









ACTAS INAGEQ

·Volumen 23







18 al 23 de Septiembre de 2017

IPICYT, San Luis Potosí, S.L.P.

ISSN-Latindex 2310-2799



ACTAS INAGEQ

Volumen 23

·ISSN-Latindex 2310-2799·

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

18 al 23 de septiembre de 2017 San Luis Potosí, S.L.P.

> www.ipicyt.edu.mx www.inageq.org.mx











·DIRECTORIO·

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Alejandro Ricardo Femat Flores

Director general

Dr. Héctor Lopez Loera

Jefe de División Geociencias Aplicadas

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

M. en Arq. Manuel Fermín Villar Rubio

Rector

Dr. José Rafael Barboza-Gudiño

Director Instituto de Geología

Comité organizador

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas

Dr. Pablo Dávila Harris

Dr. Aaron James Martin

Dr. José Alfredo Ramos

Dr. José Tuxpan Vargas

Dr. Sanjeet Kumar Verma

Instituto Nacional de Geoquímica, A. C.

Mesa Directiva 2016-2018

Dr. Thomas Kretzschmar (CICESE)

Presidente

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas (IPICYT)

Secretaria

Dr. Surendra P. Verma (IER-UNAM)

Tesorero

Comité científico

Dra. Berenice Celis

Dr. Sanjeet Kumar Verma

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas

Dr. Aaron James Martin

Dr. Thomas Kretzschman

Dr. José Noé Piedad

Dr. José Alfredo Ramos

Dra. Anne Hansen

Dr. Noel Carbajal

Dra. Catalina Alfaro de la Torre

Dr. Pablo Dávila Harris

·CRÉDITOS·

Diseño de imagen y página web

L.D.G. Marcos Yair Aranda de la Rosa L.I.C. Berenice Moniarás García

Administración del congreso

C. Gabriela Pérez Assaf

Organización técnica

M.G.A. Yadira Jazmín Mendoza Chávez

Edición de la Memoria

M.G.A. Luis Gerardo Hernández Bárcenas M.G.A. Yadira Jazmín Mendoza Chávez Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas

La elaboración de la revista es responsabilidad de los editores y el contenido de los resúmenes y artículos de sus respectivos autores.

Forma de citar el documento: Hernández-Bárcenas L. G.; Mendoza-Chávez, Y. J.; Martínez-Villegas, N. V., Editores. 2017. Programa y Resúmenes del XXVII Congreso Nacional de Geoguímica. Actas INAGEQ, Vol. 23, 309 p.

-CURSOS-

Geoquímica Ambiental

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas (IPICYT) Dra. Anne Hansen (IMTA)

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Dra. Gladis Labrada Delgado (IPICYT) M en C. Ana Iris Peña Maldonado (IPICYT)

Difracción de rayos X

Dr. Miguel Ávalos Borja (IPICYT) M. en C. Beatriz Rivera Escoto (IPICYT)

Espectroscopia RAMAN e IR

Dr. José Juan Francisco Castillo (Instituto de Geología, UASLP) Dr. Esaú Anybal Araiza Reyna (IPICYT)

Metodología VISHMOD

Dra. Janete Moran Ramírez Dr. José Alfredo Ramos Leal (IPICYT)

Fluorescencia 3D

Dra. Rosa María Fuentes Rivas (UAEM)

·PRESENTACIÓN·

El Instituto Nacional de Geoquímica A.C., el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. y la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, presentan el Volumen 23 de las Actas INAGEQ, correspondiente a las Memorias del XXVII Congreso Nacional de Geoquímica realizado del 18 al 23 de septiembre del 2017, en las instalaciones del IPICYT, en la ciudad de San Luis Potosí.

El Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. es un Centro Público de Investigación del sistema CONACYT que cultiva las ciencias naturales y exactas a través de la generación, difusión y divulgación del conocimiento. En esta ocasión, el IPICYT fungió como sede del XXVII Congreso Nacional de Geoquímica albergando a la comunidad académica y científica de las Ciencias de la Tierra y disciplinas afines.

En el presente documento se encuentran las contribuciones científicas distribuidas en las siguientes categorías: Biogeoquímica, geoquímica de rocas, geoquímica ambiental y salud, geoquímica de isótopos y geocronología, geotermia, hidrocarburos, hidrogeoquímica, interfases para el control de la contaminación, petrología ígnea y vulcanología, química atmosférica y saneamiento de geosistemas con un total de 85 contribuciones con la participación de estudiantes e investigadores de 36 Instituciones Nacionales y 14 Instituciones Internacionales.

Así mismo, en el marco del XXVII Congreso Nacional de Geoquímica se ofrecieron 3 Conferencias Magistrales: "Tratamiento pasivo de drenaje ácido de minas y estudio de los procesos geoquímicos que controlan la remoción de los elementos potencialmente tóxicos" a cargo del Dr. Francisco Martín Romero; "Geoquímica aplicada a la exploración-producción de hidrocarburos" a cargo de Juan Rogelio Román Ramos y "Estimación de las posibles reservas de petróleo y gas en las lutitas del Turoniano y Tithoniano, o recursos No Convencionales, en México (desde un enfoque de la Geoquímica Orgánica y un Balance de Materia)" a cargo de Demetrio Marcos Santamaría Orozco.

Los cursos "Geoquímica Ambiental" impartido por la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas y la Dra. Anne Hansen; "Microscopía electrónica de barrido (MEB)" impartido por la Dra. Gladis Labrada Delgado y la M en C. Ana Iris Peña Maldonado; "Difracción de rayos X" impartido por el Dr. Miguel Ávalos Borja y la M. en C. Beatriz Rivera Escoto; "Espectroscopia RAMAN e IR" impartido por el Dr. José Juan Francisco Castillo y el Dr. Esaú Anybal Araiza Reyna; "Metodología VISHMOD" impartido por la Dra. Janete Moran Ramírez y el Dr. José Alfredo Ramos Leal y "Fluorescencia 3D" impartido por la Dra. Rosa María Fuentes Rivas.

Las excursiones "Disolución, precipitación, mezcla de agua, karst, Zona Media de San Luis Potosí, Grutas de la Catedral y el Ángel en Rioverde" por el Dr. José Alfredo Ramos Leal; e "Hidrovulcanismo intraplaca, cráteres Joya Honda y Joyuela, norte de San Luis Potosí" por el Dr. Pablo Dávila Harris.

El Comité Organizador del XXVII Congreso Nacional de Geoquímica agradece al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnoloógica, A. C y a la División de Geociencias Aplicadas del IPICYT así como a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y su Instituto de Geología por las facilidades otorgadas para la realización del evento; así como también a los patrocinadores del congreso: Equipar, Perkin Elmer, CeMIEGeo, Geología y Exploración del Sur, S.A. de C.V.; ISASA; y Agilent Technologies.

Nadia Valentina Martínez Villegas Presidenta Comité Organizador

-INSTITUCIONES PARTICIPANTES-

Instituciones Nacionales

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla CENIAPET Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial	
Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada	Departamento de Geología
Comisión Nacional de Hidrocarburos	
Fercam Environmental S.A DE C.V. Geologia Minería y Consultoría	
Geologia Mineria y Consultoria	
·Geomagpro, S. C.	
Industrial Minera México S.A. de C.V.	
Innovación Tecnológica Aplicada a las Geociencias-Academia de Investigación A.C.	
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua	
Instituto Politécnico Nacional	Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas
	Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas del Instituto Politécnico Nacional
	Centro Interdisciplinario de Investigación para el
	Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca
	Escuela Nacional de Ciencias Biológicas
Instituto Potosino de Investigación Científica y	 ESIA-Ticomán División de Ciencias Ambientales
Tecnológica, A.C.	División de Geociencias Aplicadas
Instituto Tecnológico de Sonora	
Petroanálisis y Servicios de Ingeniería S. de R.L. de C.V.	
Petróleos Mexicanos ————————————————————————————————————	– Exploración y Producción
·Universidad Autónoma de Baja California Sur	
·Universidad Autónoma de Chihuahua —————————————————————————————————	– Facultad de Ingeniería
	Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de Guerrero Universidad Autónoma de Nuevo León	
Universidad Autónoma de San Luis Potosí	Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
	Coordinación Académica Región Altiplano
	Coordinación para la Innovación y Aplicación de la
	Ciencia y la Tecnología Facultad de Ciencias Químicas
	Facultad de Estomatología
	Facultad de Ingeniería
	Instituto de Geología
	Instituto de Investigación de Zonas Desérticas Instituto de Metalurgia
	Unidad Académica Multidisciplinaria Zona Media
Universidad Autónoma de Zacatecas	Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
Universidad Autónoma del Estado de Baja	
California	Área Acadánsias de Ciancias de la Tierra V
·Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo	Area Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales
	Área Académica de Química.
	Centro de Investigaciones Biológicas
	Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales
	Materiales Centro de Investigaciones Químicas
	Instituto de Ciencias Agropecuarias
	– Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

-INSTITUCIONES PARTICIPANTES-

-Universidad Autónoma Metropolitana -Universidad de Colima -Universidad de Guadalajara	- Facultad de Ingeniería Civil Centro Universitario de Ciencias Exactas e - Ingeniería
 Universidad de Guanajuato Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo Universidad de Sonora Universidad Estatal de Sonora 	Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnoló-
Offiversidad Estatat de Soffora	gicas - Departamento de Geología
-Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo -Universidad Nacional Autónoma de México	Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Tierra Facultad de Biología Centro de Ciencias de la Atmósfera Centro de Geociencias-Campus Juriquilla Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental Escuela Nacional de Estudios Superiores –Campus Morelia Estación Regional del Noroeste
	Facultad de Química FES Iztacala - Unidad de Biotecnología y Prototipos Instituto de Ciencias del Mar y Limnología Instituto de Geofísica Instituto de Geofísica Unidad Michoacán Instituto de Geología

Instituciones internacionales

Instituto de la Corteza Terrestre Centro para Geodinámica y Geocronología Institute for Geochemistry and Petrology Departamento de Carbón, Energía y Medio Ambiente College of Earth, Ocean, and Atmospheric Sciences
— Geoscience Centre Göttingen

-PATROCINADORES-





















CURSOS PRECONGRESO

Lunes 18 de Septiembre

8:00-17:00 Geoguímica Ambiental

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Difracción de rayos X

Espectroscopia RAMAN e IR

Medología VISHMOD

•Fluorescencia 3D

CURSOS PRECONGRESO

Martes 19 de Septlembre

8:00-17:00 · Geoquímica Ambiental

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

· Espectroscopia RAMAN e IR

Medología VISHMOD

•Fluorescencia 3D

Coctel de bienvenida en "La Pecera" Planta Baja,

17:30-18:30 Edificio de Vinculación en IPICYT

CONFERENCIAS MAGISTRALES Y SESIONES TÉCNICAS

Miércoles 20 de Septiembre

8:00-8:30

8:30-9:00 Ceremonia de Apertura

Conferencia magistral Dr. Francisco Romero, UNAM 9:00-10:00

GEO-01 Geoquímica de rocas 10:00-11:00

11:00-11:30 11:30-13:00 ·Receso

GEO-01 Geoquímica de rocas

13:00-14:00 ·Comida

14:00-14:45 GEO-01 Geoquímica de rocas

14:45-15:00 Patrocinador

15:00-15:30 GEO-02 Geoquímica ambiental y salud

15:30-16:00 ·Receso

16:00-17:15 GEO-02 Geoquímica ambiental y salud

17:15-17:30 ·Receso

17:30-18:30 GEO-02 Geoquímica ambiental y salud

18:30-18:45 ·Patrocinador

19:00-20:00 ·Reunión de Asamblea

GEO-01 Armando Nava Cedillo "Estudio geoquímico de la formación Blue Lias del Jurásico inferior en el sur de Inglaterra"

INT-01 Elijah Chibuzo 'Remediation of diesel oil contaminated soil using plan based, microbiological and synthetic surfactant

INT-01 Elijah Chibuzo 'Optimization of lead removal from contaminated soils, using the bio-surfactant: saponin'

CONFERENCIAS MAGISTRALES Y SESIONES TÉCNICAS

Jueves 21 de Septiembre

8:00-8:30 9:00-10:00 Conferencia magistral Dr. Juan Rogelio Román, Exploración PEMEX

10:00-10:15 QUI-01 Química atmosférica

Jueves 21 de Septiembre

GEO-04 Geoquímica de isótopos y geocronología 10:15-10:45

10:45-11:00 BIO-01 Biogeoquímica 11:00-11:30

11:30-12:00 BIO-01 Biogeoguímica

12:00-13:00 GEO-05 Geotermia ·Comida

13:00-14:00 14:00-15:00 GEO-05 Geotermia

15:00-15:30 HID-01 Hidrocarburos

15:30-16:00 ·Receso

16:00-17:00 HID-01 Hidrocarburos

17:00-17:15 HID-02 Hidrogeoguímica

17:15-17:30 17:15-18:45 · Receso

SAN-01 Saneamiento de geosistemas 20:00-23:00

·Cena del Congreso

SAN-01 Cabral-Tena Rafael Andrés "Calidad ambiental de un sistema fluvial tropical: Contaminación por cobre y plomo en el sistema fluvial Jamapa-Atoyac'

SAN-01 Alejandro Córdova "Fraccionamiento geoquímico de plomo en sedimentos estuarinos del río Jamapa, Veracruz'

GEO-05 Reyes Agustín Gabriela "Caracterización de minerales de alteración en la Caldera de Reforma, Baja California Sur*

CONFERENCIAS MAGISTRALES Y SESIONES TÉCNICAS

Viernes 22 de Septiembre

8:00-8:30 Registro

9:00-10:00 Conferencia magistral Dr. Demetrio Santamaría, Academia

de Ingeniería UÑAM

10:00-11:00 HID-02 Hidrogeoquímica

11:00-11:30 Receso

11:30-13:00 HID-02 Hidrogeoquímica

13:00-14:00 ·Comida

14:00-14:15 ·Fotografia grupal, Palapa del IPICYT

14:15-15:30 INT-01 Interfases para el control de la contaminación

15:30-16:00 ·Receso 16:00-16:30 INT-01 Interfases para el control de la contaminación

16:30-16:45 · Patrocinador

16:45-17:15 PET-01 Petrología ígena y vulcanología

17:15-17:30 ·Receso

17:30-18:45 PET-01 Petrología ígena y vulcanología

18:45-19:00 ·Cierre del congreso

20:00-23:00 ·Paseo al Centro de las Artes

INT-01 González Jordán Baldemar "Efecto del tamaño de partícula en la oxidación superficial del carbón mineral* INT-01 Jonatan Andrade Martinez "Silice mesoporosa funcionalizada por proceso simple para su aplicación de adsorción de metales traza

INT-01 Valenciana Luz Elena "Estudio de arenas sílices del noreste de México y su potencial uso en la Industria de

PET-01 Zavala-Monsivais Aurora "El vulcanismo de arco continental del Jurásico Inferior y su relación con la tectónica de convergencia en el centro-norte y noreste

de México" PET-01 Pascal Sieck 'Garnet-bearing rhyolites in La Herradura (San Luis Potosi, Mexico): Geochemistry,

geochronology and geodynamic implications' HID-02 Arquímedes Cruz-López 'Estudio exploratorio de la presencia de contaminantes orgánicos emergentes en el río Santa Catarina en Monterrey, N. L. México'

VIAJES DE CAMPO

Sábado 23 de Septiembre

 Grutas de La Catedral y el Ángel en Rioverde. 8:30-14:45 Joya Honda en Villa de Guadalupe.













Contenido

Portada	l
Directorio	IV
Presentación	VII
Instituciones participantes	.VIII
Programa general	XI
Conferencias magistrales	XXI
Tratamiento pasivo de drenaje ácido de minas y estudio de los procesos geoquímicos que controlan la remoción de los elementos potencialmente tóx	
Francisco Martín Romero	1
Geoquímica aplicada a la exploración-producción de hidrocarburos	4
Rodrigo Maldonado Villalón, Juan Rogelio Román Ramos	4
Estimación de las posibles reservas de petróleo y gas en las lutitas del Turoniano y Tithoniano, o recursos No Convencionales, en México (desde un enfoque de la Geoquímica Orgánica y un Balance de Materia)	
Demetrio Marcos Santamaría Orozco	5
Resúmenes cortos	7
Geoquímica de rocas	8
Caracterización mineralógica por microsonda electrónica de los metabasalto metabasanitas cámbricos de la Fm. Puerto Blanco, NW Sonora, México	
Barrón-Díaz Arturo Joaquín ^{1,3} , Paz-Moreno Francisco Abraham ² , Vega-Granillo Ricardo ²	9
Geoquímica de sedimentos holocénicos del NW de México: Implicaciones paleoclimáticas	11
Vidal Solano Jesús Roberto ^{1*} , Ortega Rosas Carmen Isela ² , Peñalba Mar Cristina ³ , Guiot Joel ⁴	ría 11
Geoquímica en rocas Mesozoicas del Complejo Sonobari NW de México	13
Sarmiento Villagrana Alicia*, Vega Granillo Ricardo ²	13
Respuesta analítica de elementos mayoritarios y traza por WD-FRX en rocas fundidas a baja dilución	s 14
Lozano Santa Cruz Rufino ^{1*} , Girón García Patricia ¹	14
Modelación geoquímica de la extracción in situ de uranio en depósitos de uraninita y cofinita confinados dentro de canales de lutolita impermeable	16
García Fragoso Roberto*, Gutiérrez Ruiz Margarita	16

	Textura, mineralogia y geoquímica de los sedimentos de talud frente a los Tuxtlas, Veracruz: implicaciones sobre intemperismo, procedencia y ambientes deposicionales
	Marca Castillo Mario-Emilio ^{1*} , John S. Armstrong-Altrin ² 17
	Uso de geoquímica de elementos mayores y diatomeas fósiles para estimar periodos de humedad y aridez durante los últimos 14,000 años en el lago de Chapala, México
	Espinoza Encinas Iván Rosario ^{1*} , Zárate del Valle Pedro ² , Israde Alcántara Isabel ³ , Domínguez Vázquez Gabriela ⁴
G	eoquímica ambiental y salud20
	Caracterización mineralógica de calcisoles impactados por residuos minero- metalúrgicos
	Hernández-Bárcenas Luis Gerardo ^{1*} , Loredo Portales René ² , Martínez- Villegas Nadia Valentina ¹ 21
	Delimitación de la contaminación por metales pesados en la Zona Metropolitana de San Luis Potosí-Soledad de Graciano Sánchez
	Aguilera Pantoja Anahí ^{1*} , Armendáriz Arnez Cynthia ¹ , Bautista Francisco ² 23
	Elementos tóxicos derivados de actividades mineras presentes en suelo y fauna de zonas semiáridas del Altiplano Potosino
	Monzalvo Santos Karina ^{1*} , Alfaro De La Torre Ma. Catalina ¹ , Chapa Vargas Leonardo ² , Castro Larragoitia Javier ¹
	Determinación de arsénico en cabello de poblaciones expuestas en Matehuala, San Luis Potosí, México
	Lara del Río Antonio De Jesús ^{1*} , Martínez Villegas Nadia Valentina ² 25
	Lavado de carbón con medios densos y su efecto en la preparación de carbonizados
	Gómez Gutiérrez Antonio ¹ , Pérez Aguilar Nancy ¹ *, Barriocanal-Rueda Carmen ² , Hernández Chavero Edgardo ¹ , José Luis Muñoz ³ , Oyervides Muñoz Ernesto ¹
	Movilidad de elementos de interés ambiental presentes en escorias metalúrgicas históricas
	Espinosa Serrano, Erik ¹ *; Castro Larragoitia, G. Javier ² ; Miramontes Aguirre, Pablo ² ; Montes Ávila, Isidro ² ; Rosales Marín, Gilberto ¹
	Geoquímica de suelos sulfato ácidos en la llanura aluvial del río Sinú, Villa Roma, Colombia
	Martínez Lara Zoraya Yasquine *, Combatt Caballero Enrique
	Especiación de azufre inorgánico para estimar el potencial de generación de drenaje ácido en residuos mineros
	Granaja Garas ori rookaasa miiroraa miirin m

	Espinosa Serrano, Erik ^{1*} ; Castro Larragoitia, G. Javier ² ; Camargo Castro, Edgar Moisés ³ ; Montes Ávila, Isidro ² ; Alvarado Macías, Gabriela ¹	. 31
	Caracterización del arseniato guerinita Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·9H ₂ O mediante Espectroscopia Vibracional Raman e Infrarrojo	. 33
	Araiza Reyna Esaú Anybal ^{1*} , Castillo Rivera J.J.Francisco ² , Martínez Villeg Nadia Valentina ¹	as . 33
Q	luímica atmosférica	. 34
	Evaluación de núcleos de condensación de nubes medidos y modelados en Altzomoni (Paso de Cortés)	
	Frías Cisneros Mildred ^{1*} , García García Fernando ¹	. 35
G	eoquímica de isótopos y geocronología	. 36
	El Complejo Plutónico de La Paz B.C.S., México: características geológicas y geoquímicas	
	Pérez-Venzor José Antonio ^{1*} , Schaaf Peter ² , Aranda-Gómez José Jorge ³ , Hermes Rochin García ⁴ Pérez Espinosa Jesús Efraín ⁵	, . 37
	Petrografía de zircones en estudios de geocronología U-Pb: Una herramienta esencial para facilitar la interpretación geológica	
	Alexander Iriondo ¹	. 39
В	liogeoquímica	. 41
	Caracterización de los cambios químico-mineralógicos de sulfuros en terreros sometidos a un proceso de biolixiviación	
	Pacheco Carmona Daniel ^{1*} , Aragón Piña Antonio ¹ , González Amaro Ana María ² , Butrón Téllez Girón Claudia ² , Velázquez Moreno Selene ²	. 42
G	eotermia	. 44
	Geoquímica e isotopía de muestras de agua intersticial en núcleos de sedimentos, Cuencas Wagner y Consag. Golfo de California	. 45
	Batista Cruz Ramón Yosvanis ^{1*} , González Fernández Antonio ¹ , Kretzschm Thomas ¹ , Peiffer Loïc ¹ , Weber Bodo ¹ , Herguera Juan Carlos ¹ , Barragán RoMaría ²	sa
	Diferenciación de fuentes hidrotermales por medio de isótopos de estroncio (87Sr/86Sr) en el Bloque de Los Cabos, Baja California Sur	. 47
	Wurl, Jobst ^{1*} , Hernández Morales, Pablo ¹ y Weber, Bodo ²	. 47
	Hidrogeología e hidrogeoquímica de la zona de Los Humeros, Puebla	. 48
	Kretzschmar, Thomas ^{1*} , Lelli, Matteo ² , Alfaro Ruth ³ , Sánchez Ávila, Juan Ignacio ¹	. 48
	El comportamiento geoquímico de las Tierras Raras en aguas hiperácidas sulfatadas en sistemas volcánicos hidrotermales	
	Inguaggiato Claudio 1*	

	Compuestos orgánicos disueltos en manantiales fríos y aguas termales de la zona de los Humeros	52
	Sánchez-Ávila Juan I.1*, Molina-Carrillo Luis1, Kretzschmar Thomas15	52
	Estudio de la interacción agua/roca en ignimbritas alteradas hidrotermalmente del área de Puertecitos, Baja California, mediante micro-fluorescencia y difracción de rayos X (micro-XRD)	53
	lñiguez, Enrique ^{1*} , Mendoza-Lavaniegos, Vladimir ¹ , Kretzschmar, Thomas ¹ 5	53
	Estudio de las alteraciones hidrotermales en la Caldera de Acoculco, Puebla, por medio de Difracción de rayos X	54
	Cardona-Melchor, Silvestre ^{1*} , Avellán-López, Denis Ramón ² , Macías, José Luis ¹ , Reyes-Agustín, Gabriela ¹ 5	54
	Caracterización de minerales de alteración en la Caldera de Reforma, Baja California Sur.	56
	Reyes Agustín Gabriela ^{1*} , García Sánchez Laura ² , ^{Macías} José Luis ¹ , Cardona Melchor Silvestre ¹	a 56
Н	idrocarburos5	57
	Importancia del grado de aromaticidad en la determinación de madurez del carbón como herramienta geoquímica diagnóstica	58
	Kinardo Flores-Castro. ^{1*} , José Luis Muñoz-García ^{2,3} , Aurora Rodríguez- Monreal ^{2,3} , Jesús Martín Torres-Valencia ⁴ , Rogelio Monreal-Saavedra ⁵ , Màrius Ramírez-Cardona ¹ , Noé Piedad-Sánchez ⁶	58
	Impacto de la geoquímica petrolera en el entorno competitivo energético 6	31
	Fuentes Pacheco Luis Francisco 1*, Cañipa Morales Nora Katia y Monroy Santiago Faustino 1	31
	Estudio geoquímico de la Formación Blue Lias del Jurásico Inferior en el sur de Inglaterra	
	Nava Cedillo Armando ^{1*} , Abbott D. Geoffrey ² 6	33
S	edimentos y saneamiento en geosistemas6	34
	Determinación de los niveles de plomo total y soluble en sedimentos de microcuencas del distrito minero Cerro de San Pedro, San Luis Potosí	
	Hernández-Ruiz, S.G. 1*, López-Acosta, I. 2, Muñoz-Robles3, C.A., Razo-Soto I.4	
	Enriquecimiento natural y antropogénico de elementos traza en sedimentos de la cuenca hidrográfica Las Bramonas, Baja California Sur	37
	González-Soto Edith ^{1*} , Marmolejo-Rodríguez Ana Judith ¹ , Cervantes-Duarte Rafael ¹ 6	
	Remoción de fármacos mediante humedales construidos6	38

Zapata Morales Ana Laura¹, Alfaro de la Torre Ma. Catalina¹ Ramón Fernando García de la Cruz², Mara Fernanda Navarro Martínez²	68
Investigación hidrogeoquímica para determinar la variación espacial con la profundidad de las concentraciones de uranio y arsénico en el agua subterránea, al oriente de la ciudad de Chihuahua, México	69
Alonso Torres Sócrates ^{1*} , Cardona Benavides Antonio ¹ , Herrera Rendón Eduardo ^{1,} Lázaro Báez Isabel ¹ , Castro Larragoitia Javier ¹ , Rivera Armendár Cristian Abraham ¹ ,	
Calidad ambiental de un sistema fluvial tropical: Contaminación por cobre y plomo en el sistema fluvial Jamapa-Atoyac	71
Cabral-Tena Rafael Andrés [*] , Córdova Alejandro, Morales-Aranda Aura A., López-Galindo Francisco, Soler-Aburto Alfonso, Reyes-Mata Arnulfo, Horta- Puga Guillermo	
Fraccionamiento geoquímico de plomo en sedimentos estuarinos del río Jamapa, Veracruz	73
Alejandro Córdova ^{1*} , Alberto Cidel-Huerta ² , Rafael Andrés Cabral-Tena ² , Guillermo Horta-Puga ²	73
Remediation of diesel oil contaminated soil using plant based, microbiological and synthetic surfactant	75
Idika, John Ikechukwu; *Sen Gupta, Bhaskar and Ugwu, Elijah Chibuzo	75
Optimization of lead removal from contaminated soils, using the bio-surfactant saponin	
Thompson, Grace Philippa; *Bhaskar, Sen Gupta and Ugwu, Elijah Chibuzo	76
Hidrogeoquímica	77
Un Oasis en el Desierto Chihuahuense: δ ¹⁸ O y δ ² H revelan las estrategias de supervivencia de bosques semiáridos que crecen en suelos rocosos poco profundos	
Ulises Rodríguez-Robles ^{1*} , J. Tulio Arredondo ¹ , J. Alfredo Ramos-Leal ² , Elisabeth Huber Sannwald ¹ , Enrico Yepez ³	
Concentraciones de flúor en el agua subterránea de la serranía sur del valle d Ocotlán, Oaxaca	
Morales Méndez Alma ^{1*} , Hernández Sánchez Rosa Isabel ² , Belmonte Jiménez Salvador Isidro ² , Ojeda Olivares Edwin ¹ , Ladrón de Guevara Torre María de los Ángeles. ¹	s .80
Caracterización hidrogeoquímica de la subcuenca del Valle de Ocotlán en el estado de Oaxaca	81
Hernández Sánchez Rosa Isabel ^{1*} , Belmonte Jiménez Salvador Isidro ¹ , Aragón Sulik Manuel Dino ¹ , Morales Méndez Alma ¹ , Ojeda Olivares Edwin ¹	81
Fármacos en el ambiente acuático en una zona semiárida	83

	Valdez Carrillo Melissa ¹ , Preciado Monjardin Ramón H. ¹ , Aviña Lamarque Ivan ¹ , Leif Abrell ² , Concepción Carreón Diazconti ¹ .,	83
	Isotopos de ² H Y ¹⁸ O en el ciclo hidrológico en una cuenca semiárida en el centro de México	85
	Hernández-Pérez, Eliseo ^{1*} , Levresse, Gilles ² , Carrera-Hernández, Jaime ² , Morales-Puente, Pedro ³ ,	85
	Anomalía isotópica en las aguas subterráneas de San Felipe, B.C	87
	Carreón-Diazconti Concepción ^{1*} , Ramírez-Hernández Jorge ¹ , Eastoe Christopher J. ² , Martín-Loeches Garrido Miguel ³ , Reyes-López Jaime A. ¹ , Rodríguez-Burgueño J. Eliana ¹ , Lázaro-Mancilla Octavio ¹	87
	Estudio exploratorio de la presencia de contaminantes orgánicos emergentes el río Santa Catarina en Monterrey, N. L. México	
	Arquímedes Cruz-López ^{1,*} , René Alberto Dávila Pórcel ¹ , Héctor de León Gómez ¹ , Juan Manuel Rodríguez Martínez ¹ , Guillermo Javier Castro Larragoitia ² , Lorenzo Borselli ² , Antonio Cardona Benavides ² , María de Lourdes Villalba ³ , Adán Pinales Munguía ³ , Humberto Silva Hidalgo ³ , Rodrígde la Garza ³ y María del Socorro Espino Valdez	
r	terfaces para el control de la contaminación	89
	Distribución de plomo en suelo de planicies de inundación en la región minera Cerro de San Pedro, San Luis Potosí.	
	González Romero Brenda Mariela 1*, Razo Soto Israel 2, Montes Ávila Isidro Ávila García Alfredo 2, López Acosta Izanami 3) ² , 90
	Evaluación de dos métodos para el control de fósforo en sistemas agua- sedimento	92
	García Gallardo María Teresa 1, Hansen Anne M. 2* y Falcón Rojas Axel 2	92
	Síntesis de oxihidróxidos de hierro y manganeso para la remoción de arsénico en agua	
	Álvarez – Cruz, José Luis ^{1*} , Garrido – Hoyos Sofía Esperanza ²	94
	Efecto del tamaño de partícula en la oxidación superficial del carbón mineral	97
	González Jordán Baldemar ¹ , Gómez Gutiérrez Antonio ¹ , Pérez Aguilar Nancy ¹ *, Barriocanal-Rueda Carmen ² , Hernández Chavero Edgardo ¹ , Nieto Delgado César ³ , Oyervides Muñoz Ernesto ¹	97
	Sílice mesoporosa funcionalizada por proceso simple para su aplicación de adsorción de metales traza	99
	Jonatan Andrade Martínez ¹ *; Karen M. Díaz Espinosa ¹ ; I. Cecilia Palacios Mireles ¹ ; Gilberto Rosales Marín ¹ , Erik Espinosa Serrano ¹ ; Rocío Terrones Gurrola ¹	99
	Estudio de arenas sílices del noreste de México y su potencial uso en la industria de fundición	01

Valenciana, Luz Elena ^{1*} , De Hoyos López, Maricela ¹ , Pérez Aguilar, Nancy ^{1*} , López Badillo Claudia ¹ , Hernández Chavero Edgardo ¹
Petrología ígnea y vulcanología103
Petrografía y geoquímica de los intrusivos granitoides en el cerro El Dátil, municipio de Pitiquito, Sonora, México104
Leyva Ruiz, Nallely ^{1*} , Barrón Díaz Arturo Joaquín ² , Lozano-Santa Cruz Rufino ³ , Paz Moreno Francisco A. ⁴
Cerro La Ballena y Cerro Prieto: Manifestaciones de volcanismo andesítico basáltico del Mioceno temprano en Puerto Peñasco, Sonora, México
Gracida Valdepeña Manuel Alejandro ^{1*} , Paz Moreno Francisco Abraham ¹ , Rufino Lozano-Santa Cruz ² 106
Petrogénesis del volcanismo alcalino máfico del Mio-Plioceno, Campo Basáltico San Francisco de Batuc, Sonora Central, México
Corella Santa Cruz Carlos R. 1a, Paz Moreno Francisco A. 1, Ivanov Alexei V. 2
Las andesitas orogénicas del Oligoceno tardío en la región de Trincheras, NW de Sonora, México110
Paz-Moreno Francisco Abraham ^{1*} , Vásquez-Mendoza Rigoberto ¹ & Demant Alain ² 110
Petrología, geoquímica y geotermometría del Miembro Cuicuiltic (Holoceno), caldera Los Humeros, Puebla
Dávila Harris, Pablo ^{1*} , Ellis, Ben S. ² 112
El vulcanismo de arco continental del Jurásico Inferior y su relación con la tectónica de convergencia en el centro-norte y noreste de México
Zavala-Monsivais Aurora ^{1*} , Barboza-Gudiño José Rafael ² 114
Garnet-bearing rhyolites in La Herradura (San Luis Potosi, Mexico): Geochemistry, geochronology and geodynamic implications
Sieck Pascal ^{1*} , Dávilla-Harris Pablo ¹ , López-Doncel Rubén ² , Aguillón-Robles Alfredo ² , Wemmer Klaus ³ 116
Resumenes en extenso
Geoquímica de rocas
Resultados de inclusiones fluidas de la diatrema de oro-plata-zinc de Zacatlán, Puebla
Romero Rojas M. C. ¹ , Fuentes Guzmán E. ³ , González Partida E. ¹ , Camprubi A. ³ , Parrilla Luis V. ² , González Ruiz D ⁵ , González Sanchez F. ⁵ , González Ruiz D. ⁵
Microtermobarometria de inclusiones fluidas; Revisión teórica y aplicación en el yacimiento exhumado del tipo IOCG en la zona minera de Las Minas-Tatatila, Estado de Veracruz

González Partida E.¹, González Sánchez F⁴., Núñez Miranda A.¹, Díaz Carreño E¹. González Ruiz L E³,⁴, González Ruiz D ^{,4} ,
Microtermometría de inclusiones fluidas y fluidos relacionados a la mineralización de manganeso en el distrito minero de Talamantes, Chih 143
González Partida E. ¹ , Antoni Camprubi ² , De la Torre-González V. ² , Carles Canet ³ , Rodríguez Díaz A.3, González Ruiz E. ^{4,5} , González Ruiz D. ⁶
Análisis de coque de petróleo como aditivo en mezclas de carbones para la producción de coque metalúrgico, utilizando un horno de pared móvil
Nadia Vite Hernández ^{1*} , José Luis Muñoz García ^{2,3} , Kinardo Flores Castro ¹ , Aurora Rodríguez-Monreal ² , Edith Madaí Colunga Urbina ² . Nancy Verónica Pérez Aguilar ²
Geoquímica ambiental y salud163
Estudio preliminar del método de extracción y detección de HAPs utilizando arena de Otawa
Montiel García Patricia Candelaria ¹ y Ramírez González Adriana ² 16 ²
Biogeoquímica174
Implicaciones biogeoquímicas de los compuestos orgánicos preservados en madera fósil del morfotipo <i>Paraphyllanthoxylon anasazi</i> (cf. Lauraceae) del Cretácico superior del Desierto Chihuahuense
Lugo-Rodríguez Minerva ^{1*} , Flores-Castro Kinardo ^{1**} , Estrada-Ruiz Emilio ² ,
Geoquímica orgánica de madera fósil correspondiente a una conífera del género Agathoxylon (Araucariaceae) del Cretácico Superior, Potrero El Llano, Aldama, Chihuahua (México)
Méndez-Díaz Cristal ^{1*} , Flores-Castro Kinardo ^{1**} , Estrada-Ruiz Emilio ² ., Torres-Valencia Jesús Martín ³ , Ramírez-Cardona Màrius ¹ , Amador-Muñoz Omar ⁴
Geotermia194
Estado actual del conocimiento para el estudio de la historia térmica de cuencas y sus procesos diagenéticos: Una revisión de los métodos más aplicados 195
González Partida, Eduardo ^{1*} , Piedad Sánchez, Noé ² , González Betancourt Aurea ¹ , González Ruiz, Daniel ³ , González Sánchez, Francisco ³ , González Ruiz, Luis ³
Hidrocarburos209
Métodos analíticos geoquímicos en la cadena productiva del gas asociado a carbón
Piedad Sánchez, Noé ^{1*} , González Partida, Eduardo ^{2,3} , Peralta Salazar, Rosario ^{1,4} , Hernández Godoy, A. ^{1,4} , González Carrillo, Fabiola ^{1,4}

	Efecto de los poros de sedimentos y suelos en la sorción de un hidrocarburo poliaromático		
	Jayme Torres Gonzalo ¹ , Villa Navia Adriana ² , Hansen Anne ^{3*} , Falcón Ro Axel ³	jas 225	
S	edimentos y saneamiento en geosistemas	234	
	Evaluación de la demanda de oxígeno del sedimento en un cuerpo de agua eutrófico e implicaciones para el saneamiento	235	
	Falcón Rojas Axel, Hansen Anne M *	235	
	Evaluación de cargas de P y N en la presa El Arcediano en Jalisco	244	
	Ruiz Castro Abel A. ¹ , Hansen Anne M ^{.2*} , Jayme-Torres Gonzalo ¹	244	
Hi	idrogeoquímica	255	
	Modelación hidrogeoquímica de procesos fisicoquímicos para control de fósf en cuerpos de agua eutroficados		
	Alpuche, Stacey L. ¹ , Hansen, Anne M. ^{2*}	256	
ln	Interfaces para el control de la contaminación26		
	Desarrollo computacional de ecuaciones cinéticas para la disolución/precipitación de minerales en fluidos acuosos		
	Gimón Raquel ¹ , Pérez Renee ^{1*} , González Partida Eduardo ^{2,3} , Piedad Sánchez Noé ⁴		
	Remoción de zinc mediante la tecnología de extracción y re-extracción con disolvente no dispersiva para evitar el riesgo ambiental	284	
	Ávila Sandoval Claudia Ivetthe ^{1*} , González Trinidad Julián ² , Júnez Ferreira Hugo Enrique ² , Bautista Capetillo Carlos Francisco ²		
	Remoción de cobalto (II) en solución por la biomasa del hongo Aspergillus n	iger.	
		292	
	Pacheco Castillo Nancy C. ¹ , Moctezuma Zárate María de Guadalupe ¹ , Cárdenas González Juan F. ² , Martínez Juárez Víctor Manuel ³ , Rodríguez Pérez Adriana ¹ , Acosta Rodríguez Ismael ^{1*}	292	
	Síntesis y caracterización de intercambiadores iónicos para control de fósfor agua		
	Cueto Luis A.1. Hansen Anne M.2*	301	



CONFERENCIAS MAGISTRALES









Tratamiento pasivo de drenaje ácido de minas y estudio de los procesos geoquímicos que controlan la remoción de los elementos potencialmente tóxicos

Francisco Martín Romero
Laboratorio de Geoquímica Ambiental, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México

El drenaje ácido de minas (DAM) es uno de los principales problemas ambientales derivado de actividades mineras. La generación de DAM es un proceso bien conocido y ocurre por la oxidación de los sulfuros metálicos en presencia de agua y oxígeno; y puede observarse en los depósitos de residuos mineros (jales y terreros) y en las obras mineras subterráneas inactivas. La acidez del DAM propicia la liberación de metales y metaloides en formas soluble, lo cual puede representar un riesgo para los cuerpos de agua y ecosistema, en general.

En la zona minera de Taxco, uno de los problemas ambientales más importantes es el drenaje ácido de minas que fluye a la superficie a través de una mina subterránea inactiva y que se caracteriza por valores bajos de pH (pH = 2.8) y enriquecido con sulfatos ($SO_4^{2-} = 5,454$ mg/L), metales (Zn = 859 mg/L, Fe = 504 mg/L, Al = 146.4 mg/L, Cu = 16.3 mg/L, Cd = 6.7 mg/L, Pb = 1.8 mg/L) y arsénico (As = 0.6 mg/L); lo que representa un riesgo para el principal cuerpo de agua superficial de la zona: Río Taxco.

Para contribuir a la solución de este problema se propuso un sistema pasivo, en tres etapas, para el tratamiento del drenaje ácido, que consiste en el uso de filtros geoquímicos con rocas calizas y rocas fosfóricas. Se realizaron pruebas en laboratorio (lotes y columnas) y a escala piloto, en campo (Figura 1), para estudiar y valorar la eficiencia del tratamiento y estudiar los fenómenos geoquímicos que gobiernan la movilidad de los contaminantes en este sistema pasivo de tratamiento.







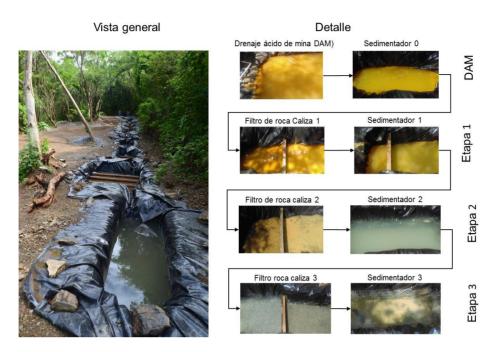


Figura 1. Tratamiento pasivo de drenaje ácido de mina, en tres etapas

Los resultados indican que el sistema pasivo utilizado en la zona es eficiente para el tratamiento del drenaje ácido de minas. En la primera etapa del tratamiento, la roca caliza permite subir el pH del DAM desde 2.8 hasta un valor de 3.8. En una segunda etapa, la roca caliza permite subir el pH de 3.8 hasta 5.7. En una tercera etapa, la roca caliza permite subir el pH de 5.7 hasta 6.6.

Los resultados indican que el DAM se neutraliza eficientemente en estas tres etapas de tratamiento, y que se logra la remoción total de Fe, Al, Cu, As y Pb, indicando una eficiencia del sistema de un 100%. Sin embargo, para elementos como Zn y Cd, la eficiencia es menor y del orden de 50% y 20%, respectivamente; lo que indica que este tratamiento es parcialmente eficiente para el caso del Zn y el Cd.

Con el fin de mejorar la eficiencia para la remoción de Zn y Cd, se cambió la roca caliza por roca fosfórica (con cantidades pequeñas de calcita y dolomita) en la tercera etapa del tratamiento. Los valores de pH aumentaron 6.0 hasta 7.0 y se logró la remoción del Zn y Cd en un 98 % y 100%, respectivamente.







La caracterización de los lodos formados durante el tratamiento indica que el Fe precipitó en la primera etapa del tratamiento (pH = 3.8) en forma principalmente de jarosita (KFe $_3$ (SO $_4$) $_2$ (OH) $_6$). En la etapa 2, cuando el pH sube hasta 5.7, el Al precipitó en forma de sulfato de aluminio (Al $_2$ (SO $_4$) $_3$). En ambas etapas se observa la formación de arcillas secundarias, probablemente debido a la alteración, en medio ácido, de plagioclasas presentes en las rocas utilizadas. En estas dos etapas, a la vez que se logra la remoción total de Fe y Al, se logra la remoción total de As, Cu y Pb; posiblemente debido a procesos de sorción en los minerales secundarios formados durante el proceso, que incluye jarosita, sulfato de aluminio y arcillas (illita).

El análisis de los lodos del tratamiento de la etapa 3 con roca fosfórica indica que el Zn precipitó como $Zn_3(PO_4)_2$. No se identificaron fases sólidas de cadmio, por lo que se presume haya precipitado con el fosfato de zinc.

En los próximos meses, se iniciará la construcción de este sistema de tratamiento pasivo, a escala real, con lo cual el drenaje ácido será debidamente tratado y podrá ser liberado al río Taxco, sin representar ningún riesgo para la calidad del agua.







Geoquímica aplicada a la exploración-producción de hidrocarburos

Rodrigo Maldonado Villalón, Juan Rogelio Román Ramos Pemex. Exploración y Producción. Gerencia de Estudios Regionales

La geoquímica orgánica se ha venido aplicando no solamente a la exploración - identificación y evaluación de cuencas y sistemas petroleros, sino también a la caracterización de yacimientos para la producción de hidrocarburos, integrando el conocimiento de la génesis de los hidrocarburos con los patrones geológicos y la ingeniería de producción. Sus resultados impactan en la adición de reservas y el decremento en los costos. De esta manera la geoquímica favorece el cumplimiento de las estrategias exploratorias y de desarrollo de campos petroleros.

Mediante un adecuado muestreo de aceites por pozo y por intervalo productor en pozos; la caracterización geológica y geoquímica de un yacimiento, involucrando análisis tales como la cromatografía líquida, cromatografía de gases en aceite total y acoplada a espectrometría de masas para la identificación de biomarcadores e isotopos estables se definen las heterogeneidades de origen, madurez y procesos secundarios como la biodegradación, precipitación de asfaltenos que dañan la permeabilidad de las unidades de flujo en el campo petrolero en cuestión. El estudio de las variaciones en la composición de los hidrocarburos por pozo permite identificar la presencia de compartimentos en los yacimientos y procesos de alteración secundaria como el craqueo secundario de aceite a gas, los cuales influyen en la composición de los aceites, impactando directamente en su calidad y consecuentemente en la optimización del número y tipo de terminación de pozos. En los yacimientos homogéneos, la dirección de recarga de hidrocarburos, la desasfaltación y la segregación gravitacional afectan las propiedades físicas de los hidrocarburos, impactando en el desarrollo y producción de un campo petrolero. Así, la geoquímica de yacimientos y de producción consigue optimizar la localización de pozos futuros a perforar y monitorear las diferencias composicionales de los aceites tanto lateral como verticalmente.







