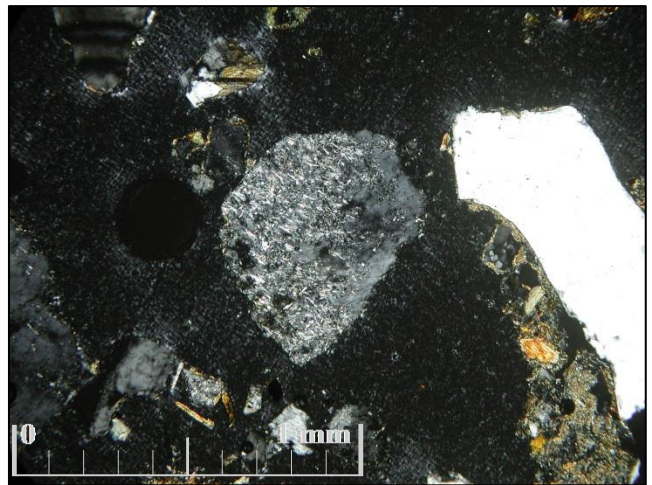
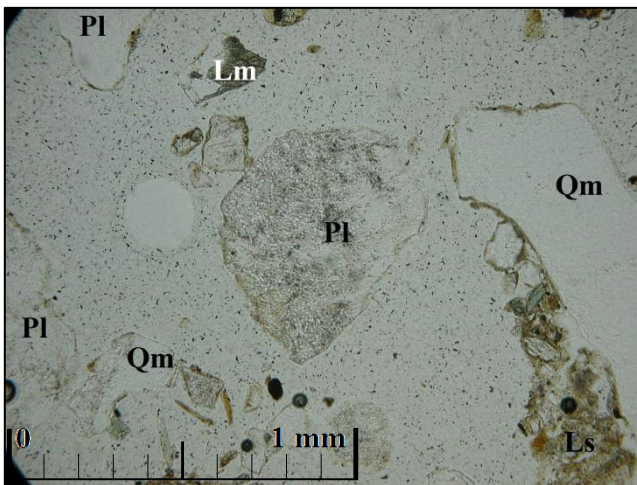
Líticos: 33%

Clasificación (Folk, 1966): Litarenita Feldespática

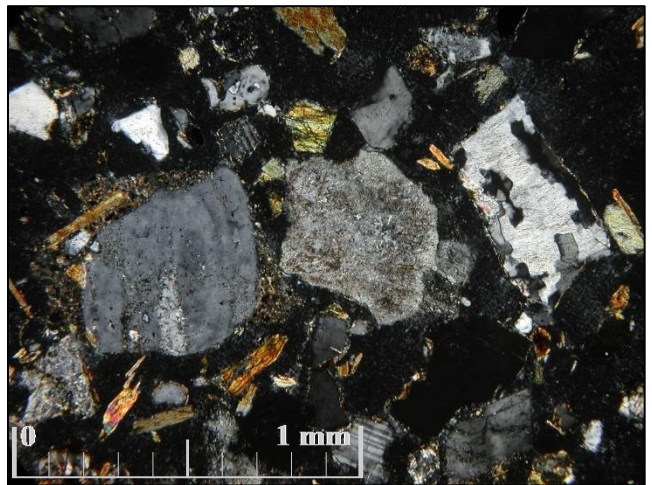
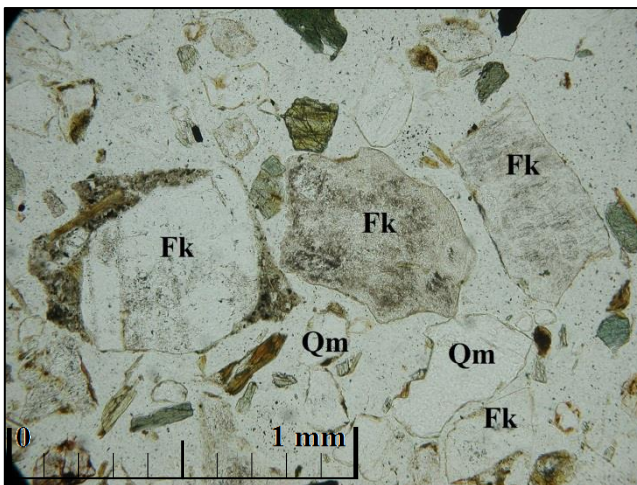
6) Microfotografías S14– Izquierda nícoles paralelos, derecha nícoles cruzados.



S14-4x. Arenas del arroyo San Antonio. Distribución de los clastos en lámina delgada. Predominan clastos menores a 1mm subangulares, moderadamente clasificados. Se observan policristales con alteración selectiva.



S14-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Al centro se presenta un cristal de plagioclase alterada a sericita. Al lado izquierdo un lítico sedimentario con alteración hidrotermal. Predominan cristales de cuarzo monocristalino (Qm).



S14-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Al centro de la imagen se presenta un cristal de feldespato con caolinitizado. Junto con otros líticos con alteración hidrotermal (Lm), y un clasto caolinitizado (Ls).

Muestra: S16

1) Datos de Campo

Fecha: 13/Octubre/2013

Localidad: San Juan de los Planes, BCS

Recolector: Leopoldo Gutiérrez / Jobst Wurl

Ubicación: N 23.95653 W -109.99529

Descripción: Sedimento de Arroyo

Comentarios: muestra obtenida cerca de la falla San Juan de los Planes

2) Descripción Microscópica

- a) *Tamaño de grano*: granos finos, arena media y gruesa, granulos.
- b) *Variación (distribución) de tamaño de grano*: distribución uniforme de finos hasta gránulos.
- c) *Forma*: anhedrales en los cristales finos y euhedrales en tamaño medio a grueso.
- d) *Redondez*: redondeados y sub redondeados, alta esfericidad
- e) *Clasificación/Sorteo*: moderadamente clasificada
- f) *Porcentaje de matriz*: 10%, granos soportados.
- g) *Madurez Textural*: muy maduro.

Minerales Mayores: cuarzo, feldespato, plagioclasa.

Minerales Menores: opacos, óxidos, calcáreos.

4) Grado y tipo de Alteración: se observan bordes alterados a calcitas en feldespatos, grano medio a fino muy alterados y granos gruesos sin alteración. Posibles indicios de diagénesis, cloritización.

5) Parámetros Mineralógicos:

Conteo 200 puntos (Ingersoll, 1984):

Qzm	Qzp	Fk	Plg	Lv	Ls	Lm	Micas	Total
63	3	39	45	9	38	4	0	200

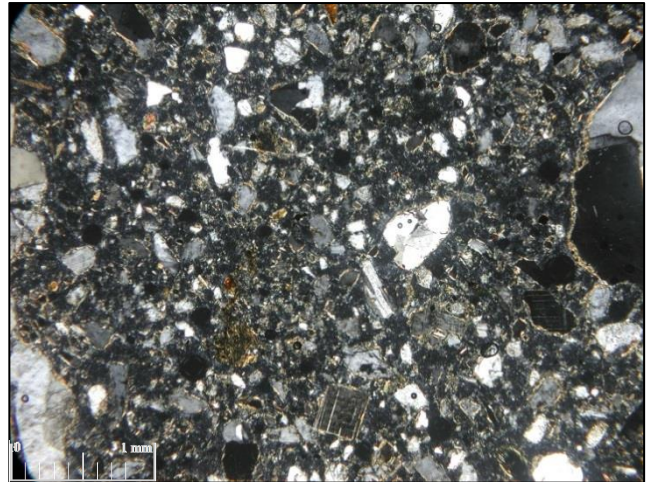
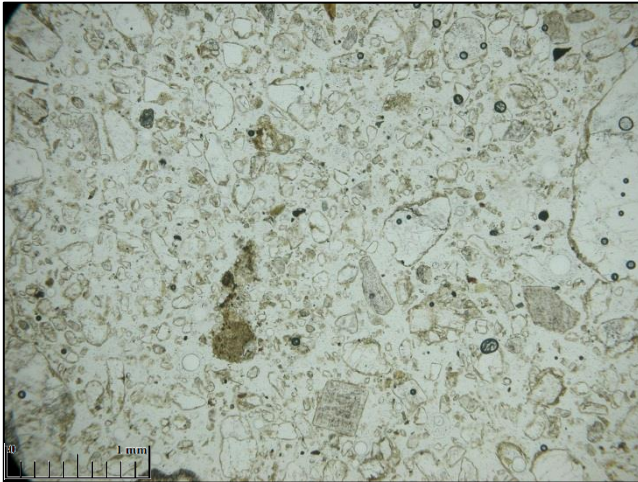
Cuarzo: 42%