Estimación de las posibles reservas de petróleo y gas en las lutitas del Turoniano y Tithoniano, o recursos No Convencionales, en México (desde un enfoque de la Geoquímica Orgánica y un Balance de Materia)

Demetrio Marcos Santamaría Orozco santamade@hotmail.com

La repartición de la materia orgánica fósil o kerógeno en el registro geológico no ha sido aleatoria, por el contrario, se ha distribuido en ciertos lugares (principalmente en el borde del antiguo mar de Tetis) y se ha concentrado en algunos niveles crono-estratigráficos, (especialmente en el Cretácico Medio, el Jurásico Superior y el Oligoceno-Mioceno). Estos niveles estratigráficos están conformados por lutitas-limolitas, lutitas calcáreas, calizas arcillosas y margas, todas de colores oscuros y son las que han llenado más del 66 % de todos los yacimientos convencionales del mundo, aunque muchos hidrocarburos aún no han sido expulsados y siguen atrapados en esas rocas. Debido a lo anterior los paradigmas de la industria petrolera han cambiado y ahora se requiere de nuevas tecnologías, para explorar ese remanente. Los recursos de hidrocarburos en subsuelo que están apretados en este tipo de rocas deben desarrollarse usando grandes tratamientos fisicoquímicos (como incremento de temperatura y solventes) o mecánicos (como el fracturamiento hidráulico) para convertirse en yacimientos no convencionales.

Estos tres niveles estratigráficos también están presentes en las cuencas geológicas de nuestro país, en el borde del Golfo de México, siendo la principal roca generadora del Tithoniano, seguido del Turoniano y finalmente del Oligoceno. Desde un enfoque de la geoquímica orgánica, basado en un balance de materia. Se estima que aproximadamente el 40% de los hidrocarburos fueron expulsados desde esas rocas generadoras y estos llenaron a la mayoría de los yacimientos convencionales de México, o bien, se perdieron por no encontrar una trampa donde almacenarse, llegado hasta la superficie. Sin embargo, el resto de su kerógeno o de los productos generados por éste (aceite crudo o gas natural) permanece aún o en las rocas generadoras o en horizontes con poca permeabilidad. Se calcula que los recursos prospectivos y las reservas 3P son







mayores a las reservas que se tenían consideradas a principios de los años 80 del siglo pasado y que si sumamos los yacimientos convencionales aún por descubrir en tierra y aguas someras, estos sobrepasan los 100 mil millones de barriles de aceite crudo (MMbpce) y casi los 250 billones de pies cúbicos de gas natural (MMMMpc).



RESÚMENES CORTOS





GEOQUÍMICA DE ROCAS









Caracterización mineralógica por microsonda electrónica de los metabasaltos y metabasanitas cámbricos de la Fm. Puerto Blanco, NW Sonora, México.

Barrón-Díaz Arturo Joaquín ^{1,3}, Paz-Moreno Francisco Abraham ², Vega-Granillo Ricardo ² ¹ Estación Regional del Noroeste (ERNO-UNAM), Hermosillo, Son. 83000, PCT - Estudiante de Doctorado. ²Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, Universidad de Sonora. Hermosillo, Son. 83000 ³ Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Hermosillo, Son. 83000

arturo.barron@guayacan.uson.mx

La base de la Fm. Puerto Blanco, también llamada Unidad 1, contiene las únicas unidades volcánicas cercanas al límite Cámbrico-Precámbrico en la región de Caborca. Este volcanismo ha sido estudiado como un evento asociado a un rift de tipo intraplaca continental, que se compone por aglomerados, lapillitas, tobas y derrames alcalinos máficos a ultramáficos caracterizados como metabasaltos y metabasanitas (Barrón-Díaz, A.J., 2013, tesis de maestría, Universidad de Sonora).

El magmatismo relacionado a este evento se puede observar en, al menos, 6 localidades de estudio, donde afloran derrames de entre 6 y 22 metros de espesor interestratificados en una secuencia vulcano-sedimentaria. También se observan filones de entre 30cm y un metro de espesor en la formación infrayacente. La textura de estos cuerpos es dominantemente porfídica, sin embargo, la mineralogía primaria está casi totalmente reemplazada por minerales como clorita, calcita, actinolita, epidota, esfena, albita y cuarzo; permitiendo que se conserven únicamente algunos cristales de titanomagnetita, magnetita y, muy escasamente, clinopiroxenos y flogopita.

Se realizaron estudios de microsonda electrónica en los laboratorios de la Universidad de Arizona y la Universidad de Montpellier en una microsonda electrónica CAMECA SX100, con el objetivo de identificar correctamente las facies metamórficas, además de reconocer la mineralogía primaria más adecuada para estudios de geocronología.







Los resultados muestran cristales de clinopiroxeno solamente, bien conservados, en tres derrames, donde se pudieron caracterizar como diopsida-salita. En el resto de las muestras son reemplazados por actinolita, clorita y, en menor proporción por epidota. Los cristales de clorita fueron caracterizados como clinocloro. Los anfíboles son principalmente actinolita y magnesio-hornblenda en menor proporción. Las micas fueron identificadas como flogopitas en una variedad rica en aluminio llamada eastonita.

Con base en los resultados de petrografía y microsonda electrónica, fue posible identificar la facies metamórfica predominante de esquistos verdes o hornfels de albita-epidota. También se pudieron utilizar los cristales de flogopita para obtener, por el método de ⁴⁰Ar/³⁹Ar, una edad de meseta de 491.47 ± 2.4 Ma (Barrón-Díaz *et al.*, 2017). Esta es la primera edad radiométrica reportada para este volcanismo, sin embargo, se interpreta como una edad más joven a la real, provocada probablemente por una pérdida de argón.

Palabras clave: metabasalto, cámbrico, precámbrico, volcanismo máfico, Caborca.







Geoquímica de sedimentos holocénicos del NW de México: Implicaciones paleoclimáticas

Vidal Solano Jesús Roberto ^{1*}, Ortega Rosas Carmen Isela ², Peñalba María Cristina³, Guiot Joel ⁴ Departamento de Geología, Universidad de Sonora, ²Universidad Estatal de Sonora, ³Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, Universidad de Sonora, ⁴CEREGE, Universidad Paul Cézanne.

*irvidal@ciencias.uson.mx

Los resultados de un estudio geoquímico de elementos mayores y traza de un núcleo de sedimentos proveniente de la Ciénega las Taunas, a 1700 m de altitud en el noroeste de la Sierra Madre Occidental, incluyen el registro sedimentario de los últimos 12 mil años, sus fuentes más probables v sus procesos postdeposicionales. Éstas fuentes y procesos fueron luego interpretados en términos de cambios ambientales de paleo-precipitación local y regional, elucidando tres periodos climáticos. El primero se infirió como un período frío y seco a partir de los bajos contenidos de material terrígeno / orgánico, procedente de fuentes locales volcánicas, con bajas concentraciones de elementos mayores en comparación a la perdida por ignición (LOI), lo que puede ser interpretado como una ausencia de aportes eólicos o de precipitaciones torrenciales. El segundo muestra una tendencia creciente y variabilidad para todas las concentraciones de los elementos mayores y el LOI. El aumento de las relaciones Al/Ti y Si/Ti son evidencias de procesos asociados con la erosión del sustrato y/o el aumento de aportes eólicos, causados probablemente por una mayor frecuencia de eventos de precipitación más severos como una característica de un patrón de monzón. El tercero, que ocurre durante el Holoceno tardío, particularmente los últimos 3450 años, muestra un aumento de la variabilidad geoquímica y una disminución importante del LOI, indicando de nuevo que la deposición de polvo eólico también era importante en este momento. Finalmente, los cambios registrados en este sitio pueden situarse en un contexto más regional y mundial, en correlación con otros registros de América del Norte. Este trabajo permite inferir cambios en el Holoceno en las fuentes de aporte de los sedimentos en la Ciénega y relacionarlos con cambios estacionales de un régimen de lluvia de invierno que fue dominante durante el







último glacial en el Holoceno temprano y su variación posterior a un régimen dominante de lluvia de verano.

Palabras clave: Noroeste de México, Paleoclima, Holoceno, Intemperismo químico.







Geoquímica en rocas Mesozoicas del Complejo Sonobari NW de México

Sarmiento Villagrana Alicia^{*}, Vega Granillo Ricardo²

Instituto de Geología UNAM, ² Departamento de Geología, Universidad de Sonora

*sarmiento_geo@hotmail.com

El Complejo Sonobari en el noroeste de México preserva evidencia de la amalgamación de Pangea y del ciclo orogénico Cordillerano. A la fecha, se han reconocido seis pulsos magmáticos en dicho complejo, los cuales se extienden del Triásico Temprano al Cretácico Tardío. La composición de las rocas varía desde gabros hasta granitos, pero incluyen dioritas, tonalitas, hornblenditas y piroxenitas. En 44 rocas de origen ígneo se realizó un estudio geoquímico de elementos mayores y trazas. Todas las rocas estudiadas muestran alto LILE y anomalías negativas en Nb, Ta y Ti. Las rocas más félsicas muestran enriquecimiento en Tierras Raras ligeras mientras que las rocas máficas muestran un patrón más horizontal. Las firmas geoquímicas son compatibles con contextos tectónicos correspondientes a arcos volcánicos y a cuencas trasarco o intraco. En los últimos convergen procesos de subducción y extensión. Los principales pulsos magmáticos en la región fueron originados después de la colisión entre Laurencia y Gondwana y se atribuyen a procesos de subducción a lo largo del borde occidental de supercontinente Pangea. Dos pulsos magmáticos relacionados con extensión ocurrieron después del Jurásico Tardío y durante el Cenomaniano. El contexto tectónico de arco continental del Complejo Sonobari difiere del contexto de arco oceánico del superterreno Guerrero-Alisitos indicando que no hay una relación genética entre esos bloques y que una relación con el Batolito Peninsular oriental de Baja California es más factible.

Palabras clave: Complejo Sonobari, Geoquímica, Mesozoico, contexto tectónico.







Respuesta analítica de elementos mayoritarios y traza por WD-FRX en rocas fundidas a baja dilución

Lozano Santa Cruz Rufino^{1*}, Girón García Patricia ¹

Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México,

*rufino@unam.mx

Uno de los métodos de preparación de muestra más eficientes para el análisis de material geológico por WD-FRX es la fusión con boratos $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (TBL) y LiBO $_2$ (MBL), en la cual se obtienen resultados exitosos a una temperatura de 1050°C en diluciones que van desde 1 y hasta 10% en peso. Sin embargo los elementos traza no pueden ser analizados debido a la alta dilución de la muestra.

Varios procedimientos de preparación han reportado información para superar ese inconveniente (Haukka y Thomas 1977, Eastell y Willis 1990, Lozano, Bernal y Girón, 1997, y otros). Algunos procedimientos han aumentado la cantidad de muestra hasta proporciones de 1:2, pero no toda la variedad de rocas y minerales puede ser fundida con éxito ya que algunos vidrios cristalizan durante el proceso de enfriamiento.

En este trabajo se muestras los resultados obtenidos al fundir la serie IGL (Lozano y Bernal, 2005), a una dilución 1:2 en una mezcla de TBL:MBL, utilizando un hornillo de fusión M4 con quemadores de gas LP. Los vidrios así obtenidos fueron usados para preparar curvas de calibración para los 10 elementos mayoritarios y 14 elementos traza en un espectrómetro secuencial Rigaku Primus II. Los tiempos y las condiciones de medición de los elementos traza fueron cuidadosamente seleccionados de forma que los fondos fueran significativamente reducidos y así optimizar los límites de detección.

En las curvas de calibración se midieron los materiales internacional de referencia (MIR) AGV-1, JG-1a, JF-1 y JA-2. Los resultados obtenidos fueron procesados estadísticamente calculando la media, la desviación estándar y la exactitud (Bertin,







1979). Los valores así obtenidos fueron comparados con sus valores certificados encontrando una alta concordancia para los elementos mayoritarios y para Rb, Sr, Ba, Y, Nb, Cr, Co, Cu, Zn, Th y Pb. Otros elementos como Zr, V y Ni, no alcanzaron valores aceptables de exactitud debido posibles interferencias elementales, sin embargo estamos buscando los factores que nos permitan superar esos inconvenientes.

La implementación de este procedimiento de fusión permite cuantificar los elementos mayoritarios y la mayoría de los elementos traza en una misma preparación, ahorrando tiempo y recursos en el tableteado de polvos.

Palabras clave: FRX, preparación de muestras, fusión a baja dilución, calidad.

REFERENCIAS

- Eugene P. Bertin (1979). Principles and Practice of X.Ray Spectrometric Analysis 2nd Edition. Plenum Press. New York-London. 1079 p.
- Eastell, J. and Willis, J. P. (1990), A low dilution fusion technique for the analysis of geological samples 1—method and trace element analysis. X-Ray Spectrom., 19: 3–14. doi:10.1002/xrs.1300190103
- Haukka, M. T. and Thomas, I. L. (1977), Total X-ray fluorescence analysis of geological samples using a low-dilution lithium metaborate fusion method. Matrix corrections for major elements. X-Ray Spectrom., 6: 204–211. doi:10.1002/xrs.1300060410
- R. Lozano, J.P. Bernal y P. Girón (1997). Determinación de elementos mayores y traza por FRX en muestra fundida a baja dilución: valoración usando muestras internacionales de referencia. Libro de Resúmenes del Primer Congreso Nacional de Cristalografía. San Luis Potosí.
- Rufino Lozano and Juan Pablo Bernal (2005). Characterization of a new set of eight geochemical reference materials for XRF major and trace element analysis. Rev. Mexicana De Ciencias Geológicas, v. 22, núm. 3, p. 329-344







Modelación geoquímica de la extracción in situ de uranio en depósitos de uraninita y cofinita confinados dentro de canales de lutolita impermeable

García Fragoso Roberto*, Gutiérrez Ruiz Margarita
Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de
México
*r.garcia-fragoso@ug.edu.au

El uranio es considerado como una de las alternativas más importantes para la producción de energía por combustibles fósiles. Alrededor de 50% del uranio producido en el mundo se extrae a través de lixiviación in situ, destacando Kazajistán, Uzbekistán, Estados Unidos y Australia en este tipo de operaciones. El presente trabajo corresponde al desarrollo inicial de un modelo geoquímico propuesto para la extracción in situ de uranio en depósitos de uraninita y cofinita en pirita. El modelado se desarrolla en tres etapas: 1) Selección de las condiciones óptimas de disolución oxidativa, 2) Predicción de las reacciones del consorcio mineral y 3) Aproximación al modelo de transporte reactivo. Utilizando el programa PHREEQCI y condiciones iniciales de campo, los resultados del modelo predicen la formación de especies sulfatadas de ion uranilo a partir de la disolución de cofinita y uraninita, aunque la pirita presente en el consorcio mineral actúa como un sumidero del oxidante adicionado. El modelo de transporte reactivo creado predice la movilización de uranio en un canal 1-D de 30 m en 90 min, con y sin interferencia de superficies de intercambio iónico, atribuida a la presencia de óxidos de hierro en el medio. Entre las capacidades más notables del modelo destacan la simulación de dichas concentraciones vs distancia a tiempo fijo y de concentraciones vs tiempo a distancia fija. El modelo desarrollado aquí, utilizando valores reportados para sistemas similares, representa fielmente los fenómenos geoquímicos más importantes del sistema y permite predecir la extracción in situ de uranio, no obstante, la aplicación y el refinamiento del mismo, requieren la determinación experimental y realimentación de parámetros de campo críticos e.g. coeficientes de difusión, flujo y cinéticas de reacción de los minerales impuros.

Palabras clave: Uranio, extracción in-situ, PHREEQCI, transporte reactivo, modelación geoquímica.







Textura, mineralogía y geoquímica de los sedimentos de talud frente a los Tuxtlas, Veracruz: implicaciones sobre intemperismo, procedencia y ambientes deposicionales

Marca Castillo Mario-Emilio^{1*}, John S. Armstrong-Altrin²

¹Universidad Nacional Autónoma de México, ²Universidad Nacional Autónoma de México

*creammc@hotmail.com

El análisis textural, mineralogía y geoguímica de dos núcleos de sedimento de la zona de aguas profundas del suroeste del Golfo de México (~ 1666 y 1672 m de profundidad) se estudiaron para inferir la procedencia y su comportamiento deposicional. El análisis textural determino que ambos núcleos son dominados por limos, los cuales ocupan más del 50 % en ambas muestras y las arcillas están presentes en un 40 %. Los núcleos tienen un bajo porcentaje de arenas. El análisis petrográfico revelo restos de origen biogénico y otros líticos con una redondez angular y baja esfericidad, lo que indica un ambiente de baja energía y por consiguiente bajo nivel de intemperismo en el sedimento. Esto sugiere que los sedimentos no fueron afectados por el transporte y que proceden de una roca fuente cercana. En ambos núcleos se hallaron fragmentos de cuarzo, el cual es una roca félsica, además líticos volcánicos y piroxenos, que son rocas de composición intermedia y que están asociadas en general a la actividad volcánica de los márgenes continentales. Con los estudios de SEM-EDS encontramos que nuestras muestras tienen concentraciones de minerales tales como barita, gibbsita, caolinita, grosularia, magnetita, plagioclasa y clorito los cuales probablemente derivan del continente hasta la zona de mar profundo. En análisis de elementos traza se observó un contenido de Sc es bajo, mientras que Co, Ni, V y Cu son ligeramente enriquecidos con respecto a corteza continental superior. Este enriquecimiento está relacionado con sedimentos de fuentes intermedias. Los sedimentos están clasificados como lutita en el diagrama de log(SiO₂/Al₂O₃)log(Fe₂O/K₂O). Las diminutas partículas de la lutita indican que se produjo un depósito como consecuencia de la sedimentación gradual de corrientes no turbulentas relativamente tranquilas, lo que concuerda con el análisis petrográfico.







Las características de la geoquímica de elementos mayores y traza sugieren que los sedimentos se derivaron en gran parte de la erosión natural de andesita de las regiones costeras a lo largo del Golfo de México. Se observan valores altos de Fe₂O₃ y MnO en los intervalos superiores, lo que refleja la influencia de rocas volcánicas. Los diagramas de función discriminante de elementos mayores indican un margen pasivo para los sedimentos de ambos núcleos, lo que es consistente con la geología del Golfo de México.

Palabras clave: Procedencia de sedimento, ambiente deposicional, mar profundo, Golfo de México.







Uso de geoquímica de elementos mayores y diatomeas fósiles para estimar periodos de humedad y aridez durante los últimos 14,000 años en el lago de Chapala, México

Espinoza Encinas Iván Rosario^{1*}, Zárate del Valle Pedro², Israde Alcántara Isabel³, Domínguez Vázquez Gabriela⁴

¹Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, ²Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad de Guadalajara, ³Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Tierra, Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo, ⁴Facultad de Biología, Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo *irespinozae@geologia.unam.mx

En el occidente de la Faja Volcánica Transmexicana se localiza el cuerpo lacustre más grande de México, el lago de Chapala, el cual presenta una profundidad máxima de 8 m. En el depocentro del lago se extrajo un núcleo de 27.15 m, cuyos sedimentos han sido objeto de múltiples estudios entre los que se encuentran el análisis polínico, partículas carbonizadas, susceptibilidad magnética, carbono orgánico e inorgánico, y radiocarbono. Con el objetivo de estimar los periodos de humedad y aridez registrados en el lago se llevó a cabo el análisis geoguímico de elementos mayores en 80 muestras de sedimentos, así como 135 para el análisis de diatomeas fósiles. El estudio muestra que durante los últimos 14,000 años se registraron ocho ciclos de humedad y aridez en los sedimentos del lago. Los periodos de mayor humedad se presentan durante la transición del Pleistoceno tardío al Holoceno, con valores máximos de Al, Fe y Ti, y con los mayores porcentajes de las diatomeas Aulacoseira granulata y Stephanodiscus niagarae, asociadas a lagos profundos. Los periodos más secos se acentúan al avanzar el Holoceno, aumentando los valores en Ca, K, Na y Sr, en las diatomeas Cyclostephanos dubius y Stephanodiscus medius son dominantes, resultado del reemplazo a un ambientes más someros, que incluye la presencia de Surirella ovalis indicando el aumento en la concentración de jones disueltos. El incremento de los valores Ca y la reducción de los valores en las curvas de Fe y Ti en los sedimentos más superficiales sugieren el inicio de las actividades humanas en la región, esto es correlacionado con los resultados de otros estudios previamente realizados en el lago de Chapala.

Palabras clave: Holoceno, lago de Chapala, elementos mayores, diatomeas



GEOQUÍMICA AMBIENTAL Y SALUD









Caracterización mineralógica de calcisoles impactados por residuos minerometalúrgicos

Hernández-Bárcenas Luis Gerardo^{1*}, Loredo Portales René², Martínez-Villegas Nadia Valentina¹ División de Geociencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., Camino a la Presa San José No. 2055, Col. Lomas 4a Sec. 78216, San Luis Potosí, SLP, México., ²Instituto de Geología, Estación Regional del Noroeste, Universidad Nacional Autónoma de México, Los Arcos, 83250, Hermosillo, Sonora, México.

*luis.hernandez@ipicyt.edu.mx

En los suelos de una antigua fundición en el municipio de Matehuala en el Estado de San Luis Potosí, se han reportado elevadas concentraciones totales de metales pesados y metaloides. Los mismos, han sido identificados como responsables de la contaminación de arsénico en el acuífero, sin embargo, las formas en que se encuentra presente dicho contaminante en el suelo no han sido identificadas. Es por ello, que en el presente estudio, se realizó un análisis mineralógico de las muestras del sitio con el objetivo de identificar los minerales de arsénico y explicar su presencia y potencial de movilidad desde el punto de vista de sus productos de solubilidad. Para dicho fin, se realizaron análisis en bulto por difracción de rayos X y análisis puntuales por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de absorción de rayos X cercana a la estructura de borde. Los resultados evidenciaron que las muestras presentan una composición mayoritaria de calcita, veso y cuarzo. Respecto de los minerales de arsénico, se identificó la presencia de farmacosiderita [KFe₄(AsO₄)₃(OH)], bukovskyita [Fe₂(AsO₄)(SO₄)(OH)·9H₂O], escorodita (FeAsO₄ \cdot 2H₂O), beudantita [PbFe₃(OH)₆SO₄AsO₄], [Cu₃AsO₄(OH)₃], arseniato de sodio (Na₃AsO₄), adamita (Zn₂AsO₄OH), arsenolita (As₂O₃), oropimente (As₂S₃), una mezcla de arseniatos de calcio entre los que se encuentran querinita [Ca₅H₂(AsO₄)₄·9H₂O], haidingerita (CaHAsO₄·H₂O) y farmacolita (CaHAsO₄·2H₂O); así como arsénico adsorbido sobre ferrihidrita [As=Fe(OH)₃]. En lo que se refiere al potencial de movilización, clinoclasa, adamita, arsenolita, farmacolita y haidingerita poseen elevados productos de solubilidad (-4.79<Log K<10.10) que podrían explicar la movilidad del arsénico en el área de estudio a través de procesos de disolución cuando los residuos entran en contacto con agua de lluvia, escurrimientos y el contacto con el acuífero







somero de la zona. Los resultados del presente estudio aportan al conocimiento de los procesos geoquímicos que sufre el arsénico a lo largo del tiempo cuando se dispone de forma no controlada en suelos de tipo calcisol en donde el principal reservorio de As, los óxidos de Fe, se encuentra en bajas concentraciones.

Palabras clave: Arsénico, suelo, arseniatos metálicos, calcisol, metalurgia.







Delimitación de la contaminación por metales pesados en la Zona Metropolitana de San Luis Potosí-Soledad de Graciano Sánchez

Aguilera Pantoja Anahí^{1*}, Armendáriz Arnez Cynthia¹, Bautista Francisco²

¹Escuela Nacional de Estudios Superiores, unidad Morelia (UNAM), ²Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental (UNAM)

*anahi.aguilera16@gmail.com

La Zona Metropolitana de San Luis Potosí-Soledad de Graciano Sánchez (ZMSLP-SGS) es la onceava zona metropolitana de México con mayor número de habitantes y se ha caracterizado por tener un amplio desarrollo industrial, contando con un parque industrial desde hace más de 50 años y un complejo minero-metalúrgico (CM-M) que ha estado en operación por más de un siglo, transformando metales mediante la función del cobre y el beneficio del zinc, plomo y arsénico. Alrededor de esta industria metalúrgica se han reportado altas concentraciones de metales pesados (MP) en suelos y aire, así como niveles detectables de plomo en la sangre de niños y afectaciones a la capacitad de atención de los menores. Debido a lo anterior, resulta imperante delimitar la extensión de la contaminación y de esta manera identificar sitios de acción. Para esto se tomaron 100 muestras de polvo y se analizaron las concentraciones de los elementos mayores y MP, mediante XFR. Posteriormente se elaboraron mapas geoestadísticos con kriging ordinario e indicador, mediante los cuales se identificó que los sitios con las concentraciones más elevadas de cobre y zinc se localizan alrededor del CM-M y que las zonas que superan los límites de la Guía Canadiense sobre Calidad de Suelos para la Protección de la Salud Ambiental y Humana, se extienden hasta centro histórico de la ciudad de SLP. En el caso del plomo se encontró un patrón más complejo de distribución espacial, en el cual las zonas con valores mayores a los 400 mg kg⁻¹ (límite establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) forman una media luna comenzando junto a los jales restaurados del CM-M, dirigiéndose hacia el este, hasta el centro histórico y subiendo al norte. Si, por otra parte, se considera el límite de la Guía Canadiense, prácticamente toda la ciudad de SLP supera el umbral.

Palabras clave: metales pesados, actividad metalúrgica, contaminación, kriging.







Elementos tóxicos derivados de actividades mineras presentes en suelo y fauna de zonas semiáridas del Altiplano Potosino.

Monzalvo Santos Karina^{1*}, Alfaro De La Torre Ma. Catalina¹, Chapa Vargas Leonardo², Castro Larragoitia Javier¹

¹Universidad Autónoma de San Luis Potosí, ²Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.

*kmonzalvo@gmail.com

Aunque se sabe que la minería tiene un gran impacto sobre el ambiente (UNEP, 2000), se conoce poco acerca de la forma en que la exposición a metales derivados de esta actividad influye sobre las relaciones interespecíficas. Este trabajo evalúa la presencia de metales (As, Pb, Sb y Cd) en suelo superficial, artrópodos que forman parte de la dieta de aves, plumas de 3 especies de aves paserinas residentes de la región y hemoparásitos (clase hemosporidia). La zona de estudio es el Municipio de Charcas localizado en el Altiplano Potosino, región que ha sido explotada para la obtención de metales desde hace más de 400 años.

De acuerdo con nuestros resultados, las concentraciones de metales tóxicos en suelo son significativamente mayores en sitios mineros que en los sitios analizados que no están expuestos a esta actividad (Pb=213.7 ± 24.03 μg/g; As=67.9 ± 17.07 μg/g; Sb=49.7 ± 4.09 μg/g; Cd= 0.079 ± 0.003 μg/g). Los artrópodos presentaron concentraciones similares a las del suelo superficial, siendo más elevadas en organismos colectados en sitios mineros para los cuatro elementos analizados. Los gusanos, arácnidos y coleópteros son los que más altas concentraciones presentaron. Una relación similar se observó con las concentraciones en plumas de aves y en artrópodos colectados en los sitios de estudio. Lo anterior hace suponer que la fuente de contaminación es el suelo y que para las aves una ruta de exposición (si no es que la principal), es la alimenticia. Adicionalmente se observó que en los organismos expuestos a metales, las cargas parasitarias fueron mayores. Se registraron parásitos hemosporidios de los géneros *Plasmodium spp, Haemoproteus spp y Filaria spp.*

Palabras clave: Minería, metales, suelo superficial, artrópodos, aves paserinas, hemosporidios







Determinación de arsénico en cabello de poblaciones expuestas en Matehuala, San Luis Potosí, México.

Lara del Río Antonio De Jesús^{1*}, Martínez Villegas Nadia Valentina²

¹CIACYT Laboratorio Nacional ²Instituto Potosino De Investigación Científica y Tecnológica A.C

*mga.antonio.lara@gmail.com

La problemática de contaminación en agua por disolución de arseniatos de calcio en Matehuala, San Luis Potosí, México, ha sido propuesta como la más alta en el mundo a pH cercanos al neutro. No obstante, antes de este estudio, no se habían realizado esfuerzos por determinar la concentración de arsénico en la población. Lo anterior, probablemente debido a que los aprovechamientos hídricos contaminados no son utilizados para beber agua. Sin embargo, se usan, eventualmente, para la irrigación de cultivos de traspatio, actividades pecuarias y recreativas. Derivado de estas prácticas, existen entonces rutas potenciales de entrada de arsénico al cuerpo humano y a la cadena alimenticia, lo que representa un riesgo por contacto e ingesta de arsénico a través del consumo de alimentos cultivados en suelos contaminados v/o de animales alimentados con forrajes cultivados en suelos enriquecidos con arsénico que, además, pudieran beber agua en abrevaderos contaminados. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue determinar la concentración de arsénico en cabello de poblaciones expuestas, con la finalidad de utilizarlo como biomarcador de exposición crónica para obtener una primera aproximación a esta problemática. Se recolectaron 77 muestras de cabello de habitantes de Matehuala, Cerrito Blanco, Encarnación de Arriba y Encarnación de Abajo y se les determinó la concentración de arsénico. Se encontró presencia de arsénico en cabello de individuos en Matehuala y Cerrito Blanco. Dicha presencia excedió, en 13 de los 77 individuos sometidos a este estudio, el valor guía de 1 mg/kg evidenciando la exposición de arsénico a la población a concentraciones peligrosas. Espacialmente, los 13 individuos que presentaron acumulación de arsénico habitan en la cercanía de aprovechamientos hídricos contaminados con arsénico proveniente de la disolución de arseniatos de calcio.

Palabras clave: Arseniatos de calcio, Acumulación, Cabello.







Lavado de carbón con medios densos y su efecto en la preparación de carbonizados

Gómez Gutiérrez Antonio¹, Pérez Aguilar Nancy^{1*}, Barriocanal-Rueda Carmen², Hernández Chavero Edgardo¹, José Luis Muñoz³, Oyervides Muñoz Ernesto¹

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Boulevard Venustiano Carranza y José Cárdenas, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

² Departamento de Carbón, Energía y Medio Ambiente, INCAR-CSIC, Francisco Pintado 26, 33011, Oviedo, Asturias, España.

RESUMEN

La coquización es el proceso de pirolisis de carbón en el cual su estructura y composición química cambia para producir coque. Durante el proceso se rompen los enlaces covalentes de la materia volátil en la matriz del carbón a temperaturas desde 350°C a 470°C. Los radicales de carbono libres son estabilizados por la fracción aromática de tres a cinco anillos formando mesógenos, dándole propiedades de cristal líquido. La coalescencia de los mesógenos produce un material sólido de alto ordenamiento molecular y elevada resistencia mecánica. Un carbón apropiado para la coquización debe presentar tamaños de partícula menores a 50mm, con índice de hinchamiento libre (FSI) mínimo de 7.5, plasticidad máxima entre 50 y 500 ddpm. En este trabajo se reportan las propiedades plásticas del carbón lavado y de sus mezclas con coque de petróleo como aditivo, cuando se utilizan tres medios densos para lavar el carbón y tres fracciones de tamaño de partícula. Dos muestras de carbón, M1 y M2, y dos muestras lavadas en una planta lavadora industrial, que se identificaron como M1-Mx y M2-Mx, se lavaron con medios densos, utilizando soluciones de nitrato de calcio de p_r 1.4 y 1.5 y una solución orgánica de p_r 1.4, preparada con diésel y tetracloroetileno. Los carbones lavados se caracterizaron por análisis inmediato e índice de hinchamiento libre (FSI). La plasticidad de carbones lavados se determinó conforme a la Norma ASTM D2369-04, con un equipo R&B PL 200 Plastometer desde 340 hasta 580°C, con incrementos de 3°C/min. Los resultados más relevantes indicaron que la fluidez de M1 y M2 estuvo entre 4ddpm a 470°C y 69ddpm a 464°C, respectivamente. El valor del índice de hinchamiento libre, FSI,

³ Industrial Minera México, S.A. de C.V., Zona Industrial, 26809, Nueva Rosita, Coahuila, México. *nancyperez@uadec.edu.mx







registrado por las muestras M1 y M2 fue de 6 y 7, respectivamente. Este resultado sugiere que estas muestras podrían ser adecuadas para coquización, sin embargo, los resultados de la plasticidad indicaron que no se carbonizarían de manera adecuada. Se concluye que la plasticidad de la muestra M2, de carbón lavado con nitrato de calcio, está dentro de los valores sugeridos para la preparación de coquizados para fundición.

Palabras clave: Carbonizados, Carbón Mineral, Coquización, Medios Densos, Plasticidad del Carbón, Índide de Hinchamiento.







Movilidad de elementos de interés ambiental presentes en escorias metalúrgicas históricas

Espinosa Serrano, Erik¹*; Castro Larragoitia, G. Javier²; Miramontes Aguirre, Pablo²; Montes Ávila, Isidro²; Rosales Marín, Gilberto¹

¹Coordinación Académica Región Altiplano (Universidad Autónoma de San Luis Potosí), Matehuala, San Luis Potosí. C. P. 78700. ²Facultad de Ingeniería (Universidad Autónoma de San Luis Potosí), San Luis Potosí. C. P. 78240 *erik.espinosa@uaslp.mx

En México durante la época Colonial, la plata de menas polimetálicas se obtuvo inicialmente a través de procesos pirometalúrgicos, que consistían en combinar el mineral molido con cierta cantidad de un fundente y someterlos a calentamiento. Así, se generaba la plata metálica fundida y una escoria remanente que era separada y depositada alrededor de las haciendas de beneficio. Con el paso del tiempo, estos materiales se han alterado químicamente por las condiciones naturales del sitio y, por lo tanto, los elementos se reorganizan en nuevas fases con diferente grado de estabilidad. Esto es de interés ambiental porque las fases nuevas pueden ser lábiles y liberar elementos tóxicos hacia el medio ambiente. El caso que se presenta aquí es el de varios depósitos de escorias, generados desde la época colonial, localizados en el distrito de Cerro de San Pedro, San Luis Potosí; los cuales actualmente se encuentran en o cerca de poblaciones, áreas de cultivo o ganaderas en pequeña escala. El objetivo fue determinar la caracterización mineralógica y química de las escorias, así como la movilidad ambiental de elementos de interés. La mineralogía fue determinada mediante difracción de rayos X y Microscopía electrónica de barrido; para determinar la composición química, las muestras fueron disueltas en un digestor (microondas) con una mezcla de HF-HNO₃-HCl; la cuantificación fue realizada en un Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES, por sus siglas en inglés). Los resultados permitieron determinar que la composición principal es ferrosa-silicatada con abundante galena, que era utilizado como fundente. Las concentraciones totales permiten confirmar que son residuos del tratamiento pirometalúrgico de menas polimetálicas explotadas en la







zona. Los resultados de la prueba de extracción con agua en equilibrio con CO₂ demostraron que cantidades mínimas de plomo y arsénico son movilizadas, por lo tanto, se demuestra que las escorias no son tan inertes como se pensaba. Con estos resultados, se estima que los depósitos de escorias merecen mayor atención para caracterizarlas y estimar si realmente representan un problema para el medio ambiente.

Palabras clave: arsénico, escoria metalúrgica, movilidad, plomo







Geoquímica de suelos sulfato ácidos en la llanura aluvial del río Sinú, Villa Roma, Colombia

Martínez Lara Zoraya Yasquine *, Combatt Caballero Enrique Universidad de Córdoba, Colombia *zymartinezlara@correo.unicordoba.edu.co

Los suelos sulfato ácidos (SSA) son fuente de drenaje ácido y representan un problema ambiental por las cantidades de ácido sulfúrico que eliminan a los ecosistemas aledaños. En el presente trabajo se realizó la caracterización físico química de los suelos sulfato ácidos y de los procesos geoquímicos que los controlan en un sector de la llanura aluvial del río Sinú al norte de Colombia. Para su estudió se implementó un levantamiento de suelos donde se caracterizaron cinco perfiles modales. Mediante estadística descriptiva y análisis multivariado se identificaron las dinámicas de los elementos mayores, menores y de los procesos geoquímicos de acidez, salinidad y oxidación - reducción. Los SSA presentan salinidades moderadas a ligeras, con potenciales redox superiores a 375 mV, texturas arcillosas y alta saturación de bases, ocasionalmente excesivo aluminio, azufre, sulfato y los elementos menores se reportan en concentraciones excesivas. Se identificaron diferentes estados evolutivos del suelo en relación a su composición química, posición fisiográfica y al proceso control de la acidez. Los suelos sulfatados ácidos activos se ubican en los fondos de basines, y los suelos sulfatados ácidos postactivos ocupan posiciones fisiográficas diversas en complejos de diques y basines.

Palabras clave: acidez, fisiografía, suelos sulfato ácidos.







Especiación de azufre inorgánico para estimar el potencial de generación de drenaje ácido en residuos mineros

Espinosa Serrano, Erik^{1*}; Castro Larragoitia, G. Javier²; Camargo Castro, Edgar Moisés³; Montes Ávila, Isidro²; Alvarado Macías, Gabriela¹

¹Coordinación Académica Región Altiplano (Universidad Autónoma de San Luis Potosí), Matehuala, San Luis Potosí. C. P. 78700. ²Facultad de Ingeniería (Universidad Autónoma de San Luis Potosí), San Luis Potosí. C. P. 78240 ³Facultad de Química (Universidad Autónoma de San Luis Potosí), San Luis Potosí. C. P. 78240 *erik.espinosa@uaslp.mx

Actualmente, los residuos minero-metalúrgicos generados hace varias décadas en las zonas mineras históricas de San Luis Potosí, significan un problema ambiental, principalmente porque contienen elementos tóxicos y tienen un potencial de generar drenaje ácido (DA) debido a la presencia de minerales de sulfuros (por ejemplo la pirita). El drenaje ácido es importante porque aumenta la movilidad de elementos tóxicos presentes en los materiales mencionados, de tal manera que se convierten en un problema ambiental de mayor magnitud.

Una de las formas para estimar el potencial de generación de drenaje ácido es comparar la capacidad de producir acidez (la diferencia entre el contenido de sulfuros y azufre total) contra la de neutralización. Aunque la normativa ambiental mexicana establece una serie de pruebas para determinar esto, técnicamente presenta algunos problemas importantes. Así, en este trabajo se propone una metodología de extracción secuencial que corrija las limitantes mencionadas y genere resultados similares a los de la prueba normada.

Para llevar a cabo este proyecto se utilizaron muestras de residuos minerometalúrgicos (pasivos ambientales) colectados de dos zonas mineras históricas de San Luis Potosí.

La metodología de extracción secuencial propuesta comprendió cuatro fracciones: soluble en agua en equilibrio con CO₂ a pH 5.5, soluble en acetato de amonio 1 M a pH 4.5, soluble en peróxido de hidrógeno acidificado a pH de 2.0 y residual







obtenida con una mezcla de ácidos concentrados (HF-HCl-HNO₃) realizada en un digestor con microondas.

El contenido mineralógico de los residuos se determinó por Difracción de Rayos X y se identificaron varias especies de azufre. La cuantificación de azufre, arsénico, calcio, cobre, hierro, plomo y zinc se llevó a cabo por Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). Para determinar el potencial generador de ácido se siguió la metodología descrita en las normas aplicables.

Los resultados de la extracción secuencial generaron resultados similares a las pruebas de las normas ambientales mexicanas; por lo que se determinó cuáles depósitos deben de ser atendidos para disminuir o evitar la generación de drenaje ácido y se hace la propuesta de un método optimizado mediante una prueba cinética.

Palabras clave: especiación química, azufre, drenaje ácido







Caracterización del arseniato guerinita Ca₅H₂(AsO₄)₄·9H₂O mediante Espectroscopia Vibracional Raman e Infrarrojo

Araiza Reyna Esaú Anybal^{1*}, Castillo Rivera J.J.Francisco², Martínez Villegas Nadia Valentina¹.

Geociencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, ²Instituto de Geología de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí

*esau.araiza@ipicyt.edu.mx

La identificación de minerales secundarios de arsénico (As) es crítica, debido a que la movilidad del mismo puede variar sustancialmente dependiendo del mineral secundario del que se trate. En muestras de sedimentos provenientes de una zona contaminada con arsénico (As) en la ciudad de Matehuala San Luis Potosí, se reportó la presencia de arseniatos, entre ellos, el arseniato de calcio, guerinita Ca₅H₂(AsO₄)₄·9H₂O, el cual no cuenta con un registro espectral Raman o Infrarrojo reportado. El objetivo de este trabajo, es el de caracterizar una muestra mineral natural de guerinita, mediante las espectroscopias vibracionales Raman e Infrarrojo (IR), obteniendo sus espectros característicos e interpretando los resultados realizando la asignación de las bandas vibracionales a los grupos funcionales característicos de la muestra, y complementar nuestro estudio con análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Los resultados evidenciaron la pureza del mineral, la morfología de la muestra de tipo laminar, y en los espectros Raman e Infrarrojo logramos identificar los 4 modos vibracionales que caracterizan a los arseniatos (v1, v2, v3, v4), en una región comprendida entre los 300 a los 950 cm-1 números de onda, así como también los modos vibracionales asignados a los estiramientos de los enlaces OH de las moléculas de agua e hidroxilo en la región comprendida entre los 2700 a los 3500 cm-1. Los resultados del presente estudio aportan en la ampliación de las bases de datos espectrales Raman e Infrarrojo existentes para los arseniatos, que a su vez ayudará en la implementación de las técnicas anteriormente mencionadas en la detección e identificación de arseniatos presentes en muestras de sedimentos.

Palabras clave: Contaminación, Arseniatos, Caracterización e Identificación, Raman, Infrarrojo.



QUÍMICA ATMOSFÉRICA









Evaluación de núcleos de condensación de nubes medidos y modelados en Altzomoni (Paso de Cortés)

Frías Cisneros Mildred^{1*}, García García Fernando¹
1 Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias de la Atmósfera, Ciudad Universitaria, 04510 Del. Coyoacán, México, D.F,
*Mildred@unam.mx

Se midieron concentraciones de núcleos de condensación de nubes en el sitio de Altzomoni (19.117°N, 98.654°W, a 4010 m asl) a 40 Km al Noroeste de la ciudad de México. El estudio se realizó durante la campaña de monitoreo atmosférico en marzo de 2006, para investigar la variabilidad temporal de las concentraciones de CCN (N_{CCN}). Las N_{CCN} a 0.5% de sobresaturación, oscilaron entre 37 y 3,078 cm⁻³ con un promedio de $1,172 \pm 615$ cm $^{-3}$ durante todo el período de estudio. Las mediciones de N_{CCN} se realizaron a sobresaturaciones de 0.2 hasta 0.7%, estas se ajustaron a una ecuación de activación ($N_{CCN} = CS^k$), la cual posteriormente se comparó con las ecuaciones de activación obtenidas a partir de las concentraciones de CCN calculadas a diferentes sobresaturaciones con un modelo de parcela de nubes con microfísica detallada (Kushienska, 2010) para siete escenarios propuestos. En el modelo los aerosoles son una mezcla externa de especies orgánicas parcialmente solubles y especies inorgánicas (NH₄NO₃ y (NH₄)₂SO₄.). Los resultados de este trabajo muestran que incluir un perfil hipotético de especiación de aerosoles orgánicos (ácido succínico, ácido fúlvico y levoglucosan) en la fracción orgánica, resulta en un sesgo positivo significativo para el estudio closure.

Palabras clave: CCN, modelo de parcela, aerosoles orgánicos, closure.



GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS Y GEOCRONOLOGÍA









El Complejo Plutónico de La Paz B.C.S., México: características geológicas y geoquímicas

Pérez-Venzor José Antonio ^{1*}, Schaaf Peter², Aranda-Gómez José Jorge³, Hermes Rochin García⁴
Pérez Espinosa Jesús Efraín⁵
Universidad Autónoma de Baja California Sur (UABCS) ¹ Instituto de Geofísica (UNAM)², Centro de Ciencias de la Tierra (Juriquilla, UNAM)³, SGM⁴, UABCS ⁵
*iaperez@uabcs.mxl

Se presentan las características geológicas y geoguímicas del Complejo Plutónico de La Paz BCS. Representadas en los Complejos Metamórficos y Ensambles Plutónicos. Los primeros indican que fueron parte de una secuencia sedimentaria (potencialmente Jurásica), sometidos a un metamorfismo regional que alcanzaron la parte alta de la facies de anfibolitas y el desarrollo de migmatitas. Los Ensambles Plutónicos incluyen rocas pretectónicas, sintectónicas y postectónicas que comprenden desde cuarzodioritas hasta granitos potásicos. Los resultados de la geoquímica de las muestras analizadas reflejan que las rocas son calcoalcalinas con valores de SiO₂ entre 52 % y 75%, un contenido medio a alto de K₂O. La mayoría de ellas son de carácter peraluminoso con algunas metaluminosas. En el diagrama AFM definen un patrón típico de rocas pertenecientes a la serie calcoalcalina o subalcalinas. Son rocas del campo de granitos de arcos volcánicos (volcanic-arc granites VAG). Las edades modelo de tNd muestran un amplio rango que implica que diferentes materiales corticales fueron involucrados en su origen. Las relaciones εNd vs ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, definen dos poblaciones: una cae en el campo de corteza continental antiqua. La segunda se ubica en el campo de corteza continental superior joven.

Las edades obtenidas a partir de biotita - roca total y roca total por el método Rb /Sr varían de 77.3 ±1.5 Ma, hasta a 58.7 ± 1.15 Ma. Las rocas metamórficas fechadas, dan edades de 75.5 ± 1.5 Ma y 73.8 Ma ±1.45 Ma). El Complejo Plutónico de La Paz, representa un modelo orogénico asociado a márgenes convergentes oblicuos con presencia de zona de cizalla cortical, también comparten una historia evolutiva común con el occidente de México desde el Mesozoico, durante el Cretácico y Cenozoico la actividad magmática se desarrolló







en todo el occidente de México con una evidente migración al oriente entre los 129 y 58 Ma. La semejanza del Complejo Plutónico de La Paz con las rocas de Sinaloa y Jalisco, implica una posición cercana entre ellas.