Feldespato: 33%

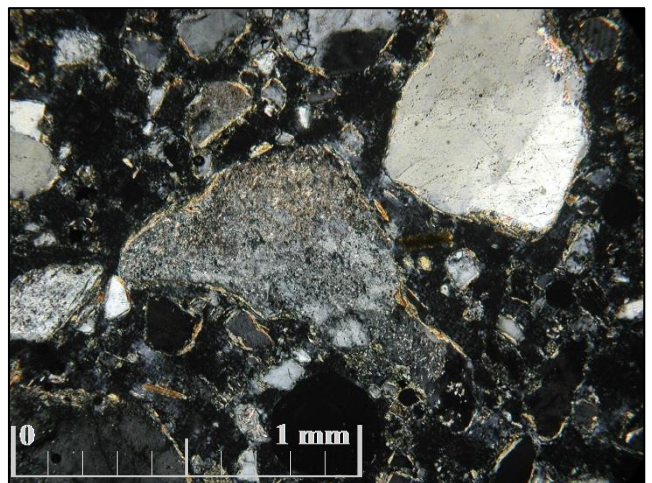
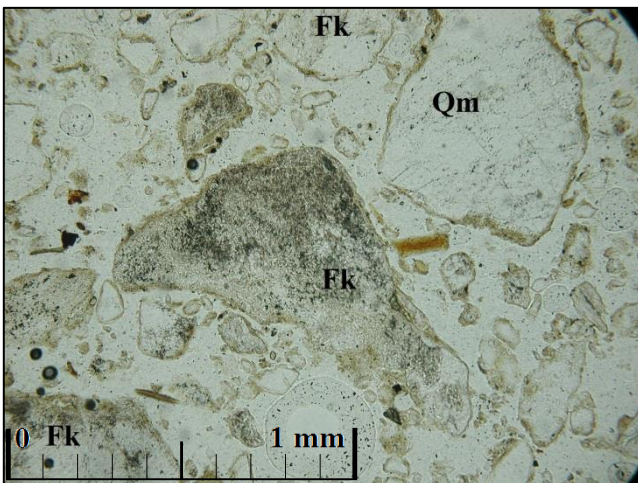
Líticos: 25%

Clasificación (Folk, 1966): Arcosa Lítica

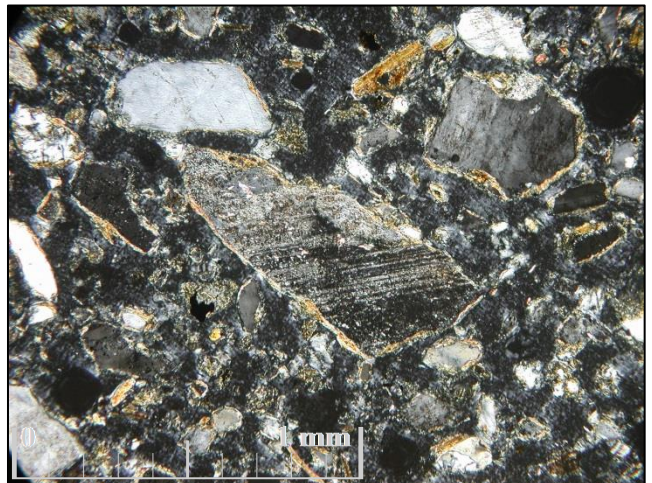
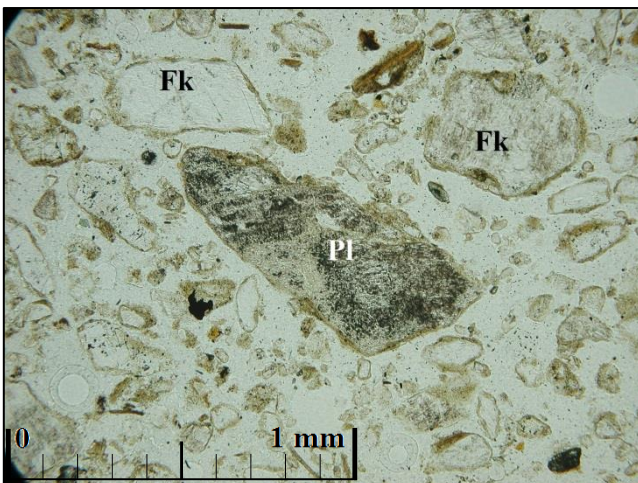
6) Microfotografías S16– Izquierda nícoles paralelos, derecha nícoles cruzados.



S16-4x. Arenas del arroyo San Antonio. Distribución en lámina delgada. Predominan clastos menores a 0.2mm redondeados, moderadamente clasificados. Todos los cristales presentan reemplazo por alteración en los bordes.



S16-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Al centro de la imagen se presenta un cristal de feldespato con alteración a caolín. En los bordes de los cristales se observa alteración hidrotermal.



S16-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Clastos de plagioclasas y feldespatos alterados. Se aprecia alteración moderada al centro de los cristales, mientras que en los bordes se observa un alto grado de alteración hidrotermal.

Muestra: S17

1) Datos de Campo

Fecha: 16/Octubre/2013

Localidad: San Juan de los Planes, BCS

Recolector: Leopoldo Gutiérrez / Jobst Wurl

Ubicación: N 23.97114 W -109.99777

Descripción: Sedimento de Arroyo

Comentarios: muestra obtenida sobre la falla San Juan de los Planes

2) Descripción Microscópica

- a) *Tamaño de grano*: arena tamaño medio hasta gránulos.
- b) *Variación (distribución) de tamaño de grano*: predomina la arena de grano medio, presencia considerable de gránulos.
- c) *Forma*: granos gruesos euhedrales y granos tamaño medio anhedrales.
- d) *Redondez*: subredondeados y subangulares, con baja esfericidad.
- e) *Clasificación/Sorteo*: mal clasificada.
- f) *Porcentaje de matriz*: 65%, matriz soportada.
- g) *Madurez Textural*: submaduro

Minerales Mayores: cuarzo monocristalino y policristalino, feldespato, plagioclasa.

Minerales Menores: biotita, cloirita, óxidos, líticos sedimentarios, anfíbol (actinolita, hornblenda)

4) Grado y tipo de Alteración: granos muy gruesos no alterados, granos finos y medios muy alterados, óxidos y emplazamiento de calcitas.

5) Parámetros Mineralógicos:

Conteo 200 puntos (Ingersoll, 1984):

Qzm	Qzp	Fk	Plg	Lv	Ls	Lm	Micas	Total
82	11	23	54	3	22	7	0	200

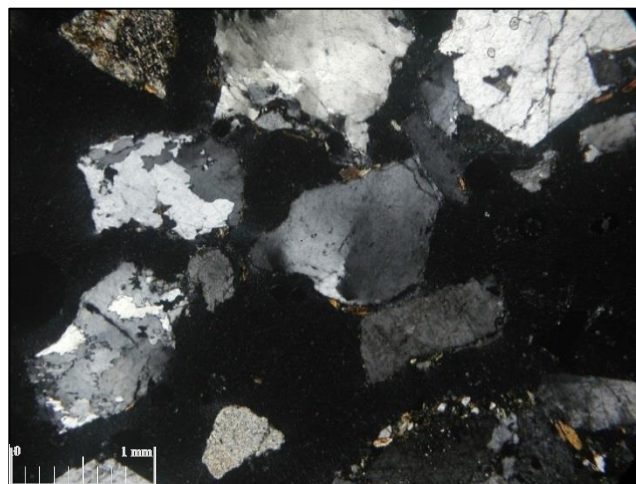
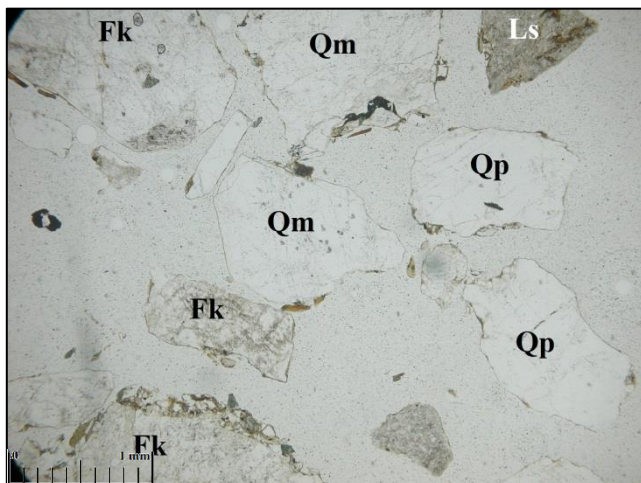
Cuarzo: 38%