Palabras clave: Geología, Geoquímica, Complejo Plutónico, La Paz.







Petrografía de zircones en estudios de geocronología U-Pb: Una herramienta esencial para facilitar la interpretación geológica

Alexander Iriondo¹

Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Querétaro, CP 76230

*iriondo@geociencias.unam.mx

La proliferación de estudios geocronológicos U-Pb en zircones, mediante microanálisis por ablación láser y/o sonda iónica (ej., SHRIMP-RG), ha supuesto un incremento considerable del número de datos generados en comparación con los obtenidos mediante técnicas convencionales por dilución isotópica (ID-TIMS). Por otro lado, existe una presión muy grande para sacar esta gran cantidad de datos de la forma más rápida posible, produciéndose, en ocasiones, un descuido en el proceso de interpretación de los mismos.

En esta plática se pretenden ilustrar algunos ejemplos de cómo una adecuada caracterización petrográfica de los zircones, utilizando tanto microscopia electrónica de barrido por catodoluminiscencia (SEM-CL) como el microscopio petrográfico (luz transmitida y reflejada), nos permite apreciar la morfología y color de los cristales, evaluar la presencia de inclusiones de otras fases minerales (ej., apatito, óxidos), imperfecciones en la superficie de los cristales (fracturas u otras imperfecciones cristalinas) e incluso la presencia de núcleos heredados y los pulsos de crecimiento magmático y/o metamórfico.

De esta manera, y asumiendo una buena calidad de nuestros datos analíticos de U-Pb, se podrán mejorar las interpretaciones geológicas de todo tipo de estudios incluyendo los enfocados a entender la edad de cristalización de las rocas, proveniencia sedimentaria de detritos, detección de núcleos heredados y/o ante-cristales, presencia de xenocristales, recrecimientos metamórficos de zircón e incluso evaluar fenómenos de pérdida de Pb (comúnmente asociado a zircones con valores muy altos de U).

En resumen, una buena caracterización petrográfica de nuestros zircones, no sólo servirá para elegir mejor los lugares donde realizar el microanálisis, sino que







también nos ayudará en la interpretación de los datos geocronológicos para llegar a mejores conclusiones geológicas sobre el origen de nuestras rocas.

Investigaciones apoyadas por CONACYT CB129370

Palabras clave: Geocronología U-Pb, ablación láser, Catodoluminiscencia SEM-CL, petrografía de zircones.



BIOGEOQUÍMICA









Caracterización de los cambios químico-mineralógicos de sulfuros en terreros sometidos a un proceso de biolixiviación.

Pacheco Carmona Daniel^{1*}, Aragón Piña Antonio¹, González Amaro Ana María², Butrón Téllez Girón Claudia², Velázquez Moreno Selene².

¹Instituto de Metalúrgia, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.,

²Facultad de Estomatología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

*pachecoldc@gmail.com

El método de biolixiviación para la extracción de metales a partir de cuerpos minerales de baja ley representa una adecuada alternativa a las técnicas convencionales de procesamiento en la industria minera. Esta técnica comienza a ser aplicada en la mina "La Caridad", Sonora para la obtención de cobre a partir de residuos mineros (terreros) mediante un consorcio de microorganismos ferro y sulfo oxidantes nativos del propio sitio minero. Un amplio número de factores intervienen en la eficiencia de un proceso de esta naturaleza, siendo las características mineralógicas del material a lixiviar y la interacción de los microorganismos con las fases minerales de interés, algunos de los más relevantes. Con base en lo anterior, se realizó la caracterización mineralógica de distintas muestras minerales obtenidas de dos depósitos de terreros de biolixiviación mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). Además, para estudiar la interacción de los microorganismos y su relación con los proceso de alteración químico mineralógica de sulfuros dentro de un medio heterogéneo como los son los terreros, partículas extraídas de los depósitos a intervalos de 10 metros de profundidad fueron observadas y caracterizadas mediante MEB, que en conjunto con un procedimiento de fijación, deshidratación y punto crítico de secado (PCS) de los microorganismos potencialmente posicionados sobre la superficie mineral busco preservar su estructura, permitiendo detectar y observar de manera in situ la interacción con la superficie mineral. Las principales fases de sulfuros identificadas fueron la pirita (FeS₂) y calcopirita (CuFeS₂), en las que también se detectó una preferente adhesión de los microorganismos, mostrando ser específica en una matriz mineral compleja. Así, células bacterianas individuales,







micro colonias y el desarrollo de biopelícula se encontró sobre partículas de ambas fases ubicadas principalmente en los primeros 20 metros de profundidad desde la superficie de los terreros. Además, su presencia se encontró asociada a procesos de alteración químico mineralógica y morfológica de dichas fases minerales, detectando el desarrollo de clivaje y la formación de fases secundarias como oxi-hidróxidos de Fe en su superficie.

Palabras clave: Biolixiviación, microorganismos, Microscopia Electrónica de Barrido, mineralogía, sulfuros



GEOTERMIA









Geoquímica e isotopía de muestras de agua intersticial en núcleos de sedimentos, Cuencas Wagner y Consag. Golfo de California.

Batista Cruz Ramón Yosvanis^{1*}, González Fernández Antonio¹, Kretzschmar Thomas¹, Peiffer Loïc¹, Weber Bodo¹, Herguera Juan Carlos¹, Barragán Rosa María²

¹Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, Baja California,

² Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

*yosbatista13@gmail.com rbatista@cicese.edu.mx

Del 26 de septiembre al 8 de octubre de 2015 se realizó la campaña oceanográfica "Sísmica 2015" en las cuencas Wagner y Consag, ubicadas en el Golfo de California. A bordo del B/O Alpha Helix del CICESE, se realizaron mediciones de flujo de calor y el muestreo de fluidos en sedimentos marinos, donde se colectaron 18 muestras de agua intersticial usando filtros tipo "Rhizon". Los análisis químicos de elementos mayores, menores y trazas, así como isotópicos (δ^{18} O, δ D y 87 Sr/ 86 Sr) fueron realizados con el objetivo de identificar el origen de estos fluidos e interpretar las posibles implicaciones geológico-tectónicas del área.

Los núcleos calientes están enriquecidos en CI, Br, Na, Ca, K, Sr, B y Ba y muy empobrecidos en SO₄ y Mg con respecto al agua de mar. Este enriquecimiento químico presupone la existencia de una salmuera "Brine", formada bajo condiciones subcríticas de separación de fases. Por otra parte, el elevado fraccionamiento isotópico en δD (-4.73 a -30.48 ‰ con respecto a V-SMOW) también soporta esta hipótesis. La formación de brines bajo estas condiciones ha sido ampliamente estudiado en ventilas hidrotermales submarinas, zonas de rifts y centros de dispersión en todo el mundo, por ejemplo: (Cuenca Guaymas, Mar Rojo y Juan de Fuca ridge). A diferencia de los calientes, los núcleos normales presentan una composición química e isotópica muy similar al agua de mar. Los isótopos de estroncio con valores entre 0.70929 a 0.70997 para los núcleos calientes corroboran una firma radiogénica propia de fluidos calientes mezclados que están circulando a través de fallas y sedimentos clásticos. Usando tres endmembers (Salton Sea brine, Cuenca Guaymas y agua de mar) se confeccionó







el gráfico ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr versus 1/Sr²⁺, que muestra que con alrededor del 8 al 15% de un brine continental tipo Salton Sea, entre un 75 a un 82 % de fluido mantélico profundo tipo Guaymas y el restante 10 % de agua de mar se obtendría un fluido de composición similar a los núcleos calientes. El ascenso y mezcla de fluidos profundos probablemente basálticos a través de fallas activas como la falla Wagner es una hipótesis que debe ser soportada con estudios de isótopos de gases nobles.

Palabras clave: Golfo de California, núcleos, intersticial, isótopos.







Diferenciación de fuentes hidrotermales por medio de isótopos de estroncio (87Sr/86Sr) en el Bloque de Los Cabos, Baja California Sur.

Wurl, Jobst ^{1*}, Hernández Morales, Pablo¹ y Weber, Bodo²

¹ Universidad Autónoma de Baja California Sur, La Paz, BCS,

²Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, BC

*jwurl@uabcs.mxl

Los manantiales termales del Bloque de Los Cabos corresponden a un sistema geotérmico de baja entalpía y baja mineralización, ubicadas a lo largo de las fallas principales.

Las manifestaciones hidrotermales estudiadas se encuentran en el Bloque de Los Cabos a lo largo de las fallas principales de San José del Cabo, Los Planes y El Sargento. La composición hidroquímica corresponde al tipo Na-HCO₃ y Na-Cl. La salinidad es alrededor de 300 mg/L y el pH alcalino (8,0-9,6); los geotermómetros (sílice y Na-K) indican temperaturas que oscilan entre 70 y 120°C para el reservorio geotérmico profundo en condiciones de equilibrio, mientras en la superficie las aguas no sobrepasan 50°C. Las relaciones entre Br/Cl y B/Cl indican que agua de lluvia con un componente de agua de mar (introducido como aerosol) representa la fuente principal del agua termal.

Se analizó la relación isotópica de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en ocho muestras de aguas termales, los cuales fueron comparados con la relación isotópica de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en 14 muestras de rocas, tomadas a lo largo de la falla de San José del Cabo y reportados por Pérez Venzor (2013). Entre rocas graníticas, granodioritas y gneis anfibólico disminuye la relación isotópica (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) de 0.710 a 0.704. Para el agua termal tres miembros extremos fueron separados y con relaciones isotópicas (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) entre 0.706 y 0.713 y concentraciones de 0.01 ppm hasta 13 ppm de estroncio.

Palabras clave: Fallas de San José del Cabo, Los Planes y El Sargento, geotermómetros, sistema geotérmico de baja entalpía y baja mineralización.







Hidrogeología e hidrogeoquímica de la zona de Los Humeros, Puebla

Kretzschmar, Thomas^{1*}, Lelli, Matteo², Alfaro Ruth³, Sánchez Ávila, Juan Ignacio¹
¹CICESE, 1Departamento de Geologia, Ensenada, B.C., ²CNR, Pisa, Italia, ³UMSNH, Morelia, *tkretzsc@cicese.mx

El campo geotérmico de Los Humeros es uno de los cuatro zonas de explotación de energía geotérmica a cargo de la Comisión Federal de Electricidad. El campo esta en producción desde 1990 y genera en este momento 68.6 MW. Como parte del proyecto GeMEX aprobado al final del 2016 se están desarrollando diferentes proyecto en esta zona de los cuales uno el la elaboración del un modelo hidrogeológico de la región de Los Humeros. El área que abarca este trabajo incluye cuatro diferentes cuencas hidrológicas y cubre una aproximadamente 10,000 km². En el primer muestreo de junio de 2017 se muestrearon un total de 55 manantiales, norias y pozos y arroyos dando prioridad a zonas con potencial de recarga a los carbonatos que forman el basamento de Los Humeros (Carrasco et al., 2017). Las muestras serán analizas para determinar aniones (Cl, NO₃, SO₄, PO₄ y F), cationes mayores (Na, Ca, K, Mg, Si), menores (Fe, Mn, Sr, Li) y trazas (Al, Ni, Cu, Cd, As, Se, Ti, entre otros). Además de los isotopos estables de ¹⁸O y D y el tritio. En el campo se determinaron pH, conductividad eléctrica (CE), alcalinidad, oxigeno disuelto y cuando era posible el caudal o gasto. Las muestras fueros tomados por duplicados, un juego (excepto tritio) esta analizado en las instalaciones del CeMIE-Geo en Ensenada y el segundo juego en los laboratorios de CNR en Pisa, Italia.

Los resultados de campo mostraron para los manantiales frías (T hasta 20°C) una CE que varió entre 29 y 205 μ S/cm, pH entre 6.44 y 7.57, y HCO₃ entre 30 y 90 mg/L. Las manantiales calientes con T de 39.1 y 50.4 °C respectivamente, mostraron CE más altas con valores de 1600 y 1670 μ S/cm, mostrando valores similares a dos pozos "calientes" (T de 25 °C) con CE de 1760 y 1870 μ S/cm. Sin embargo en los pozos "fríos" la CE llegó también hasta 1870 μ S/cm, sin embargo la mayoría tenían una CE de menos de 600 μ S/cm. El pH de estos pozos varia







entre 6.7 y 7.7 y HCO $_3$ entre 200 y 660 mg/L. Adicionalmente se muestrearon dos maares y dos ríos. Los ríos mostraron baja CE con menos de 200 μ S/cm, de los maares, uno mostro valores similares al agua subterránea en los pozos alrededor y el otro fue la muestra más concentrada con CE de más de 12000 μ S/cm.

Palabras clave: Hidrogeoquimica, Hidrogeologia, Los Humeros, Geotermia.







El comportamiento geoquímico de las Tierras Raras en aguas hiperácidas sulfatadas en sistemas volcánicos hidrotermales

Inguaggiato Claudio 1*

¹Departamento de Geología, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Carretera Ensenada-Tijuana 3918, Ensenada, Baja California, México, * inguaggiato@cicese.mx

Las Tierras Raras (Lantánidos e Ytrio; TR) son elementos de interés económico para su aplicación en dispositivos y procesos de alta tecnología. La importancia geoquímica de este grupo de elementos radica en su capacidad como trazadores en interacciones agua-roca, así como para detectar la contaminación de fuentes antropogénicas (Wood, 2003, Inguaggiato et al. 2015; 2016; 2017; Censi et al., 2017). Desde hace tres décadas, se ha iniciado el desarrollo de las técnicas analíticas para el estudio de las TR disueltas en agua, identificando diferentes fraccionamiento de TR (Michard 1989; Wood 2003; Varekamp, 2015; Inquaggiato et al., 2015; 2016, 2017, Censi et al., 2017). Es importante señalar que la movilidad de las TR en las aguas depende principalmente de: pH, Eh, estabilidad de los complejos de TR, disolución de las rocas magmáticas locales y los procesos de precipitación/disolución de los minerales secundarios. Entre los fluidos naturales, las aguas hiperácidas sulfatadas en los sistemas hidrotermales volcánicos están caracterizadas por concentraciones totales de TR hasta ~0.9 ppm, lo cual es ~ 5 órdenes de magnitud más altos que el agua de mar (Varekamp, 2015; Inguaggiato et al., 2015; 2017). Por su parte, Inguaggiato et al. (2015) observaron 2 distribuciones diferentes de TR normalizadas a la roca local magmática en las aguas hiperácidas sulfatadas asociada al sistema hidrotermal del volcán Nevado del Ruiz (Colombia): 1) distribución plana (disolución congruente de la roca), donde la precipitación de minerales secundarios no fue reconocida; 2) distribución empobrecida en TR ligeras, donde precipitan minerales sulfatados (probablemente alunita y jarosita). Esta segunda distribución fue reconocida en varios sistemas hidrotermales - volcánicos: las fuentes termales hiperácidas del volcán Cophaue (Argentina) y en los lagos volcánicos hiperácidos en Santa Ana (El Salvador) y Azufral (Colombia). La precipitación de alunita y







jarosita es propuesto como el proceso responsable de remoción de las TR ligeras en estas aguas (Varekamp, 2015 y su referencias; Inguaggiato et al., 2015; 2017). Además, la precipitación de otros minerales sulfatados como responsables del fraccionamiento de las TR en aguas hiperácidas no se puede excluir. Investigaciones ulteriores y experimentos en laboratorio sobre el fraccionamiento de las TR durante la precipitación de minerales sulfatados podrían confirmar y cuantificar la remoción de TR ligeras en agua.

Palabras claves: Tierras Raras, Agua hiperácida sulfatada, Minerales sulfatados, Sistemas hidrotermales volcánicos.

Referencias:

- Censi P., Cibella F., Falcone E.E., Cuttitta G., Saiano F., Inguaggiato C., and Latteo V. (2017) "Rare earths and trace elements contents in leaves: a new indicator of the composition of atmospheric dust". Chemosphere 169, 342-350.
- Inguaggiato, C., Censi, P., Zuddas, P., Londoño, J.M., Chacón, Z., Alzate, D., Brusca, L., D'Alessandro, W., 2015. Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: the Nevado del Ruiz volcanohydrothermal. Chem. Geol. 417, 125–133.
- Inguaggiato, C., Censi, P., Zuddas, P., Londoño, J.M., Chacón, Z., Alzate, D., Brusca,L., D'Alessandro, W., 2016. Zirconium–hafnium and rare earth element signatures discriminating the effect of atmospheric fallout from hydrothermal input in volcanic lake water. Chem. Geol. 433, 1–11.
- Inguaggiato C., Garzon G. Burbano V., Rouwet D. (2017) "Geochemical processes assessed by Rare Earth Elements fractionation at "Laguna Verde" acidic-sulphate crater lake (Azufral volcano, Colombia). Applied Geochemistry 79, 65 74.
- Michard, A., 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 745–750.
- Varekamp, J.C., 2015. The chemical composition and evolution of volcanic lakes. In: Rouwet, D., Christenson, B., Tassi, F., Vandemeulebrouck, J. (Eds.), Volcanic Lakes. pp. 93–123.
- Wood, S.A., 2003. The geochemistry of rare earth elements and yttrium in geothermal waters. Soc. Econ. Geol. Spec. Publ. 10, 133–158.







Compuestos orgánicos disueltos en manantiales fríos y aguas termales de la zona de los Humeros

Sánchez-Ávila Juan I.^{1*}, Molina-Carrillo Luis¹, Kretzschmar Thomas¹
¹CICESE, Departamento de Ciencias de la Tierra, Ensenada, B.C.
*isanchez@cicese.mx

El análisis de la fracción orgánica disuelta de los fluidos hidrotermales es considerado un reto, debido a la complejidad de la matriz, las numerosas interferencias y los niveles de concentración traza (ppb) en las que se asume que se encuentran. El presente estudio muestra desde un enfoque cualitativo, que la microextracción en fase sólida (SPME, por sus siglas en inglés) seguida por desorción térmica y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (TD-GC-MS, por sus siglas en inglés) es adecuada para la extracción de pequeños volúmenes de muestra y la detección de una amplia gama de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles disueltos (hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ácidos grasos, entre otros) en aguas superficiales y subterráneas. En este caso en particular, la metodología se aplicó con éxito a muestras de fluidos colectados en junio 2017, dentro del marco del Proyecto GeMEX. Se tomaron muestras de 2 manifestaciones hidrotermales, 29 manantiales fríos y 8 pozos de los alrededores de la central geotérmica de Los Humeros, Pue. Por medio de los análisis de SPME-TD-GC-MS fue posible la identificación de alcanos, alquenos, hidrocarburos mono- y poliaromáticos y ácidos grasos, entre otros. Estos resultados permitirán evaluar las variaciones o similitudes de especies orgánicas en las cuatro diferentes cuencas consideradas para este estudio y que rodean la central de Los Humeros. Con ello, se podrá apoyar la comprensión de los procesos geoquímicos e hidrogeológicos, de las interacciones biogeoquímicas y la formación de depósitos minerales que se presentan en este campo geotérmico. Será posible realizar también series temporales. Estos resultados serán apoyados con mediciones de carbono orgánico disuelto, parámetros de campo como temperatura, pH, alcalinidad como bicarbonatos y conductividad eléctrica; así como con concentraciones de aniones cationes. Palabras clave: Microextracción en fase sólida; cromatografía de gases y espectrometría de masas; compuestos orgánicos disueltos; geotermia, manantiales







Estudio de la interacción agua/roca en ignimbritas alteradas hidrotermalmente del área de Puertecitos, Baja California, mediante microfluorescencia y difracción de rayos X (micro-XRD)

Iñiguez, Enrique^{1*}, Mendoza-Lavaniegos, Vladimir¹, Kretzschmar, Thomas¹

¹Departamento de Geología, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Carretera Transpeninsular Ensenada-Tijuana #318, Zona de Playitas. Ensenada Baja California, México.

* iniquez@cicese.mx

La toba de ignimbrita alterada hidrotermalmente fue caracterizada por fluorescencia de rayos X (XRF) y difracción de rayos X (micro-XRD). Los mapas de distribución de elementos µ-XRF muestran una clara localización de los elementos de acuerdo con al grado de intemperismo y solubilidad en el agua, con particular enriquecimiento en hierro, azufre y oligoelementos dentro del límite entre la roca alterada y la roca madre. Tres patrones distintivos fueron observados por XRD; La roca madre (ignimbrita) y el límite muestra el enriquecimiento de los minerales ferrosos (sulfuros y arseniatos y ferro-glaucófano) y la zona recristalizada (cuarzo, sanidina y arcillas). Esta disposición segmentada de elementos puede establecer un potencial redox dentro de la roca y el medio ambiente y, por otro lado, la porosidad inherente de las zeolitas, permite el transporte de agua y gas desde el medio ambiente al límite, se asemejan a un conjunto de células de combustible.

Los procesos de alteración hidrotermal en los manantiales de Puertecitos son controlados principalmente por la capa externa de los minerales secundarios, regulando la cantidad de agua que se absorbe en la roca, y por lo tanto la velocidad de descomposición de la roca madre y consecuentemente la liberación de sus componentes al ambiente circundante. Por otra parte, la energía térmica de la manifestación hidrotermal causa la precipitación de minerales porosos tales como feldespatos y arcillas, que se sabe que almacenan humedad y compuestos orgánicos e inorgánicos en su estructura.

Palabras clave: Geoquímica, Interacción Aqua/Roca, Astrobiología, Alteración mineral.







Estudio de las alteraciones hidrotermales en la Caldera de Acoculco, Puebla, por medio de Difracción de rayos X.

Cardona-Melchor, Silvestre^{1*}, Avellán-López, Denis Ramón², Macías, José Luis¹, Reyes-Agustín, Gabriela¹

Instituto de Geofísica Unidad Michoacán, Universidad Nacional Autónoma de México, ²Cátedras CONACyT, Universidad Nacional Autónoma de México Campus Morelia.

*scardona@igeofisica.unam.mx

La Caldera de Acoculco (19°56´N, 98°12´W) está localizada al extremo norte del estado de Puebla, a 20 km al noroeste del poblado de Chignahuapan. Se ubica en el extremo NE del Cinturón Volcánico Trans-Mexicano (CVTM). Acoculco es una caldera volcánica resurgente de bajo perfil topográfico, con simetría sub-circular, un diámetro de aprox. 12.6 km y una elevación máxima del borde del cráter de 700 m sobre el terreno circundante. La Caldera Acoculco se encuentra construida sobre rocas volcánicas que incluye lavas andesíticas y domos hipabisales de composición dacítica con edades entre 11 y 3 Ma.

Durante la actualización del mapa geológico de la zona, se realizaron diez análisis de difracción de rayos X de rocas con alteración hidrotermal en muestra de mano. Dos de ellas se tomaron de la Ignimbrita andesítica Acoculco, correspondiente al vulcanismo *Syn-caldera*, que ocurrió hace 2.7 Ma; seis muestras más fueron recolectadas de flujos de lava, con composiciones variables (una andesítica, dos traquiandesitas-basálticas y dos riolíticas) productos intracaldera; y otras dos muestras más de dos domos riolíticos post-caldera que se encuentran en la periferia de la caldera.

Los resultados obtenidos muestran que, para el vulcanismo *Syn-Caldera*, el mineral encontrado fue anortita; para la etapa intracaldera, se detectaron alunita, cristobalita, albita, hematita y cuarzo; y para el vulcanismo post-caldera, se hallaron albita, anortita y cristobalita, lo que indica que el tipo de alteración dominante es de tipo argílica avanzada. Esta alteración ácida ocurrió a temperaturas ~100°C, en un ambiente ácido con un pH entre 1 y 3.5. Este tipo de







alteración ha sido reportada anteriormente en varias zonas de Acoculco (White and Hedenquist, 1995; Canet et al., 2015).

Palabras clave: Difracción de rayos X, alteración hidrotermal, minerales de alteración, Acoculco.







Caracterización de minerales de alteración en la Caldera de Reforma, Baja California Sur.

Reyes Agustín Gabriela^{1*}, García Sánchez Laura², Macías José Luis ¹, Cardona Melchor Silvestre¹ Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, ² Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México *greyes@igeofisica.unam.mx

La Caldera de La Reforma está localizada al noreste del campo geotérmico de las Tres Vírgenes, a 35 km al NW del pueblo de Santa Rosalía, en la parte central de la península de Baja California. Reforma fue construida sobre un basamento granítico del Cretácico, rocas volcano-sedimentarias oligocénicas-miocénicas del Grupo Comondú y rocas sedimentarias marinas plio-pleistocénicas intercaladas con rocas volcánicas pertenecientes a la cuenca de Santa Rosalía. Fuera de la caldera, la ignimbrita Reforma está constituida por al menos siete facies que varían su grado de soldamiento verticalmente, con presencia de *fiammes* negros, líticos y cristales de plagioclasa y piroxeno en la matriz. En el interior de la caldera, la ignimbrita presenta un aspecto generalmente masivo, con distintos grados de alteración dándole una coloración amarilla y verde. Se constituye por fiammes У líticos, soportados por una matriz de ceniza Petrográficamente, la ignimbrita expuesta en el interior de la caldera presenta textura fibrosa, perlítica y eutaxítica, con una asociación mineralógica de sanidino ± plagioclasa ± piroxenos ± óxidos de Fe-Ti, además de líticos, embebidos en una matriz alterada. Se llevó a cabo la caracterización de la matriz mediante difracción de rayos X, identificándose clinoptilotila, heulandita y mordierita, pertenecientes al grupo de las zeolitas, además de otros minerales como sanidino y albita.

De acuerdo con los análisis realizados e interpretados estas zeolitas podrían estar relacionadas a dos posibles factores: 1) La reacción del vidrio volcánico con agua de mar, sedimentos marinos y aluminosilicatados que pudieron haber formado las variedades de clinoptilolita y heulandita (Hay, 1789; Kastener, 1981; Pérez et al., 1997) y 2) Disolución del vidrio volcánico hidratado (perlita) y la cristalización de esmectita, carbonato u óxidos de Fe a lo largo de las fracturas en el vidrio, formando zeolitas como la clinoptilolita o la mordenita (Noh y Boles, 1989).

Palabras clave: Caldera volcánica, ignimbrita, hidrotermalismo, zeolitas.



HIDROCARBUROS









Importancia del grado de aromaticidad en la determinación de madurez del carbón como herramienta geoquímica diagnóstica

Kinardo Flores-Castro.^{1*}, José Luis Muñoz-García^{2,3}, Aurora Rodríguez-Monreal^{2,3}, Jesús Martín Torres-Valencia⁴, Rogelio Monreal-Saavedra⁵, Màrius Ramírez-Cardona¹, Noé Piedad-Sánchez⁶.

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales, Laboratorio de Geoquímica. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad Universitaria, s/n, CP. 42184. Mineral de la Reforma, Hidalgo.

Universidad Autónoma de Coahuila, CP. 25280. Saltillo, Coahuila.
 Industrial Minera México, S.A. de C.V. [Grupo México]. Laboratorio de Carbón, Planta Nueva Rosita. CP. 26880. Nueva Rosita, Coahuila.

⁴Área Académica de Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad Universitaria, s/n. CP. 42184. Mineral de la Reforma, Hidalgo.

⁵ Departamento de Geología, Universidad de Sonora. Calle Rosales y Blvd. Luis Encinas s/n. Col. Centro. CP. 83000. Hermosillo, Sonora.

⁶Innovación Tecnológica Aplicada a Geociencias, Academia de Investigación, A.C.

*kinardo flores@hotmail.com

El tema de la madurez del carbón con respecto a su clasificación y condicionamiento de uso final en aplicaciones industriales directas o indirectas y sus subproductos, se ha discutido ampliamente durante décadas en múltiples trabajos y esfuerzos de investigación del mundo del carbón, resaltando aquellos que incorporan un fuerte gradiente empírico por parte de las empresas beneficiadoras, que han desarrollado conocimiento válido y práctico por la observación experimental sobre su comportamiento, tomando como norma la determinación de sus componentes esenciales estandarizados por la ASTM, como lo son: el contenido de cenizas (ASTM D 3174-97), % de humedad (ASTM D 3302-97), % de volátiles (ASTM D 3175-89), azufre (ASTM D 4239-97), poder calorífico (ASTM D 3286-96), etc., esto les ha permitido recomendar su uso final: coquizable, térmico, etc.; así como también mejorar sus propiedades o enriquecer algunas deficitarias, mediante la implementación de mezclas de distintos tipos para controlar y/o homogenizar los parámetros deseables. Es pertinente mencionar que el carbón mineral es difícil de estudiar por los múltiples parámetros que entran en juego y que lo tornan impredecible por la calidad que presenta.







El método utilizado y estandarizado internacionalmente para determinar la madurez del carbón es el ASTM D-2798 y para su rango y clasificación el D388-15, que toma como base las técnicas petrográficas de identificación de componentes macerales (ASTM D 2799-05), para posteriormente adentrarse en la microscopía y medición de la Reflectancia de la Vitrinita, como maceral del kerógeno de referencia (Suárez-Ruiz y Crelling, 2008). Su transformación dependerá del grado de alteración térmica progresiva y/o del metamorfismo de contexto local o regional (Meyers, 1982), en cuyo escenario los procesos fisicoquímicos preservaron en mayor o menor medida, y de forma extraordinaria, los componentes biológicos que conforman la materia orgánica como son: debris de plantas superiores, bacterias, algas, resinas, hongos, macro ٧ microorganismos, etc.

La transformación diagenética de éstos componentes biológicos produce principalmente hidrocarburos de bajo, medio y alto peso molecular en relación al tipo de organismo que habitó la cuenca; así como otros grupos funcionales, entre ellos, los aromáticos y aromáticos policíclicos (HAP's), que se forman sensiblemente a incrementos de temperatura y presión como geotermobarómetros. Éstos pueden ser utilizados como una herramienta complementaria de diagnóstico y más precisa, para la interpretación de la cuenca carbonífera y su termodinámica.

El grado y cambios en la aromaticidad pueden ser determinados mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), en relación a las diferencias de medida que se realizan por técnicas petrográficas, de ésta manera los resultados pueden correlacionarse con los valores que arroja la *Reflectancia de la Vitrinita*, así como también con los de *Índice de Hidrógeno* (IH) y con el contenido de *Radicales Orgánicos Libres* (Bandara *et al.*, 2005).

Palabras clave: Carbón, Madurez térmica, Rango de carbón, Aromaticidad, RMN.







REFERENCIAS

- Bandara, T.S., Kamali Kannangara, G.S., Wilson, M.A., 2005. The study of Australian solid-state NMR aromaticities and organic free-radical count. Energy & Fuels. v. 19, p. 954-959.
- Claus, F.K. Diessel., 1992. Coal bearing depositional systems. Springer-Verlag. 720p.
- Meyers, R. A., 1982. Coal structure. Academic Press, Inc. (London) LTD. ISBN: 0-12493080-8. 354p.
- Suárez-Ruiz, I. and Crelling, J.C. 2008. Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilization. Elsevier Academic Press. ISBN: 978-0-045051-3. 395p.







Impacto de la geoquímica petrolera en el entorno competitivo energético

Fuentes Pacheco Luis Francisco ^{1*}, Cañipa Morales Nora Katia¹ y Monroy Santiago Faustino ¹ Comisión Nacional de Hidrocarburos *francisco.fuentes@cnh.gob.mx

Hasta la puesta en marcha de la Reforma Energética, sólo Pemex Exploración y Producción, conducía los estudios de análisis y evaluación geológica, geofísica y geoquímica enfocada a la prospección petrolera. A partir del 20 de diciembre del 2013, con la publicación del decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones a la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, que busca dar seguridad energética al país, se abre el mercado a la participación de la inversión de capital privado. Por tal motivo, ahora participan diversas compañías de corte nacional e internacional interesadas en realizar estudios para agilizar y profundizar el conocimiento del subsuelo con la finalidad de evaluar el potencial petrolero e incrementar las reservas y la producción de hidrocarburos en las provincias petroleras mexicanas.

El gobierno federal ha fortalecido a los órganos reguladores, entre ellos a la Comisión Nacional de Hidrocarburos, que es la encargada de regular y promover las actividades de exploración y extracción de hidrocarburos para propiciar la inversión y el crecimiento económico en México. Por tanto, todas las actividades de análisis y evaluación geoquímica que se realicen en suelo nacional son de su competencia, desde la detección de evidencias superficiales de hidrocarburos con sensores remotos y prospección aérea, hasta el detalle geoquímico de la distribución y calidad de los hidrocarburos en los yacimientos.

El objetivo es contar con toda la información geoquímica referente a las Provincias petroleras de México, establecer metodologías de clasificación, evaluación y seguimiento de proyectos de adquisición de datos, procesado y reprocesado de testigos de hidrocarburos colectados, interpretación de resultados e integración al contexto de evaluación del potencial petrolero nacional. Para conseguir este propósito, la Comisión establece las bases y requerimientos de la información, considerando los tiempos de ejecución de las actividades exploratorias, su







proceso, los planes asociados, así como las condiciones de entrega de dicha información.

Mediante la instrumentación de regulaciones, metodologías, guías e instructivos, se pretende que la Comisión obtenga la capacidad de evaluar el éxito de las actividades y proyectos de exploración de hidrocarburos, que realicen asignatarios y contratistas.

Palabras clave: Geoquímica, caracterización, yacimientos, hidrocarburos, modelado de cuencas, normatividad.







Estudio geoquímico de la Formación Blue Lias del Jurásico Inferior en el sur de Inglaterra

Nava Cedillo Armando^{1*}, Abbott D. Geoffrey²

¹Pemex Exploración y Producción, Activo de Exploración de Aguas Profundas,

²Universidad de Newcastle UK, Departamento de Ingeniería Civil y Geociencias

*armando.nava@pemex.com

El presente estudio se enfoca en analizar el origen de la ciclicidad y sus efectos en la preservación y productividad primaria de la materia orgánica de los diferentes estratos en la Formación Blue Lias, Dorset UK. El origen de estos depósitos rítmicos se ha atribuido a los cambios climáticos promovidos por ciclos orbitales. Los extractos de roca de una sección aflorante perteneciente a la zona de Arietites bucklandi fueron analizados mediante cromatografía y espectrometría de masas con la finalidad de identificar cambios en la madurez térmica, ambiente de depósito, origen de la materia orgánica, así como las condiciones oxido-reducción. Los resultados obtenidos a partir del análisis de biomarcadores (C31 17α (H), 21β (H) 22S / (22S + 22R) y C27 Ts / Tm) no revelaron cambios significativos en la madurez térmica en función de la profundidad de sepultamiento. Las variaciones en el valor promedio de la longitud de las parafinas (ACL), el índice de preferencia de Carbono (CPI), las relaciones de los biomarcadores (Pr / Ph, DBT / P y C27, C28, C29 esteranos), así como la presencia y abundancia de Isorenieratano en diez muestras, revelan variaciones importantes en las condiciones de depósito y tipo de materia orgánica en las secuencias. Un alto contenido orgánico e Indice de Hidrógeno en las lutitas laminadas está relacionado con estratificación de cuerpos de agua y condiciones sulfídicas en la zona fótica. Donde se presentó circulación de tipo estuario en condiciones climáticas húmedas y transporte de materia orgánica terrestre. Por otro lado, bajos valores de contenido orgánico e Índice de Hidrogeno en las margas altamente bioturbadas, corresponden a períodos de clima seco que promovieron la circulación anti-estuario con presencia de oxígeno disuelto a la base del cuerpo de agua depositándose principalmente materia orgánica marina.

Palabras clave: Blue Lias, Geoquímica, Anoxia, Paleoambiente.



SANEAMIENTO DE GEOSISTEMAS









Determinación de los niveles de plomo total y soluble en sedimentos de microcuencas del distrito minero Cerro de San Pedro, San Luis Potosí

Hernández-Ruiz, S.G. ^{1*}, López-Acosta, I. ², Muñoz-Robles³, C.A., Razo-Soto, I. ⁴.

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, U.A.S.L.P., San Luis Potosí, S.L.P., México; ²Instituto de Metalurgia, U.A.S.L.P., San Luis Potosí, S.L.P., México; ³Instituto de Investigación de Zonas Desérticas, San Luis Potosí, S.L.P., México; ⁴Facultad de Ingeniería, UASLP, San Luis Potosí, S.L.P., México.

*susaniita92@gmail.com

El distrito minero Cerro de San Pedro ha atravesado diferentes etapas de explotación en las que se han generado pasivos ambientales entre los que destacan una elevada cantidad y diversidad de residuos mineros que fueron depositados sin medidas de prevención que impidieran su dispersión al entorno, teniendo como principal consecuencia la contaminación del medio por metales pesados, principalmente por plomo. Estos contaminantes son capaces de almacenarse en los sedimentos, transportarse a lo largo de los escurrimientos y liberarse a los recursos hídricos en función de las características del medio, tales como la geología, el clima, el pH, entre otras. En esta investigación se realizó la determinación de las concentraciones totales y solubles de plomo en 102 muestras de sedimentos provenientes de tres microcuencas impactadas por las actividades mineras en Cerro de San Pedro, con el objetivo de evaluar el transporte hídrico de este contaminante bajo las condiciones climáticas semiáridas y las características geológicas predominantemente calcáreas del sitio, que podrían considerarse representativas de varios sitios mineros históricos del centro y norte de México. Los resultados de las concentraciones totales y solubles de plomo se analizaron mediante un sistema de información geográfica para observar su distribución a lo largo de las microcuencas impactadas. Las concentraciones totales de plomo variaron entre 105 y 7,590 mg/kg, y su distribución espacial demostró la influencia de los residuos sobre el incremento de las concentraciones los sedimentos. concentraciones solubles en Las de plomo fueron significativamente bajas, y en ningún caso se superó el criterio de referencia de contaminantes solubles establecido para suelo en la normativa nacional (0.5 mgL⁻







¹). La baja movilidad de plomo podría estar controlada principalmente por el tipo de fases minerales portadoras, pero además influirían las condiciones alcalinas de los sedimentos. Los resultados de este estudio indican que la contaminación de los sedimentos no representa un riesgo inmediato para los recursos hídricos del sitio, no obstante las condiciones del medio pueden verse modificadas favoreciendo la liberación de las elevadas concentraciones totales de plomo a los recursos hídricos.

Palabras clave: sedimentos, plomo, minería, movilidad







Enriquecimiento natural y antropogénico de elementos traza en sedimentos de la cuenca hidrográfica Las Bramonas, Baja California Sur

González-Soto Edith^{1*}, Marmolejo-Rodríguez Ana Judith¹, Cervantes-Duarte Rafael¹

Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas del Instituto Politécnico Nacional.

edith.gonso@hotmail.com

La composición de los sedimentos depende de los minerales, la materia orgánica y de los elementos mayores y traza que los integran. Estos elementos muestran características y procesos de los ambientes sedimentarios y algunos aunque estén en bajas concentraciones pueden ser altamente tóxicos para el ambiente. El arroyo Las Bramonas drena la Cuenca Hidrográfica (con el mismo nombre) y se encuentra influenciado por yacimiento de fosforita y por actividad agrícola. Con el objeto de determinar la influencia del yacimiento de la fosforita y de la agricultura se analizó: el tamaño de grano, la materia orgánica y los elementos mayores y traza en 50 muestras de sedimento superficial. Con los resultados se calcularon los valores de fondo regionales, los factores de enriquecimiento normalizado, se realizó la zonificación de los elementos enriquecidos y se identificó su origen: natural o antropogénico. La caracterización textural del sedimento se hizo mediante el análisis granulométrico en el cual los granos gruesos que predominaron en el 80% de las muestras. Se analizó el contenido de materia orgánica por ignición obteniéndose en un rango de 2.0-16.7%. Se determinaron los elementos mayores y traza por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), siendo los métodos validados con estándares de referencia certificados PACS-2 y MESS-3. Los valores de fondo regionales que están enriquecidos con respecto de los valores promedio de la corteza terrestre son: Ag (0.16 mg kg⁻¹), Cd (0.30 mg kg⁻¹), Cu (25.5 mg kg⁻¹), P (1450 mg kg⁻¹). La influencia del yacimiento de fosforita se determinó con el enriquecimiento moderado de Cd y P de origen natural, y los enriquecimientos severos de Cu y moderado de Aq tienen origen antropogénico posiblemente por su uso en la agricultura.

Palabras clave: contaminación, metales pesados, yacimiento mineral, enriquecimiento, elementos mayores, elementos traza







Remoción de fármacos mediante humedales construidos

Zapata Morales Ana Laura^{1*}, Alfaro de la Torre Ma. Catalina¹ Ramón Fernando García de la Cruz²,
Mara Fernanda Navarro Martínez²

¹Laboratorio de Elementos Traza, ² Laboratorio de Bioquímica Vegetal, Facultad de Ciencias
Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

*ana.zapata.m91@gmail.com

En las últimas décadas, el interés en el desarrollo de estrategias y nuevas alternativas para la remediación de suelos contaminados y agua se ha enfocado a generar procesos de remediación para contaminantes emergentes como los fármacos ya que aun en bajas concentraciones tienen efectos tóxicos para la biota. Una alternativa de tratamiento de efluentes contaminados con fármacos son los basados en humedales construidos. Los humedales pueden promover la eliminación de los compuestos farmacéuticos a través de varios mecanismos como: la fotólisis, la absorción por las plantas, la degradación microbiana y la adsorción en el suelo. En México, los fármacos más comúnmente encontrados en aguas residuales tratadas son: diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno y ácido salicílico. Estos no son eliminados por métodos convencionales de tratamiento. El interés de este proyecto es evaluar el funcionamiento de humedales construidos de flujo subsuperficial con plantas Typha spp, para determinar su efectividad en la remoción de naproxeno y diclofenaco presentes en medicamentos de uso común e identificar los microorganismos involucrados en la remoción de estas sustancias, en la rizósfera. Hasta el momento, se han realizado pruebas cinéticas a diferentes concentraciones de diclofenaco y naproxeno, solos o en mezcla, que indicaron tolerancia de las plantas a 5 ppm de diclofenaco y 10 ppm para naproxeno. Se implementaron tres humedales (control, 3 ppm de diclofenaco y 5 ppm de naproxeno) observándose una eficiencia de remoción de 80% para diclofenaco y 95% para naproxeno.

Palabras clave: Contaminantes emergentes, Humedales, Diclofenaco, Naproxeno.







Investigación hidrogeoquímica para determinar la variación espacial con la profundidad de las concentraciones de uranio y arsénico en el agua subterránea, al oriente de la ciudad de Chihuahua, México

Alonso Torres Sócrates^{1*}, Cardona Benavides Antonio¹, Herrera Rendón Eduardo¹, Lázaro Báez Isabel¹, Castro Larragoitia Javier¹, Rivera Armendáriz Cristian Abraham¹, ¹ Facultad de Ingeniería en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, ²Instituto de Metalurgia en la Universidad de San Luis Potosí.

*socratesalonsotorres@hotmail.com

La región aledaña a la ciudad de Chihuahua, presenta condiciones limitadas de recarga natural para los sistemas de flujo subterráneo. Adicionalmente, un problema que presenta la ciudad es el suministro de agua subterránea de buena calidad. La región de estudio incluye la porción oriental de la planicie donde se ubica la ciudad de Chihuahua, la Sierra Santo Domingo y la planicie de San Diego de Alcalá. Esta investigación está enfocada a determinar concentraciones de uranio y arsénico en el agua subterránea, correlacionándolo con elementos traza y mayores desde una perspectiva espacial. Se detectó que altas concentraciones de uranio (0.0004 a 0.1222 mg/l) y arsénico (0.001 a 1.422 mg/l) en el agua subterránea se encuentran espacialmente relacionadas con la profundidad, ya que las elevadas concentraciones del uranio en la sierra Santo Domingo (profundidad mayor a 200 m) y las de arsénico en las planicies adyacentes (profundidad menor a 150 m). Existe un coeficiente de correlación positivo (entre 0.80 a 0.95) del arsénico con el boro y el fluoruro, mientras que los sulfatos se correlacionan con el litio y el estroncio (0.61 y 0.86 respectivamente). El uranio mostró correlación positiva de 0.50 con el fluoruro; el arsénico se correlaciona con el uranio en un 0.58 y el boro con correlación de 0.87 con el litio. Se determinó que las altas concentraciones de arsénico se encuentran en las zonas de planicie y las de uranio en la sierra Santo Domingo. El arsénico tiene su origen inicial también en las rocas ígneas, pero su movilidad se identificó a partir de los sedimentos de relleno de fosa tectónica, derivados de la erosión de las rocas ígneas. Se observó que las concentraciones de arsénico y fluoruros sobrepasan el límite permisible en diversas regiones, especialmente en las zonas de planicie, en donde una pequeña porción de las muestras presenta valores debajo de límite permisible de la NOM







127 SSA1 1994. El uranio no está controlado por los estándares de calidad de agua para abastecimiento en nuestro país, pero considerando estándares internacionales, muchas muestras sobrepasan el límite recomendado en Alemania de 10 ug/l.

Palabras clave: calidad del agua subterránea, uranio, arsénico







Calidad ambiental de un sistema fluvial tropical: Contaminación por cobre y plomo en el sistema fluvial Jamapa-Atoyac

Cabral-Tena Rafael Andrés^{*}, Córdova Alejandro, Morales-Aranda Aura A., López-Galindo Francisco, Soler-Aburto Alfonso, Reyes-Mata Arnulfo, Horta-Puga Guillermo UBIPRO, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Universidad Nacional Autónoma de México. Av. de los Barrios 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, México 54090, México.