Feldespato: 46%

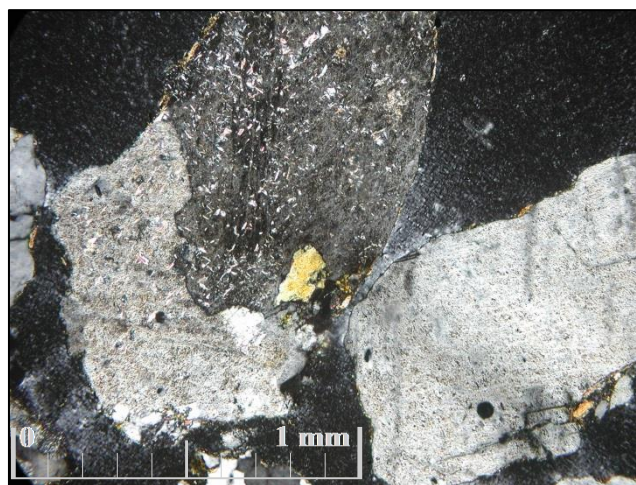
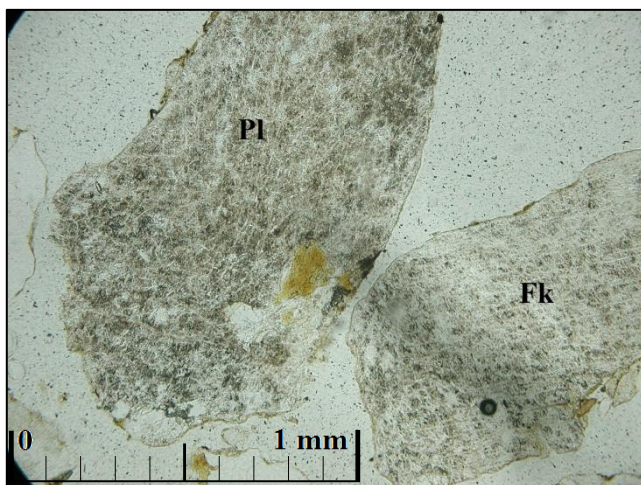
Líticos: 16%

Clasificación (Folk, 1966): Arcosa Lítica

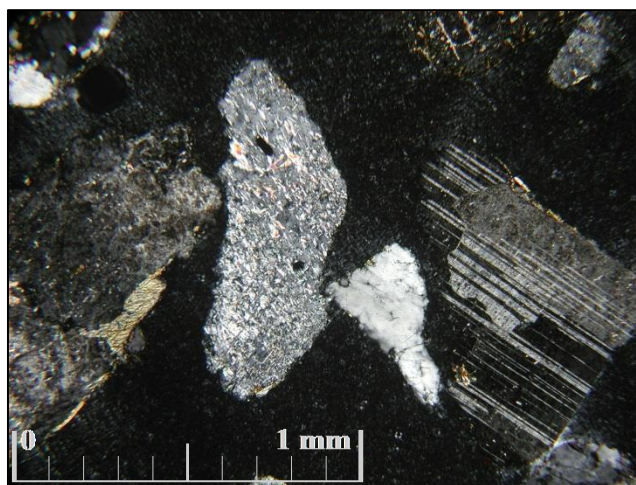
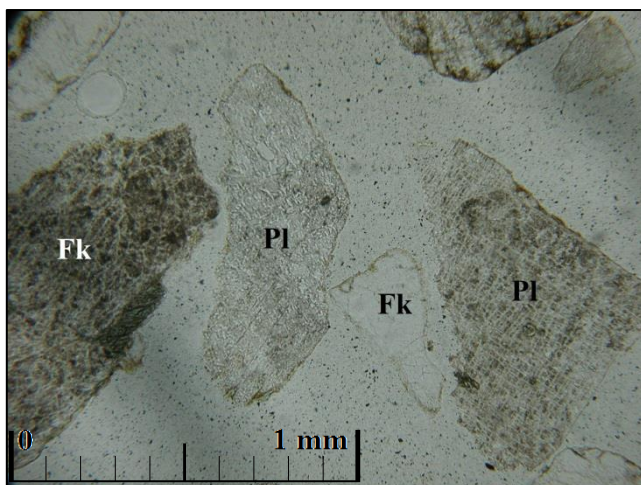
6) Microfotografías S17– Izquierda nícoles paralelos, derecha nícoles cruzados.



S17-4x. Arenas del arroyo San Antonio. Distribución en lámina delgada. Predominan clastos de aproximadamente 1mm subredondeados, con mala clasificación. No se observan alteración de alto grado en cristales de feldespato.



S17-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Cristal de feldespato con alteración moderada a caolín, junto con un cristal de plagioclasa con alteración moderada a sericita.



S17-10x. Arenas del arroyo San Antonio. Plagioclasas y feldspatos con alteración baja y moderada. De izquierda a derecha, feldespato a sericita, plagioclasa a sericita, feldespato con alteración de bajo grado, plagioclasa a caolín.

Muestra: S18

1) Datos de Campo

Fecha: 17/Octubre/2013

Localidad: San Juan de los Planes, BCS

Recolector: Leopoldo Gutiérrez / Jobst Wurl

Ubicación: N 24.11502 W -109.99923

Descripción: Arena de playa

Comentarios: muestra colectada en la Playa El Sargento

2) Descripción Microscópica

- a) *Tamaño de grano*: grano grueso, gránulos, algunos granos tamaño medio.
- b) *Variación (distribución) de tamaño de grano*: varía de grueso a gránulo.
- c) *Forma*: euhedrales grano grueso y grano fino anhedrales.
- d) *Redondez*: angulares y subangulares con alta esfericidad
- e) *Clasificación/Sorteo*: de buena a moderadamente clasificada.
- f) *Porcentaje de matriz*: 65%, matriz soportada.
- g) *Madurez Textural*: maduro

Minerales Mayores: cuarzo, feldespato, plagioclasa.

Minerales Menores: clorita, calcáreos, pedernal.

4) Grado y tipo de Alteración: se observan alteración regular en los feldespatos.

5) Parámetros Mineralógicos:

Conteo 200 puntos (Ingersoll, 1984):

Qzm	Qzp	Fk	Plg	Lv	Ls	Lm	Micas	Total
100	7	18	55	0	23	0	0	200

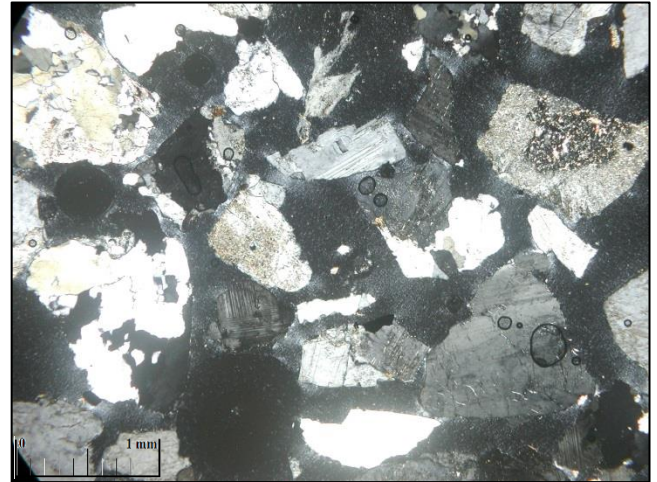
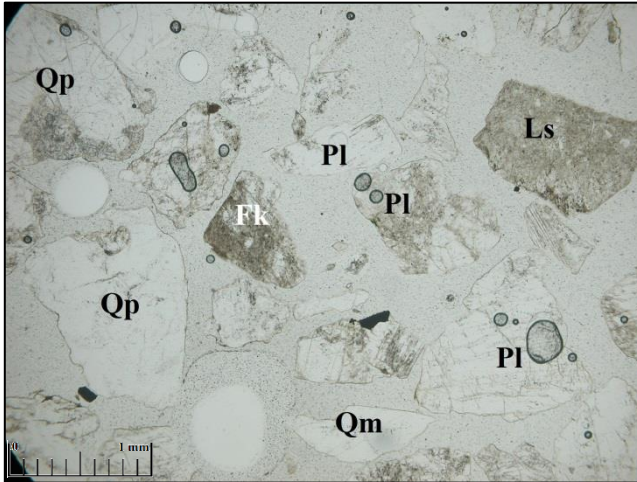
Cuarzo: 36.5%