*rafacabraltena@gmail.com

El Sistema Fluvial Jamapa Atoyac (SFJA), tiene dos principales subcuencas, la Atoyac (sur) y la Jamapa (norte), las cuales drenan sus aguas al sur del Golfo de México, y han sido consideradas como contaminadas debido a la influencia de procesos naturales y antropogénicos que ocurren en su cuenca. Entonces, el objetivo de este estudio fue determinar su calidad ambiental, usando el contenido total (T) y biodisponible (B) de Cu y Pb, cuantificado por GFAAS, en 21 muestras de sedimentos superficiales recolectadas en el SFJA, en la época de secas y Iluvias del 2016. Cada muestra fue sometida a un proceso de digestión ácida, para determinar la B (1M HNO₃) y el T (HNO₃:HF:HCl; 5:4:1, V/V/V). Las concentraciones promedio, para Cu_T 10.2±5.2 µg/g (2.2-41.5 µg/g); Cu_B 1.1±1.4 $\mu g/g$ (0.04-10.7); Pb_T 5.0±1.2 $\mu g/g$ (1.8-10.9 $\mu g/g$); y Pb_B 0.7±0.4 $\mu g/g$ (0.1-2.0 µg/q). El contenido total del Cu y Pb fue un orden de magnitud mayor que la fracción biodisponible (11% Cu; 14% Pb). No se encontraron diferencias (Mann-Whitney Test, p>0.05) en el contenido de elementos traza entre subcuencas (Jamapa vs Atoyac), entonces se considera que la cuenca tiene un comportamiento homogéneo. Al comparar las concentraciones de Cu y Pb entre temporadas, los niveles de Cu fueron mayores en la época de lluvias, y las de Pb en la época de secas (Mann-Whitney Test, p<0.05). Los sedimentos del SFJA son mayormente arenosos (85% secas, 88% lluvias), sin embargo, se encontró una correlación positiva (r= 0.66-0.72, p< 0.001) entre el contenido total y biodisponible de Cu con el contenido de lodos y el contenido total y biodisponible de Pb con el contenido de lodos. Esto sugiere que ambos elementos traza están asociados y transportados con la fracción fina del sedimento, lo que sugiere un origen litogénico. El análisis de correlación entre la altitud y el contenido de elementos







traza no fue significativo (p< 0.05) en ningún caso, es decir, no hay un patrón acumulativo rio abajo a lo largo del SFJA. Al contrastar los resultados observados con los límites máximos permisibles establecidos por los criterios de calidad de sedimentos y normas nacionales (31 μ g/g Cu; 36 μ g/g Pb), el SFJA es considerado como no contaminado por Cu y Pb.

Palabras clave: Elementos Traza, Sedimentos Fluviales, Fracciones Geoquímicas Contaminación, Veracruz







Fraccionamiento geoquímico de plomo en sedimentos estuarinos del río Jamapa, Veracruz

Alejandro Córdova^{1*}, Alberto Cidel-Huerta², Rafael Andrés Cabral-Tena², Guillermo Horta-Puga²

¹UNAM, Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología. CU, CDMX, 04510. ²UNAM, FES Iztacala, UBIPRO, Biogeoquímica. Edo. México, 54090.

* alexbioizta@gmail.com

La fuente natural más importante de Pb en los sedimentos, es el intemperismo de las rocas. Durante los Siglos XIX y XX la concentración ambiental de Pb presentó un aumento asociado a las emisiones de la industria metalúrgica y el uso de gasolina con plomo. Para la zona costera de Veracruz, se ha reportado que el río Jamapa es la fuente más importante de Pb, ya que está movilizando los aerosoles previamente depositados en los suelos durante la época de uso de estos combustibles. Así, el objetivo de este trabajo fue determinar los niveles ambientales de Pb en las fracciones geoquímicas sedimentarias (propuestas por Tessier et al. 1979), en la zona estuarina del río Jamapa, con el fin de determinar si su origen es antrópico o natural. Se recolectaron sedimentos superficiales en 10 estaciones de muestreo en la zona estuarina del Jamapa, en época de lluvias (junio, 2015), y secas (enero, 2016). Utilizando el método Tessier et al. 1979, se extrajeron las fracciones: intercambiable (F1), ligada a carbonatos (F2), oxihidróxidos de Fe y Mg (F3), ligada a materia orgánica (F4) y mineral (F5). El contenido de Pb fue cuantificado por GFAAS. Se observaron valores promedio de Pb_{Total} más bajos en lluvias ($12.3\pm6.0 \, \mu g/g$), que en secas ($14.2\pm3.2 \, \mu g/g$). Asimismo, se encontró que el Pb se encuentra asociado principalmente a la fracción mineral:

$$Pb_{F5}(74.3\%) > Pb_{F3}(12.1\%) = Pb_{F4}(12.1\%) > Pb_{F2}(1.5\%) > Pb_{F1}(ND)$$

Las fracciones F4 y F3, presentan un aumento en los puntos donde inicia la influencia salina. Se puede concluir que la principal fuente de Pb a la zona costera es de origen litogénico, ya que normalmente en ausencia de influencias antrópicas los metales traza en los sedimentos se asocian con la fracción mineral, y que esta







no se ve influenciada por las temporadas. Además, los niveles de Pb encontrados no rebasan los límites máximos permisibles establecidos por la normatividad nacional (NOM-021-2000 de 31 $\mu g/g$) e internacional, para que los organismos pudieran presentar algún efecto en sus tejidos (46.6 $\mu g/g$) y por lo cual no representan un peligro para la biota.

Palabras clave: Sedimentos, Estuario, Metal pesado, Extracción secuencial.







Remediation of diesel oil contaminated soil using plant based, microbiological and synthetic surfactant

Idika, John Ikechukwu; *Sen Gupta, Bhaskar and Ugwu, Elijah Chibuzo School of Energy and Geoscience, Infrastructure and Society. Heriot-Watt University Edinburgh, Scotland United Kingdom *B.SenGupta@hw.ac.uk

The performance of three different cleaning agents, namely, (i) soapnut from Sapindus mukorossi plant, (ii) rhamnolipids produced by Pseudomonas aeruginosa microorganism, and Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), a synthetic chemical agent were investigated for the remediation of diesel oil contaminated soil. The soil used for the experiment was a composite in nature with good physicochemical properties. The soil was contaminated at a ratio of 1g of soil to 55mg of diesel oil. Batch and column methods of soil washing were carried out with different concentrations of the surfactants, namely, soapnut and rhamnolipids. For batch process, 0.25%, 0.5%, and 1% soapnut (w/w) removed 87.8%, 88.0%, and 85.1% diesel oil from the soil respectively. For rhamnolipid, 0.25%, 0.5%, and 1% (w/w) solution removed 81.2%, 85.9% and 87.3% diesel oil respectively. However, EDTA solution, 0.025M, 0.05M and 0.1M (w/w) removed 83.5%, 86.3% and 88.1% diesel oil respectively. For column method, optimum concentrations of the three cleaning agents were used, while distilled water was used as a control. The result shows that EDTA solution removed 43.3% of the oil, while rhamnolipid and soapnut solutions removed 40.7% and 39.3%, respectively. The cumulative diesel oil removed by distilled water was 3.7%, indicating a very low efficiency. The column method of soil washing was found to be less effective than batch washing due to mass transfer constraints. The results of this study suggest that the remediation of diesel oil contaminated soil can be achieved by biodegradable cleaning agents like soapnut and rhamnolips as an alternative to EDTA, which has very low biodegradability.







Optimization of lead removal from contaminated soils, using the biosurfactant: saponin

Thompson, Grace Philippa; *Bhaskar, Sen Gupta and Ugwu, Elijah Chibuzo School of Energy and Geoscience, Infrastructure and Society. Heriot-Watt University Edinburgh, Scotland United Kingdom B.SenGupta@hw.ac.uk

Lead (Pb) contamination in agricultural soils is a major global concern: for both human and environmental health, as well as, the threat it poses to the agricultural economy and to meeting the demands of food production. Saponin, a cheap and environmentally friendly bio-surfactant, was experimentally used as a soil remediation technology on Pb spiked soil to test its effectiveness and suitability for Pb removal in agricultural soils. A Box-Behnken design was used, to optimise the washing conditions using the following variables: soil type (100% top soil; 50% top soil/50% sand; 20% top soil/80% sand); pH of the washing solution (2; 3.5; 5); and saponin concentration (1%; 3%; 5%). The results showed: saponin removal had an average removal efficiency of 29.13%, which was statistically more effective than washing with distilled water (P< 0.05); an optimum pH of 3.5 significantly increased Pb removal efficiency (P< 0.05). Furthermore, a weak correlation was found between reduced organic matter content and increased removal efficiency; and increased saponin concentrations were more effective in soils with higher organic matter content. The low removal efficiencies obtained from the single wash could be attributed to high organic matter content of agricultural soils used. The washing process was found to cause slight surface erosion and weathering of the soil grains. The study observed that, due to the low pH of the washing solution, needed for an optimum removal efficiency, along with the findings that saponin worked best for reduced organic matter content soils; the treatment of Pb contaminated agricultural soils with saponin would not be ideal. However, the use of saponin within soil remediation for non- agricultural soils would be recommended, with further studies.

Keywords: Lead; Remediation; Soils; Saponin; Contamination; Bio-surfactants.



HIDROGEOQUÍMICA









Un Oasis en el Desierto Chihuahuense: δ^{18} O y δ^{2} H revelan las estrategias de supervivencia de bosques semiáridos que crecen en suelos rocosos poco profundos

Ulises Rodríguez-Robles^{1*}, J. Tulio Arredondo¹, J. Alfredo Ramos-Leal², Elisabeth Huber Sannwald¹, Enrico Yepez³

¹IPICYT-DCA, ²IPICYT-DGA, ³ITSON

*ulises.rodríguez@ipicyt.edu.mx

Mientras que los bosques semiáridos colonizan frecuentemente los sustratos rocosos, el conocimiento sobre cómo los árboles adquieren el recurso hídrico en estos ambientes extremos, es escaso. El Complejo Volcánico de la Sierra de San Miguelito del Desierto Chihuahuense, presenta suelos poco profundos y afloramientos de rocas riolíticas de baja permeabilidad, que impiden el movimiento del agua y la colocación de las raíces más allá de la matriz de suelo. Sin embargo, las rocas fracturas, exfoliadas y bolsas de suelo, permiten potencialmente la percolación y colocación de las raíces. Desde una perspectiva geocohidrológica, la integración de la ruta del flujo de agua en la interacción roca-suelo-planta, nos ayuda a resolver preguntas relacionadas a las posibles fuentes de agua que los árboles pudieran tener y a la supervivencia de estos bosques.

Con la utilización de herramientas geofísicas, identificamos que el bosque se encuentra establecido sobre un suelo-rocoso-poco-profundo con un alto grado de fracturamiento y fisuras, y una muy delgada capa de suelo (<25 cm). Con los valores de δ^2 H y δ^{18} O de las lluvias provenientes de las cuencas oceánicas del Pacifico y Atlántico, y manantiales, trazamos nuestra Línea Meteórica Local de Agua, las cuales se comparó con 2,800 muestras de abundancias naturales de agua en xilema de los árboles. Confirmamos que las especies utilizan diferentes fuentes de agua durante todo el año, lo que nos ha permitido identificar nichos hidrológicos de las especies. En temporada de sequía, los Encinos utilizan el agua de la roca volcánica fracturada (δ^{18} O y δ^2 H: -3.8‰, -54.3‰), moviéndola a través del perfil del sustrato (levantamiento hidráulico). En contraste, los Pinos no muestran adaptaciones para adquirir el agua de la roca fracturada, utilizan el remanente de agua disponible en superficie del suelo (-6.1‰, -61.2‰), y del agua







levantada por los Encinos (mezcla: -4.6‰, -55.7‰). En temporada de Iluvias, Pino y Encino compiten por la misma fuente de agua (δ^{18} O: -11.3 a -8.8‰, δ^{2} H: -84.1 a -67.8‰).

Estos resultados modifican significativamente el paradigma actual del uso de agua por las plantas, donde el agua que ocurre en las rocas no se considera un recurso potencial.

Palabras clave isotopos-hidrológicos, roca-volcánica, fracturamiento, pino-encino.







Concentraciones de flúor en el agua subterránea de la serranía sur del valle de Ocotlán, Oaxaca

Morales Méndez Alma^{1*}, Hernández Sánchez Rosa Isabel², Belmonte Jiménez Salvador Isidro², Ojeda Olivares Edwin¹, Ladrón de Guevara Torres María de los Ángeles.¹

Centro Interdisciplinario de Investigación para el desarrollo integral Regional unidad Oaxaca
*almamorame@gmail.com

El flúor presenta propiedades beneficiosas como toxicas en función de la dosis, los efectos adversos más estudiados son la fluorosis dental y ósea, pero no solo esas adversidades se han encontrado sino también efectos en la reproducción, osteosarcoma, hipotiroidismo y neurotoxicidad. Por ello, la importancia del flúor en el consumo diario es de vital importancia.

Para llevar a cabo la medición de flúor en el agua subterránea de la Serranía Sur del valle de Ocotlán Oaxaca se realizó la toma de 9 muestras de pozos de aprovechamiento en las comunidades del Porvenir y Maguey Largo, se determinaron las concentraciones de cationes, aniones y elementos traza y el halógeno en los laboratorios del CIIDIR- Oaxaca y el laboratorio de SGM (Servicio Geológico Mexicano).

Esta información permitió conocer las concentraciones de flúor en el agua subterránea del área de estudio, los resultados que se determinaron por ICP-MS indican que los pozos muestreados presentan valores de 0.55 a 1.88 mg/l, el 33% de las muestras superan los valores establecidos por la Norma Oficial Mexicana (NOM-SSA1-127-1993).

Según la carta E14D68 del SGM, la geología del área de estudio está constituida por andesita brecha volcánica intermedia y se infiere que el fluoruro es liberado al agua subterránea por el proceso de intemperismo químico de las rocas ígneas y félsicas, este proceso afecta la calidad del agua subterránea.

Palabras clave: agua subterránea, fluoruro, fluorosis, intemperismo, calidad de agua.







Caracterización hidrogeoquímica de la subcuenca del Valle de Ocotlán en el estado de Oaxaca

Hernández Sánchez Rosa Isabel^{1*}, Belmonte Jiménez Salvador Isidro¹, Aragón Sulik Manuel Dino¹, Morales Méndez Alma¹, Ojeda Olivares Edwin¹

¹Centro interdisciplinario de Investigación para el desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca, *rosaisabelhdz@gmail.com

En México se tienen identificados 653 acuíferos de los cuales en el estado de Oaxaca se tiene identificado el acuífero Valles Centrales (AVCO), dividido en cuatro subcuencas que son Etla, Tlacolula, Zimatlán y Ocotlán, convergiendo en la zona centro.

La Subcuenca del Valle de Ocotlán se localiza al suroeste del estado de Oaxaca a 29 km al sur de la capital, forma parte de la Región Valles Centrales de Oaxaca comprende una extensión aproximada de 486 km² y forma un rectángulo limitado por los paralelos 16° 94' y 16°16' de latitud norte y los meridianos 96°82' y 96°51' de longitud Oeste se encuentra conformada y dividida por varias demarcaciones políticas pertenecientes a 28 municipios delimitados de acuerdo con las demarcaciones publicadas por INEGI.

Se realizó la medición de parámetros in situ (pH, TDS, CE, T) en 80 pozos noria y en 48 pozos de estos se realizaron análisis fisicoquímicos específicamente iones mayores Cloruros, Sulfatos, Carbonatos, Bicarbonatos, Calcio, Magnesio, Sodio y Potasio.

El muestreo realizado se hizo de acuerdo a las especificaciones de NOM-014-SSA1-1993 y las muestras recolectadas se le realizaron análisis para la determinación de los iones mayores y así los resultados obtenidos se compararon con la NOM-127-SSA1-1994.

Para caracterizar el agua se utilizó el diagrama de Piper con el objeto de establecer los posibles orígenes del agua subterránea y la identificación de los principales procesos geoquímicos. El diagrama de Piper fue obtenido a través del paquete informático Diagrammes. Respecto a la agrupación de aniones y cationes







se puede observar de manera general un agua de tipo, Bicarbonatada Cálcica-magnésica, respecto a los aniones presenta agua bicarbonatada, Se observa un segundo tipo de agua en las comunidades de Maguey Largo, Tejas de Morelos y San Jacinto de Ocotlán del tipo Bicarbonatada Sódica - potásica esto podría estar relacionada con la geología de estas localidades.

Se identificaron dos tipos de agua Bicarbonatada Cálcica-magnésica y Bicarbonatada Sódica-potásica, siendo la primera la de mayor fuerza en el área de estudio.

Palabras clave: Agua subterránea, Iones mayores, Diagrama de Piper Subcuenca del Valle de Ocotlán.







Fármacos en el ambiente acuático en una zona semiárida

Valdez Carrillo Melissa^{1*}, Preciado Monjardin Ramón H.¹, Aviña Lamarque Ivan¹, Leif Abrell²,
Concepción Carreón Diazconti¹.,

¹Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali B.C., 21280, México ²Universidad de Arizona,
Tucson, AZ., 85716, USA

*mvaldez69@uabc.edu.mx

Los fármacos son considerados compuestos de preocupación emergente debido a sus efectos potenciales en el ambiente y en la salud humana y a la inexistencia de normatividad para la protección del medio ambiente. Los fármacos son moléculas diseñadas para ser biológicamente activas a concentraciones muy bajas y, una vez que interactúan con los ecosistemas acuáticos, pueden presentar características genotóxicas, persistentes y de disrupción endocrina, siendo los organismos acuáticos los más afectados. Estos compuestos han sido detectados en concentraciones que van desde ng a µg por litro en diversas matrices ambientales. En el presente trabajo se estudió la ocurrencia de 12 fármacos a lo largo de un río que recibe las descargas de un humedal artificial que, a su vez, forma parte de un sistema de tratamiento de aguas residuales en una zona semiárida de México. Se emplearon los métodos de extracción en fase sólida y cromatografía liquida acoplada a espectrometría de masas con una fuente de ionización electrospray y un sistema de detección cuadrupolo tiempo de vuelo (UPLC-ESI-QToF-MS/MS). Además, a partir de los resultados se realizó una evaluación de riesgo ambiental (ERA) estimando el coeficiente de riesgo (RQ) para tres niveles tróficos (algas, daphnias y peces) utilizando los lineamientos de la guía recomendada por la Agencia Europea de Medicamentos (EMEA, por sus siglas en inglés). Solo 5 compuestos fueron detectados en las aguas del río, siendo los de mayor presencia el sulfametozaxol y la carbamazepina (85% cada uno); el ibuprofeno se presentó en el 50% de los casos mientras que la ocurrencia de diclofenaco y de metoprolol fue poco significativa. Las concentraciones detectadas para estos fármacos a lo largo del río van desde los 0.0003 µg/L hasta 0.4189 µg/L, siendo las descargas del humedal las que presentaron las mayores aportaciones. Por otra parte, los resultados de riesgo ambiental mostraron que







únicamente el sulfametoxazol representa un riesgo bajo a medio para los organismos indicadores, siendo las algas las más sensibles.

Palabras clave: Contaminantes emergentes, riesgo ambiental, fármacos, México y zona semiárida.







Isotopos de ²H Y ¹⁸O en el ciclo hidrológico en una cuenca semiárida en el centro de México

Hernández-Pérez, Eliseo^{1*}, Levresse, Gilles², Carrera-Hernández, Jaime², Morales-Puente, Pedro³, ¹Posgrado en Ciencias de la Tierra. Centro de Geociencias, Campus Juriquilla, UNAM, ² Centro de Geociencias, UNAM ³ Instituto de Geología C.U., UNAM ehernandez@geociencias.unam.mx

El comportamiento de los isótopos estables en el ciclo hidrológico permite estudiar la dinámica de los procesos de recarga en sistemas de baja temperatura. Craig-Gordon (1965), Gonfiantini (1986) y Gat (1995) han desarrollado un modelo que describe un sistema isotópico y permite discernir las variaciones isotópicas en la precipitación (δ_P), fase líquida (δ_L) y humedad atmosférica (δ_A). A partir del conocimiento de la composición isotópica en cada fase del ciclo hidrológico se pueden inferir ciertas variables que describen el fraccionamiento isotópico en el sistema; tal como la composición isotópica limitante (δ^*), el fraccionamiento isotópico total (ϵ^*) el factor de fraccionamiento isotópico cinético (ϵ_k), factor de fraccionamiento isotópico al equilibrio (ɛ*), constante de fraccionamiento cinético (C_k) y el parámetro m. Estas variables en conjunto permiten calcular la pérdida por evaporación (f) en un sistema hidrológico en función de la relación isotópica. Estas constantes de fraccionamiento isotópico han sido estudiadas y determinadas exitosamente en laboratorio Horita y Wesolovsky (1994), Gat, (1996); sin embargo los sistemas áridos y semiáridos presentan alta variabilidad de temperatura, humedad, cubierta vegetal, topografía y meteorología. Para la realización de este trabajo se realizó la colecta mensual en 3 estanques con diferencia de altura de 300 m por un periodo de 2 años. La colección de humedad atmosférica y precipitación durante 1 año para identificar las variaciones isotópicas de ²H y ¹⁸O en el ciclo hidrológico de la cuenca de San Juan del Río, Querétaro. Resultados preliminares permiten establecer las Líneas de evaporación local (LEL) en cada estangue: $\delta^2 H = 5.98 \delta^{18} O - 9.87 (r^2 = 0.965)$. $\delta^2 H = 5.78 \delta^{18} O - 13.39 (r^2 = 0.992)$. δ^2 H=5.36 δ^{18} O - 18.09 (r²=0.991) con elevaciones de 2600, 2290, 1996 msnm respectivamente. Los desplazamientos isotópicos en el aqua superficial por efecto







de elevación se ajustaron a las ecuaciones $Z(m)=727.9\delta^{18}O+10265$ ($r^2=0.988$) y $Z(m)=97.06\delta^2H+96.73$ ($r^2=0.988$). Este estudio es la base para definir el comportamiento de δ^2H y $\delta^{18}O$ en el ciclo hidrológico de una cuenca volcánica semiárida en el centro de México.

Palabras clave: Hidrogeoquímica, Hidrología, Isotopos estables, Recarga de acuíferos.







Anomalía isotópica en las aguas subterráneas de San Felipe, B.C.

Carreón-Diazconti Concepción^{1*}, Ramírez-Hernández Jorge¹, Eastoe Christopher J.², Martín-Loeches Garrido Miguel³, Reyes-López Jaime A.¹, Rodríguez-Burgueño J. Eliana¹, Lázaro-Mancilla Octavio¹

¹Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, Baja California, 21280 ²Universidad de Arizona, Tucson, Arizona, 85721 ³Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, 28801. *ccarreond@uabc.edu.mx

El agua subterránea de Baja California presenta una inesperada distribución en su concentración de isotopos estables va que los valores de δ^{18} O v δ^{2} H decrecen hacia el sur, al contrario de la tendencia usual que relaciona al incremento de los valores con el decremento de la latitud. Mediante el análisis de isotopos estables de las aguas subterráneas se observó una anomalía isotópica en la zona de San Felipe, en la costa oriental al norte de la península, por lo que se pretende determinar el origen de la humedad que da origen a la recarga de acuíferos en esa zona. Los valores de 18-O y deuterio del acuífero varían entre -70% y -80% y alrededor de -10‰, respectivamente. Estos valores son similares a los que se han reportado para el extremo sur de la península y rompen con el gradiente observado para Baja California. Asimismo, los valores son demasiado bajos para justificar su origen en la lluvia proveniente de los mares circundantes modificada por efectos tales como el de altitud o el continental. La presencia de un componente geotérmico es evidente en la química de dichas aguas, no así de agua de mar o del río Colorado. Por otro lado, se ha reportado que la composición isotópica de las aguas subterráneas de Baja California Sur está relacionada con las depresiones tropicales que afectan con frecuencia a la región ya que la lluvia proveniente de huracanes se asocia a valores isotópicos bajos de hasta -26‰ en δ^{18} O v -200‰ en δ^{2} H. También se ha determinado que las masas de aire son capaces de transportar esa humedad tan lejos hacia el norte como la denominada Gran Cuenca, en U.S.A. En este trabajo se explora la posibilidad de que la fuente de humedad que da origen a la recarga y a la composición isotópica del agua subterránea en la zona de San Felipe provenga principalmente de eventos tropicales originados al sur de la península.

Palabras clave: Isotopos Estables, Agua Subterránea, Recarga, Huracanes, Lluvia, Baja California.







Estudio exploratorio de la presencia de contaminantes orgánicos emergentes en el río Santa Catarina en Monterrey, N. L. México

Arquímedes Cruz-López^{1,*}, René Alberto Dávila Pórcel¹, Héctor de León Gómez¹, Juan Manuel Rodríguez Martínez¹, Guillermo Javier Castro Larragoitia², Lorenzo Borselli², Antonio Cardona Benavides², María de Lourdes Villalba³, Adán Pinales Munguía³, Humberto Silva Hidalgo³, Rodrígo de la Garza³ y María del Socorro Espino Valdez

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 66450. San Nicolás de los Garza, N. L. México.

²Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ingeniería, Av. Dr. Manuel Nava # 8, Zona Universitaria, 78290, San Luis Potosí, San Luis Potosí.

³Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ingeniería, Circuito Universitario, Campus II, 31124, Chihuahua, Chihuahua.

*redgas@gmail.com

Ante la problemática actual del suministro de agua potable para la zona Metropolitana de Monterrey, con cerca de cinco millones de habitantes (INEGI, 2015) y el papel importante que juega la presa "El Cuchillo" localiza aguas abajo de la cuenca del río Santa Catarina, como fuente superficial de suministro de aqua potable en la ciudad de Monterrey. Se integró la red "Georecursos Ambientales Sostenibles" del Programa para el Desarrollo Profesional Docente (PRODEP) conformada por los Cuerpos Académicos (UASLP-CA- 237, UACH-CA-115 y UANL-CA- 335), con el propósito de evaluar el grado de afectación del aqua de superficie y del subsuelo del río Santa Catarina; por la presencia de contaminantes orgánicos emergentes debido a la actividad antropogénica y a la falta de normas más estrictas para regular a estas sustancias xenobióticas que se encuentran en concentraciones por debajo de mg.L⁻¹; pero que representan un riesgo tóxico para salud del ser humano. A partir del trabajo de campo se seleccionaron 4 descargas del agua superficial, 2 puntos sobre la corriente del río y 3 pozos agua subterránea. Los resultados de cromatografía de gases mostraron la presencia de Bisfenol A (BPA), bis 2 Etilhexil Ftalato (DEHP) tanto en agua superficial como en el subsuelo en diferentes épocas del año. Los mayores niveles de concentración fueron de 0.9 mg.L⁻¹ para BPA y 60 mg.L⁻¹para DEHP, en las muestras tomadas aguas debajo de la zona de estudio. Sin embargo, lo más relevante del estudio es la afectación del acuífero metropolitano por la presencia de estos micro-contaminantes.

Palabras clave: micro-contaminante, geo recurso, agua superficial, agua subterránea.



INTERFASES PARA EL CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN









Distribución de plomo en suelo de planicies de inundación en la región minera Cerro de San Pedro, San Luis Potosí.

González Romero Brenda Mariela $^{1^*}$, Razo Soto Israel 2 , Montes Ávila Isidro 2 , Ávila García Alfredo 2 , López Acosta Izanami 3

¹Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Posgrado en Tecnología y Gestión de Agua, 78290, S.L.P., ²Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Área Ciencias de la Tierra, 78290, S.L.P. ³Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78350, S.L.P. *brendicha 2208@hotmail.com

A lo largo de más de 400 años de actividad minera en Cerro de San Pedro, San Luis Potosí, se generó una importante cantidad de residuos mineros que fueron abandonados sin medidas para prevenir su dispersión. Estudios previos en este sitio reportaron altas concentraciones de plomo en depósitos de residuos con evidente erosión hídrica, y confirmaron la contaminación de sedimentos de los arroyos intermitentes que drenan el área. Sin embargo, no se ha evaluado el impacto del transporte hídrico de residuos en el suelo del área de descarga de los arroyos principales, localizada en la planicie de inundación de la parte baja de la cuenca. Por lo anterior, con el objetivo de evaluar la influencia del transporte fluvial de residuos mineros en la contaminación por plomo en el suelo de la planicie de inundación de la cuenca de Cerro de San Pedro, se realizó una caracterización geoquímica de 90 muestras de suelo superficial obtenidas en un área de 25 km² en las que se determinaron concentraciones totales de plomo. Además, se elaboró un mapa de iso-concentración utilizando el método de interpolación geoestadístico Kriging Ordinario. La concentración de plomo en suelo superficial varió entre 99 y 5,907mg/kg, (Media= 658 mg/kg). El 44.4 % de las muestras analizadas superaron la concentración de referencia de 400 mg/kg que establece la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-1994 como criterio para la remediación de suelos con uso residencial y/o agrícola, indicando un severo nivel de contaminación en la planicie de inundación. El patrón de distribución de plomo obtenido en el mapa de isoconcentración confirmó que el arrastre fluvial es un importante mecanismo de dispersión de plomo que ha contribuido en su transporte desde los depósitos de residuos hacia la planicie de inundación. El grado y la extensión de la contaminación de suelo por plomo sugieren potenciales riesgos ambientales en el







área estudiada, por lo que se deberá realizar una evaluación de la calidad del agua superficial y subterránea para asegurar que no exista riesgo a la salud por dicha fuente, así como se deberán llevar acabo medidas de remediación de suelo en toda el área impactada.

Palabras clave: Distribución espacial, Abanico aluvial, iso-concentración, residuos mineros, suelo.







Evaluación de dos métodos para el control de fósforo en sistemas aguasedimento

García Gallardo María Teresa ¹, Hansen Anne M. ^{2*} y Falcón Rojas Axel ²

¹ Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental (UNAM - IMTA), 04510 Ciudad Universitaria, Ciudad de México., ²Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 62550 Jiutepec, Morelos

*ahansen@tlaloc.imta.mx

La eutroficación es uno de los principales problemas de contaminación de cuerpos de agua. Se manifiesta con el crecimiento excesivo de organismos fotosintéticos a causa de elevadas concentraciones de nitrógeno y fósforo (P), generando repercusiones ecológicas, económicas y de salud. En ello radica la importancia de encontrar medidas efectivas para el control de la eutroficación.

Generalmente, P es nutriente limitante en cuerpos de agua dulce. Si P proviene del exterior se conoce como carga externa; mientras que cuando se libera en el cuerpo de agua, es referida como carga interna (CI). Esta última fuente de nutrientes ha tomado relevancia en actuales investigaciones, sobre todo en lagos eutróficos que estratifican térmicamente, donde se observa liberación de P del sedimento a valores bajos de potencial redox (Eh < 50 mV), condición que es provocada por la reducción y disolución de minerales de hierro y manganeso, que contienen P adsorbido.

Entre los métodos de control de CI de P, resaltan la oxigenación hipolimnética y la aplicación del adsorbente Phoslock. El primero consiste en la inyección de oxígeno al hipolimnio, estimulando así la oxidación y formación de minerales de hierro y manganeso, que adsorben P. Por su parte, Phoslock es una arcilla modificada con lantano, que resulta muy afín a este nutriente. En el presente trabajo se evaluaron ambos métodos con el objetivo de analizar su efecto en el control de CI de P y en la distribución de este nutriente en las diferentes fases mineralógicas y orgánicas del sedimento.

Para comparar estos métodos, se incubaron en reactores agitados agua y sedimento de la presa Valle de Bravo, en ausencia de luz y a temperatura







ambiente. En dos se suministró $N_2(g)$ para generar ambientes anóxicos, el primero como experimento control y el segundo para evaluar el desempeño de Phoslock. En el tercer reactor se inyectó $O_2(g)$ para evaluar la oxigenación.

Los resultados muestran que en ninguno de los tratamientos, la concentración de P disminuyó a la concentración deseada para agua en estado mesotrófico, que es la condición ideal para un cuerpo de agua saludable, aunque se presenta mayor retención de este nutriente con Phoslock.

Palabras clave: eutroficación, carga interna, experimentos de incubación.







Síntesis de oxihidróxidos de hierro y manganeso para la remoción de arsénico en agua

Álvarez – Cruz, José Luis^{1*}, Garrido – Hoyos Sofía Esperanza²

¹Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental (UNAM - IMTA), ²Subcoordinación de Posgrado (IMTA)

*i,luis.alvarez.c@gmail.com

RESUMEN

En la actualidad existen diferentes tecnologías de remediación en fuentes de agua para consumo humano, contaminadas por arsénico (As). Se ha demostrado que la adsorción con óxidos e hidróxidos de hierro es una de las tecnologías que presentan mejores ventajas para su remoción como: Bajo consumo energético, flexibilidad en la elección del adsorbente, elevada selectividad y bajo costo de tratamiento.

La Tabla 1 muestra trabajos realizados con medios adsorbentes para remoción de As, similares a los que se obtuvieron en este trabajo.

Table 4 Table 1				
i abia 1. Traba	los realizados cor	n aiversos medio:	s adsorbentes p	ara remoción de arsénico.

Material	Con. As inicial	Remoción As	Cond. operación	Fuente
Goetita	10 mg/L	65%	1 g de goethita, pH= 6, 25°C, t= 60 s	(Garrido, Segura, & Aviles, 2008)
Birnesita y pirolusita	0.01 mol/L	29.9 y 27.5 mmol/kg	50 mg, pH=4- 7, 25°C, t= 24 h	(Violante & Pigna, 2002)
Goethita cubierta de akhtenskita (ε- MnO ₂)	10 mg/L	99%	pH=3, 5 g de adsorbente, pH=5.5, t= 3000 min	Shih, Huang, & Huang, 2015)

El objetivo del trabajo es sintetizar medios adsorbentes aprovechando las propiedades de remoción de As tanto de la goethita como de la birnesita en diferentes relaciones molares (0.47, 0.32, 0.17 Moles de Mn/ Moles totales) con soluciones de As de 10 mg/L en el laboratorio.







La síntesis de los medios adsorbentes se realizó empleando la técnica empleada por (Cornell & Schwertmann, 2003) de precipitación en medio alcalino.

La Figura 1 muestra el proceso de adsorción de arsénico:

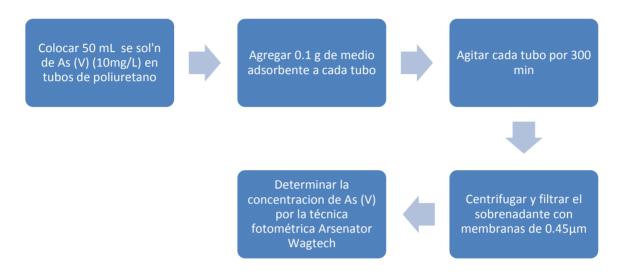


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de adsorción de As en Batch

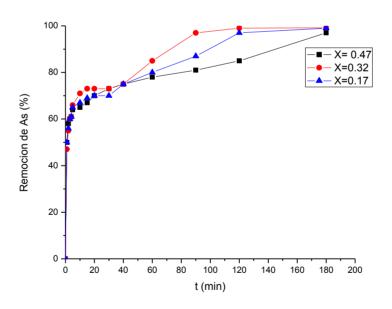


Figura 2. Remoción de arsénico en goethita dopada con manganeso (Mn). X= relación molar de manganeso, [Mn] = 10 mg/L, T= 25°C, pH 6-7







Se presentaron remociones de As(V) del 97% para la goethita dopada con manganeso con una relación molar de 0.47 moles de Mn/Moles totales a los 180 min y de 99% con la relación de 0.32 y 0.17 moles como se muestra en la Figura 2.

Palabras clave: adsorción, arsénico, goethita, manganeso

REFERENCIAS

- Cornell, R., & Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: structure, properties, reaction, occurrences and uses.Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Alemania.
- Sofía E. Garrido-Hoyos & Lourdes Romero-Velázquez. (2015). Synthesis of minerals with iron oxide and hydroxide contents as a sorption medium to remove arsenic from water for human consumption. International Journal of Environmental Research and Public Health. 13(1), 69: 1-9. This article belongs to the Special Issue. "Arsenic in drinking water. Current Perspectives and Future Directions. Doi:10.3390/ijerph13010069.
- Shih, Y. J., Huang, R. L., & Huang, Y. H. (2015). Adsorptive removal of arsenic using a novel akhtenskite coated waste. Journal of Cleaner Production, 897-905.
- Violante, A., & Pigna, M. (2002). Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. Soils Science Society of America Journal, 1788-1796.







Efecto del tamaño de partícula en la oxidación superficial del carbón mineral

González Jordán Baldemar¹, Gómez Gutiérrez Antonio¹, Pérez Aguilar Nancy^{1*}, Barriocanal-Rueda Carmen², Hernández Chavero Edgardo¹, Nieto Delgado César³, Oyervides Muñoz Ernesto¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila. Boulevard Venustiano Carranza y José Cárdenas, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

² Departamento de Carbón, Energía y Medio Ambiente, INCAR-CSIC, Francisco Pintado 26, 33011, Oviedo, Asturias, España.

El coque es un combustible sólido de alta tecnología preparado a partir de carbón, que se utiliza para la fundición de hierro gris. En Coahuila existen importantes yacimientos de carbón, por lo que existe un área de oportunidad para preparar coque de fundición de alta calidad, utilizando el carbón de la región carbonífera. Para ello, se requiere controlar la concentración de contaminantes como azufre y cenizas contenidos en el mineral. En la industria se utilizan procesos de lavado del carbón con medios densos, que permiten separar los contaminantes del carbón en función de su gravedad específica. En esta investigación se utilizaron soluciones de nitrato de calcio para lavar carbón mineral; se ha evaluado el efecto del tamaño de partícula del carbón, así como la gravedad específica de la solución de lavado, en la oxidación de la superficie de carbón. Dos muestras de carbón mineral de la región carbonífera, se procesaron y clasificaron en tres facciones de tamaño de partícula. Cada fracción se lavó con soluciones de nitrato de calcio de gravedad específica 1.4 y 1.5 (L/S = 3mL/g); el carbón lavado se recuperó, se enjuagó con agua y se secó a 30°C durante 12 h. Las muestras de carbón lavado se caracterizaron por el método de Boehm, con soluciones valoradas de concentración 0.01N de ácido clorhídrico, bicarbonato de sodio, carbonato de sodio e hidróxido de sodio. La concentración de grupos oxigenados superficiales se determinó por titulación potenciométrica; estos se reportaron como grupos hidroxi terciarios, carboxílicos, lactónicos, fenólicos y acetatos y óxidos básicos. Los resultados indicaron que la solución de gravedad específica de 1.5 fue más oxidante en comparación con la de 1.4, además de que la fracción de tamaño fino

³ División de Ciencias Ambientales, IPICYT, Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4 sección, 78216 San Luis Potosí, México.

*nancyperez@uadec.edu.mx







mostró mayor concentración de grupos oxidados que las fracciones de tamaño mediano y grueso. Los grupos oxigenados predominantes fueron hidroxi terciarios y fenólicos. Se concluye que al lavar el carbón mineral con soluciones de nitrato de calcio, la oxidación de la superficie de carbón ocurre en relación directa con la gravedad específica de la solución de lavado, pero en relación inversa con el tamaño de partícula del carbón.

Palabras clave: Carbón Mineral, Beneficio de carbón, Lavado con medios densos, Oxidación superficial del carbón.







Sílice mesoporosa funcionalizada por proceso simple para su aplicación de adsorción de metales traza

Andrade Martínez Jonatan ^{1*}; Díaz Espinosa Karen M. ¹; Palacios Mireles I. Cecilia ¹; Rosales Marín Gilberto ¹, Espinosa Serrano Erik ¹; Terrones Gurrola Rocío ¹ Coordinación Académica Región Altiplano, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Carretera Cedral km 5+600, C.P. 78700, Ejido San José de las Trojes, Matehuala, S.L.P ^{*} jonatan.andradeaslp.mx

Con el objetivo de proponer una alternativa para el saneamiento de agua contaminada. Se sintetizó un material de sílice mesoporosa (SM) (Stöber et al., 1968), posteriormente el material se funcionalizó con aminas (N-H/SM), a través un tratamiento ultrasónico.

Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX), fisisorción de nitrógeno (FN), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y se evaluaron en la adsorción de iones de Cu y Pb.

Por FN se determinaron las propiedades texturales de SM, tales como: área superficial (992 m²/g), estructura ordenada de poros y tamaño promedio de poro de (2.5 nm) (Andrade-Martínez et al., 2015). Por FTIR se obtuvieron las propiedades físico-químicas del material y se comprobó su funcionalización.

Las evaluaciones de adsorción se realizaron en un reactor en batch, con 50 mL de solución sintética de iones de Cu o Pb, a concentraciones de 10, 50 y 100 ppm, 50 mg de material con agitación y pH inicial de la solución. Se muestreo a las 0, 3, 6, 12 y 24 h, y las concentraciones finales se determinaron por ICP-OES.

La SM no mostró adsorción de los iones de Cu y Pb, mientras que N-H/SM presentó 100% de adsorción en la solución de 10 ppm en un tiempo de 30 min, 100% en la de 50 ppm en 24 h y un 50% en la de 100 ppm en 24 h, de los iones de Cu. Para los iones de Pb, presentó un 100% de adsorción en la solución de 10 ppm en un tiempo de 30 min, 100% en la de 50 ppm en 30 min y un 100% en la de 100 ppm en 2 h, siendo mayor la adsorción de iones de Pb que los de Cu. Por lo anterior concluimos que la funcionalización superficial de la sílice con aminas







incrementa la carga negativa superficial, incrementando así la atracción de metales traza (Najafi et al., 2012). Demostrando que la SM es un material para la posible aplicación de remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos para saneamiento de aguas contaminadas provenientes de la industria de manufactura o minera.

Palabras clave: Sílice, Mesoporoso, Funcionalizado, Adsorción, metales traza

Referencias

- Andrade-Martínez, J., Ortega-Zarzosa, G., Gómez-Cortés, A., Rodríguez-González, V., 2015. N2O catalytic reduction over different porous SiO2 materials functionalized with copper. Powder Technol. 274, 305–312. doi:10.1016/j.powtec.2015.01.048
- Najafi, M., Yousefi, Y., Rafati, A.A., 2012. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel. Sep. Purif. Technol. 85, 193–205. doi:10.1016/j.seppur.2011.10.011
- Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. J. Colloid Interface Sci. 26, 62–69. doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5







Estudio de arenas sílices del noreste de México y su potencial uso en la industria de fundición.

Valenciana, Luz Elena^{1*}, De Hoyos López, Maricela¹, Pérez Aguilar, Nancy^{1*}, López Badillo Claudia¹, Hernández Chavero Edgardo¹

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Boulevard Venustiano Carranza y José Cárdenas, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

*nancyperez@uadec.edu.mx

La fundición de hierro gris es un proceso en el que uno de los principales insumos es arena sílice para moldes y para corazones. Una arena para corazones debe cumplir estrictas especificaciones técnicas, una de las principales está relacionada con la morfología del grano y la distribución del tamaño de partícula. En este trabajo se analizaron 15 muestras de arenas de diferentes localidades en el noreste de México, con el objetivo de evaluar su potencial para utilizarse en fundición. Las muestras recolectadas en cada sitio se cuartearon para obtener muestras representativas. El análisis de laboratorio incluyó la observación de la morfología por microscopía óptica y por SEM, la identificación de fases minerales por DRX, el análisis químico por FRX y la distribución del tamaño de partícula. La mayoría de las muestras analizadas presentaron granos de morfología subangular y angular. De las muestras observadas se seleccionaron dos por las características de su morfología y de la rugosidad de su superficie. Las muestras seleccionadas se lavaron con pirofosfato de sodio y se secaron, después se ajustó su distribución de tamaño de partícula entre las mallas 20 a 270. Posteriormente, se prepararon especímenes de corazones, mezclando la arena con aglutinantes para medir su resistencia mecánica, que fue menor de 100 psi. Las micrografías de los granos observados por SEM, sugirió que la rugosidad de la superficie podría ser un factor determinante en la resistencia mecánica de los especímenes. Si los granos de arena presentan alta rugosidad, difícilmente se recubren de manera uniforme con las resinas utilizadas para aglutinar los granos, al mismo tiempo, se reduce el contacto entre la superficie de granos adyacentes. Por lo anterior, es deseable desarrollar un proceso para reducir la rugosidad e incrementar la resistencia mecánica, de los especímenes preparados con arena sílice de origen nacional. En conclusión, las arenas sílices mexicanas de







yacimientos del noreste de México son de morfología subangular y angular con elevada rugosidad, que resultan en especímenes de corazones de baja resistencia mecánica.

Palabras clave: Arena Sílice, Beneficio de Arena, Corazones de Fundición, Morfología de Arena, Resistencia.



PETROLOGÍA ÍGNEA Y VULCANOLOGÍA









Petrografía y geoquímica de los intrusivos granitoides en el cerro El Dátil, municipio de Pitiquito, Sonora, México

Leyva Ruiz, Nallely ^{1*}, Barrón Díaz Arturo Joaquín ², Lozano-Santa Cruz Rufino ³, Paz Moreno Francisco A. ⁴

¹ Estudiante del Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Hermosillo, Son. 83000
 ² Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, Universidad de Sonora. Hermosillo, Son. 83000
 ³ Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, UNAM; México, D.F.
 ⁴ Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Hermosillo, Son. 83000
 *nallely.leyvar@gmail.com

El área de estudio se localiza en la región de Caborca al NW del estado de Sonora. Esta región se identifica por contener la secuencia más completa de Proterozoico Tardío y Paleozoico en México, la cual descansa sobre un basamento ígneo metamórfico denominado Complejo Metamórfico Bámori (Longoria *et al.*, 1978). Esta secuencia, principalmente sedimentaria, es sobreyacida por rocas volcánicas del Mesozoico y a la vez intrusionada por putones de presunta edad Cretácico-Terciario pertenecientes a la orogenia Laramide. En la región también aflora un granito micrográfico denominado Granito Aibó, fechado en 1,100 Ma por Anderson y Silver (1979).

El cerro El Dátil se localiza aproximadamente a 65km al sur de la ciudad de Caborca. Se llevaron a cabo diversas misiones de campo, donde se realizó un reconocimiento geológico, cartografía y muestreo sistemático de las unidades granitoides, para estudios de petrografía, geoquímica y geocronología. El objetivo de la investigación es caracterizar los cuerpos intrusivos del cerro El Dátil. En el área de estudio afloran unidades volcánicas identificadas como riolitas y dacitas que son a su vez intrusionadas por los cuerpos presuntamente laramídicos. Estos plutones fueron caracterizados petrográficamente como sienogranitos y monzogranitos con variaciones en el tamaño de sus cristales.