Feldespato: 52%

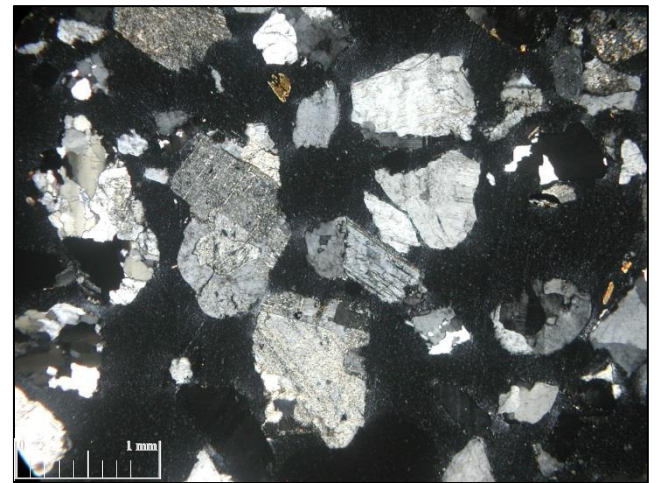
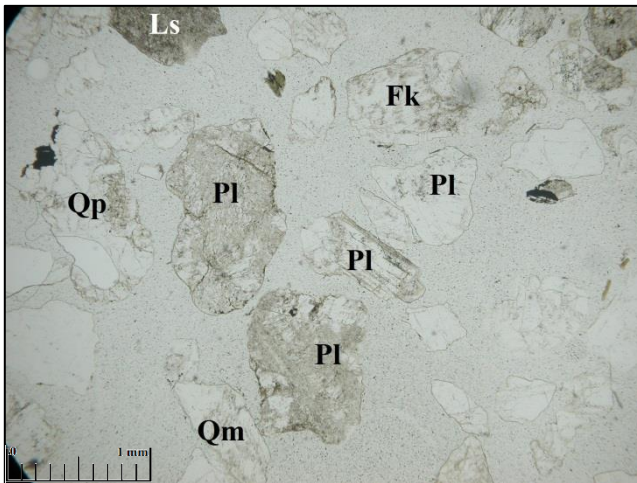
Líticos: 11%

Clasificación (Folk, 1966): Arcosa

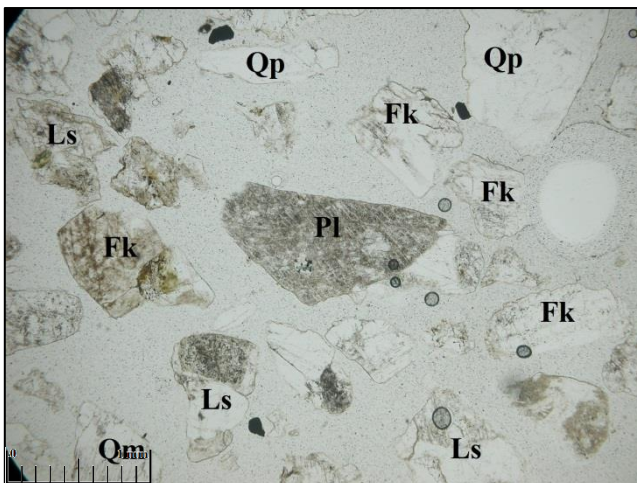
6) Microfotografías S18—Izquierda nícoles paralelos, derecha nícoles cruzados.



S18-4x. Arenas de la Playa El Sargento. Distribución en lámina delgada. Predominan clastos de aproximadamente 1mm subangulares, con clasificación moderada. Se observa alteración moderada en feldespatos y plagioclasas.



S18-4x. Arenas de la Playa El Sargento. Clastos de plagioclasas y feldespatos con alteración moderada. Se observan cristales de plagioclasas alterados a sericita y caolín, así como cristales de feldespato alterado a caolín.



S18-4x. Arenas de la Playa El Sargento. Plagioclasas y feldespatos alterados. Al centro una plagioclasea con alto grado de sericitización, junto a un feldespato alterado a caolín y otros feldespatos con bajo grado de alteración.