Se analizaron 5 muestras por el método de Fluorescencia de Rayos X en los laboratorios de geoquímica de la UNAM. Los resultados preliminares muestran una consistencia en 4 de las 5 rocas analizadas, con valores de SiO₂=64.27%-66.25% y valores de álcalis de Na₂O+K₂O=6.70%-7.68%, los cuales las ubican en el campo de las cuarzo dioritas (granodioritas) según el diagrama TAS de Cox *et*







al. (1979) para rocas plutónicas. Los diagramas de discriminación de ambiente tectónico de Pearce *et al.* (1984) ubican a las muestras en el campo de granitos de arco volcánico.

Basados en la geoquímica preliminar y en los diagramas de discriminación de ambiente tectónico, proponemos que las unidades intrusivas están relacionadas a la orogenia laramídica, la cual está presente en la región. Se continuará con el estudio geoquímico y de ser posible, geocronológico para sustentar esta hipótesis.

Palabras clave: orogenia laramide, intrusivos, granitoides, Caborca.







Cerro La Ballena y Cerro Prieto: Manifestaciones de volcanismo andesítico basáltico del Mioceno temprano en Puerto Peñasco, Sonora, México

Gracida Valdepeña Manuel Alejandro^{1*}, Paz Moreno Francisco Abraham¹, Rufino Lozano-Santa Cruz²

¹Maestría en Ciencias-Geología, Departamento de Geología, UNISON, Hermosillo. ²Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía., UNAM, Ciudad de México. *alejandro.grac@hotmail.com

Cerro Prieto y Cerro La Ballena son afloramientos de roca volcánica de composición intermedia separados una distancia de 11 km entre sí, ubicados en la zona costera del estado de Sonora. Sus dimensiones son reducidas, ≤ 1.0 km² con una altitud máxima de 120msnm. Una datación reciente en Cerro Prieto de 16.9 Ma, confirma su edad terciaria y su origen previo a la apertura del Golfo de California. Las características petrográficas de ambos cerros presentan rasgos similares, con una textura porfídica a glomeroporfírica, fenocristales de: Plg > Px > Ol > Óxidos de Fe-Ti, el olivino ausente en la matriz y aparece inestable en algunos casos. Sus rasgos mineralógicos distintivos son la presencia de dos piroxenos: Cpx y Opx, zoneamiento evidente en piroxenos y plagioclasas, así como la ausencia de minerales hidroxilados.

Estudios geoquímicos recientes de un total de 22 muestras representativas de estas lavas por elementos mayores precisan una composición de andesitas basálticas bien desarrolladas, con valores en SiO2 próximos a la frontera del basalto y la andesita (52.15-55.89%). Presentan moderada sobresaturación en SiO2 con presencia de Qz .normativo en la mayoría de las muestras. Son ricas en Al2O3 (\geq 15.5%) y pobres en TiO2 (\leq 1.25%). Se posicionan en el campo subalcalino con marcada afinidad calcoalcalina.

Se seleccionaron de 12 muestras para análisis de elementos traza por ICP-MS, los resultados permitieron precisar la separación entre las lavas de ambos cerros, y establecer una caracterización bien definida en un contexto orogénico de tipo margen continental activo: Anomalía negativa de Nb-Ta presente en el total de las muestras, así como un cociente Th/Yb > 1 y un cociente Th/Ta ≥ 10 para la







mayoría de estas lavas. Los espectros de REE/Condritas, nos muestran un marcado enriquecimiento en LREE sin anomalía negativa en Eu.

Palabras clave: Volcanismo Mioceno, calcoalcalino, orogénico, proto-Golfo de California.







Petrogénesis del volcanismo alcalino máfico del Mio-Plioceno, Campo Basáltico San Francisco de Batuc, Sonora Central, México

Corella Santa Cruz Carlos R.¹a, Paz Moreno Francisco A.¹, Ivanov Alexei V.²

¹Maestría en Ciencias-Geología, Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México. ² Centro para Geodinámica y Geocronología, Instituto de la Corteza Terrestre, División Siberiana de la Academia Rusa de Ciencias, Irkutsk, Rusia.

accorellasc@gmail.com

El noroeste de México ha sido afectado por eventos magmáticos casi-continuos desde el Cretácico tardío. La subducción de la placa Farallón debajo de la placa Norteamericana causó el emplazamiento de intrusivos calco-alcalinos con su volcanismo asociado, ampliamente distribuidos en la región (90-40 Ma). Desde el Mioceno temprano, la placa Norteamericana ha sido afectada por el *Basin and Range*, produciendo sierras y valles paralelos con una orientación NW-SE. Al cesar la subducción, durante el Mioceno Medio, inicia el rift del Proto-golfo de California (PGC). La apertura de este rift desencadenó un evento ignimbrítico hiperalcalino conocido como Ignimbrita de Hermosillo, que marca el cambio del volcanismo hacia una naturaleza anorogénica. Paulatinamente, el proceso de *rifting* migró hacia el oeste, hasta generar al actual Golfo de California.

El Campo Basáltico San Francisco de Batuc, Sonora, es un evento volcánico alcalino intracontinental, posterior al PGC. Este evento volcánico ocurrió en dos pulsos: El primero entre 8-7 Ma y el segundo más constreñido a los 4 Ma. Ambos pulsos presentaron erupciones fisurales y estrombolianas, y el segundo además una discreta actividad hidrovolcánica. Esto se evidencia por la presencia de conductos fisurales remanentes, conos cineríticos y proyecciones finas con bombas en coliflor.

Los dos pulsos presentan abundantes xeno-megacristales de plagioclasa>clinopiroxeno>olivino>espinela, así como xenolitos gabróicos y ultramáficos. Estas lavas se clasifican como basaltos alcalinos y hawaitas, con una moderada subsaturación en sílice evidenciada por la presencia de *ne normativa* (1.5-5.5%), con TiO₂>2%, características típicas de la serie alcalina sódica. Los valores bajos en Ni (50-150 ppm), Cr (75-300 ppm) y el valor moderado del #mg







(56-62), muestran que se trata de lavas evolucionadas respecto a magmas primarios, pero poco diferenciadas. Los radios de Th/La similares a los valores del manto primitivo (~0.1), indican una baja asimilación cortical. Los resultados isotópicos de Sr y Nd sugieren un reservorio mantélico de tipo PREMA+HIMU (?) y confirman la pobre o nula asimilación cortical. Los cálculos petrogenéticos indican una baja tasa de fusión parcial (≈2%) para una fuente lherzolítica.

Palabras clave: San Francisco de Batuc, basaltos alcalinos, hawaitas, Mio-Plioceno, Tipo-OIB.







Las andesitas orogénicas del Oligoceno tardío en la región de Trincheras, NW de Sonora, México.

Paz-Moreno Francisco Abraham^{1*}, Vásquez-Mendoza Rigoberto¹ & Demant Alain²

¹Maestría en Ciencias-Geología, Departamento de Geología, Universidad de Sonora.

²Université Aix-Marseille, France.

fpaz@ciencias.uson.mx

Las lavas de la Región de Trincheras en el NW de Sonora, ocurren a manera de cuerpos disectados y ligeramente basculados, repartidos sobre una superficie aprox. de 75 Km², el Cerro Trincheras con forma de domo, es la estructura principal del área de estudio; otros afloramientos aislados en forma lomas y mesas alargadas, presentan una marcada inversión de relieve y fosilizan las paleocañadas con orientación NW-SE sobre las que se emplazaron. Descansan sobre conglomerados mesozoicos y rocas metamórficas del basamento paleoproterozoico de la región. Una datación U/Pb en circones de andesitas del Cerro Trincheras arroja una edad de 25Ma. Y otros circones de la misma muestra señalan la influencia de las rocas mesozoicas y del basamento de la región.

Son lavas porfídicas con marcadas texturas fluidales, donde la plagioclasa está siempre presente y aparece como el fenocristal dominante. Las asociaciones mineralógicas características de fenocristales aparecen progresivamente desde los términos menos a los más diferenciados: Cpx>>Ol, Pl>Cpx, Pl>Hbl>Opx-Cpx, Pl>Hbl, Pl>Biot>Hbl, siempre acompañados con óxidos Fe-Ti ± apatito. Las matrices son microcristalinas a microlíticas-vítreas.

La geoquímica de mayores muestra el carácter sobresaturado en sílice, con la presencia de Qz e Hyp normativos. Se trata de lavas diferenciadas (SiO₂: 58-62%), con un Índice de Diferenciación Normativo (ID: 58-66), consistente con las trazas en ppm bajas de $Cr \le 70$ y $Ni \le 54$. Son pobres en $TiO_2 \le 0.83$, K_2O medio y con una relación de $K_2O/Na_2O < 0.80$.

Se clasifican como típicas Andesitas orogénicas ricas en sílica (57-63%), son andesitas francas que abarcan todo el espectro composicional. Presentan un carácter subalcalino; por sus características mineralógicas, notablemente su







riqueza en PI, Opx, HbI \pm Biot, y geoquímicas (Fe $_2$ O $_3$ ^{tot}/MgO) <2.5%, entre otras, se atribuyen a la serie Calcoalcalina.

Una marcada anomalía negativa en Nb-Ta con respecto al Ba en los diagramas multielementales de trazas normalizados con manto primitivo, es típica de lavas asociadas a la subducción, aunado al cociente Th/Ta ≥ 10 para la totalidad de estas lavas confirma su carácter de magmas orogénicos, más particularmente de margen continental activo, que consistente con su edad Oligoceno tardío, se le puede atribuir al pulso magmático superior de la Sierra Madre Occidental.

Palabras clave: andesitas orogénicas, calcoalcalinas, Oligoceno tardío, SMO, Sonora México.







Petrología, geoquímica y geotermometría del Miembro Cuicuiltic (Holoceno), caldera Los Humeros, Puebla

Dávila Harris, Pablo^{1*}, Ellis, Ben S.²

¹División de Geociencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT), ²Institute for Geochemistry and Petrology, ETH Zurich *pablo.davila@ipicyt.edu.mx

La ocurrencia de brincos composicionales (*Daly gaps*) en sistemas magmáticos, es un punto focal para las discusiones acerca de si los magmas silícicos son formados predominantemente por fusión cortical o asimilación-cristalización fraccionada (AFC). El Miembro Cuicuiltic, caldera de Los Humeros, Puebla, es un ejemplo prístino de un depósito piroclástico con alternancia de capas traquíticas a andesita-basáltica en una sola unidad eruptiva con brincos composicionales bien marcados. La componente traquítica, enfoque de este trabajo, es pobre en cristales (<10%), con un ensamble mineral de plagioclasa, clinopiroxeno, ortopiroxeno, ilmenita y magnetita. La química de roca total de todas las fases muestra tendencias coherentes con CaO, MgO, Fe2O3, Ni y Cr, compatibles y acorde con lo observado en el ensamble mineral. Por otra parte, Ba, Zr y Hf permanecen incompatibles, reflejando falta de fraccionamiento de circón y sanidino durante la génesis de la traquita.

Para definir las condiciones de almacenamiento del magma traquítico previo a la erupción, empleamos distintos geotermómetros. En base a los termómetros plagioclasa y ortopiroxeno (Putirka, 2008), se determinaron temperaturas de 893-909 °C, y 939 °C respectivamente, asumiendo un 3 wt.% de agua y 0.3 Gpa (profundidad ~10 km). Por otra parte, la termometría de óxidos de Fe-Ti para cristales que cumplen las condiciones de equilibrio establecidas por Bacon y Hirschmann (1988), se establecieron temperaturas de 903 ± 20 °C, fO₂ -11.70 (n=977, sigma 2). El contenido de agua estimado a partir de higrometría de plagioclasa (Waters y Lange, 2015) fue de 3.1 y 3.5 wt. %, usando el termómetro de 2 óxidos como dato de entrada de temperatura, así evitando circularidad, ya que otros termómetros requieren contenido de agua como dato de entrada.







Las temperaturas determinadas para el magma traquítico a partir de los diferentes geotermómetros son internamente consistentes (i.e. las temperaturas a partir de la técnica piroxeno-fundido, son ligeramente más altas que las de equilibrio rápido definidas por el termómetro de óxidos de Fe-Ti). Se estima entonces, que el magma silícico responsable de la erupción del Miembro Cuicuiltic (~6,500 B.P.), era almacenado en sus últimas etapas alrededor de 900 °C con un contenido de agua de 3.0-3.5 wt. %.

Palabras clave: Miembro Cuicuiltic, traquitas, caldera Los Humeros, geotermometros, magmatismo bimodal







El vulcanismo de arco continental del Jurásico Inferior y su relación con la tectónica de convergencia en el centro-norte y noreste de México.

Zavala-Monsivais Aurora^{1*}, Barboza-Gudiño José Rafael²

¹Área Ciencias de la Tierra, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, M. Nava No. 8. Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P., México, C.P., 78240.

²Instituto de Geología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, M. Nava No. 5. Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P., México, C.P., 78240 monaurora.z@gmail.com

Pequeños y aislados afloramientos de rocas volcánicas y volcanoclásticas, de composición intermedia a félsica y en menor proporción máfica, que subyacen a la secuencia clástica y carbonatada del Jurásico Superior-Cretácico se encuentran distribuidas en el centro-norte y noreste de México, han sido asignados de manera informal a la "Formación Nazas" y genéticamente relacionadas al arco volcánico continental de la paleo-margen pacífica de Pangea durante el Jurásico Inferior. Análisis geoquímicos e isotópicos de muestras representativas de los diferentes afloramientos proporcionan nuevas ideas sobre el origen de estas rocas. Las muestras presentan composiciones calcoalcalinas, una marcada anomalía negativa en Nb y enriquecimiento en los elementos de bajo potencial iónico, características típicas de magmatismo de arco, además de mostrar altas a muy altas y variadas relaciones de Th/Nb y La/Sm(n); así como edades que abarcan desde el Jurásico Inferior hasta el Jurásico Medio: lo cual refleja variaciones espacio-temporales en los procesos de generación del magma, sobre todo en la participación que tuvieron los componentes de la subducción. Se distinguen dos episodios magmáticos: (1) las localidades ubicadas hacia el norte, noreste de México con edades entre 194 y 182 Ma, alejadas de la trinchera, y (2) las localidades hacia el centro de México con edades de 179 a 168 Ma, más cercanas a la trinchera. Las variaciones en la composición junto con el cambio en edad, puede ser el resultado de la migración del arco hacia la trinchera, el cual pudo ser provocado por "roll-back" de la placa subducida, incrementando así el ángulo de subducción. Otra posibilidad de explicar el vulcanismo más antiguo, es considerando que la dinámica de separación de Sudamérica y Norteamérica







generó la formación de cuencas tipo rift o pull apart, las cuales controlaron el vulcanismo como lo han sugerido recientemente diversos autores.

Palabras clave: Jurásico Inferior, arco continental, rift intracontinental, geoquímica, geocronología.







Garnet-bearing rhyolites in La Herradura (San Luis Potosi, Mexico): Geochemistry, geochronology and geodynamic implications.

Sieck Pascal^{1*}, Dávilla-Harris Pablo¹, López-Doncel Rubén², Aguillón-Robles Alfredo², Wemmer Klaus³

¹Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, ²Instituto de Geología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, , 3Geoscience Centre Göttingen, University of Göttingen *pascal.sieck@ipicyt.edu.mx

Garnet-bearing rhyolitic volcanic rocks occur in La Herradura, 50 km north of Salinas de Hidalgo in the western part of the Mexican state of San Luis Potosí. The garnet-bearing rhyolites of La Herradura are underlying a rhyolitic tuff (Toba La Herradura) and massive, black basalt lava. Exposures consist of relict, eroded plateaus and their eruptive vents are poorly constrained or even unknown. Samples from the different volcanic units were collected and analyzed regarding petrological and chemical composition as well as geochronological constraints on the crystallization age of zircons in the magma chamber and K-Ar whole rock analyses in order to reconstruct the geodynamic history and the eruption age of these rocks.

The Toba La Herradura is a light pink to gray porphyritic tuff with around 10% quartz and plagioclase and overlain by leucocratic and hypocristalline rhyolitic rocks. La Herradura rhyolites contains hypidiomorphic to idiomorphic almandinerich garnets. The top basalt is a massive, 50 m thick, and dark lava, with porphyritic texture and vesicles. Petrological and geochemical analyses on the rocks of the La Herradura formation show a small variation in composition and that they are derived from a high K-rich calc-alkaline and per- to metaluminous magmatic continental arc sequence. U-Pb dating on zircons of the rhyolites indicates a crystallization of zircons in the magma chamber between 32.26 ± 0.92 Ma for the Toba La Herradura and 31.52 ± 0.48 Ma for the overlying garnet bearing rhyolite. A whole rock K-Ar age for the garnet-bearing rhyolite, of 31.25 ± 0.70 Ma implicates that the process of the ascent and eruption of the rhyolites was fast (~ 0.25 Ma). The regional and local geological framework allowed a rapid ascent of the magma along up to 9 km long normal faults in a post-orogenic and extensional setting.

Key words: Garnet-bearing Rhyolites, Geochronology, Geochemistry, Petrology



RESÚMENES EN EXTENSO





GEOQUÍMICA DE ROCAS









Resultados de inclusiones fluidas de la diatrema de oro-plata-zinc de Zacatlán, Puebla

Romero Rojas M. C.¹, Fuentes Guzmán E.³, González Partida E.¹, Camprubi A.³, Parrilla Luis V.², González Ruiz D⁵, González Sanchez F.⁵, González Ruiz D.⁵

¹ Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla; Apartado postal 1-742, C.P. 7600, Querétaro, Qro., México E-mail: edgopa@gmail.com

²GEOMAQPRO, S. C., E-mail: geomagprosc@yahoo.com.mx

³Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Ciudad universitaria. ⁴UMR-7566 G2R, Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandœuvre-lès- Nancy France.

⁵Geologia Minería y Consultoría, y CENIAPET, Cipreses 104 F. Juriquilla Querétaro, Qro., México

RESUMEN

Geológicamente la diatrema de Zacatlán se localiza en la parte suroriental de la Sierra Madre Oriental y es una provincia fisiográfica caracterizada por la presencia de rocas sedimentarias del Jurásico-Cretácico, intrusionado por diques, stocks y cuellos volcánicos de composiciones intermedias a ácidas con edades que van hasta los 4 a 5 m a. Estudios de microtermometría de inclusiones fluidas realizado en cuarzos y calcita confirman un sistema hidrotermal de alta temperatura y una salmuera mineralizante característica de fluidos magmáticos con ebullición, así las temperaturas de homogeneización (Th °C) de los fluidos Th = 421 °C a 280 °C con salinidades de bifásicos a líquido+vapor variaron de 16 % a 10 Eg, peso NaCl, en fluidos mineralizantes de la diatrema; Un evento más tardío acusa características de Th = 276 °C a 125 °C y salinidades de 9.2 % a 7.2 Eq, peso NaCl, evidenciando un dilución de fluidos de sistema hidrotermal. Una veta alejada (área de Xonotla) de la diatrema y relacionada a un dique de composición acida presenta saturación de fluidos a sólido (NaCl)+líquido+vapor con Th en un rango de 370 °C a 350 °C y salinidades de 36 a 40 Peso NaCl. La ebullición con acusada oxidación del sistema fue posiblemente la causa de la mineralización.

Palabras Cave: diatrema, Zacatlán, inclusiones fluidas, ebullición, dilución.







SUMMARY

Geologically the diatrema of Zacatlán is located in the Southeast part of the Sierra Madre Oriental and is a physiographic province characterized by the presence of sedimentary rocks of the Jurassic-Cretacic, intrusions by levees, stocks, and volcanic necks of intermediate compositions to acidic with ages that go up to 4-5 million years. Micro thermometric inclusions fluid studies made to quartz and calcite confirm a high temperature hydrothermal system and a characteristic of magmatic fluids mineralizing brine with boiling, so temperatures of homogenization (Th ° C) to liquid+vapor two-phase fluids varied from Th = 421 ° C to 280 ° C with salinities from 16% to 10 Eq, weight NaCl, in fluid mineral suplement of the diatrema; A later event accused features of Th = 276 ° C to 125 ° C and salinities from 9.2% to 7.2 Eq, weight NaCl, demonstrating a dilution of fluids from hydrothermal system. A remote vein (Xonotla area) of the diatrema and related to dike composition of acid present saturation of fluid to solid (NaCl) + liquid + vapor with Th in a range of 370 ° C to 350 ° C and salinities of 36 to 40 weight NaCl. The boiling with accused oxidation system was possibly the cause of the mineralization.

Keywords: diatrema, Zacatlan, fluid inclusions, boiling, dilution.

INTRODUCCIÓN

Geográficamente la Diatrema Zacatlán se localiza 130 km al E de la ciudad de Pachuca, Hidalgo y 180 km al N de la Ciudad de Puebla, en el municipio de San Miguel Tenango, pueblo que se ubica en el extremo SW de la diatrema. El poblado de Zacatlán se ubica 10 km al NW del proyecto. Geológicamente Zacatlán se localiza en la parte suroriental de la Sierra Madre Oriental, una provincia fisiográfica caracterizada por la presencia de rocas sedimentarias del Jurásico-Cretácico, intrusionada por diques, stocks y cuellos volcánicos de composiciones intermedias a ácidas del Cretácico - Terciario Superior. Esta provincia se extiende desde Nuevo León hasta la parte norte del Estado Puebla pasando por los estados de San Luis Potosí y Querétaro. En Zacatlán existen algunas pequeñas obras mineras antiguas sobre la zona de la brecha, como es el caso de la mina







Potlaixco y la mina La Planilla. La mineralización se presenta en forma de una brecha explosiva con mineralización diseminada, de diferentes composiciones (sedimentaria e intrusiva), cuyo diámetro es de aproximadamente dos kilómetros.

ANTECEDENTES

Durante los años 2008 a 2010, se realizó geología, geoguímica, geofísica y 3870 m de barrenación, distribuidos en cinco barrenos de diamante. Con estos estudios (Parrilla 2010) se definió un diatrema (tipo Peñasquito) de 2 km de diámetro con cinco anomalías geoquímicas de roca, dos de las mejores son la brecha Potlaixco con valores de muestreo de canal de 10 a 259 ppb de Ag y de oro de 100 a 825 ppb de Au en roca; y la brecha San Antonio con valores de muestreo de canal de: 0.5- 2.94 gr/ tn de Au; 41-133 gr/tn de Ag; 0.06- 1.9% de Pb y 0.18-1.59% de Zn, con un ancho de 15 m (Parrilla 2010). Se determinaron cuatro anomalías geofísicas que profundizan hasta 400 m y por medio de barrenación se confirmó la presencia de oro diseminado en el sistema en una brecha mixta (50 m con anomalías de oro de 0.1 a 675 ppm barreno PRZ-001). También se confirmó la existencia de plata y cobre en una veta encajonada en una brecha sedimentaria. con 1685 ppm de plata y 2985 ppm de Cu (barreno PRZ-004), Por otro lado, una muestra tomada en la brecha de intrusión da: 0.037 ppm de Au; 25 ppm de Ag; 6540 ppm de Pb; 5047 ppm de Zn y 1194 ppm de Cu y finalmente en la roca encajonante pegado al intrusivo se obtuvieron valores de 0.026 ppm de Au; 26 ppm de Ag 3946 ppm de Pb y 5772 ppm de Zn. y finalmente diseminados de zinc en todas las brechas del sistema (Parrilla 2010). Todas estas estructuras mineralizadas fueron estudiadas mediante la técnica de microtermometría de inclusiones fluidas, y los resultados obtenidos son objeto del presentan trabajo.







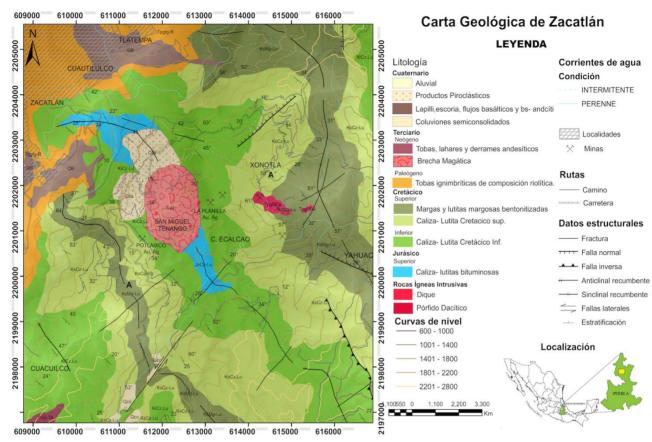


Figura. 1.- Carta geológica de la zona de Zacatlan Pue., donde se puede observar la diagrama (junto a San miguel Tenengo) y la zona de la veta Xonotla. Geología preliminar elaborada por el grupo de trabajo y basada en el Servicio Geológico Mexicano (1997)

Geología (figura 1)

Las rocas sedimentarias del basamento local varían en edad desde el Jurásico hasta el Cretácico y se encuentran muy deformadas, afectadas por intrusiones Terciarias, con arreglo estructural muy complejo y presencia de discordancias erosiónales y angulares, sin embargo, algunas unidades se pueden diferenciar por sus características litológicas, como: Formaciones Pimienta (Jurásico), Agua Nueva, San Felipe y Méndez (Cretácico Superior); fuertemente deformadas, conformando un anticlinorium (varios pliegues anticlinales); y un sinclinorium (varios pliegues sinclinales) con ejes orientados preferencialmente N40°W y recumbentes hacia el NE, y destruido parcialmente por el emplazamiento del edificio volcánico (Diatrema), en el eje principal del anticlinorium. En efecto, se







tiene una alternancia de calizas negras y grises intercaladas con lutitas y margas con presencia de pedernal negro de la Formación Pimienta (Tithoniano) y que marcan el paso de un ambiente de plataforma a cuenca. Sobreyaciendo concordantemente y de forma transicional tenemos a la Formación Agua Nueva (Turoniano), que consiste en una alternancia de calizas y lutitas laminares intercaladas con bandas y nódulos de pedernal y la Formación San Felipe (Coniaciano), que está conformada por calizas arcillosas de estratificación delgada, con bandas de pedernal y horizontes de lutitas y en la parte superior de la secuencia sedimentaria se encuentra la Formación Méndez, la cual está constituida por un paquete de margas, lutitas y algunas areniscas calcáreas. Discordantemente sobre esta formación descansa un paquete de rocas ignimbríticas con matriz afanítica y vítrea, que en la zona del proyecto se observa fuertemente erosionada y se le puede observar en las inmediaciones del poblado de Zacatlán. A estas rocas volcánicas se les asigna una edad del Terciario. En el centro del pliegue se emplazó un cuello volcánico ("Maar-Diatrema") de dos kilómetros de diámetro que se compone de varios tipos de brechas (bxs, bxi, bxm), material piroclástico y dos posibles ductos de la mineralización de composición dioritico-dacítica (Peña del Aquila y el stock Carbonerías), que muestra en superficie una fuerte alteración tanto propilítica, fílica y una leve alteración potásica, con abundante pirita diseminada por segmentos y evidencias claras de mineralización de oro y plata (mina la Planilla). Un sistema de fracturamientofallamiento predomina con un rumbo NW-SE y se encuentra mineralizado.

METODOLOGÍA DE TRABAJO: INCLUSIONES FLUIDAS

El análisis microtermométrico se realizó en un microscopio petrográfico de luz transmitida al que se le ha acoplado una platina térmica Linkam MDS 600, con un intervalo térmico entre - 200 °C a + 700 °C. Del análisis microtermométrico en inclusiones fluidas se obtienen tres tipos fundamentales de información, Te = temperatura eutéctica del sistema, Tff = temperatura de fusión del último cristal de hielo dentro de la inclusión, y Th = temperatura de homogeneización de fases. El







método consiste en provocar la solidificación (bajo observación microscópica) de las fases fluidas, mediante la disminución progresiva de la temperatura (hasta -200 °C). El punto de solidificación de una sustancia es función de su contenido salino, por lo cual esta determinación permite el cálculo del porcentaje de sales disueltas en la fase acuosa en fluidos subsaturados. La temperatura de fusión es la temperatura a la cual el último cristal de hielo en una inclusión previamente congelada desaparece. Por convención, la salinidad es calculada (usando los datos de Bodnar 1994, Potter 1977, Potter y Brown 1975 y 1977) a partir de la Tff asumiendo que el fluido solo contiene agua y NaCl. El análisis a altas temperaturas se fundamenta en homogeneizar las diferentes fases presentes a medida que se eleva la temperatura, así como obtener información sobre la temperatura de decrepitación (explosión) de la inclusión. El proceso de calentamiento se efectúa exactamente sobre las mismas inclusiones que se analizaron a baja temperatura, y es indispensable este análisis antes de calentarlas, ya que existe la posibilidad de que se produzca una decrepitación, sobre todo cuando los fluidos son muy densos. La temperatura de homogeneización brinda información sobre la temperatura de formación del cristal y las temperaturas de fusión sobre la salinidad del fluido.

Petrografía de inclusiones fluidas

Antes de proceder al análisis microtermométrico de las inclusiones fluidas y después de haber realizado un estudio petrográfico convencional de las asociaciones minerales objeto de estudio (calcita y cuarzo), así como de las diversas fases minerales, es necesario llevar a cabo un estudio petrográfico de las diversas asociaciones de inclusiones fluidas presentes. Así, los objetivos básicos de la petrografía de inclusiones fluidas pueden resumirse como determinación de la presencia y las relaciones espaciales de asociaciones o grupos discretos genética, temporal y estadísticamente significativos de inclusiones fluidas con los minerales que las contienen. En cualquier caso de estudio, las asociaciones de inclusiones fluidas deben entenderse como las unidades básicas del estudio petrográfico y microtermométrico; determinación de los aspectos morfológicos y







geométricos que puedan constituirse en elementos de discusión de los datos microtermométricos, tanto en lo referente a las inclusiones individuales como a las asociaciones de éstas; ello incluye: (a) la determinación de los componentes constitutivos de las inclusiones fluidas (fase vapor, líquidos de diversos tipos, vidrio, mineralogía de cristales atrapados e hijos), (b) el grado de relleno, (c) los criterios para la determinación de tipos petrográficos de inclusiones fluidas (primaria, secundaria y pseudosecundaria), y (d) la presencia y naturaleza de modificaciones post-atrapamiento, etc.; determinación de algunos procesos de precipitación mineral, y del tipo de atrapamiento de las inclusiones fluidas cogenéticas, bien sea a partir de un medio homogéneo o de uno heterogéneo; Estos aspectos son los que, en último término, condicionan la selección de inclusiones fluidas para microtermometría y son los que permitirán interpretar correctamente los datos derivados de dicho estudio.

En este trabajo los fluidos son del tipo L+V y V con relaciones volumétricas heterogéneas denotando ebullición; en la brecha mineralizada de la diatrema los fluidos fueron del tipo liquido+vapor (figura 2 a-d) y en una veta distal del sistema en el área de Xonotla los fluidos fueron del tipo sólido (NaCl)+liquido+vapor (figura 2 e-f).

RESULTADOS

Los procesos de enfriamiento y calentamiento de las muestras se realizaron a una velocidad lenta (1°C por minuto) a fin de permitir el equilibrio de las fases, y detectar ópticamente los fenómenos de fusión y homogeneización. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 1.

DISCUSIÓN

De acuerdo a los datos que se presentan en la tabla 1, las temperaturas de homogeneización (Th °C) de los fluidos bifásicos a líquido+vapor variaron de Th = 421 °C a 280 °C con salinidades de 16 % a 10 % Eq, peso NaCl, en fluidos mineralizantes de la diatrema; Un evento más tardío acusa características de Th =







276 °C a 125 °C y salinidades de 9.2 % a 7.2% Eq, peso NaCl, evidenciando un dilución de fluidos de sistema hidrotermal.

Una veta alejada (área de Xonotla) de la diatrema y relacionada a un dique de composición acida presenta saturación de fluidos a solido (NaCl)+líquido+vapor con Th en un rango de 370 °C a 350 °C y salinidades de 36% a 40% Peso NaCl. La ebullición con acusada oxidación del sistema fue posiblemente la causa de la mineralización.

De acuerdo al comportamiento que presentan los fluidos (Figura 3) es evidente un proceso de descompresión a medida que se enfrían; En este trabajo se asume que la salmuera es de origen magmático, y en su estadio final presenta un proceso de dilución.

CONCLUSIÓN

Los estudios geológicos confirmaron la presencia de una diatrema de 2 km de diámetro con mineralización económica.

La barrenación a diamante confirmo que el sistema se encuentra mineralizado con oro, plata y zinc. Vetas posteriores a la diatrema contienen valores económicos de plata y cobre.

Las temperaturas de homogeneización (Th °C) de los fluidos bifásicos a líquido+vapor variaron de Th = 421 °C a 280 °C con salinidades de 16 % a 10 % Eq, peso NaCl, en fluidos mineralizantes de la diatrema; Un evento más tardío acusa características de Th = 276 °C a 125 °C y salinidades de 9.2 % a 7.2 % Eq, peso NaCl, evidencia un dilución de fluidos de sistema hidrotermal.

Una veta alejada (área de Xonotla) de la diatrema y relacionada a un dique de composición acida presenta saturación de fluidos a solido (NaCl)+líquido+vapor con Th en un rango de 370 °C a 350 °C y salinidades de 36% a 40% Peso NaCl evidenciando ebullición.







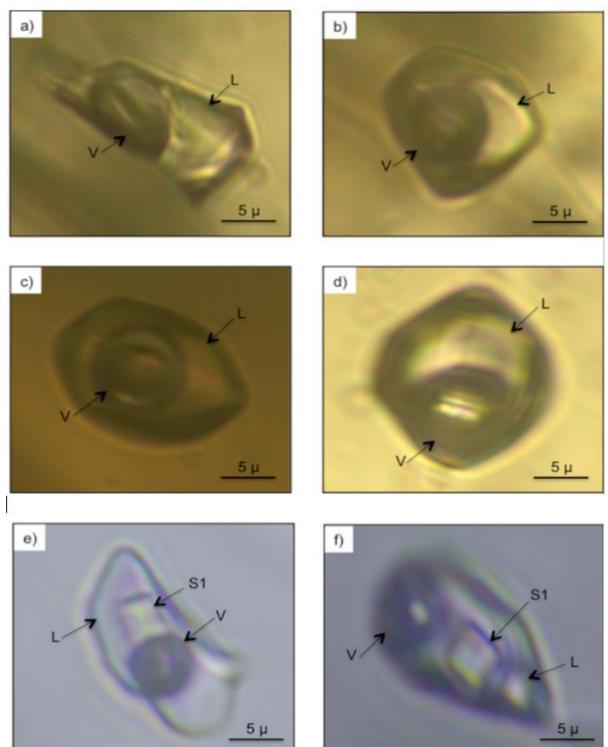


Figura 2.- Placa microfotográfica que muestra la morfología de las inclusiones fluidas en la Diatrema a Liquido (L)+vapor (A a D) y los fluidos saturados de la veta Xonotla a solido (S1=NaCl) +liquido (L)+vapor (v). Escala en micrones.







Tabla 1.- Resumen de los datos microtermométricos determinados en la Diatrema y veta Xonotla (D-10). Donde Th = temperatura de homogeneización, Tff = temperatura de fusión final del hielo

MUESTRA	MINERAL	#	Th(°C)			Tff(°C)				Salinidad (Peso%NaCl Eq)						
MUESTRA	MINERAL	#	Max /	Media	/	Min	Max	/	Media	/	Min	Max	/	Media	/	Min
LP004A	CALCITA	21	330.00 /	312.38	/	294.00	-11.30	/	-11.90	/	-12.50	16.4	/	15.9	/	15.3
LP004B	CUARZO	22	325.00 /	314.55	ĺ	301.00	-14.00	ĺ	-14.13	ĺ	-15.00	18.6	ĺ	17.9	Ï	17.8
PRZ-001	CUARZO	20	311.00 /	298.95	ĺ	288.00	-11.80	ĺ	-12.03	ĺ	-12.50	16.4	ĺ	16.0	ĺ	15.8
Sacavon	Cuarzo	19	350.00 /	346.63	ĺ	340.00	-9.60	Ź	-10.03	Í	-10.60	14.6	ĺ	14.0	Ï	13.5
ADSn A	CALCITA	23	341.00 /	335.61	ĺ	331.00	-11.00	1	-11.53	ĺ	-12.00	16.0	1	15.5	ĺ	15.0
D-17B	ALCITA (TERAN	6	170.00 /	164.17	ĺ	160.00	-5.50	Ź	-5.83	Í	-6.00	9.2	ĺ	9.0	Ï	8.5
D-16	CALCITA	27	245.00 /		ĺ	231.00	-6.00	1	-6.94	ĺ	-8.00	11.7	1	10.4	ĺ	9.2
D-11B	CUARZO	31	421.00 /	413.94	1	390.00	-11.00	1	-12.05	ĺ	-13.00	16.9	1	16.0	1	15.0
D-11A	CUARZO	26	370.00 /	365.77	ĺ	362.00	-11.00	1	-11.00	ĺ	-11.00	15.0	1	15.0	ĺ	15.0
D#7	CALCITA	28	307.00 /	285.96	1	260.00	-10.00	1	-10.30	ĺ	-10.80	14.8	1	14.3	1	13.9
D-18	CALCITA	33	145.00 /	132.55	ĺ	125.00	-11.50	1	-11.50	ĺ	-11.50	15.5	1	15.5	ĺ	15.5
D-15	D-15	3	144.00 /	139.67	ĺ	137.00	-4.00	ĺ	-8.67	ĺ	-11.10	15.1	ĺ	12.1	ĺ	6.4
PRZ1#6	PRZ1#6	31	315.00 /	309.49	ĺ	305.00	-11.20	1	-11.20	ĺ	-11.20	15.2	ĺ	15.2	Í	15.2
PRZ1#8	PRZ1#8	26	127.00 /	126.33	ĺ	125.00	-5.00	ĺ	-5.00	ĺ	-5.00	7.9	ĺ	7.9	ĺ	7.9
PRZ2#2	PRZ2#2	28	147.00 /	141.67	1	138.00	-4.50	1	-4.50	ĺ	-4.50	7.2	1	7.2	ĺ	7.2
PRZ2#3	PRZ2#3	29	175.00 /	161.27	ĺ	150.00	-4.70	1	-4.70	ĺ	-4.70	7.4	ĺ	7.4	ĺ	7.4
PRZ2#4	PRZ2#4	33	170.00 /	161.17	1	155.00	-4.50	1	-4.50	ĺ	-4.50	7.2	ĺ	7.2	1	7.2
PRZ2#7	CALCITA	17	191.00 /		ĺ	170.00	-4.20	ĺ	-4.20	ĺ	-4.20	6.7	1	6.7	ĺ	6.7
PRZ2#8	CALCITA	5	169.00 /	163.60	1	160.00	-12.00	1	-12.00	ĺ	-12.00	16.0	1	16.0	1	16.0
PRZ2#10	CALCITA	5	161.00 /	160.00	1	159.00	-5.00	1	-5.30	ĺ	-6.00	9.2	1	8.3	1	7.9
PRZ3#15	CALCITA	16	146.00 /	139.88	1	130.00	-6.00	1	-6.00	ĺ	-6.00	9.2	1	9.2	1	9.2
PRZ4#1	CUARZO	14	350.00 /	343.86	1	337.00	-12.00	1	-12.00	ĺ	-12.00	16.0	1	16.0	1	16.0
PRZ4#4	CALCITA	14	320.00 /	298.79	1	270.00	-8.00	1	-8.60	ĺ	-9.00	12.8	1	12.4	1	11.7
PRZ4#7	CALCITA	8	278.00 /	274.38	1	270.00	-10.00	1	-10.00	1	-10.00	13.9	1	13.9	1	13.9
PRZ4#10	CALCITA	18	260.00 /	256.50	1	253.00	-12.00	1	-12.00	ĺ	-12.00	16.0	1	16.0	1	16.0
PRZ4#11	CALCITA	24	310.00 /	293.42	1	280.00	-7.00	1	-7.13	1	-7.20	10.7	1	10.6	1	10.5
PRZ4#16	CALCITA	11	255.00 /		1		-7.00	1	-7.00	1	-7.00	10.5	1	10.5	1	10.5
PRZ4#17	CALCITA	15	230.00 /		ĺ		-6.00	1	-6.00	ĺ	-6.00	9.2	1	9.2	1	9.2
PRZ5#2	CALCITA	21	160.00 /		1	150.00	-6.50	1	-6.50	1	-6.50	9.9	1	9.9	1	9.9
PRZ5#5	PRZ5#5	12	150.00 /	139.67	1	127.00	-6.50	1	-6.50	1	-6.50	9.9	1	9.9	1	9.9
PRZ5#4	PRZ5#4	18	141.00 /		1	139.00	-11.20	1	-11.20	1	-11.20	15.2	1	15.2	1	15.2
PRZ5#8	PRZ5#8	24	199.00 /	180.00	ĺ	160.00	-10.50	1	-10.50	1	-10.50	14.5	1	14.5	1	14.5
PRZ5#9	PRZ5#9	11	385.00 /		ĺ	280.00	-6.00	1	-7.68	1	-9.60	13.5	1	11.3	ĺ	9.2







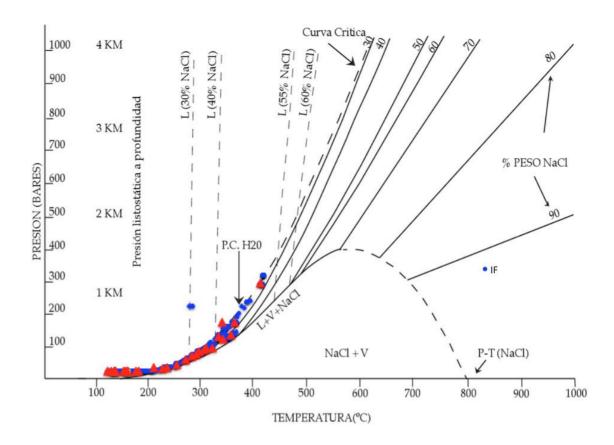


Figura 3.- Diagrama que muestra la relación Presión & Temperatura de homogeneización de las inclusiones fluidas estudiadas donde los triángulos rojos son los valores promedio.

La ebullición con acusada oxidación (sulfuros que pasan a óxidos de manganeso) del sistema, fue posiblemente la causa de la mineralización.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto CONACYT # 268074 Intitulado: GEMex: Cooperación México-Europa para la investigación de sistemas geotérmicos mejorados y sistemas geotérmicos Supercalientes, dentro de los paquetes de trabajo: PT- 4.1 y PT-8.2 a quien se le reconoce el apoyo proporcionado.







REFERENCIAS

- Bodnar, R.J., 1993, Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions: Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 683-684.
- Parrilla. P. L. V 2010: Informe final de la barrenación, Proyecto Zacatlán. Informe Interno, 200 p.
- Minera Plata Real, S de RL de CV. Servicio Geológico Mexicano. 1997,.Carta geológica Zacatlán E-14 B14,
- Potter, R. W. (1977): Pressure corrections for fluid inclusions homogeneization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl- H2O: United States Geological Survey Journal of research, v. 5, p. 603-607.
- Potter, R. W. II and Brown, D. L. (1975): The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0°C to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of the available literature data: United States Geological Survey Open File Report, 75-636, 31 p.
- Potter, R. W. II and Brown, D. L. (1977): The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0°C to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature: Preliminary steam tables for NaCl solutions: United States Geological Survey Bulletin 1421-C, p C1-C36.







Microtermobarometria de inclusiones fluidas; Revisión teórica y aplicación en el yacimiento exhumado del tipo IOCG en la zona minera de Las Minas-Tatatila, Estado de Veracruz.

González Partida E.¹, González Sánchez F⁴., Núñez Miranda A.¹, Díaz Carreño E¹. González Ruiz L E^{3,4}, González Ruiz D^{,4},

RESUMEN

Las inclusiones fluidas (IF) dan información sobre la temperatura, presión, salinidad, densidad y composición de los fluidos hidrotermales a partir del cual ellas fueron atrapadas. Estos datos son útiles para entender la génesis de los yacimientos minerales recursos energéticos y cualquier proceso petrogenético en general. Esto no solo es de interés científico sino que también es de utilidad para la exploración de cualquier tipo de recurso natural, dado que durante el proceso de formación de las rocas de la corteza terrestre, sin importar el ambiente geológico (magmático, hidrotermal, sedimentarios o metamórficos) en el cual se llevan a efecto, los fluidos juegan un papel preponderante. *La* composición y las fases de equilibrio de las IF están controladas por las condiciones termodinámicas de presión-volumen-temperatura-composición (P-V-T-X), por lo que su estudio nos permite indirectamente determinar estos parámetros basados en las premisas de que: 1º). Las inclusiones deben ser atrapadas en una fase homogénea; 2º). Las inclusiones representan un sistema isocórico y 3º). Después de su atrapamiento, nada ha sido adherido a, o removido de, las inclusiones.

En este trabajo se presenta una revisan teórica de esta técnica y se analiza un caso de aplicación en el Distrito Minero Las Minas-Tatatila Ver., donde la temperatura eutéctica del sistema NaCl- H_2O , fue de Te = - 21.1 °C y fusión final de hielo a – 15 °C lo que corresponde a una salinidad de 18.6 % Eq. Peso NaCl: El calentamiento progresivo muestra una temperatura de homogeneización final

Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla; Apartado postal 1-742, C.P. 7600, Querétaro, Qro., México. E mail: edgopa@gmail.com
 Éárea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
 UMR-7566 G2R, Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandœuvre-lès- Nancy France.

⁴Geologia Minería y Consultoría, y CENIAPET, Cipreses 104 F. Jurica Querétaro, Qro., México







(Th°C) en fase liquida con desaparición de la fase vapor a Th = 350 °C: Esto es lo que se conoce como temperatura mínima de atrapamiento; A este fluido le corresponde una presión 134 bars, y como el fluido es producto de ebullición se forma a una altura 1003 m lo que en gran parte corresponde a la aureola de metamorfismo externa del sistema hidrotermal.

Palabras clave: inclusiones fluidas, presión, temperatura, salmuera.

SUMMARY

The fluid inclusions (IF) give information about temperature, pressure, salinity, density, and composition of the hydrothermal fluids from which they were caught. This data is useful for understanding the genesis of the ore deposits of energy resources and any petrogenetic process in general. This is not only of scientific interest but is also useful for the exploration of any type of resource natural, given that during the process of formation of the rocks of the Earth's crust, regardless of geological environment (magmatic, hydrothermal, sedimentary. metamorphic) which take effect, fluids play a preponderant role. The composition and balance of the IF stages are controlled by the thermodynamic conditions of volume - temperature-composition (p-v - T-X), by which this analyses allows us to indirectly determine these parameters based on the premises that: 1.- Inclusions must be trapped in a homogeneous phase; 2.- The inclusions represent an Isochoric and 3.- After his entrapment, nothing has been acceded to, or removed from, inclusions.

This paper presents a theoretical review of this technique and discusses a case of application in the district mining Las Minas – Tatatila, Veracruz, where the eutectic temperature of the NaCl-H2O system, was t.e.= - 21.1 $^{\circ}$ C and final melting of ice at - 15 $^{\circ}$ C corresponding to a salinity of 18.6% equity. Weight NaCl: Progressive warming shows a temperature of homogenization final (Th $^{\circ}$ C) in phase liquid with disappearance of phase steam to Th = 350 $^{\circ}$ C: this is what is known as the minimum temperature of entrapment; This fluid pressure is up to 134 bars, and as







the fluid is boiling product is formed at an altitude of 1003 m which largely corresponds to the external aura of metamorphism of the hydrothermal system.

Key words: fluid inclusions, pressure, temperature and brine.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las inclusiones fluidas ha tomado un creciente interés y una aceleración importante en su desarrollo especialmente en los últimos treinta años. A pesar de que en sus inicios, esta técnica fue usada por muy pocos investigadores, ahora, las inclusiones fluidas se aplican en todas las áreas de las ciencias de la tierra como una de las muchas herramientas en el estudio de la petrología ígnea, metamórfica y sedimentaria, análisis estructurales y estratigráficos, así como en la exploración y génesis de los depósitos metálicos y de hidrocarburos (Bodnar, 1994).

Como consecuencia del desarrollo científico-tecnológico relacionado a esta relativamente nueva técnica, ha habido un sustancial incremento en el número de laboratorios que se dedican al estudio de las inclusiones fluidas ya que el progreso tecnológico ha dado lugar a un perfeccionamiento continuo de aparatos específicos para el análisis de inclusiones, por ejemplo, las platinas de calentamiento/enfriamiento, y últimamente los espectrómetros de masa y las microsondas electrónica y de Raman, que facilitan extraordinariamente su estudio. Aunado a esto, las inclusiones fluidas proporcionan resultados cuantitativos en forma de temperatura, presión y composición (P, T, X) (Bodnar, 1994).

Los datos de presión, temperatura y composición, adquieren una enorme importancia si consideramos que las rocas de la corteza terrestre son el resultado de una larga historia que puede incluir varios episodios de deformación, metamorfismo y diagénesis y a la vez, estos fenómenos están asociados con los distintos fluidos que en ese entorno circulan.







Las propiedades P, T, X pueden ser obtenidas de una manera indirecta utilizando modelos termodinámicos a partir de las fases minerales sólidas presentes en ciertas asociaciones mineralógicas, sin embargo, la alta variabilidad en el comportamiento de los sistemas geológicos hace que muchas veces las paragénesis minerales no proporcionen los suficientes datos para llevar a cabo una reconstrucción apropiada de los paleofluidos (Boiron y Dubessy, 1994).

El estudio de la inclusiones fluidas llevado a buen término con una correcta interpretación de sus datos, nos proporciona información que no puede ser obtenida de ninguna otra manera ya que ellas son una evidencia directa del papel tan importante que tienen los fluidos durante los procesos geológicos (Van den kerkhof y Hein, 2001).

La aplicación de esta técnica en conjunto con otras tales como petrografía clásica, petrografía por catodoluminiscencia, análisis químicos, microsonda Raman, espectroscopia de fluorescencia entre otras, hace del estudio de las inclusiones fluidas una poderosa herramienta que permite al investigador de esta disciplina caracterizar de manera más precisa las propiedades de los fluidos involucrados en la formación y evolución geológica de una región o de un área en particular, asimismo, diversas aplicaciones como en: yacimientos metálicos; estudios de muestras lunares y meteoritos, gemología, estratigrafía y sedimentología, en complejos ígneos y metamórficos, en la prospección de hidrocarburos, en algunos depósitos de domos de sal, en estudios de evolución de la atmósfera y paleoclimatología, en la química de soluciones a alta presión y alta temperatura, durante la perforación de sistemas geotérmicos activos, estudios de muestras en materiales del manto tales como nódulos ultramáficos en basaltos y kimberlita (y posiblemente en diamantes), evaluación de riesgo en sitios para construcción de reactores nucleares y depósitos de desechos radiactivos (Roedder, 1984)







Las inclusiones fluidas

Durante el proceso de formación de las rocas de la corteza terrestre, sin importar el ambiente geológico (magmático, hidrotermal, sedimentarios o metamórficos) en el cual se llevan a efecto, los fluidos juegan un papel preponderante, ya que en la ausencia de ellos difícilmente se podrían llevar a cabo todas las reacciones químicas que involucran la formación y transformación de los minerales formadores de rocas.

Los fluidos presentes en estos procesos se encuentran en constante movimiento. lo cual implica que también se encuentren sujetos a cambios constantes tanto en su composición química como en sus condiciones termodinámicas, esto hace que con el tiempo, estos fluidos tengan una evolución y generen una historia la cual queda registrada en forma de inclusiones fluidas (IF). Dentro del estudio de las IF, la determinación de su origen es una de las etapas más importantes, durante esta tarea, se crean esquemas con relación al "timing" de atrapamiento de las IF relativo al mineral que las contiene. Se evalúan estas paragénesis con el objetivo de determinar cuál de ellas está relacionada con el problema a resolver. La clasificación más usual reconoce tres términos que son usados para clasificar el origen de la IF. Estos términos a saber, son: primario, secundario y pseudosecundario (Roedder E. 1984, Bodnar R. J., 2003a), aunque Shepherd et a.,. (1985) las clasifica solo en primarias y secundarias y Goldstein R. H., (2003), por su parte, introduce un nuevo término, el llamado "indeterminado" y además propone que se especifique que la clasificación se realizó mediante petrografía anteponiendo la palabra "petrográficamente" a la clasificación. petrográficamente primaria, (secundaria, pseudo-secundaria, indeterminada). Para hacer la selección de las IF que se deben de estudiar se tiene que enfrentar el problema de establecer la liga entre tales inclusiones y el proceso que se quiere investigar. La tarea de selección de las IF inicia desde el trabajo de campo en donde se define el marco geológico-estructural y se detecta el evento geológico a dilucidar.







Una vez que se define el problema geológico que se quiere resolver, se procede a tomar las muestras que pertenezcan al evento o sucesión de eventos involucrados en dicho problema y se da inicio a la elaboración de las secciones delgadas doblemente pulidas en las cuales se hará la separación de las familias de inclusiones. Aunque la mayoría de las muestras contienen numerosas asociaciones de inclusiones, solo algunas de ellas serán relevantes para dar respuestas que conduzcan a la solución del problema (Goldstein y Reynolds. 1994). Antes que cualquier asociación de inclusiones fluidas (AFI) pueda ser utilizada para estudiar la evolución térmica y química de un sistema geológico, uno debe estar seguro que los fluidos atrapados en las inclusiones sean representativos de los fluidos existentes en el momento de la formación de la inclusión, esto es, deben de cumplir con tres premisas conocidas como "Reglas de Roedder" (Bodnar, 2003a) las cuales establecen: 1º). Las inclusiones deben ser atrapadas en una fase homogénea; 2º). Las inclusiones representan un sistema isocórico y 3º). Después de su atrapamiento, nada ha sido adherido a, o removido de, las inclusiones.

En la formación de un mineral los fluidos juegan un papel muy importante, tanto en la formación de las rocas como en los que intervienen posteriormente. Muestras de estos fluidos quedan atrapadas en pequeñas cavidades o lagunas de cristalización –la mayoría menores a 100 µm -, que reciben el nombre de *inclusiones fluidas*. Por lo tanto, una inclusión fluida se forma cuando una cavidad o laguna de crecimiento de un mineral, se rellena por uno o varios fluidos de formación, a partir del cual pueden precipitar uno a más minerales sólidos, de esta manera de las inclusiones fluidas podemos obtener información sobre las condiciones de presión y temperatura al momento de su atrapamiento.

Bases teóricas para su aplicación

La composición y las fases de equilibrio de las IF están controladas por las condiciones termodinámicas de presión-volumen-temperatura-composición







(PVTX) por lo que es importante definir los términos que normalmente se utilizan en el estudio de las inclusiones fluidas:

- Temperaturas: Los estudios microtermométricos son aceptados como geotermómetros directos. Las temperaturas de homogenización de los fluidos se interpretan como temperaturas mínimas de atrapamiento de los mismos.
- Presión: Para obtener información sobre este parámetro, se compara con datos experimentales y propiedades termodinámicas de fluidos similares.
- Densidad: Al poder reconocer las distintas fases de las inclusiones y las densidades específicas de cada fase, se puede calcular la densidad general.
 Un análisis in-situ de la composición y, por consiguiente, de la densidad, puede hacerse con la ayuda de una microsonda Raman.
- Composición: El comportamiento del fluido a bajas temperaturas permite conocer la composición de los fluidos subsaturados en sales, o de presencia de CH₄ en fluidos acuo-carbonosos (H₂O-CO₂). La presencia de halita en fase sólida implica un fluido sobresaturado. La determinación global de la composición de las inclusiones, se basa sobre las medidas de volumen de cada una de las fases y tomando en cuenta las densidades individuales.
- Temperatura de homogeneización (Th): es la temperatura a la cual dos fases se comportan como una sola, ejemplo: la desaparición de una burbuja de vapor en fase líquida al calentar la inclusión. A partir de aquí la inclusión evoluciona a lo largo de una isocora siguiendo una línea recta; esta temperatura de cambio de fase representa la temperatura mínima de atrapamiento de la formación del cristal.
- Temperatura de atrapamiento (Ta): temperatura a la cual una inclusión fue atrapada, en la práctica equivale a la temperatura de homogeneización más una corrección de temperatura debido a la presión.
- Temperatura de decrepitación (Td): temperatura a la cual una inclusión explota debido al exceso de presión perdiendo sus fluidos, en este caso las manipulaciones sobre la misma inclusión se vuelven irreproducibles.







- Temperatura de fusión del hielo (Tfh): temperatura a la cual funde el último cristal de hielo, misma que se relaciona con la composición del fluido ya que lo podemos relacionar con las sales disueltas en el mismo.
- Temperatura crítica: temperatura a la cual líquido y vapor se comportan termodinámicamente de una misma manera. Se relaciona con una densidad crítica.
- Temperatura eutéctica (Te): es la temperatura a la cual inicia la fusión de las fases congeladas de un sistema. Por ejemplo, la temperatura eutéctica para el sistema H₂O-NaCl es -20.8° C. Para H₂O-KCl es -10.6° C.
- Punto triple (Pt): representa la temperatura a la cual coexisten las tres fases sólido-líquido-vapor. El punto triple del H₂O es 0.01° C y el del CO₂ –56.6° C.
- Curva de punto de burbuja: es la curva de equilibrio entre vapor y líquido.
- Curva de fusión: curva de equilibrio entre líquido y sólido.
- Curva de sublimación: curva de equilibrio sólido-vapor.
- Isopleta (curva de igual composición de un fluido). Es una sección que pasa a través del modelo P-T-X paralelo al plano P-T. La intersección de la isopleta con los elementos de fase en el sistema, define las estabilidades de P-T de las asociaciones de fase para la composición "bulk" particular. En principio, el número de isopletas posibles en un sistema multicomponente es infinito y por qué la localización P-T de los límites de fase varía con la composición, cada isopleta representa un diagrama de fase único caracterizado por un valor numérico único de los parámetros composicionales (fracción molar, % wt, molaridad) (Diamon L. W., 1994, 2003 a b c).

APLICACIÓN

El estudio de inclusiones fluidas tiene numerosas aplicaciones, las más importantes son:

- 1) Estudios de yacimientos minerales: Ayudan al entendimiento de la génesis y evolución de los depósitos minerales y a la exploración de estos.
- . 2) Petróleo: Entregan información sobre la evolución térmica y de presión de las







cuencas petrolíferas y la migración de hidrocarburos.

- . 3) Gemología: Identificación de gemas y su origen.
- . 4) Procesos extraterrestres: las inclusiones fluidas en meteoritos ayudan a entender los procesos en la evolución temprana de nuestro planeta
- . 5) Procesos sedimentarios, como por ejemplo para estudiar procedencia y fuente de clastos.
- . 6) Determinar tasas de erosión.
- . 7) Estudio de la evolución de la atmósfera y paleo-clima en el hielo de los polos.
- . 8) Estudio del manto
- 9) En la evaluación de sitios para la disposición de deshechos de material radioactivo.

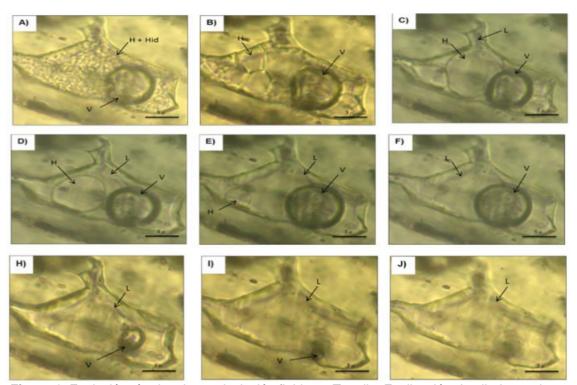


Figura 1. Evolución térmica de una inclusión fluida en Tatatila. Explicación detallada en el texto.

El caso del I.O.C.G. de Tatatila-Las Minas

El Distrito Minero Las Minas se localiza en la porción central del Estado de Veracruz, dentro de la Provincia Geológica del Macizo de Palma Sola.







Geológicamente el área está constituida por grandes paquetes de caliza del Cretácico inferior (Ki), que corresponden a la Formación Orizaba: estas han sido fuertemente afectadas por plegamientos de edad Laramídicas, así como por rocas plutónicas de composición desde gabroica hasta granítica con predominancia de dioritas con una edad de 14 ma a 12 ma (Ar/Ar), pertenecientes a la serie magmática calcialcalina. Estos cuerpos intrusivos generaron un metamorfismo de contacto y precipitación de menas; el Cenozoico está representado por una secuencia ígnea extrusiva (piroclástico principalmente), como son tobas basálticas, ceniza volcánica y dacitas del Terciario Inferior y Holoceno. La paragénesis mineral está compuesta principalmente de magnetita, calcopirita, bornita y oro asociado al tipo IOCG (Iron-Ore Copper-Gold, por sus siglas en inglés), con paragénesis típicas de sulfuros de cobre-magnetita +/- oro y ocasionales contenidos de cobre nativo. El yacimiento presenta un endo y exoskarn bien definido con una aureola de metamorfismo distal (mármol) de casi 1 Km. Presenta múltiples ebulliciones en un rango de temperaturas de 700 °C a 120 °C y salmueras saturadas en un rango de 30% a 70 % Eq. peso NaCl y diluidas para la fase distal y es un ejemplo de evolución de fluidos reductoras a oxidante que se refleja en el cambio de magnetita a hematita, para más detalle ver los trabajos de Castro Mora et al., (1994, 2010 y 2016), Dorantes Castro et al. 2016 y González Partida et al., 2017.

Se ha tomado un ejemplo de la fase hidrotermal tardía del sistema IOCG, y en la figura 1, se presenta una secuencia de eventos termodinámicos a baja temperatura donde: A): - 200°C, formación de hidrohalita (Hid) + hielo (H); B).-Temperatura eutéctica del sistema NaCl-H₂O, Te = - 21.1 °C donde funde la hidrohalita y queda el hielo (H); C).- cristales de hielo y liquido (L) con fase vapor (V).; de D-E nótese disminución paulatina de la fusión del ultimo cristal de hielo, F) fusión final a – 15 °C lo que corresponde a una salinidad de 18.6 % Eq. Peso NaCl. El calentamiento progresivo: H-I-J muestra la temperatura de homogeneización final (Th°C) en fase liquida con desaparición de la fase vapor, a







Th = 350 °C. Esto es lo que se conoce como temperatura mínima de atrapamiento, en la figura 2 se esquematiza un diagrama termodinámico del sistema NaCl-H₂O donde se puede apreciar que a esta temperatura se toca la curva de punto de burbuja, en muchos casos esta temperatura de homogeneización es casi igual a la temperatura real de atrapamiento (TRA en el diagrama); Para el caso que nos ocupa, a este fluido le corresponde una presión (P) de P =134 bars, y como el fluido es producto de ebullición se forma a una altura (H) de H= 1003 m lo que en gran parte corresponde a la aureola de metamorfismo externa del sistema hidrotermal.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto CONACyT # 268074 Intitulado: GEMex: Cooperación México-Europa para la investigación de sistemas geotérmicos mejorados y sistemas geotérmicos Supercalientes, dentro de los paquetes de trabajo: PT- 4.1 y PT-8.2 a quien se le reconoce el apoyo proporcionado

BIBLIOGRAFÍA

- Bodnar R. J. (1994): Philosophy of fluid inclusions analysis. In Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Short course of the working group (IMA) "inclusions in minerals" Benedetto De Vivo and Maria Luce Frezzotti eds. Pontignano-Siena pp. 1-6.
- Bodnar R. J. (2003a): Introduction to fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds. Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada, short Course Series Vol. 32, 1-8.
- Boiron M. C. and Dubessy J. (1994): Determination of fluid inclusion composition: microanalytical techniques. In Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Short course of the working group (IMA) "inclusions in minerals" Benedetto De Vivo and Maria Luce Frezzotti eds. Pontignano-Siena pp. 45-71.
- Castro Mora, Ortíz Hernández, Escamilla Casas, Cruz Chávez, 2016. metalogénesis de la mineralización tipo iocg relacionada al skarn del distrito minero las minas, estado de Veracruz. Tópicos de investigación en ciencias de la tierra y materiales; Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, vol. 3, pp.128 143.







- Castro-Mora, J., Hernández-Pérez, I., Vélez-López, J., Baca-Carreón, J.C.: Monografía Geológico-Minera del estado de Veracruz: Pachuca, Hidalgo, Consejo de Recursos Minerales, 1994.
- Castro-Mora, J.: Technical report of the field examinations in Las Minas, Veracruz: prepared for Source Exploration, Corp., Geoconsulting Ingenieros, S.C. 2010, 15p.
- Diamond, L. W. (1994): Introduction to phase relations of CO2-H2O fluid inclusions. In Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Short course of the working group (IMA) "inclusions in minerals" Benedetto De Vivo and Maria Luce Frezzotti eds. Pontignano-Siena pp. 131-158.
- Diamond, L. W. (2003): Systematics of H2O inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds..Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada, short Course Series Vol. 32, 55-81.
- Diamond, L. W. (2003): Introduction to gas-bearing, aqueous fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds.. Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada, short Course Series Vol. 32, 101-158.
- Diamond, L. W. (2003): Terms and symbols used in fluid inclusion studies. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds..Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada, short Course Series Vol. 32, 365-374.
- Dorantes Castro, Eduardo González Partida, Antoni Camprubi, Carles Canet, Luis Eduardo González Ruiz, J. E. Rodríguez Galeotte, J. Castro Mora. 2016. Características petrológicas y geoquímicas de los intrusivos relacionados a la mineralización del yacimiento tipo IOCG en la Zona Minera de Las Minas, Estado de Veracruz. ACTAS-INAGEQ.XXVI Congreso Nacional de Geoquímica, Morelia, Mich. 2016.PP 112-121.
- Dorantes-Castro2016. Características Petrológicas y Geoquímicas de los Intrusivos Relacionados a la Mineralización y Paragénesis del Skarn tipo IOCG en la Zona Minera de Las Minas, Estado de Veracruz, Instituto Politécnico Nacional, Tesis de Licenciatura, 120 p.
- Goldstein, R. H. And Reynolds, T. J. (1994): Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM Short course 31, Tulsa, 199 pp.
- González Partida E., Castro Mora J²., González Sánchez F., Núñez Miranda A., Díaz Carreño E. González Ruiz L E y González Ruiz D 2017. El yacimiento Exhumado del tipo IOCG en la Zona Minera de Las Minas-Tatatila, Estado de Veracruz: Hacia un tipo de Clasificación. XXXII, ETC...
- Roedder, E. (1984): Fluid inclusion . Min. Soc. Amer. Reviews in Mineralogy, 12, 644 pp.
- Shepherd T., Rankin A. H. and Alderton D. H. M. (1985): A practical guide to fluid inclusions studies. Blackie and Son Ltd.
- Van den Kerkhof A. M. and Hein U. F. (2001): Fluid inclusions petrography. Lithos 55, pp. 27-47, Elsevier ed.







Microtermometría de inclusiones fluidas y fluidos relacionados a la mineralización de manganeso en el distrito minero de Talamantes, Chih.

González Partida E. , Antoni Camprubi , De la Torre-González V. , Carles Canet , Rodríguez Díaz A.3, González Ruiz E. , González Ruiz D.

Centro de Geociencias, UNAM, Campus Juriquilla; Apartado postal 1-742, C.P. 7600, Querétaro, Qro., México.

Înstituto de Geología, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, México.

Instituto de Geofísica, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, México.

UMR-7566 G2R, Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandœuvre-lès- Nancy France.

Geología Minería y Consultoría, y CENIAPET, Cipreses 104 F. Jurica Querétaro, Qro., México.

RESUMEN

La zona mineralizada de vetas de manganeso de Talamantes se localiza en la porción sur de Estado de Chihuahua, El patrón estructural de la mineralización sique un rumbo NW – SE y N - S. La forma y dimensiones de las Vetas, presentan un rumbo NW 20° a 50° SE e inclinaciones de 40° a 85° al SW; otro rumbo al N -S con buzamientos al E y W, con espesores que varían de 0.5 m hasta 8.0 m. La alteración de origen hidrotermal principal es la silicificación, con halos externos de argilitización, siendo intensa. Las vetas presentan un zoneamiento da la superficie a profundidad que se ha dividido en zona de manganeso, barita intermedia y sulfuros profundos que acusan una paragénesis de: Psilomelano, Cryptomelano, Hollandita, Coronadita, pasando a barita con incipientes sulfuros de galena, esfalerita y pirita a profundidad. Las inclusiones fluidas fueron del tipo líquido+vapor (L+V) y los resultados de inclusiones fluidas presentan temperaturas de homogeneización (Th) en un rango de Th = 135 °C a 210 °C, con salinidades igualmente en un rango de 12 a 23 % Eq. peso NaCl, lo que muestra una salmuera densa y muy salada con respecto a lo que normalmente presentan los vacimientos epitermales clásicos.

Palabras Clave: Talamantes, Manganeso, inclusiones fluidas.







SUMMARY

The manganese mineralized zone of the veins of Talamantes is located in the southern portion of the State of Chihuahua, structural pattern of mineralization following a course NW - is and N - S. The shape and dimensions of the veins, present a course NW 20 ° to 50 ° are e slopes of 40 ° to 85 ° SW; another tack to the N - S with dips to the E and W, with thicknesses ranging from 0.5 to 8.0 mm. Alteration of primary hydrothermal origin is the silicified, with external argilitization matting, being intense. The veins have a zoning gives the surface to depth that has been divided into area of manganese, barite intermediate and deep sulphides that accuse a paragenesis of: Psilomelano, Cryptomelano, Hollandite, Coronadita, passing to barite with incipient sulphides of galena, sphalerite and pyrite at depth. Fluid inclusions were of the type liquid+vapor (L+V) and the results of fluid inclusions present temperature of homogenization (Th) in a range of Th = 135 ° C to 210 ° C, salinity also in a range of 12 to 23% equity. Weight NaCl, which shows a dense and very salty brine with regard to what normally have the classic epithermal deposits.

Key words: Talamantes, manganese, fluid inclusions.

GENERALIDADES

La zona mineralizada de Talamantes se localiza en la porción sur de Estado de Chihuahua, a 200 km al suroeste de Chihuahua y a 23 km recto al suroeste de Hidalgo del Parral, precisamente en el poblado de Talamantes.. De acuerdo a la clasificación de Provincias Fisiográficas de México o Geológica, la zona mineralizada de Talamantes se encuentra localizado dentro de la Provincia Sierra Madre Occidental, en la Subprovincia Sierras y Llanuras de Durango que se localiza en la porción centro-sur del Estado. En la zona se caracteriza por presentar dos tipos morfológicos distintos. Las zonas bajas y planas, con elevaciones que varían de 1550 hasta 1650 m s. n. m., formadas por planicies; y la zona de serranía formadas por depósitos ígneos con elevaciones desde 1650







hasta 1850 m.s.n.m. Las elevaciones mayores corresponden al Cerro Tepostete, (1800 m s. n. m.) y Cerro La Cruz con una altitud de 1760 m s. n. m.

Geología

El área estudiada se encuentra en la mesa de Talamantes, la cual está compuesta por una base de calizas y lutitas de estratificación delgada a media, muy plegadas, correlacionable con la formación Parral - Mezcalera de edad Cretácico inferior; que descansa discordantemente una secuencia volcánica y sobre volcanoclástica de edad Terciario que de antiguo a reciente está constituida por areniscas volcanoclásticas, aglomerados, una unidad compuesta por intercalación de brecha volcánica e ignimbritas y por toba riolítica. El espesor total del paquete volcánico se estima en 150 m (ver Figura 1). Estructuralmente en la zona mineralizada Talamantes predomina un sistema de fallas y fracturas de rumbo NW 15° SE, así tenemos que el Cerro El Tepostete se encuentra flangueado tanto al Este como al Oeste por sendas fallas normales, definiendo un horst; siguiendo hacia el oeste se tiene un pequeño graben y continuando en esa misma dirección se tiene la presencia de fallas normales escalonadas que definen grandes bloques caídos hacia el oeste. El conjunto general de estructuras que se observa en esta zona, así como su disposición y mineralización o ausencia de ésta, permiten definir por lo menos cuatro eventos de fallamiento que de antiguo a reciente son: 1.- Fallas y fracturas de rumbo preferencial NW 40° a 60° SE con echados de 45° a 65° hacia el NE, a las que se asocia mineralización de plata y posiblemente oro, estimándose que a profundidad este sistema puede presentar cobre, plomo y zinc. 2.- Fallas y fracturas de rumbo NW – SE, de carácter regional, que propiciaron la formación de amplias zonas de cizallamiento y brechas poco consolidadas que fueron cementadas por mineral de manganeso el cual contiene como mineral de arrastre altas concentraciones erráticas de plata y concentraciones de óxido de zinc importantes. 3.- Fallas y fracturas de rumbo general NW 25° SE, con echados de 45° a 60° e incluso ocasionales inclinaciones mayores de 80° hacia el SW, a las que se asocia principalmente barita.4.- Fallas post-minerales de pequeño







desplazamiento y fracturas de rumbo N 70° E a E – W con echados que varían de 74° hacia el SE y Sur hasta verticales y 87° hacia el NW, y Norte, que afectan a todos los sistemas previamente mencionados.

MÉTODO DE ESTUDIO

La microtermometría es un estudio previo indispensable para todo tipo de fluidas con anterioridad a la aplicación inclusiones de los espectroscópicos (UVF, FTIR, Raman etc.) o de análisis directo (crush-leach). Del análisis microtermométrico en inclusiones fluidas se obtienen tres tipos fundamentales de información. Te = temperatura eutéctica del sistema. Tff = temperatura de fusión del último cristal de hielo dentro de la inclusión, y Th = temperatura de homogeneización de fases (Ver Figura 2). El análisis se realiza con la ayuda de un microscopio petrográfico de luz transmitida, de 1000 aumentos, al que se le ha adicionado una platina térmica que permite el calentamiento de especímenes hasta los + 650 °C, y un sistema de enfriamiento a base de nitrógeno líquido que baja la temperatura hasta - 200 °C. El método consiste en provocar la solidificación (bajo observación microscópica) de las fases fluidas, mediante la disminución progresiva de la temperatura (hasta -200 °C). El punto de solidificación de una sustancia es función de su contenido salino, por lo cual esta determinación permite el cálculo del porcentaje de sales disueltas en la fase acuosa en fluidos subsaturados. La temperatura de fusión es la temperatura a la cual el último cristal de hielo en una inclusión previamente congelada desaparece. Por convención, la salinidad es calculada (usando los datos de Bodnar 1994, 2003, Potter 1977, Potter y Brown 1975 y 1977) a partir de la Tff asumiendo que el fluido solo contiene agua y NaCl. El análisis a altas temperaturas se fundamenta en homogeneizar las diferentes fases presentes a medida que se eleva la temperatura, así como obtener información sobre la temperatura de decrepitación (explosión) de la inclusión. El proceso de calentamiento se efectúa exactamente sobre las mismas inclusiones que se analizaron a baja temperatura, y es indispensable este análisis antes de







calentarlas, ya que existe la posibilidad de que se produzca una decrepitación, sobre todo cuando los fluidos son muy densos. La temperatura de homogeneización brinda información sobre la temperatura de formación del cristal y las temperaturas de fusión sobre la salinidad del fluido.

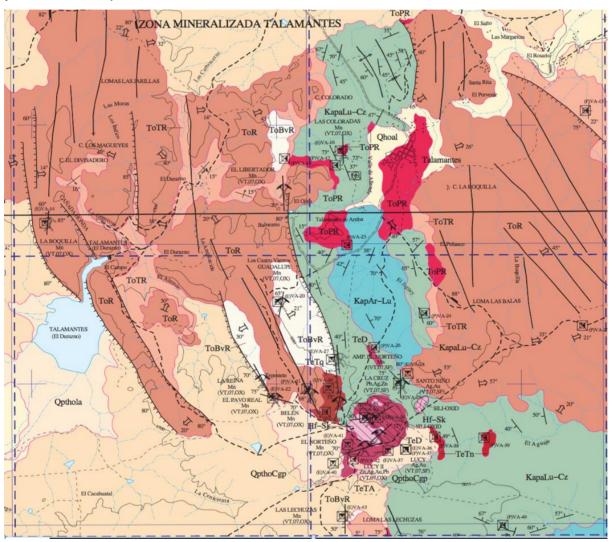


Figura 1.- Plano geológico de la zona de Talamantes. KapAr—Lu y Kapalu-Cz= arcillas y caliza de la Formación Parral, ToTR = rocas volcánicas intrusivas, ToR = rocas volcánicas extrusivas. Plano tomado del SGM, 2009.

Paragénesis mineral

La paragénesis está constituida por psilomelano, cryptomelano, hollandita, coronadita y hematita, pasando a profundidad y de manera transicional a barita







con incipientes sulfuros de galena, esfalerita y carbonatos de cobre (azurita y malaquita). La textura en botroides es común (Figura 2).

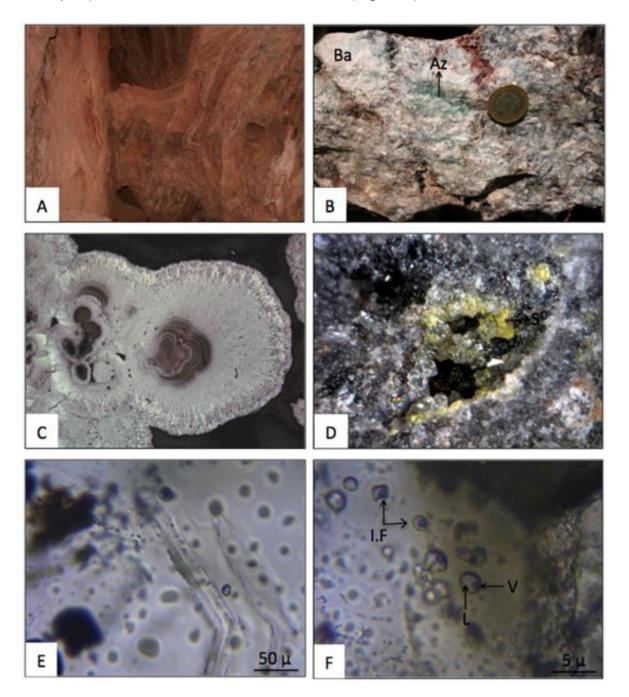


Figura 2.- A)- Frente de mina donde se observan los óxidos de manganeso (bandas rojas) intercalados con barita (bandas claras), B).- muestra de mano con barita (Ba) y azurita (Az), C).- Textura botroidal de la hollandita, D).- detalle de un vùgulo relleno por azufre nativo, E).- Ganga de cuarzo que muestra crecimiento primario con inclusiones fluidas (F) del tipo L=líquido y V =vapor.







RESULTADOS

En la tabla # 1, se presentan los resultados obtenidos por microtermometría de inclusiones fluidas (IF) obtenido de las diferentes estructuras mineralizadas en la zona. Las inclusiones fluidas fueron del tipo líquido+vapor (L+V) como se muestra en la figura 2. Las IF estudiadas fueron primarias relacionadas al crecimiento del cristal.

Tabla 1.- Resultados microtermométricos en muestras de mena y ganga de Talamantes.

A	В	- 0		D	E	F	G	H				K	L	M		N	0	P
NUESTRA	TEPOSTETE					TEPOSTETE			MORITA 7A			MORITA 7					SOCORRITO	
MINERAL	BARITA				ZOCABON			CUARZO				BARITA				CUARZO		
	Th(*C)			aCI %	ThrC	THRE	NaCl %	Thi	C T	fffic	NaCl %	Thrc	THE	NaCl		MC	Tfffc	NaCl %
	190	-22		3.70	188	-21.0	23.05	19		21.2	23.18	175	-13.0	16.85		83	-17.5	20.60
	190	-22		3.70	188	-21.0	23.05	19		21.2	23.18	175	-13.0	16.85	9 1	83	-17.5	20.60
	190	-22		3.70	188	-21.0	23.05	19		21.2	23.18	175	-13.0	16.85		83	-17.5	20.60
	189	-22		3.70	188	-21.0	23.05	19		21.2	23.18	175	-13.0	16.8		82	-17.5	20.60
	189	-22	.0 2	3.70	187	-21.0	23.05	19	1 4	21.2	23.18	174	-13.0	16.8	9 1	82	-16.0	19.45
	189	-22		3.70	187	-21.0	23.05	19		21.2	23.18	173	-13.0	16.8		82	-16.0	19.45
	189	-22		3.70	187	-21.0	23.05	19		21.2	23.18	173	-13.0	16.8		82	-16.0	19.45
	189	-22		3.70	187	-21.0	23.05	19		21.2	23.18	172	-13.0	16.85		81	-16.0	19.45
	189	-22		3.70	187	-21.0	23.05	19		21.2	23.18	172	-13.0	16.85		81	-16.0	19.45
	188	-22		3.70	186	-21.0	23.05	19		21.2	23.18	170	-13.0	16.85		81	-16.0	19.45
	188	-22		3.70	186	-21.0	23.05	18		21.2	23.18	170	-13.0	16.8		80	-16.0	19.45
	188	-22		3.70	185	-21.0	23.05	18		21.2	23.18	170	-12.5	16.4		80	-16.0	19.45
	188	-22		23.70	185	-21.0	23.05	18	9 .	21.2	23.18	169	-12.5	16.4		79	-16.0	19.45
	188	-22		3.70	184	-21.0	23.05	_		_		168	-12.5	16.4		77	-16.0	19.45
	188	-22		3.70	182	-21.0	23.05	_		\rightarrow		166	-12.5	16.4		76	-15.0	18.63
	188	-22		3.70	181	-21.0	23.05	+	_	\rightarrow		165	-12.5	16.4		75	-15.0	18.63
	189	-22		3.70	180	-21.0	23.05	_	_	\rightarrow		165	-12.5	16.4		73	-15.0	18.63
	190	-22		3.70				_		_		165	-12.0	15.90		72	-15.0	18.63
	189	-22		3.70				_	_	\rightarrow		165	-12.0	15.90		71	-15.0	18.63
	189	-22		13.70				_	_	_		164	-12.0	15.90		70	-14.0	17.79
	188	-22		3.70			_	_	_	\rightarrow		164	-12.0	15.90		70	-14.0	17.79
	187	-22		3.70			-	+		\rightarrow		163	-12.0	15.90		70	-14.0	17.79
	187	-22		3.70			-	+	_	\rightarrow		163	-12.0	15.90		69	-14.0	17.79
	187	-22		3.70			-	-	_	\rightarrow		162	-12.0	15.90		69	-14.0	17.79
	187	-22		3.70			-	-	_	\rightarrow		160	-12.0	15.90		69	-13.0	16.89
	186	-22		3.70			-	-	_	\rightarrow		160	-9.0	12.8		69	-13.0	16.89
	186	-22		3.70			_	+	_	\rightarrow		160	-9.0	12.8		68	-13.0	16.89
	185	-22	.0	3.70			-	+	_	\rightarrow		159	-9.0	12.8		68	-13.0	16.89
	\vdash	-	\rightarrow	\rightarrow			-	-	_	\rightarrow		157	-9.0	12.8		\rightarrow		
	\vdash	-	-	\rightarrow			-	+	_	\rightarrow		155	-9.0	12.8		\rightarrow		
UESTRA. I	_	REVNAI	_	_	REYNAL	_	_	REVNAU		_	PAVITO	154	-9.0	PAVITO	>	_	TEPOSTET	
NERAL	CUARZO			BARITA	- 1	5 2020	BARITA	BARITA BARITA A				2.77	BARITA B			CUARZO	110000	
-	TMC	THITE	NoCl %	TNAC	Titte	NaCl %	TIME	THINK	NaCl %	TMC	TITLE	NaCl %	TNAC	TIPE	NaCl %	Thric	1999 €	NaCl 1
	195	-15.6	19.33	185	-58.0	20.97	140	16.0	19.45	197	-17.3	20.45	210	-19.0	21.68	186	-22.0	23.70
	195	-15.6	19.13	184	18.0	20.97	140	-16.0	19.45	196	47.3	20.45	205	-19.0	21,68	186	-22.0	23.7
	194		42.42						19.45	195	-17.3	20.45	204	-29.0	21.68			23.7
		-15.6	19.13	184	-18.0	20.97	140	-16.0								186	-22.0	
	192	-15.6	19.13 19.13	183	-18.0	20.97	140 139	-16.0	19.45	196	-17.3	20.45	200	-19.0	21.68	186	-22.0 -22.0	23.7
	192 190	-15.6 -15.0	19.13 19.13 18.63	183 182	-18.0 -18.0	20.97 20.97	140 139 138	-16.0 -15.5	19.45 19.05	198	-17.3 -17.3	20.45	199	-29.0	21.68 21.68	186	-22.0 -22.0 -22.0	23.7
	192 190 188	-15.6 -15.0 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63	183 182 180	-18.0 -18.0 -18.0	20.97 20.97 20.97	140 139 138 139	-16.0 -15.5 -25.5	19.45 19.05 19.05	198 199 199	-17.3 -17.3 -17.0	20.45	199 195	-19.0 -19.0	21.68 21.68 21.68	186 187 187	-22.0 -22.0 -22.0 -22.0	23.7 23.7 23.7
	192 190 188 189	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63	183 182 180 179	-18.0 -18.0 -18.0 -18.0	20.97 20.97 20.97 20.97	140 139 138 139 138	-15.5 -15.5 -15.5	19.45 19.05 19.05 19.05	198 199 199 190	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0	20.45 20.22 20.22	199 195 194	-19.0 -19.0 -19.0	21.68 21.68 21.68 21.68	186 187 187 186	-22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0	23.7 23.7 23.7 23.7
	192 190 188 189 188	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63	183 182 180 179 177	-18.0 -28.0 -28.0 -28.0 -18.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97	140 139 138 138 139 138	-15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5	19.45 19.05 19.05 19.05 19.05	198 199 199 190 188	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0	20.45 20.22 20.22 20.22	199 195 194 192	-19.0 -19.0 -19.0 -19.0	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68	186 187 187 186 186	-22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0	23.7 23.7 23.7 23.7 23.7
	192 190 188 189 188 188	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63	183 182 180 179 177 175	-18.0 -28.0 -28.0 -38.0 -38.0 -38.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97	140 139 138 139 138 137 136	-16.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3	19.45 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88	198 199 199 190 188 181	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0	20.45 20.22 20.22 20.22 20.22	199 195 194 192 190	-19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -18.0	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97	186 187 187 186 186 187	-22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0	23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7
	192 190 188 189 188	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63	183 182 180 179 177	-18.0 -28.0 -28.0 -28.0 -18.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97	140 139 138 138 139 138	-15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5	19.45 19.05 19.05 19.05 19.05	198 199 199 190 188	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0	20.45 20.22 20.22 20.22	199 195 194 192	-19.0 -19.0 -19.0 -19.0	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68	186 187 187 186 186	-22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0	23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7
	192 190 188 189 188 188 188	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63	183 182 180 179 177 175 176	-18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -17.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22	140 139 138 139 138 137 136 135	-16.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3	19.45 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88	198 199 199 190 188 191 195	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0	20.45 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22	199 195 194 192 190 187	-19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -18.0 -18.0	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97	186 187 187 186 186 186	22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0	23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7
	192 190 188 189 188 188 188 188	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63	183 182 180 179 177 175 176 176	-18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -17.0 -17.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22 20.22	140 139 138 139 138 137 136 135 135	-15.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3	19.45 19.05 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88	198 199 199 190 188 191 195 195	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0	20.45 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22	199 195 194 192 190 187 186	-19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -18.0 -18.0 -18.0	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97	186 187 187 186 186 186 186	-22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0 -22.0	23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7
	192 190 188 189 188 188 188 188 189 187	15.6 15.0 15.0 15.0 15.0 15.0 15.0 15.0 15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63	183 182 180 179 177 175 176 176 176 176 175 175	-28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22	140 139 138 139 138 137 136 135 135 135 135 135	-15.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3 -15.3 -15.3 -16.0 -14.0	19.45 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88 18.88 17.79 17.79	198 199 199 190 188 191 195 195 195 195 195	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -16.0	20.45 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 30.22 30.22 30.45	199 195 194 192 190 187 186 185 185	19.0 19.0 19.0 19.0 18.0 18.0 18.0 18.0 18.0	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33	186 187 187 186 186 186 186 186 186	-22.0 -20.0 -20.0	23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7
	192 190 188 189 188 188 188 188 188 188 187 187	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63	183 182 180 179 177 175 176 176 176 176 175 175 175	-58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -57.0 -57.0 -57.0 -57.0 -57.0 -57.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22	140 139 138 139 138 137 136 135 135 135 135 135 135	-15.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3 -15.3 -16.0 -14.0	19.45 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88 18.88 17.79 17.79	198 199 199 190 188 191 195 195 195 195 195 199	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -16.0 -16.0	20.45 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 13.45 19.45	199 195 194 192 190 187 186 185 185 186 185	19.0 19.0 19.0 19.0 18.0 18.0 18.0 18.0 18.0 18.0 18.0 18	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 21.93 21.33	186 187 187 186 187 186 186 186 186 186 186	-22.0 -20.0 -20.0	23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7
	192 190 188 189 188 188 188 188 188 187 187 187	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63	183 182 180 179 177 175 176 176 176 176 176 176	-28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0 -27.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22	140 139 138 139 138 137 136 135 135 135 135 135 135 136	-15.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3 -16.0 -14.0 -14.0	19.45 19.05 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88 18.88 17.79 17.79 17.79	198 199 199 199 190 188 191 195 195 195 195 196 198	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -16.0 -16.0 -16.0	20.45 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 19.45 19.45	199 195 194 192 190 187 186 185 185 186 185	-29.0 -29.0 -29.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.5 -28.5 -28.5	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33	186 187 187 186 186 186 186 186 186 186 186	-22.0 -20.0 -20.0	23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7
	192 190 188 189 188 188 188 188 189 187 187 187	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63	183 182 180 179 177 175 176 176 177 175 176 176 176 176 176	-58.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -27.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22	140 139 138 138 137 136 135 135 135 135 135 136 136	-150 -153 -153 -153 -153 -153 -153 -153 -153	29.45 29.05 29.05 29.05 29.05 18.88 28.88 28.88 27.79 27.79 27.79 27.79	198 199 199 190 188 191 195 195 195 196 199 198	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0	20.45 20.12 20.12 20.12 20.12 20.12 20.12 20.12 20.12 19.45 19.45 19.45 19.45	199 195 194 192 190 187 186 185 185 186 186 186	29.0 29.0 29.0 28.0 28.0 28.0 28.0 28.0 28.5 28.5 28.5	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 21.69 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33	186 187 187 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0	21: 21: 21: 21: 21: 21: 21: 21: 21: 21:
	192 190 188 189 188 188 188 188 187 187 187 187 187 187	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79	183 180 179 177 175 176 176 176 175 175 175 175 176 176 177 175	-58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -57.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22	140 139 138 138 137 136 135 135 135 135 135 136 136 136 136	-150 -153 -153 -153 -153 -153 -153 -153 -153	29.45 29.05 29.05 29.05 28.88 28.88 28.88 27.79 27.79 27.79 27.79 28.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 195 195 194 190 198	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -16.0 -16.0 -16.0 -15.0 -15.0	20.45 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 13.45 19.45 19.45 19.45 19.45 19.45	199 195 194 192 190 187 186 185 186 186 186 186 186	29.0 29.0 29.0 28.0 28.0 28.0 28.0 28.0 28.5 28.5 28.5 28.5	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33	186 187 187 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0	21.1 21.1 21.1 21.1 21.1 21.1 21.1 21.1
	190 190 188 189 188 188 188 188 189 187 187 187 187 186 180	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -16.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79	183 182 180 179 175 176 176 176 176 175 176 176 176 177 178 176 177 177 178	-28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -27.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22	140 139 138 138 137 136 135 135 135 135 135 136 136 136 136 136 136	-150 -155 -155 -155 -155 -153 -153 -153 -153	29.45 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88 18.88 17.79 17.79 17.79 17.79 18.38 18.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 196 190 198 198 198	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -16.0 -16.0 -16.0 -15.0 -15.0	20.45 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 30.45 19.45 19.45 19.45 19.45 19.45 19.45 19.45	199 195 194 192 190 187 186 185 186 186 186 186 186 186	-29.0 -29.0 -29.0 -29.0 -29.0 -29.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.5	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33	186 187 187 186 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0	21: 21: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23
	192 190 188 189 188 188 189 187 187 187 185 184 180 175	-15.6 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79 17.79 17.79	183 182 180 177 175 176 176 176 176 175 175 176 176 176 176 177 175	-58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -58.0 -57.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.23 20.24 20.24 20.24 20.25 20.26 20.27	140 139 138 138 137 138 137 136 135 135 135 135 135 135 135 135 136 136 136 136 136 136 136 136 137 138	-150 -155 -155 -155 -155 -155 -153 -153 -153	19.45 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88 18.88 17.79 17.79 17.79 17.79 18.38 18.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 195 198 190 198 198 198 198 198	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -18.0	20.45 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 30.45 19.45	199 195 194 190 187 186 185 185 186 186 186 186 188	-19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.5	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33	186 187 187 186 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0	21: 21: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23
	192 190 188 189 188 188 188 189 187 187 187 187 185 180 180 175 177	-15.6 -15.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79 17.79 17.34	183 182 180 179 177 175 176 176 177 175 175 176 176 176 177 175 176 177 177	- 28.0 - 28.0 - 28.0 - 28.0 - 28.0 - 28.0 - 27.0 -	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 30.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.24 19.84 19.84 19.84 19.84	140 139 138 138 137 138 137 135 135 135 135 135 136 136 136 136 136 136 136 137 138 138 138 138 138 138 138 138 138 138	-160 -155 -155 -155 -155 -153 -153 -153 -153	29.45 29.05 29.05 29.05 29.05 28.88 28.88 28.88 27.79 27.79 27.79 27.79 28.38 28.38 28.38 28.38 28.38 28.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 196 198 198 198 198 199	-17.3 -17.3 -17.9 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -18.0	20.45 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 10.45 19.45 19.45 19.45 19.63 18.63 18.63	199 195 194 192 190 187 186 185 186 186 186 186 186 186	-19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.0 -18.5 -18.5 -18.5 -18.5 -18.5 -17.0 -17.0	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33	186 187 187 186 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0	21: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23
	192 190 188 189 188 188 188 189 187 187 187 187 187 187 180 180 177 177	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -16.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79 17.79 17.79 17.34 17.34	181 182 180 179 177 175 176 176 176 176 176 176 176 176 177 175 176 177 175 176 177 177		20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84	140 119 118 118 119 138 117 116 115 115 115 115 115 115 115 115 116 116	-16.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3 -16.0 -14.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0	29.45 29.05 29.05 29.05 29.05 29.05 28.88 28.88 27.79 27.79 27.79 27.79 28.38 28.38 28.38 28.38 28.38 28.38 28.38 28.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 196 199 198 198 198 199 199	-17.3 -17.3 -17.9 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -18.0	20.45 20.22 20.32	199 195 194 192 190 185 185 185 186 186 186 186 186 186 186	-19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.5	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33	186 187 187 186 186 186 186 186 186 186 186 186 186	-22.6 -22.0 -20.0	21: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23
	192 190 188 189 188 188 188 188 187 187 187 187 187 187	-15.6 -15.0 -16.0 -16.0 -17.0 -1	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79 17.79 17.79 17.34 17.34	183 182 189 179 177 175 176 176 176 176 176 176 176 177 175 176 177 175 176 177 177 177 177 177 177	- 98.0 - 98.0 - 98.0 - 98.0 - 98.0 - 98.0 - 97.0 -	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84	140 138 138 138 139 137 136 135 135 135 135 135 135 136 136 136 136 136 136 136 136 136 136	-16.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3 -16.0 -14.0 -14.0 -14.0 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.5 -14.5 -14.5 -14.5	39.45 19.05 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88 18.88 17.79 17.79 17.79 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 195 196 197 198 199 199 199 200	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -16.0 -16.0 -16.0 -15.0	20.45 20.27	199 195 194 192 190 187 185 185 186 186 186 186 186 186 188	-28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.5	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.34 21.35	186 187 187 186 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.6 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0	21: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23
	192 190 188 189 188 188 188 189 187 187 187 187 187 187 180 180 177 177	-15.6 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -15.0 -16.0	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79 17.79 17.79 17.34 17.34	181 182 180 179 177 175 176 176 176 176 176 176 176 176 177 175 176 177 175 176 177 177		20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84	140 119 118 118 119 138 117 116 115 115 115 115 115 115 115 115 116 116	-16.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3 -16.0 -14.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0 -16.0	29.45 29.05 29.05 29.05 29.05 29.05 28.88 28.88 27.79 27.79 27.79 27.79 28.38 28.38 28.38 28.38 28.38 28.38 28.38 28.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 196 199 198 198 198 199 199	-17.3 -17.3 -17.9 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -18.0	20.45 20.22 20.32	199 195 194 192 190 185 185 185 186 186 186 186 186 186 186	-19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.0 -19.5	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33	186 187 187 186 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.6 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0 22.0	21. 23. 33. 21. 23. 23. 23. 23. 23. 23. 23. 23. 23. 23
	192 190 188 189 188 188 188 188 187 187 187 187 187 187	-15.6 -15.0 -16.0 -1	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79 17.79 17.79 17.34 17.34 17.34 17.34	183 182 180 179 177 175 176 176 176 176 176 176 177 175 176 177 177 178 177 177 177 177 177 177	- 98.0 - 98.0 - 98.0 - 98.0 - 98.0 - 98.0 - 97.0 - 97.0 - 97.0 - 97.0 - 97.0 - 97.0 - 97.0 - 97.0 - 98.5 -	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84	140 138 138 138 139 137 136 135 135 135 135 135 135 136 136 136 136 136 136 136 136 136 136	-16.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3 -16.0 -14.0 -14.0 -14.0 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.5 -14.5 -14.5 -14.5	39.45 19.05 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88 18.88 17.79 17.79 17.79 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 196 197 198 199 199 199 199 199 200 201	-17.3 -17.3 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -17.0 -18.0	20.45 20.22	199 195 194 192 190 186 185 186 186 186 186 186 186 186 186 186 186	-28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.5	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.32 21.33 21.34 21.35	186 187 187 188 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.0 22.0	21. 23. 23. 23. 23. 23. 23. 23. 23. 23. 23
	192 190 188 188 188 188 188 188 187 187 187 187	-15.6 -15.0 -1	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79 17.79 17.34 17.34 17.34 17.34 17.34	183 182 180 179 177 176 176 176 176 176 176 176 176 176	- 98.0 - 98.0 - 98.0 - 98.0 - 98.0 - 98.0 - 97.0 - 97.0 - 97.0 - 97.0 - 97.0 - 97.0 - 98.5 -	20,97 20,97 20,97 20,97 20,97 20,97 20,97 20,22 20,22 20,22 20,22 20,22 20,22 19,84	140 138 138 138 139 137 136 135 135 135 135 135 135 136 136 136 136 136 136 136 136 136 136	-16.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3 -16.0 -14.0 -14.0 -14.0 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.5 -14.5 -14.5 -14.5	39.45 19.05 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88 18.88 17.79 17.79 17.79 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 196 198 198 198 199 199 200 201	-17.3 -17.3 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -18.9	20.45 20.22 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 10.45	199 195 194 192 190 186 186 185 186 186 186 186 186 186 186 185 186 188 188 188 188 188 188 188 188 188	-29.0 -29.0 -29.0 -29.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.5	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.34 21.35	186 187 187 188 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6	21: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23: 23
	192 190 188 188 188 188 188 188 188 187 187 187	-35.6 -35.0 -35.0 -35.0 -35.0 -35.0 -35.0 -35.0 -35.0 -35.0 -35.0 -35.0 -35.0 -36.0 -3	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79 17.79 17.79 17.79 17.34 17.34 17.34 17.34 17.34 17.34 17.36 17.26 17.26	183 182 189 179 175 176 176 176 177 175 176 177 175 176 177 177 177 177 177 177 177		20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 17.34	140 138 138 138 139 137 136 135 135 135 135 135 135 136 136 136 136 136 136 136 136 136 136	-16.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3 -16.0 -14.0 -14.0 -14.0 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.5 -14.5 -14.5 -14.5	39.45 19.05 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88 18.88 17.79 17.79 17.79 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 196 198 198 198 199 199 200 201	-17.3 -17.3 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -18.9	20.45 20.22 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 10.45	199 195 194 192 190 190 186 185 186 186 186 186 186 188 188 188 188 188	-29.0 -29.0 -29.0 -29.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.5	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.34 21.35	186 187 187 188 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6	23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7
	192 190 198 188 188 188 188 188 188 187 187 187 18	-35.6 -35.0 -36.0 -3	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79 17.79 17.79 17.34 17.34 17.34 17.34 17.34 17.36	183 182 189 179 175 176 176 176 176 176 176 176 176 176 177 175 176 177 177 178 179 179 179 179 179 179 179 179 179 179	- 98.0 - 28.0 - 28.0 - 28.0 - 28.0 - 27.0 - 27.0	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 19.84	140 138 138 138 139 137 136 135 135 135 135 135 135 136 136 136 136 136 136 136 136 136 136	-16.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3 -16.0 -14.0 -14.0 -14.0 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.5 -14.5 -14.5 -14.5	39.45 19.05 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88 18.88 17.79 17.79 17.79 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 196 198 198 198 199 199 200 201	-17.3 -17.3 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -18.9	20.45 20.22 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 10.45	199 195 194 190 190 187 185 185 185 186 186 186 186 186 188 189 189 189 199 199 199 199 199 199	-29.0 -29.0 -29.0 -29.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.5	21.48 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.34 21.35	186 187 187 188 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6	21.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23.7 23
	192 190 198 188 188 188 188 188 188 187 187 187 18	-35.6 -35.0 -36.0 -3	19.13 19.13 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 18.63 17.79 17.79 17.79 17.79 17.34 17.34 17.34 17.34 17.34 17.36	183 189 179 177 175 176 176 176 176 177 175 176 177 177 178 179 179 179 179 179 179 179 179 179 179	-98.0 -98.0 -98.0 -98.0 -98.0 -98.0 -98.0 -97.0 -97.0 -97.0 -97.0 -97.0 -97.0 -97.0 -98.5	20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.22 20.22 20.22 20.22 20.22 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 19.84 17.34 17.34	140 138 138 138 139 137 136 135 135 135 135 135 135 136 136 136 136 136 136 136 136 136 136	-16.0 -15.5 -15.5 -15.5 -15.5 -15.3 -15.3 -15.3 -16.0 -14.0 -14.0 -14.0 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.7 -14.5 -14.5 -14.5 -14.5	39.45 19.05 19.05 19.05 19.05 19.05 18.88 18.88 18.88 17.79 17.79 17.79 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38 18.38	198 199 199 190 188 191 195 195 195 196 198 198 198 199 199 200 201	-17.3 -17.3 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -17.9 -18.9	20.45 20.22 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 20.32 10.45	199 195 194 192 192 185 185 185 186 186 188 188 188 188 188 188 188 188	-29.0 -29.0 -29.0 -29.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.0 -28.5 -28.5 -28.5 -28.5 -28.5 -28.5 -28.5 -28.5 -28.5 -28.5 -28.5 -28.0 -27.0	21.68 21.68 21.68 21.68 21.68 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 20.97 21.33 21.33 21.33 21.33 21.33 21.34 21.35	186 187 187 188 186 186 186 186 186 186 186 186 186	22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6 22.6	21.7 21.7







INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN

En Talamantes los resultados de inclusiones fluidas presentan temperaturas de homogeneización (Th) en un rango de Th = 135 °C a 210 °C, con salinidades igualmente en un rango de 12 a 23 % Eq. peso NaCl, lo que muestra una salmuera densa y muy salada con lo que normalmente presentan los yacimientos epitermales clásicos. En las figuras 3 y 4, se presenta de manera resumida el comportamiento antes señalado y por otro lado se manifiesta la baja presión en que los fluidos fueron formados y por ende poca profundadas con respecto a la posición que presentan las estructuras hoy día.

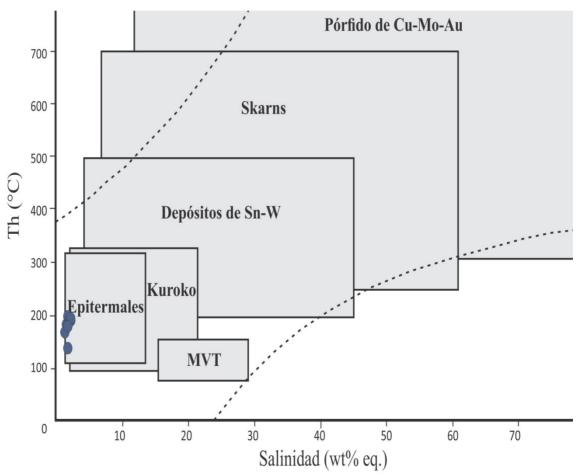


Figura 3.- Diagrama que muestra la temperatura de homogeneización & salinidad de Talamantes (Puntos) y su relación con otros tipos de yacimientos. Modificado de Shepherd et al., (1985).







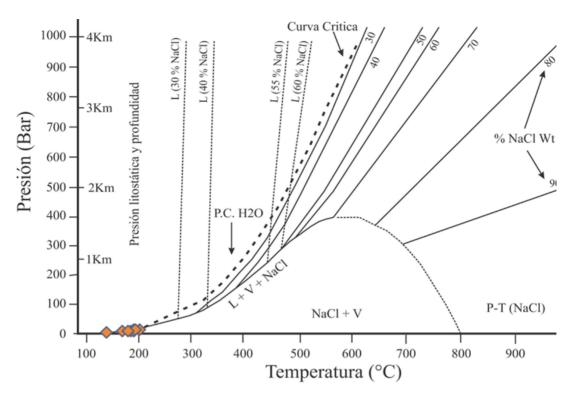


Figura 4.- Diagrama que muestra la presión & Temperatura donde se han graficado los resultados del yacimiento de Talamantes (cuadros naranja).

La aplicación durante las últimas décadas del conocimiento adquirido sobre los fluidos asociados, así como el desarrollo de nuevas y más precisas técnicas analíticas, ha permitido profundizar en el conocimiento sobre el origen y depósito de cualquier tipo de yacimiento. La interacción entre la roca o rocas—almacén y los diferentes fluidos que han circulado por ellas, así como la composición de estos últimos, queda registrado bajo la forma de cambios texturales y atrapamiento de los paleofluidos bajo la forma de inclusiones fluidas. Existen diversas clasificaciones de los depósitos de manganeso basadas en criterios diferentes dependiendo de cada autor. Las clasificaciones generales en las que coinciden más autores se basan en (1) las características genéticas del depósito, o (2) en la estructura y la litología encajonante. Recientemente, la clasificación geoquímica y geotectónica de los yacimientos de manganeso se ha utilizado con éxito para determinar el origen de los depósitos a partir de la composición en elementos mayores y traza (Rodríguez-Díaz et al., 2005). Los procesos primarios de







depositación del Mn en ambientes hidrotermales y sedimentarios han sido estudiados en diversos regímenes tectónicos y geoguímicos. Los depósitos hidrotermales de manganeso, por lo general, son volumétricamente mucho menores que los sedimentarios. Tradicionalmente los depósitos hidrotermales formados en el fondo marino han sido clasificados en yacimientos vulcanogénicos y no vulcanogénicos (o sedimentario-exhálativos), en función de la presencia o ausencia de rocas volcánicas próximas o distales en la secuencia mineralizada. Sin embargo, los depósitos actuales de manganeso relacionados con dorsales oceánicas o con arcos de islas presentan características de ambas tipologías. Existen dos tipos de depósitos hidrotermales, los que se están generando actualmente en manantiales termales continentales y ventilas submarinas, también llamados sistemas hidrotermales activos, y los sistemas hidrotermales fósiles representados por mineralizaciones de óxidos de manganeso dispuestos en vetas, brechas y mantos. Los depósitos de Mn de tipo veta pueden relacionarse genéticamente con depósitos epitermales y sistemas geotermales, ciertas paragénesis son comunes tanto en depósitos de manantial termal recientes como fósiles (Hewett, 1964; Roy, 1981; Roy, 1992). Por ejemplo, El Oro y Hostotipaquillo, México; Cirotan, Indonesía; Cavnic, Rumania; Waihi y Thames en Nueva Zelanda; Orcocampa, Perú, Butte en Montana, Hongshidong y Heishansi en China, etc. (Hamilton y Myers, 1967; Sidorov et al., 1980; Fan y Yang, 1999; Leroy et al., 2000). Los depósitos epitermales de tipo veta que contienen Mn pueden ser separados en 5 grupos (Hewett, 1964): (a) vetas de Mn cercanas a la superficie original del depósito, seguidas de (b) vetas a mayor profundidad con barita; (c) vetas con mayor predominancia en fluorita, (d) vetas de Au-Ag, y (e) vetas de metales base, en Talamantes los resultados acusan que las vetas pertenecen a vetas de metales base.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto de PAPIIT# IG100116, de la UNAM, a quien se le agradece y reconoce el apoyo financiero proporcionado.







REFERENCIAS

- Bodnar R. J. (1994): Philosophy of fluid inclusions analysis. In Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Short course of the working group (IMA) "inclusions in minerals" Benedetto De Vivo and Maria Luce Frezzotti eds. Pontignano-Siena pp. 1-6.
- Bodnar R. J. (2003a): Introduction to fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds..Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada, short Course Series Vol. 32, 1-8.
- Bodnar R. J. (2003b): Introduction to aqueous-electrolyte fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds..Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada, short Course Series Vol. 32, 81-100.
- Bodnar R. J. (2003c): Reequilibration of fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds..Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada, short Course Series Vol. 32, 213-231. Fan, D.; y Yang. 1999. Introduction to and classification of manganese deposits of China. Ore Geology Reviews. 15, pp. 1-13.
- Hamilton, W.; y Mayers, W.B. 1967. The nature of batolitos. U.S. Geological Survey. C1-C30. Hariya, Y.; y Tatsumi, M. 1981. Hydrogen isotopic composition of MnO(OH) minerals from manganese oxide and massive sulfide (Kuroko) deposits of Japan. Contributions to Mineralogy and Petrology. 77, pp. 256–261.
- Hewett, D.F. 1964. Veins of hypogene manganese oxide minerals in the southwestern United States. Economic Geology. Vol. 59, No. 8, pp. 1429-1472
- Leroy, J.L; Hubé, D; y Marcoux, E. 2000. Episodio depositation of Mn minerals in cockade breccia structures in three low- sulfidation epitermal deposits: A mineral stratigraphy and fluid-inclusion approach. The Canadian Mineralogist. Vol. 38, pp. 1125-1136
- Potter, R. W. (1977): Pressure corrections for fluid inclusions homogeneization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl- H2O: United States Geological Survey Journal of research, v. 5, p. 603-607.
- Potter, R. W. II and Brown, D. L. (1975): The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0°C to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of the available literature data: United States Geological Survey Open File Report, 75-636, 31 p.
- Potter, R. W. II and Brown, D. L. (1977): The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0°C to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature: Preliminary steam tables for NaCl solutions: United States Geological Survey Bulletin 1421-C, p C1-C36.
- Roy, S. 1981. Manganese Deposits. Academic Press. Londes, 458 p.
- Roy, S. 1992. Environments and Processes of Manganese of Manganese deposition. Economic Geology, 87, pp.1213 -1236.







- Sidorov, A.A.; Naiborodin, V.I.; y Savva, N.E. (1980): Manganese mineral associations in gold-silver deposits. En Geology and Geochemistry of manganese. Varentsov, I.M; y Grasselly, Gy. (Eds.). Hungria. Vol. 1, pp. 285-289.
- Shepherd T., Rankin A. H. and Alderton D. H. M. (1985): A practical guide to fluid inclusions studies. Blackie and Son Ltd.







Análisis de coque de petróleo como aditivo en mezclas de carbones para la producción de coque metalúrgico, utilizando un horno de pared móvil

Nadia Vite Hernández^{1*}, José Luis Muñoz García^{2,3}, Kinardo Flores Castro¹, Aurora Rodríguez-Monreal², Edith Madaí Colunga Urbina². Nancy Verónica Pérez Aguilar².

¹Laboratorio de Geoquímica, Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184

Universidad Autónoma de Coahuila. Saltillo, Coahuila. C.P. 25280
 Industrial Minera México, S.A. de C.V. Nueva Rosita, Coahuila. C.P. 26880.
 Nadia. Vite @hotmail.com*, joseluis.munoz@mm.gmexico.com

RESUMEN

El proceso de coquización de algunos carbones de baja materia volátil para la producción de coque metalúrgico en hornos con recuperación de subproductos es acompañado por la ejecución de presiones excesivas en las paredes que pueden ser peligrosas y destruir las paredes de los hornos. Se acepta generalmente que las presiones de coquizado son originadas por la materia volátil que se desprende del carbón y que es retenida como vapores presurizados atrapados dentro de la capa plástica de la carga de carbón que se está coquizando. (Psomiadou, 1993.)

Para disminuir la presión que ejercen estos carbones, generalmente se utiliza la adición de inertes a la mezcla, tales como el coque de petróleo, el coque breeze y la antracita. En este estudio, se utiliza el coque de petróleo como aditivo para conocer su efecto en la presión ejercida en las paredes de los hornos por este tipo de carbones.

Palabras clave: coquización, capa plástica, materia volátil, aditivos, coque de petróleo.

ABSTRACT

The carbonization of some low volatile matter coals for the production of metallurgical coke in byproducts type ovens is accompanied by the exertion of excess pressures on the walls which can be dangerous and destroy the walls. It is generally accepted that coking pressure originates from the volatile matter released from the coal being retained as pressurized vapours trapped within the plastic layer of the carbonizing coal charge.







To decrease the pressure exerted by these coals, generally is used the addition of additives in the mix, usually inert, such as petroleum coke, coke breeze and anthracite, in this survey, will be used as an additive petroleum coke to see its effect on the pressure exerted on the walls of ovens by these type of coals.

INTRODUCCION

Se conoce que las altas presiones de coquizado están asociadas a algunos carbones de bajo volátil (menor de 24%). También es sabido que las presiones mayores de 2 psi pueden dañar permanentemente las paredes de los hornos con recuperación de subproductos y que éstas presiones de coquizado sólo pueden medirse, de forma segura, coquizando el carbón en hornos de pared móvil como el que se utilizó en éstas pruebas.

El coque de petróleo es un producto residual de elevado contenido en carbono resultante de la pirolisis de las fracciones pesadas obtenidas en el refino del petróleo, que ha pasado a través de un estado líquido cristalino (también denominado meso fase) durante el proceso de carbonización y que está constituido por carbono no grafítico pero grafitizable (Rodríguez, 1989). Básicamente existen dos tipos de coque de petróleo, el coque verde y el coque calcinado, que es coque verde sometido a un proceso de calcinación en horno rotatorio o de solera. El coque verde no se somete al proceso de calcinación y así se comercializa siendo el de mayor producción mundial. El uso principal de éste coque verde es en las centrales térmicas o cementeras. Otra de sus aplicaciones es el de aditivo en mezclas de carbones destinadas a producir coque metalúrgico, cuyo estudio es el objetivo principal de éste trabajo.

El coque de petróleo como aditivo en la coquización del carbón.

Es difícil obtener carbones que por sí solos cuenten con todas las características para obtener coques de máxima calidad, por lo que la mayoría de los productores de coque utilizan mezclas de carbones para alimentar los hornos. Para mejorar las calidades de las mezclas generalmente se utiliza la adición de sustancias







aglomerantes llamados aditivos. Los aditivos generalmente utilizados en las mezclas de carbones son el coque de petróleo crudo, el coque fino o breeze y la antracita. El coque de petróleo y el breeze, se utilizan cuando los carbones tienen exceso de propiedades coquizantes y siempre se agregan en pequeñas proporciones, aunque se ha llegado a adiciones de hasta el 40% (Madias, 1988). En cualquier caso, ha de tenerse en cuenta que el contenido de azufre del coque de petróleo será un factor limitante en cuanto a la cantidad a adicionar. El efecto de la adición es aumentar el contenido del carbón fijo del coque y en algunos casos aumentar la estabilidad así como ayudar a reducir la presión de expansión de la mezcla de carbones.

En este sentido se ha enfocado el presente trabajo, cuyos objetivos se han centrado en los siguientes aspectos: el comportamiento que la proporción añadida de coque de petróleo tiene sobre las propiedades coquizantes de las mezclas, la calidad de los coques metalúrgicos resultantes y finalmente, el efecto en la disminución de la presión de coquización.

AREA DE TRABAJO, METODOS ANALITICOS Y MATERIALES.

Ubicación

La unidad Nueva Rosita, pertenece a Industrial Minera México S.A. de C.V., la principal empresa productora de cobre en el país y se encuentra ubicada en el Estado de Coahuila, en la región carbonífera (Fig. 1). Comprende dos tajos a cielo abierto, una planta de preparación de carbón y una planta coquizadora.



Figura 1. Plano de localización de las Cuencas Carboníferas de Coahuila. (Rivera-Martínez et al, 2003).







La planta Coquizadora de Nueva Rosita Coahuila consta de una batería de 21 hornos con recuperación de subproductos (alquitrán, sulfato de amonio, naftaleno, aceite ligero y aromáticos como: benceno, tolueno y xileno), cada uno con una capacidad de 16 toneladas de carbón fino lavado, coquizando el carbón a una temperatura de 1200° C en un proceso que dura 24 horas. La capacidad de producción anual de la batería es de 100,000 toneladas.





Figura 2. a) Planta Coguizadora de Nueva Rosita Coahuila. b) Horno de pared móvil.

Para este estudio se utilizó un horno experimental de pared móvil, de diseño propio, con capacidad de 200 kg de carbón, el cual coquiza la materia prima a una temperatura de 1200 ° C, en 10 Horas y cuya característica principal es la determinación de las presiones de coquizado de los carbones.

METODOLOGÍA

Para todas las pruebas se utilizó como materia prima carbón fino lavado del Tajo la Lavadora, Manto no. 3, el cual es carbón de volátil bajo, y también es el manto de mayor volumen y mejor calidad. También se utilizó coque de petróleo del tipo retardado verde, sin calcinar, de procedencia de Estados Unidos de Norteamérica.

Se realizaron 9 pruebas, la primera utilizando carbón del manto 3 en un 100%, siendo la base de comparación en el análisis. Para las siguientes pruebas se adicionó una cantidad de 2% hasta llegar al 16%, aumentando la proporción de coque de petróleo en un 2% para cada prueba y así conocer su efecto en la







presión de coquizado. Para cada prueba se determinaron las características químicas y físicas de la mezcla y del coque producido, además de la presión de coquizado en el horno.

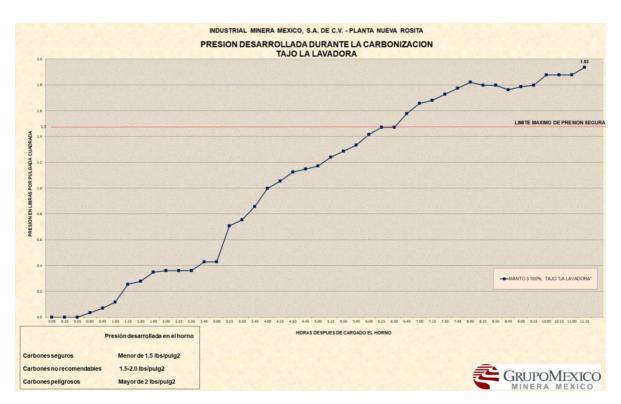
La calidad del coque de petróleo utilizado es la siguiente:

Tabla 1. Calidad del coque de petróleo de importación.

% Humedad	% Materia Volátil.	% Carbón Fijo.	% Ceniza	% Azufre	Kcal/Kg.
6.59	13.31	85.62	1.07	3.72	8550.5

RESULTADOS

Prueba de carbones No.1. Se cargó el horno experimental con carbón del Tajo la Lavadora Manto 3, 100%. Los resultados se muestran a continuación:



Grafica 1. Comportamiento de la Presión ejercida en el horno experimental, Manto No. 3, 100 %.

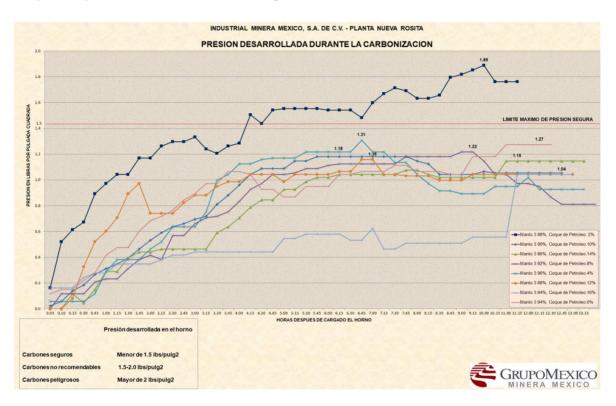






La gráfica muestra que el carbón del Manto 3, Tajo la Lavadora no es apto para coquizarlo solo, debido a que genera una presión máxima de 1.93, excediendo el límite de presión segura equivalente a 1.5 libras por pulgada cuadrada. La coquización de este carbón es peligrosa para los hornos debido a que puede dañar las paredes de los mismos.

Posteriormente se realizaron 8 pruebas agregando diferentes proporciones de coque de petróleo, obteniendo los siguientes resultados:



Grafica 2. Comportamiento de la Presión en el horno experimental de las mezclas entre el Manto 3, Tajo la Lavadora y Coque de Petróleo.

La gráfica muestra que al incrementar la proporción de coque de petróleo a la mezcla, la presión de coquizado disminuye. La siguiente tabla concentra los valores de la presión ejercida en las diferentes pruebas.







Tabla 2. Presiones de coquizado (Psi) contra % de coque de petróleo en la mezcla.

0%	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%
1.93	1.89	1.31	1.27	1.22	1.18	1.16	1.15	1.04

A continuación, se muestran los resultados de los análisis realizados a las diferentes mezclas requeridas en las pruebas.

Tabla 3. Análisis químicos de las mezclas de carbones que alimentaron al horno.

% Coque Petróleo.	% Humedad	% Materia Volátil	% Carbón Fijo	% Ceniza.	Kcal/kg.	% Azufre.	F.S.I.
0	4.4	21.53	66.89	11.58	7641.9	0.859	9.0
2	4.1	21.97	66.51	11.52	7710.5	0.863	9.0
4	3.5	19.27	69.32	11.41	7789.5	0.929	8.0
6	5.2	21.03	68.07	10.90	7641.4	0.943	9.0
8	5.8	19.47	70.01	10.52	7819.1	0.991	8.0
10	3.3	21.34	68.56	10.10	7675.9	1.180	9.0
12	2.8	20.92	69.00	10.08	7651.6	1.200	8.5
14	3.4	20.28	69.95	9.77	7653.6	1.292	9.0
16	6.1	19.96	70.83	9.21	7779.4	1.656	8.5

Los resultados evidencian que a medida que aumenta la proporción de coque de petróleo, la calidad de la mezcla también se incrementa (disminuye el % de ceniza). Respecto al coque metalúrgico producido a partir de las pruebas, los resultados de calidad con base en las características físicas y químicas se muestran a continuación.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Con base en los resultados de las pruebas efectuadas, se comprobó que la adición de coque de petróleo efectivamente disminuye la presión de coquizado de los carbones de bajo volátil. Aumentando la adición se puede mejorar la calidad del coque metalúrgico producido (% de carbón fijo, ceniza), aunque se debe tener precaución debido a que también aumenta el contenido de azufre. De acuerdo con







lo anterior, la mejor adición para estas pruebas es una proporción del 10% de coque de petróleo.

Tabla 4. Calidad del Coque Metalúrgico producido.

% Coque Petróleo	% Materia Volátil	% Carbón Fijo	% Ceniza	% Azufre	Estabilidad	Porosidad	% +4"
0	1.01	84.52	14.47	0.957	44.90	58.94	20.35
2	1.39	85.18	13.43	0.961	45.95	57.92	23.17
4	1.61	85.94	12.45	0.997	46.25	57.03	25.16
6	2.64	86.15	11.21	1.033	47.70	56.52	25.19
8	1.16	86.30	12.54	1.136	49.75	56.25	25.66
10	1.18	86.64	12.18	1.146	51.00	55.20	25.89
12	1.31	87.01	11.68	1.226	51.55	55.18	29.49
14	0.65	88.06	11.29	1.335	53.90	54.04	32.39
16	0.71	88.89	10.40	1.628	61.50	53.85	42.09

Por lo que se refiere a otras características del coque metalúrgico producido, se observa que la estabilidad aumenta, lo que es deseable para este tipo de coques, además del aumento de tamaño y disminución en la porosidad.

AGRADECIMIENTOS:

A Industrial Minera México [Grupo México], Unidad Nueva Rosita, Coahuila, por las facilidades otorgadas para la realización de *estancias profesionales* en el *laboratorio* de carbón y coque, que permitieron la realización de pruebas en Planta Piloto.

REFERENCIAS

Madias, J., Colombo. L y Ruiz, O. Rev. metal. Madrid, 24 (1) (1988) (8-15).

Psomiadou, Elen, 1993, Coking Pressure and Coke Structure, Master's Thesis, Loughborough University of Technology.

Rivera Martínez, J. C. y Alcocer Valdés C. 2003. La situación actual del aprovechamiento del carbón en el Estado de Coahuila. Boletín Técnico del Consejo de Recursos Minerales, IX, 54.2-19.

Rodríguez-Reinoso, F., Carbón, 27(1989) 305-312.



GEOQUÍMICA AMBIENTAL Y SALUD









Estudio preliminar del método de extracción y detección de HAPs utilizando arena de Otawa

Montiel García Patricia Candelaria ¹ y Ramírez González Adriana ²
¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Ciudad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo, Km 4.5, Col. Carboneras, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Apartado Postal 70-472, Coyoacán 04510, Mexico, D.F.

* pmontiel@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Este estudio consistió en utilizar arena de Ottawa como blanco de matriz de sólidos, probando cuatro métodos (M-4, M-5, M-6 y M-8) de contaminación artificial con 16 HAPs prioritarios y utilizando dos métodos de extracción Hexano:Acetona 1:1 y Diclorometano:Acetona 1:1 por medio de la extracción asistida por microondas (MAE) y realizando la cuantificación por Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (CG-MS). La muestra que obtuvo los mejores resultados fue la M-5, en donde se acondicionaron 50 g de Arena + 10 ml de diclorometano + 25 ml de solución estándar de 20 μg/ml de los 16 HAPs, ya que en este acondicionamiento se obtuvieron las concentraciones más altas de 7 HAPs (Fluoreno de 0.5603 μg/ml, Fenantreno 2.9185 μg/ml, Antraceno 9.1584 μg/ml, Pireno 5.4917 μg/ml, Benzo(k)fluoranteno 8.7777 μg/ml, Indeno(1,2,3-cd)pireno 1.4012 μg/ml y Dibenzo(a,h)antraceno de 6.2195 μg/ml) utilizando la mezcla Hexano:Acetona 1:1 (H:A).

Palabras Clave: Arena de Otawa, HAPs, Extracción asistida por microondas, Cromatografía de Gases-Masas.

ABSTRACT

This study consisted on using Ottawa sand as a solid matrix target, testing four methods (M-4, M-5, M-6 and M-8) of artificial contamination with 16 priority HAPs and using two extraction methods: Hexane:Acetone 1:1 and Dichloromethane: Acetone (1:1) through microwave assisted extraction (MAE) and quantification by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The sample that obtained the best results was the M-5, in which 50 g of Arena + 10 ml of dichloromethane + 25







ml of standard solution of 20 μ g/ml of the 16 HAPs were conditioned, because in this conditioning the highest concentrations of 7 HAPs were obtained (Fluorene of 0.5603 μ g/ml, Phenanthrene 2.9185 μ g/ml, Anthracene 9.1584 μ g/ml, Pyrene 5.4917 μ g/ml, Benzo(k)fluorantene 8.7777 μ g/ml, Indene(1,2,3-cd)pyrene 1.4012 μ g/ml and Dibenzo(a,h)anthracene of 6.2195 μ g/ml) using the Hexane:Acetone 1:1 (H:A) mixture.

Keywords: Ottawa Sand, HAPs, Microwave Assisted Extraction, Gas-Mass Chromatography

INTRODUCCIÓN

En 1976 la EPA desarrolló una lista de compuestos llamados "contaminantes prioritarios" por lo que fue necesario responder con metodologías analíticas que pudieran ser utilizadas para detectar estos compuestos (Iniestra y Velásquez, 1999). La necesidad de determinar concentraciones bajas de contaminantes así como la complejidad de la matriz significa que los métodos analíticos con alta sensibilidad, selectividad y resolución serán aplicados a muestras tanto de suelo, sedimento, agua y otras muestras ambientales. La preparación elaborada de la muestra implica el aislamiento y el enriquecimiento del analito antes del análisis final, el cual se realiza generalmente usando la cromatografía de gas (CG) o la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). La extracción de contaminantes orgánicos de muestras de suelo requiere del uso de disolventes orgánicos, el cual compite por liberar al analito retenido por la alta actividad de la matriz. Los métodos tradicionales emplean volúmenes grandes de solventes bajo condiciones agresivas de agitación y/o de temperatura. Las técnicas más recientes de extracción, tales como extracción fluidizada supercrítica (SFE), extracción líquida presurizada (PLE) y extracción asistida por microondas (MAE), son muy atractivas porque son más rápidas, utilizan cantidades mucho más pequeñas de solventes y son ambientalmente técnicas amigables. MAE permite la extracción rápida de solutos de matrices sólidas empleando energía de la microonda como fuente de calor, con una eficacia de extracción comparable a las técnicas clásicas, ofrece varias ventajas, tales como tiempo reducido de la extracción (20-30 min por







muestra) y bajo consumo de solvente (30 ml en MAE contra 300-500 ml en la extracción de Soxhlet). La técnica de MAE se ha aplicado a la extracción de diversos compuestos orgánicos, tales como insecticidas organoclorados y los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) con buenos resultados. La selección del solvente apropiado es la llave para que la extracción sea acertada (Sosa et al., 2004). MAE ha sido reportada como una técnica alternativa de preparación para muestras sólidas (Granzler et al., 1986; Granzler and Szinai, 1990; Paré et al., 1994). Este método ha sido empleado para la extracción de diferentes contaminantes ambientales tales como hidrocarburos (Paré et al., 1994; Pastor et al., 1997), plaquicidas organoclorados (Li et al., 1996/97; Pylypiw et al., 1997; López-Ávila and Young, 1998; Silgoner et al., 1998) bifenilos policlorados (Li, et al.,1998; Lopez-Avila et al.,1995; Dupont et al., 1999) dioxinas/furanos (Eljarrat et al.,1998) triazinas (Xiong et al., 1999) y alqui/aril fosfato (De Geus et al.,1994) en matrices de muestras de suelos, sedimentos y lodos (Youn et al., 2000). Diferencias entre los porcentajes de recuperación de HAPs son afectadas por varios factores, tales como la textura, las propiedades de polaridad de los solventes de extracción, las características del hidrocarburo y el contenido de HAPs en el suelo (Betancur et al., 2006). El conocimiento del mecanismo de transporte de contaminantes en suelo es crucial para implementar un sistema eficaz para su detección. El principal problema recurrente es la representación del proceso de difusión de estos compuestos en suelos debido a sus diversas y complejas características (Rizo, 2006), es por eso que en esta investigación se decidió realizar como primera fase la contaminación artificial en arena natural (arena de Ottawa de granos finos de 0.1-0.3 mm) con la finalidad de utilizar este material como blanco de matriz para identificar el método idóneo para la extracción y detección de 16 HAPs prioritarios en matrices sólidas.







MÉTODOS ANALÍTICOS Y MATERIALES

Contaminación artificial en Arena de Otawa

Se inició con pruebas de contaminación artificial en arena natural (Arena de Otawa) de cuarzo de granos finos (0.1-0.3 mm Ø), la finalidad de utilizar este material como blanco de matriz fue para identificar el método idóneo para la extracción y detección de 16 HAPs prioritarios en matrices sólidas. La arena de Otawa que se utilizó tiene las siguientes especificaciones: arena Ottawa C109, arena silícea natural, clasificada especialmente para retener 98% en un tamiz Nº 100 (150μ), 75% en un tamiz Nº 50 (300μ), 30% en un tamiz Nº 40 (425μ) y 2% en un tamiz Nº 30 (600μ), su gravedad específica es 2.65. En la actualidad ésta arena es materia de importación y proviene de yacimientos de Ottawa, Illinois, USA y es una arena de cuarzo bien cristalizado, con granos grandes redondeados o subredondeados y los más pequeños subangulares.

Preparación de la solución estándar de HAPs

Se utilizaron ampolletas de solución estándar de 1 ml de los 16 HAPs prioritarios, con una concentración de 2,000 μ g/ml disueltos en una mezcla de diclometanobenzeno (50:50) de la marca CHEM SERVICE. La ampolleta se vertió en un matraz aforado de 100 ml y se aforo con hexano para tener una concentración inicial de 20 μ g/ml.

Pruebas preliminares

Se pesaron 50 g de arena en un frasco de vidrio, se le adicionaron 25 ml de la solución estándar de 20 µg/ml, poniéndose a agitar en una parrilla de agitación magnética durante 30 min, se dejó reposar durante 72 h con la finalidad de que se evaporaran los disolventes, al finalizar este tiempo se observó que los HAPs no se encontraban dispersos en todo el frasco sino se habían concentrado en la superficie del mismo (M-8), por lo que se decidió probar diferentes métodos de contaminación artificial.







Pruebas de contaminación con diferentes soluciones

Se prepararon 3 muestras con las siguientes condiciones

(M-4) 50 g de Arena + 10 ml de agua.

(M-5) 50 g de Arena + 10 ml de diclorometano.

(M-6) 50 g de Arena + 10 ml de mezcla diclorometano-hexano (50:50).

Estas muestras se dejaron reposar durante 48 h con la finalidad de que se saturara la arena con estos disolventes, posteriormente se adicionó a cada frasco 25 ml de solución estándar de 20 µg/ml de los 16 HAP prioritarios y se pusieron a agitar durante 30 min., con la finalidad de homogeneizar la arena con los HAPs y se dejaron reposar durante 72 h para que se evaporaran los disolventes.

Método de extracción de los HAPs

Posteriormente ya seca la arena se procedió a la extracción de los 16 HAPs prioritarios por el Método de Extracción Asistida por Microondas (MAE) EPA 3546, en un Horno de Microondas Marca: CEM, Modelo: MARS X con las siguientes condiciones: Potencia: 1200 watts; Presión: 200 psi; 1ª. Rampa 10 min hasta 110°C; 2ª Rampa 7 min manteniendo la temperatura a 110°C. Se dejaron enfriar y se filtraron en papel filtro Whatman No. 44 acondicionado en hexano.

Prueba de extracción con mezcla de solventes

Se probaron dos mezclas de solventes, con la finalidad de obtener el más alto porcentaje de extracción de los HAPs, la 1ª mezcla fue de Diclorometano:Acetona 1:1 (D:A), y la 2ª mezcla de Hexano:Acetona 1:1 (H:A).

Análisis por Cromatografía de Gases-Masas

Los extractos obtenidos por MAE, fueron filtrados y se colocan en un rotavapor Marca HEIDOLPH, Modelo LABOROTA 4011 digital para reducir el volumen a 10 ml. Posteriormente se procedió a la limpieza de los extractos con la finalidad de eliminar interferencias en las muestras por medio del método de limpieza en columna empacada con silica gel, los extractos nuevamente se colocan en el







rotavapor para reducir el volumen hasta $0.5\,$ ml y después se recuperó este extracto con 1 ml de hexano. La cuantificación de los HAPs se realizó por el Método EPA 8270 para "Determinación de Compuestos Orgánicos Semivolátiles por Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS)" en un cromatógrafo de gases marca HP 6890 con detector selectivo de masas, marca HP 5973 en una columna capilar de 30 m x $0.25\,$ mm x $0.25\,$ μm, marca Supelco MPTE-5, $0.25\,$ UM, con las siguientes condiciones:

Temperatura inicial: 90°C Temperatura máxima: 350°C Tiempo inicial: 1.00 min

Rampas

Jus					
#	Tiempo (min)	Temperatura final (°C)	Tiempo final (min)		
1	25.00	200	0.00		
2	10.00	330	15.00		
3	0.0				

Tiempo de la corrida: 33.40 min

RESULTADOS

Los resultados obtenidos del análisis por CG-EM se presentan en la Tabla 1.

Como se puede apreciar en la tabla, en la muestra M-8, solo se detectaron 6 concentraciones de HAPs con la mezcla H:A y 6 con la D:A, observándose un comportamiento en la concentración de los HAPs muy irregular, debida a que la mayoría de los HAPs se concentraron en la parte superior del recipiente que los contenía, por lo que no hubo una distribución homogénea de ellos para su cuantificación, por lo que esta muestra se descartó.

Por otra parte con respecto a los tres primeros HAPs (Naftaleno, Acenaftileno y Acenafteno) en todas las muestras (M-4, M-5, M-6) no se detectó ninguna concentración, esto se debió a que son los compuestos con peso molecular más bajo de 128-156 g respectivamente, los cuales se volatilizaron al llevar a cabo la agitación para la homogenización de los HAPs en la arena, por lo que no se







detectó concentración alguna.

Tabla 1. Concentración de HAPs (μg/ml) en Arena Otawa, extraídos en mezclas de Hexano: Acetona (H:A) y Diclorometano:Acetona (D:A).

HAPs	M-4 (H:A)	M-4 (D:A)	M-5 (H:A)	M-5 (D:A)	M-6 (H:A)	M-6 (D:A)	M-8 (H:A)	M-8 (D:A)
Naftaleno	ND							
Acenaftileno	ND							
Acenafteno	ND	0.1158						
Fluoreno	0.1665	0.1338	0.5603	0.5464	0.4121	0.3492	1.2042	0.5707
Fenantreno	0.7221	0.4881	2.9185	0.1601	1.8932	ND	7.1229	0.1733
Antraceno	7.1638	2.6626	9.1584	1.8205	8.1183	1.4962	ND	0.4192
Fluoranteno	5.5133	0.0233	0.5009	1.9008	0.7160	1.9821	0.2678	0.0611
Pireno	5.2303	1.7218	5.4917	1.9290	4.9117	2.0905	ND	ND
Benzo(a)antraceno	0.2566	1.9947	0.1498	1.5698	0.3752	0.0264	17.8300	ND
Criseno	0.5476	4.9880	0.9689	3.7434	0.4371	1.5834	ND	0.1310
Benzo(b)fluoranteno	0.3095	1.1457	0.1373	0.9073	0.4447	0.9177	9.9989	ND
Benzo(k)fluoranteno	10.7430	4.6402	8.7777	3.5515	7.4558	3.7666	ND	ND
Benzo(a)pireno	0.1538	2.8241	ND	1.9998	0.0723	2.0102	ND	ND
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.1693	ND	1.4012	ND	0.8842	ND	ND	ND
Dibenzo(a,h)antraceno	1.2403	2.8604	6.2195	2.3901	6.1259	2.6958	1.4112	ND
Benzo(g,h,i)perileno	6.2090	3.2497	ND	2.2247	ND	2.7716	ND	ND

Con respecto al Fluoreno, Fenantreno y Antraceno que tienen un peso molecular de 166 y 178 g respectivamente y su estructura está conformada con 3 anillos bencénicos, la mezcla en la que se extrajeron estos tres compuestos fue la de H:A, presentándose las más altas concentraciones de extracciones en la muestra M-5.

Con respecto al Fluoranteno la mezcla que presento mejor extracción fue la de D:A debido a que el peso molecular que tiene este compuesto es de 201 g







además su estructura molecular está conformada por 4 anillos por lo que para poder extraerlo se requiere de un mezcla de solventes más agresiva como la de D:A, y presentándose la más alta concentración de extracción en la M-6.

Con respeto al Pireno con peso molecular 202 g y una estructura molecular de 4 anillos la mezcla en la se presentó la mayor concentración fue de H:A en la M-5.

Por lo que respecta al Benzo(a)antraceno, Criseno y Benzo(b)fluoranteno los cuales tienen pesos molecular de 228 y 252 g respectivamente y su estructura molecular consta de 4 y de 5 anillos, por lo que para poder extraerlo se requiere de un mezcla de solventes más agresiva como la es utilizando D:A, presentándose la más alta concentración de extracción en la M-4.

En el Benzo(k)fluoranteno con peso molecular de 252 g y 5 anillo la mezcla en donde se obtuvo la más alta concentración fue utilizando H:A en la M-4, esperándose que tuviese un comportamiento similar a los HAPs que tienen el mismo peso molecular y el mismo número de anillo, sin embargo la posición y alineación de estos anillo influye para la extracción de este compuesto.

El Benzo(a)pireno con peso molecular de 252 g y 5 anillo, la mezcla en donde se obtuvo la más alta concentración fue utilizando D:A en la M-4, esperándose que tuviese un comportamiento similar al HAPs que tienen el mismo peso molecular y el mismo número de anillo, sin embargo la posición y alineación de estos anillo influye para la extracción ya que en este compuesto 4 de los anillos se encuentran agrupados requiriendo una mezcla de extracción más agresiva utilizando D:A.

Con respecto al Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo(g,h,i)perileno con pesos moleculares de 272, 276 y 278 g respectivamente y 6 anillos bencénicos en su estructura molecular, la mezcla en la que se obtuvieron los más altas concentraciones de extracción fue con la H:A en la M-4 debido a la alineación de los anillos que facilita la extracción con este tipo de solventes.







DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se pude concluir que el mejor método para la extracción y detección de los 16 HAPs prioritarios por MAE, es utilizando la mezcla de Hexano:Acetona 1:1 (H:A) ya que en este mezcla es en donde se obtuvieron las concentraciones más altas de extracción de estos compuestos en comparación con la mezcla de Diclorometano:Acetona 1:1 (D:A).

Con lo que respecta al método de contaminación artificial de los 16 HAPs prioritarios en la arena, el que presenta mejores resultados en cuanto número de HAPs detectados y concentración cuantificada es el M-5, en donde se acondicionaron 50 g de Arena + 10 ml de diclorometano + 25 ml de solución estándar de 20 μ g/ml de los 16 HAPs, ya que en este acondicionamiento se obtuvieron las concentraciones más altas de 7 HAPs (Fluoreno de 0.5603 μ g/ml, Fenantreno 2.9185 μ g/ml, Antraceno 9.1584 μ g/ml, Pireno 5.4917 μ g/ml, Benzo(k)fluoranteno 8.7777 μ g/ml, Indeno(1,2,3-cd)pireno 1.4012 μ g/ml y Dibenzo(a,h)antraceno de 6.2195 μ g/ml).

REFERENCIAS

- Betancur, L., Alvarez, D., Ramos, A., Dendooven, L. 2006. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated saline—alkaline soils of the former Lake Texcoco. Chemosphere 62, 1749–1760.
- De Geus, H., Zegers, N., Lingeman, H., Brinkman, Th. 1994. Determination of trialkyl and triaryl phosphates in sediment using microwave extraction and packed-capillary supercritical fluid chromatography. Int. J. Environ. Anal. Chem. 56, 119-32.
- Dupont, G., Delteil, C., Camel, V., Bermond, A. 1999. The determination of polychlorinated biphenyls in municipal sewage sludge using microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. Analyst 124, 453-458.
- Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J. 1998. Microwave vs. soxhlet for the extraction of PCDDs and PCDFs from sewage sludge samples. Chemosphere 36(10), 2359-2366.
- Granzler, K., Salgo, A., Valko, K. 1986. Microwave extraction a novel sample preparation method for chromatography. J. Chromatogr. 371, 299-306.







- Granzler, K., and Szinai, I. 1990. Effective sample preparation method for extracting biologically active compounds from different matrices by a microwave technique. J. Chromatogr. 520, 257-62.
- Iniestra, S., y Velásquez, A., 1999. "Estudio del comportamiento de hidrocarburos en suelos de tipo Andosol en columnas empacadas a nivel laboratorio". Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química. UNAM.
- Li, K., Bélanger, J., Liompart, M., Turpin, R., Singhvi, R., Paré, J. 1996/97. Evaluation of rapid solid sample extraction using the microwave-assisted process under closed-vessel conditions. Spectroscopy 13(1), 1-14.
- Li, K., Landriault, M., Fingas, M., Liompart, M. 1998. Pressurized solvent-extraction of environmental organic compounds in soils using a supercritical-fluid extractor. Analysis 26(9), 365-69.
- Lopez-Avila, V., Young, R., Benedicto, J., Ho, P., Kim, R. 1995. Extraction of organic pollutants from solid samples using microwave energy. Anal. Chem. 67(7), 2096-2102.
- Lopez-Avila, V. and Young, R. 1998. Stability of organic pollutants during microwave-assisted extraction from solid matrices. J. AOAC Intl. 81(2), 462-76.
- Paré, J., Bélanger, J., Staford, S. 1994. Microwave assisted processes: A novel method for sample preparation. Trends Anal. Chem. 13, 176-84.
- Pastor, A., Vázquez, E., Ciscar, R., de la Guardia, M. 1997. Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments. Anal. Chim. Acta 344, 241-49.
- Pylypiw, M., Arsenault, T., Thetford, C., Mattina, I. 1997. Suitability of microwave-assisted extraction for multiresidue pesticide analysis of produce. J. Agric. Food Chem. 45, 3522-3528.
- Rizo, V. 2006. Microscopic mass transfer of TNT on Ottawa sand. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Chemistry. University of Puerto Tico. Mayagüez campus.
- Silgoner, I., Krska, R., Lombas, E., Gans, O., Rosenberg, E., Grasserbauer, M. 1998. Microwave-assisted extraction of organochlorine pesticides from sediments and its application to contaminated sediment samples. Fresenius J. Anal. Chem. 362(1), 120-124.
- Sosa, Z., Padrón, C., Mahugo, C., Santana, J. 2004. The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples. Trends in Analytical Chemistry; 23(7), 469-79.
- Xiong, G., Tang, B., H,e X., Zhao, M., Zhang, P., Zhang, X. 1999. Comparison of microwave-assisted extraction of triazines from soils using water and organic solvents as the extractants. Talanta 48, 333-339.
- Youn, S., Robert, L., Chung, C., Richard, T. 2000. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment reference materials by microwave-assisted extraction. Chemosphere 41, 1709-1716.



BIOGEOQUÍMICA









Implicaciones biogeoquímicas de los compuestos orgánicos preservados en madera fósil del morfotipo *Paraphyllanthoxylon anasazi* (cf. Lauraceae) del Cretácico superior del Desierto Chihuahuense

Lugo-Rodríguez Minerva ^{1*}, Flores-Castro Kinardo ^{1**}, Estrada-Ruiz Emilio ², Jesús Martín Torres-Valencia³, Omar Amador-Muñoz⁴, Jorge Alberto Santiago-Bautista¹, Carlos Esquivel-Macías⁵.

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales. Laboratorio de Geoquímica. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad Universitaria s/n. CP. 42184. Mineral de la Reforma, Hidalgo.

²Laboratorio de Ecología, Departamento de Zoología. ENCB – Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Lázaro Cárdenas. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala. S/n. Col. Santo Tomás. Delegación Miguel Hidalgo. Ciudad de México. CP. 11340.

³Área Académica de Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad Universitaria s/n, CP 42184, Pachuca, Hidalgo.

⁴Centro de Ciencias de la Atmósfera, Laboratorio de Especiación de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos y Desarrollo de Tecnologías Verdes. Circuito Exterior s/n. Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán, CP. 04510. Ciudad de México.

⁵Centro de Investigaciones Biológicas. Laboratorio de Paleontología. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad Universitaria s/n. CP. 42184. Mineral de la Reforma, Hidalgo.

*minejuli@hotmail.com, **kinardo_flores@hotmail.com

RESUMEN

Este trabajo se llevó a cabo como proyecto de tesis de licenciatura en continuidad a un estudio preliminar que realizó Flores-Castro (2012), aplicando técnicas de geoquímica orgánica con el objetivo de extraer materia orgánica preservada en una muestra de madera fósil del morfotipo *Paraphyllanthoxylon anasazi* (cf. Lauraceae) (García-Hernández *et al.*, 2016), recolectada en sedimentos de la Formación San Carlos del Cretácico Superior (Coniaciano-Maastrichtiano). El ejemplar yace en las inmediaciones del Desierto de Chihuahua al norte de México y este proyecto tiene como objetivo el aportar información biogeoquímica y paleoambiental de la especie motivo de estudio. Es pertinente mencionar que en la Formación San Carlos se han recolectado un gran número de ejemplares de maderas fósiles que corresponden principalmente a coníferas y en menor proporción a angiospermas (plantas sin semilla).







Los análisis sedimentológicos de los paleoambientes y el estudio tafonómico de los restos orgánicos de las plantas preservados dentro de ellos, son los componentes esenciales de estudios paleoecológicos. La dispersión de los restos fósiles de plantas dentro de los diferentes ambientes sedimentarios y sus distintos potenciales de preservación son factores cruciales en el cálculo de las estimaciones de la temporalidad; dichos potenciales dependerán tanto de la composición química de los restos vegetales, así como también de una serie de factores físicos, químicos y biológicos presentes en los diferentes ambientes de depósito, que favorecen la preservación de la materia orgánica, o por el contrario su destrucción parcial o total.

En este estudio también se hace un breve recuento de algunas aportaciones importantes en las que se relaciona la variación estructural en maderas fósiles con la variación ambiental, que han servido como base para el desarrollo del campo de la inferencia paleoambiental para el Cretácico Superior de esta parte del norte de México.

Palabras clave: Biomarcadores, madera fósil, Paraphyllanthoxylon, Cretácico Superior, Desierto Chihuahuense.

ABSTRACT

This work was carried out in continuity with a preliminary study carried out by Flores-Castro, 2012, applying geochemical techniques for the extraction of the organic matter, preserved in a fossil wood of the morphotype *Paraphyllanthoxylon anasazi* (cf. Lauraceae) (García-Hernández *et al.*, 2016), collected in sediments of San Carlos Formation from Upper Cretaceous (Coniacian-Maastrichtian), in the vicinity of the Chihuahua Desert north of Mexico, in order to provide biogeochemical and paleoenvironmental information of the species. In the San Carlos Formation, a large number of fossil woods have been collected, corresponding mainly to conifers and a lesser extent to angiosperms (plants without seed).







The sedimentological analyzes of the paleoenvironments and the taphonomic study of the organic remains of the plants preserved inside them, are the essential components of paleoecological studies. The dispersion of the fossil remains of plants within the different sedimentary environments and its different potentials of preservation are crucial factors in the calculation of the estimates of temporality; these potentials will depend so much on the chemical composition of the plant debris. As well as of a series of physical, chemical and biological factors present in the different deposit environments to support the organic matter or for the contrary the partial or total destruction.

This study also gives a short recount of some important contributions that relate the structural variation in fossil woods with the environmental variation that have served as a basis for the development of the field of paleoenvironmental inference for this part of the northern Mexico.

Keywords: Biomarkers, fossil Wood, Paraphyllanthoxylon, Upper Cretaceous, Chihuahua Desert.

INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de fosilización de las plantas las biomoléculas son transformadas por condiciones ambientales durante la deposición y sepultamiento (diagénesis), conduciendo a la formación de productos de reacción llamados geomoléculas, estas son sintetizadas por un número restringido de taxones de plantas y pueden ser utilizados como biomarcadores específicos. Los biomarcadores proporcionan información acerca de fuentes biológicas de la materia orgánica sedimentaria, condiciones paleoambientales de deposición y sepultamiento. La geoquímica orgánica a través de la implementación de técnicas analíticas, permiten la identificación de compuestos orgánicos que se encuentran en rocas y sedimentos. El presente trabajo se basa en el análisis geoquímico de los compuestos orgánicos preservados en un ejemplar de madera fósil depositada en rocas sedimentarias siliciclásticas del Cretácico Superior (Campaniano–Maastrichtiano) del desierto Chihuahuense, que por medio de metodologías







actualizadas, basadas en técnicas de análisis espectroscópicos y de separación (RMN ⁺H y CG-MS) permitieron determinar compuestos químicos, entre ellos algunos biomarcadores que fueron referidos a bases de datos, así como su interpretación paleoambiental y biogeoquímica de la especie previamente descrita en la bibliografía.

Localización y vias de acceso

El área del DECA-Parque Cretácico A.C. se localiza en las inmediaciones del Desierto Chihuahuense al NE del estado de Chihuahua. Para llegar al área se conduce por la autopista federal n. 16 (Chihuahua – Ojinaga) hasta Ciudad Aldama. Se prosigue hasta llegar al entronque que comunica a la comunidad de Potrero El Llano – Chorreras; posteriormente se continua por espacio de 28km por camino de terracería (transitable todo el año) hasta el entronque y entrada a la propiedad. El área cartografiada está delimitada por las coordenadas geográficas: N 28°50´ y W 105°30' y N 28°55´ y W 105°35' (Figura 1).



Figura. 1. Localización del afloramiento donde se encuentra el ejemplar de madera fósil del morfotipo *Paraphyllantoxylon*.

A. República Mexicana. B. Estado de Chihuahua.







Geología local

La cartografía geológica del área en general consiste de alternancias de areniscas de grano fino a medio, poco consolidadas a muy compactas y en algunos puntos el cambio de gradación hacia una arenisca con tendencia a conglomerática. Continuando la secuencia es claro el cambio de litología a areniscas conglomeráticas y conglomerados polimícticos de origen fluvial con presencia de clastos centimétricos de morfología subredondeada a redondeada. Posterior al depósito de los conglomerados también se observan estratos de areniscas que presentan vetas rellenas de material evaporítico (yeso) solubilizado y reprecipitado, asociado a fracturas y planos de estratificación y una superficie arcillosa alternando con estratos de margas de posible relación con los ambientes fluvio-lacustres. En la cima de la secuencia terrígena se encuentra un conglomerado polimíctico de origen fluvial y que se infiere relativamente próximo al área fuente por el tamaño de los clastos y que cubre a los sedimentos arcillosos. El conglomerado subyace a materiales volcánicos de edad paleógeno (Figura 2).

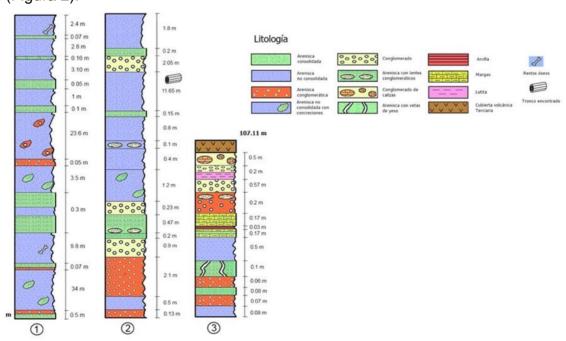


Figura 2. Columna estratigráfica generalizada del DECA-Parque Cretácico levantada por Montaño-Ruiz (2013).







En el afloramiento el tronco de madera fósil permineralizado, objeto de esta investigación tiene una longitud de cuatro metros de largo y 25 cm de diámetro, el cual se encontró rodado, al pie de la Sierra Cuesta El Infierno, se encuentra cubierto por sedimentos fluvio—Lacustres, deltaicos y de playa representados por areniscas poco consolidadas e intercaladas con areniscas consolidadas, que cambian transicionalmente a conglomeráticas y a conglomerados polimícticos y debido al intemperismo el tronco se encuentra fragmentado y visiblemente oxidado (Figura 3).



Figura 3. Tronco permineralizado de *Paraphyllanthoxylon anazasi* (cf. Lauraceae) (García-Hernández *et. al.*, 2016) afloramiento de la Formación San Carlos, Chihuahua, México.

METODOLOGÍA

Se recolectó como muestra una sección media del tronco de aproximadamente 40 cm de longitud por 25 cm de diámetro, se envolvió en papel aluminio para su conservación y se trasladó en bolsa de polietileno al Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH).

Las submuestras de la madera fósil corresponden a distintas porciones internas y externas que se definieron como: parte interna, parte intermedia y parte externa, o







periferia. Estas fueron pulverizadas utilizando un mortero y un pistilo de ágata automatizado (marca *Fritsch* modelo *Pulverisette* 2).Cada fracción se colocó en papel aluminio evitando así cualquier tipo de contaminación. La extracción de la materia orgánica soluble (bitumen) de las submuestras de la madera fósil se llevó a cabo por medio de reflujos sucesivos termorregulados con disolventes orgánicos de alta pureza HPLC en el siguiente orden: hexano, acetato de etilo y metanol grado para abarcar un amplio rango de polaridad. Se pesaron porciones de 100g de cada una, mismas que se colocaron en matraces balón de 1000 mL; adicionándoles 300 mL de Hexano (C₆H₆), la cantidad de disolvente orgánico se determinó mediante una relación 1:3 (peso/volumen). Una vez preparadas estas mezclas se sometieron a un proceso de extracción secuencial, el cual implicó un reflujo continuo (Álvarez, 2010) por espacio de 50 horas manteniendo la temperatura de ebullición del disolvente siempre constante, lo que garantizó un eficiente reflujo (muestras a reflujo termoregulado). Posteriormente las muestras se separaron del disolvente mediante filtración a gravedad.

Los extractos obtenidos se concentraron utilizando un rotavapor marca BÜCHI y se analizaron mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de +H (RMN de $^+$ H) en un equipo de la marca Bruker modelo Ascend de 400 MHz. A los extractos se les adicionó CDCI $_3$ deuterado, usando TMS (tetrametil silano) como referencia interna en δ =0.0 ppm, para posteriormente ser caracterizados por CG-MS, usando un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard Agilent 5973 Network con sistema de inyección 7683B, acoplado a un espectrómetro de masa Hewlett Packard.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En general cada una de las partes que conforman la muestra de la madera fósil, mostraron bajos rendimientos de extracto en el intervalo de 0.0026-0.0399% (en peso), los valores más altos se obtuvieron con el disolvente Metanol (CH₃OH), lo cual nos indica que el grado de silicificación no fue homogéneo para todas las







estructuras tanto internas como externas, que conforman la muestra representativa.

El análisis por RMN de los extractos obtenidos revela señales más abundantes de hidrocarburos de cadena larga, lo cual coincide con los resultados de los cromatogramas de CG-MS obtenidos. En menos proporción nC₁₈H₃₈-nC₃₀H₆₂ y en mayor proporción nC₃₁H₆₄-nC₄₄H₉₀ en adelante. El predominio de los alcanos más pesados nC₃₆ y nC₄₄ nos sugieren la presencia de plantas superiores en un ambiente continental (Tissot y Welte, 1984). Ambas técnicas (RMN y CG-MS) también identifican ácidos grasos como por ejemplo: ácido hexadenoico metil éster, ácido 1,2-benzendicarboxílico dibutil éster, ácido nonahexacontanoico, los cuales son indicadores de la presencia de algas pertenecientes a ambientes marinos y/o lacustres. Están también presentes los isoprenoides Fitano-Ph (2, 6, 10,14-tetrametil-hexadecano) y compuestos que se encuentran en menor cantidad las sesquiterpenlactonas (germacreno A y B) que son características de ambientes tropicales y subtropicales.

En general este estudio permite hacer inferencias sobre las condiciones paleoambientales, continentales y marinas que sugieren la acción de agentes de transporte de continente y mar hacia la zona de transición.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Kinardo Flores del Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales, Laboratorio de Geoquímica de la UAEH por su apoyo como asesor de este proyecto. Dr. Jesús Martin Torres del Área Académica de Química, Laboratorio de Química Orgánica de la UAEH por el apoyo en la técnica de RMN y su apoyo en la interpretación de los mismos. Por el trabajo de CG-MS al Dr. Juan Carlos Duran del Posgrado de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería de la UNAM y al Dr. Emilio Estrada, experto paleobotánico del IPN por su contribución a esta investigación con todo lo referente a la paleobotánica. Al M. en C. Jorge Santiago por su apoyo en la interpretación de los espectros de CG-MS.







REFERENCIAS

- Álvarez, E. Y., 2010. Geoquímica de las rocas valanginianas del afloramiento "El Nanthé", municipio de Tenango de Doria, Hidalgo (México): Implicaciones paleoambientales con base en biomarcadores. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra, Tesis de Licenciatura, 190p.
- Flores, K., Torres, J. M., Estrada, E., Durán, J.C., Piedad, N., Paz, F. y Monreal, R. (2012). Composición del bitumen extraído de conífera preservada en sedimentos del Cretácico Superior del Desierto Chihuahuense: Reporte preliminar. Actas INAGEQ, v. 18, n. 1, p. 84-89.
- García-Hernández, I.P. Estrada- Ruíz, E. Martínez-Cabrera, H. I., 2016. *Maderas Fósiles de la Formación San Carlos (Cretácico Superior), Chihuahua México*. Botanical Sciences, v. 94, n. 2, p. 269-280.
- Montaño, L. S., 2013. Geoquímica orgánica de las rocas siliciclásticas del Cretácico Superior de la Sierra Cuesta El Infierno (municipio de Aldama, Chihuahua), mediante la interpretación de Biomarcadores. Tesis licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 122p.
- Tissot, B. y Welte, D. H. 1984. Petroleum formation and ocurrence. 2da edición, Springer Verlag, 699p.







Geoquímica orgánica de madera fósil correspondiente a una conífera del género *Agathoxylon* (Araucariaceae) del Cretácico Superior, Potrero El Llano, Aldama, Chihuahua (México)

Méndez-Díaz Cristal^{1*}, Flores-Castro Kinardo^{1**}, Estrada-Ruiz Emilio ²., Torres-Valencia Jesús Martín ³, Ramírez-Cardona Màrius ¹, Amador-Muñoz Omar ⁴.

¹Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales, Laboratorio de Geoquímica. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad Universitaria, s/n, C.P. 42184. Mineral de la Reforma, Hidalgo.

²Laboratorio de Ecología, Departamento de Zoología.

ENCB - Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Lázaro Cárdenas. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala, s/n. Col. Santo Tomás, Delegación Miguel Hidalgo. C.P. 11340. Ciudad de México.

³Centro de Investigaciones Químicas. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad Universitaria, s/n, C.P. 42184.

Mineral de la Reforma, Hidalgo.

⁴Centro de Ciencias de la Atmósfera, Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos y Desarrollo de Tecnologías Verdes. Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán, CP. 04510. Ciudad de México.

*mendezdiazcristal@gmail.com, **kinardo_flores@hotmail.com

RESUMEN

Actualmente los trabajos multidisciplinarios en el campo de las Geociencias y que persiguen objetivos comunes son los que aportan mayores argumentos para comprender la evolución de nuestro Planeta. En este caso particular se conjuntan la Geología, Geoquímica y Biología con el objetivo de identificar características paleoambientales prevalecientes durante el Cretácico Superior en afloramientos del Desierto Chihuahuense, al norte de nuestro País. Es importante señalar también que la comprensión de los escenarios sedimentarios antiguos, permiten entender contextos actuales, como por ejemplo, el Cambio Climático y/o predecir los futuros como los relacionados a procesos de desertificación, entre otros. Con respecto al área de estudio, situada en la Sierra Madre Oriental del norte de México, se tiene una representación litológica de sedimentos marinos, transicionales y continentales con abundante flora y fauna fósil del Cretácico Superior.

Este trabajo aborda únicamente la aplicación de técnicas de geoquímica orgánica a un ejemplar de madera fósil correspondiente a una conífera del género







Agathoxylon (Araucariaceae), que yace inclinado en sedimentos siliciclásticos de grano grueso. El muestreo del ejemplar y el análisis de las submuestras que corresponden a sus estructuras internas y externas, permitieron revelar la composición química de la materia orgánica preservada, en apoyo a la reconstrucción paleoambiental y a los datos taxonómicos obtenidos.

Palabras clave: Madera fósil, Agathoxylon, Cretácico Superior, Desierto Chihuahuense, Geoguímica Orgánica, RMN.

ABSTRACT

Nowadays, the common primary goal of most of the Geosciences works is related with the comprehension of the Earth evolution. In this sense, the present work tries combine Geology. Geochemistry and Biology concepts palaeoenvironmental features which dominated during Upper Cretaceous period from the study of outcrops from the Chihuahua Desert, northern Mexico. It is worth to underline that understanding ancient sedimentary scenarios allow us to interpret present contexts (e.g. Climate Change), as well as to predict future ones such as those related to desertification processes. Our study area is in the Sierra Madre Oriental, and the lithology observed is characterized by marine, transitional and continental sediments with abundant flora and fauna fossils of the Upper Cretaceous.

The present research is firstly focused on the geochemical analyses of one specimen of wood fossil associated to a coniferous of the genre *Agathoxylon* (Araucariaceae). This sample is lying tilted into siliciclastic coarse sediments of conglomeratic sandstones and polymictic conglomerates. Sampling and analyses of the derived samples selected from both internal and external structures result in an accurate determination of the chemical composition of the organic matter fraction, by organic geochemistry techniques, effectively supporting the palaeoenvironmental reconstruction.







Keywords: Fossil wood, Agathoxylon, Upper Cretaceous, Chihuahua Desert, Organic Geochemistry, NMR.

INTRODUCCIÓN

En el Norte de México se encuentran varias localidades con sedimentos continentales y marinos del Cretácico Superior que incluyen abundantes restos fósiles de plantas dominadas por angiospermas y gimnospermas, así como animales que corresponden con invertebrados y vertebrados, cuyos registros coadyuvan en el entendimiento sobre la evolución paleoambiental y climática de nuestro Planeta.

En el área de estudio afloran rocas sedimentarias eminentemente siliciclásticas alternantes con carbonatos de facies marinas, transicionales y continentales con abundancia de material fósil que han sido motivo de algunos estudios previos de tipo geológico, paleontológico y geoguímico, entre los que podemos citar los de Oviedo-Padrón (2008 y 2010), quien describe la geología regional que involucra la Sierra Cuesta del Infierno; posteriormente, Flores-Castro (2011), Montaño-Ruiz (2012), González-Moreno (2014), estudiaron sedimentos cretácicos con material fosilífero que afloran al pie de monte de esta sierra; después, Lugo-Rodríguez (2013) revela la composición de materia orgánica preservada en madera fósil del género Paraphyllanthoxylon; García-Hernández et al., (2016) realizan los trabajos taxonómicos que permiten llegar la determinación del género Agathoxylon (motivo de estudio); y finalmente, Mendoza-Ostria (2012 y 2016) caracteriza compuestos orgánicos en una malvácea del género Javelinoxylon, identificada y referida previamente al Cretácico Superior por Estrada-Ruiz y Martínez-Cabrera (2011). Con respecto a la litología y material fosilífero en el área de estudio, que se encuentra en las proximidades del poblado Potrero El Llano (municipio de Aldama, Chihuahua), se observan alternancias de lutitas con evaporitas, limolitas, areniscas, areniscas-conglomeráticas que corresponden con secuencias marinas someras que cambian a contexto de playa y duna, que presentan contribución fluvio-deltaica en las que maderas fueron sepultadas bajo condiciones







fisicoquímicas y biológicas que las preservaron y que son motivo de estudio de esta investigación.

Localización y vías de acceso

Este ejemplar de madera fósil se observó en las inmediaciones del Desierto Chihuahuense al NE del estado de Chihuahua en los terrenos pertenecientes al Museo de Sitio Paleontológico y Ecológico Rancho Don Chuy, situado en la ribera del río Conchos en el poblado de Potrero El Llano, municipio de Aldama en el estado de Chihuahua (México).

Se tiene acceso a la zona de estudio partiendo de la capital del estado de Chihuahua, conduciendo por la carretera federal n. 16 (Chihuahua–Ojinaga) hasta Ciudad Aldama, realizando un recorrido aproximado de 30 km. se continua por otros 34km hasta encontrar el entronque que comunica a la comunidad de Potrero El Llano que dista a 32 km de recorrido por camino de terracería, el cual es transitable durante todo el año y se continua por otros 5km hasta llegar a la entrada de la propiedad del museo de sitio. (Fig. 1)

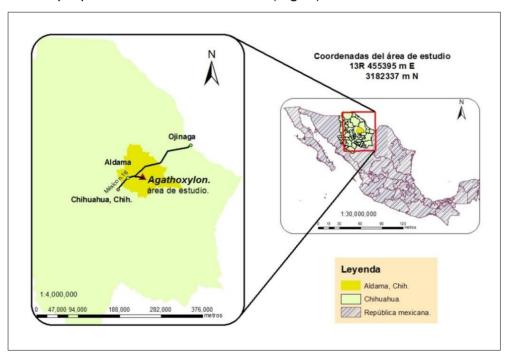


Figura 1. Mapa de localización y vía de acceso al área de estudio.







MÉTODOS

La presente investigación contempló dos etapas principales, la primera de campo consistió en levantar la geología de detalle del afloramiento donde yace el ejemplar de madera fósil.

El muestreo consistió en la recuperación de fracciones independientes (submuestras) de la porción exterior, parte media y parte central, además de otra que incorporó las tres fracciones a la que se le denomino "Todo a Uno", con un tamaño de muestra aproximada a 1000g, mismas que se tomaron mediante la utilización de un cincel y un martillo en la base del tronco. Cada una de las submuestras fueron cubiertas con papel aluminio antes de ser embaladas en bolsa de polietileno previamente etiquetadas, evitando en todo momento que las muestras tuviesen contacto con las manos.

La segunda etapa correspondió a la de laboratorio donde las muestras colectadas fueron trituradas, molidas y pulverizadas a malla 100 utilizando un mortero de ágata. Posteriormente, se recuperaron 300g de cada una de las fracciones polvo para después ser introducidas en matraces florencia de 1000ml, a los que se adicionaron disolventes orgánicos que cubrieron un amplio rango de polaridad, iniciando con hexano, diclorometano, acetato de etilo, y se terminó con metanol en una proporción 1 a 3 (300g de muestra por 900ml de cada uno de los disolventes).



Figura 2. Montaje de experimento para la extracción de bitumen.







Cada una de las muestras se sometió a reflujo continuo termoregulado por 50 horas con filtrado a gravedad para cada uno de los disolventes, concentrando cada extracto resultante mediante un rotavapor de la marca Büchi. (Fig. 2). Los extractos resultantes corresponden a la fracción soluble de la materia orgánica denominada bitumen, los cuales fueron analizados posteriormente mediante Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear de ⁺H (RMN) de la marca Bruker, modelo *Ascend* 400 Mhz.

RESULTADOS

Con respecto al trabajo de campo en el afloramiento se detalló la geología del sitio, se describieron los sedimentos en los cuales yace y cubren parcialmente el ejemplar de madera fósil. Estos correspondieron con areniscas conglomeráticas de facies de playa con cobertura parcial en la parte media por conglomerados polimícticos cuyos clastos están subredondeados a redondeados, visiblemente oxidados y referidos a facies fluvio-deltaicas. El diámetro máximo en la base del tronco es de 82cm y hacia la copa de 68cm con una longitud total en el afloramiento de 9.60m. El ejemplar de madera fósil descansa inclinado 15° con respecto a la horizontal, posicionándose por encima la base del tronco sobre la copa. (Fig. 3).



Figura 3. Afloramiento del ejemplar de madera fósil del género *Agathoxylon* en el Museo de Sitio Paleontológico y Ecológico Rancho Don Chuy.







Su aspecto superficial exhibe coloración pardo-rojiza debido a la oxidación de minerales de hierro, haciendo referencia a la "parte externa" posiblemente relacionada a la corteza; sin embargo, sus rasgos leñosos están bien preservados, así como sus estructuras internas correspondientes a "parte media" que pudieran corresponder a anillos de crecimiento y la "parte interna", a semejanza de un núcleo.

El proceso de fosilización que predominó en este ejemplar fue la permineralización, debida a la acción de fluidos hidrotermales de episodios magmáticos terciarios que ocasionaron el reemplazamiento del material orgánico original principalmente por sílice amorfa (calcedonia-ágata), acompañados por óxidos de hierro en solución que se precipitaron como hematita, manteniendo la estructura leñosa y proporcionando rigidez.

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de [†]H reveló la presencia de grupos funcionales mayoritarios principalmente alcanos alifáticos y a nivel traza carbohidratos, entre ellos se confirma la glucosa. Es importante señalar que se corrieron extractos del disolvente metanol de la marca *Fermond*, grado HPLC, como blancos para descartar o confirmar los azúcares presentes en el disolvente que resultaran como impurezas al tratarse de un "alcohol de madera"; sin embargo, no se observan señales en el espectro de RMN realizado, descartando de esta manera la presencia de los mismos y confirmando los azúcares procedentes del ejemplar de madera fósil. (Fig. 4)

CONCLUSIONES

Este trabajo permitió detallar la geología del afloramiento donde se encuentra el ejemplar de madera fósil, definiendo los sedimentos en los que yace como lo son areniscas conglomeráticas de facies de playa y una cubierta parcial, hacia la parte media por conglomerados polimícticos fluvio-deltaicos.







El sistema a reflujo continuo termoregulado de 50 horas permitió obtener extractos de bitumen para cada una de las fracciones y para la muestra "Todo a Uno" en distintos disolventes de menor a mayor polaridad.

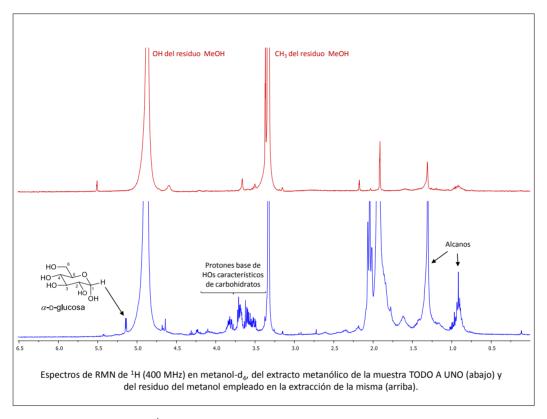


Figura 4 Espectros de RMN ⁺H del extracto metanólico de la muestra "Todo a Uno" de la conífera del género *Agathoxylon* y su comparativa con el blanco del metanol (marca Fermond grado HPLC) para control de impurezas.

La RMN [†]H reveló la existencia de alcanos alifáticos como compuestos mayoritarios y a nivel traza carbohidratos, entre ellos la glucosa, descartando la presencia de estos en el disolvente empleado.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto CONACYT de Ciencia Básica denominado: "Sistemática, ecología y climatología de las primeras selvas tropicales y subtropicales cretácicas del norte







de México y centro-sur de E.U.A." del cual este proyecto contó con financiamiento y beca para tesis de licenciatura.

REFERENCIAS

- Mendoza Delia, Flores Kinardo, Estrada Emilio, Durán Juan Carlos, Torres Jesús Martín, Esquivel Carlos. 2012. Caracterización de compuestos orgánicos preservados en madera fósil del género *Javelinoxylon* DECA (malvaceae s.l.) del afloramiento DECA-Parque Cretácico, municipio de Aldama, Chihuahua (México). Actas INAGEQ, v. 18, n. 1, p. 77-81.
- Estrada-Ruiz, E. and Martínez-Cabrera, H.I., 2011. A new late Cretaceous (Coniacian Maastrichtian) *Javelinoxylon* wood from Chihuahua, Mexico. IAWA Journal, v. 32, n. 4, p. 521-530.
- Flores-Castro, K., Montaño, S., González, Y., Estrada-Ruiz, E., Esquivel, C., Torres-Valencia, J. M., Carrillo, E., Derma, J., Angeles-Cruz, C. A. y Durán-Álvarez, J.C. 2011. Geoquímica orgánica aplicada a madera fósil del género *Javelinoxylon* depositada en sedimentos del Cretácico Superior de la Sierra Cuesta El Infierno, Aldama, Chihuahua (MEXICO). *Actas INAGEQ*, v. 17, n. 1, p. 49-53.
- García-Hernández, I.P. Estrada- Ruíz, E. Martínez-Cabrera, H. I., 2016. Maderas Fósiles de la Formación San Carlos (Cretácico Superior), Chihuahua México. Botanical Sciences, v. 94, n. 2, p. 269-280.
- Luz Stephanie Montaño, Kinardo Flores, Yuletmi González, Juan Carlos Durán, Jesús Martín Torres, Carlos Esquivel y Alfredo Meneses. 2012. Aspectos paleoambientales de las rocas siliciclásticas del Cretácico Superior de la Sierra Cuesta El Infierno (municipio de Aldama, Chihuahua), mediante la interpretación de biomarcadores. Actas INAGEQ, v. 18, n. 1, p. 30-36.
- Minerva Lugo, Kinardo Flores, Emilio Estrada, Jesús Martín Torres, Juan Carlos Durán, Carlos Esquivel, Delia Mendoza. 2013. Implicaciones biogeoquímicas de los compuestos orgánicos preservados en madera fósil de conífera del Cretácico Superior del Desierto Chihuahuense. Actas INAGEQ, v. 19, n. 1, p. 152-153.
- Oviedo-Padrón, E.G. 2008. Tectónica de la Sierra Cuesta El Infierno, Chihuahua y su relación con el levantamiento de Plomosas. Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de Geociencias. Posgrado en Ciencias de la Tierra. Tesis de Maestría en Ciencias. 98p. y anexos.
- Oviedo-Padrón, E.G., Aranda-Gómez, J.J., Chávez-Cabello, G., Molina-Garza, R.S., Iriondo, A., González-Becerra, P.C., Cervantes-Corona, J.A. y Solorio-Munguía, J.G. 2010. Tectónica de la sierra Cuesta El Infierno y su posible







relación con fallas reactivadas cerca del levantamiento de Plomosas, Chihuahua, México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. v. 27, n. 3, p. 389-411.

González Moreno Yuletmi, Flores Kinardo, Armstrong-Altrin John S., Montaño, Màrius Ramírez Luz Stephanie, Cadena José Luis. 2012. Geoquímica inorgánica de rocas sedimentarias del afloramiento DECA - Parque Cretácico en la Sierra Cuesta "El Infierno", municipio de Aldama, Chihuahua (México): clasificación y análisis de procedencia. Actas INAGEQ, v. 18, n. 1, p. 37-42.



GEOTERMIA









Estado actual del conocimiento para el estudio de la historia térmica de cuencas y sus procesos diagenéticos: Una revisión de los métodos más aplicados

González Partida, Eduardo^{1*}, Piedad Sánchez, Noé², González Betancourt Aurea¹, González Ruiz, Daniel³, González Sánchez, Francisco³, González Ruiz, Luis³

RESUMEN

La historia térmica de las cuencas sedimentarias (y/o sus procesos diagenéticos) puede ser reconstruida por diferentes marcadores: Los denominados inorgánicos (o minerales), y los orgánicos. Como es sabido, los procesos diagenéticos comprenden todas aquellas transformaciones físicas, químicas o biológicas que se producen dentro de una cuenca sedimentaria, inmediatamente después del depósito sedimentario, debido principalmente a la bioturbación, compactación, recristalización, disolución, reemplazamiento, autogénesis y cementación. Todas las reacciones diagenéticas con procesos cinéticos variables están en función de la composición de los sedimentos, presión, temperatura, composición y naturaleza de los fluidos de poro, tamaño de los granos, porosidad, permeabilidad, volumen de fluidos, procesos de óxido-reducción, y pH, entre los más importantes. En la actualidad, las metodologías disponibles para la reconstrucción de la historia térmica de una cuenca se pueden agrupar en cuatro categorías: Los geotermómetros, los cronómetros, los cronotermómetros y los geotermómetros cinéticos. Los geotermómetros permiten estimar directamente la temperatura de un medio geológico, como son las inclusiones fluidas, composición química de las cloritas, la composición de los isótopos de δ¹⁸O. Los cronómetros Ar/Ar en las arcillas y adularia, U-Pb en carbonatos y apatitas, Re/Os en los sulfuros, Sm-Nd en illita y fluorita, posibilitan la determinación de edades. Los cronotermómetros

¹ Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla; Apartado postal 1-742, C.P. 7600, Querétaro, Qro., México

² Innovación Tecnológica Aplicada a las Geociencias - Academia de Investigación A.C. (ITAGAI), Calle Palmita Sin Número, Colonia Carboneras, Municipio Mineral de la Reforma, C.P. 42183, Hidalgo, México.

³Geologia Minería y Consultoría, y CENIAPET, Cipreses 104 F. Jurica Querétaro, Qro., México. * edgopa@gmail.com







reagrupan todos los métodos que registran fenómenos que dependen de la temperatura y del tiempo como las trazas de fisión, el (U-Th)/He en los apatitos y el zircón o el Ar/Ar en feldespatos potásicos detríticos. Los geotermómetros cinéticos, reagrupan los métodos que dependen de la temperatura pero no tanto del tiempo, como son: El poder reflector de la vitrinita, T_{max} de la pirolisis de la materia orgánica y los biomarcadores. Los indicadores térmicos orgánicos no pueden ser convertidos directamente en paleotemperaturas, dado que la evolución de los índices orgánicos depende de la historia térmica y de la naturaleza de la materia orgánica. El más popular es la medida del poder reflector de la vitrinita aplicada principalmente en el carbón y la materia orgánica dispersa. El estudio en fluorescencia petrográfica, es esencialmente utilizado con fines palinológicos, dado que pueden determinarse las estructuras orgánicas, las bacterias y plantas que muestran la paleobiodiversidad propia de una región, así como determinar su paleoambiente de depósito, y finalmente, se tienen los métodos geoquímicos por medio del análisis Rock-Eval[®] 6.

Palabras clave: historia térmica, cuenca, geotermómetros, cronómetros.

INTRODUCCIÓN

La historia térmica de las cuencas sedimentarias (y/o sus procesos diagenéticos) puede ser reconstruida por diferentes marcadores: Los denominados inorgánicos (o minerales), y los orgánicos. Como es sabido, los procesos diagenéticos comprenden todas aquellas transformaciones físicas, químicas o biológicas que se producen dentro de una cuenca sedimentaria, inmediatamente después del depósito sedimentario, debido principalmente a la bioturbación, compactación, recristalización, disolución, reemplazamiento, autogénesis, y cementación. Todas las reacciones diagenéticas con procesos cinéticos variables están en función de la composición de los sedimentos, presión, temperatura, composición y naturaleza de los fluidos de poro, tamaño de los granos, porosidad, permeabilidad, volumen de fluidos, procesos de óxido-reducción, y pH, entre los más importantes.







La diagénesis a su vez se puede dividir en tres principales dominios: 1^a).- La diagénesis precoz o eogénesis, 2^a) la profunda o mesogénesis, y la 3^a) tardía o telogénesis. La primera corresponde a todas aquellas transformaciones químicas, físicas y bioquímicas que se producen al momento del depósito de los sedimentos, y su tiempo de enterramiento donde la química de los fluidos es controlada por el medio de depósito, donde las aqua de los poros están en conexión con las superficiales. El motor principal de la diagénesis precoz es la degradación de la materia orgánica que implica fuertes cambios redox y se da entre 30 °C a 70 °C (entre 1 a 2 km). La mesogénesis está relacionada a la interacción fluido-mineral, sin influencia de agentes superficiales, donde las transformaciones minerales son debido al enterramiento, y al resultado de la interacción fluido/roca, y se tiene que considerar una evolución progresiva que depende de las características mineralógicas, geoquímicas y petrofísicas de los depósitos sedimentarios y de su gradiente térmico. La telogénesis está asociada a la inversión estructural de la cuenca con infiltración de aguas meteóricas oxidantes en la zona de recarga, o en los bordes de la cuenca que remplazan las aguas de poro de los sedimentos. En la actualidad, las metodologías disponibles para la reconstrucción de la historia térmica de una cuenca se pueden agrupar en cuatro categorías: Los geotermómetros, los cronómetros, los cronotermómetros y los geotermómetros cinéticos.

Los geotermómetros permiten estimar directamente la temperatura de un medio geológico, como son las inclusiones fluidas, composición química de las cloritas, la composición de los isótopos de δ^{18} O. Los cronómetros Ar/Ar en las arcillas y adularia, U-Pb en carbonatos y apatitas, Re/Os en los sulfuros, Sm-Nd en illita y fluorita, y el paleomagnetismo en yacimientos tipo MVT, potencian la determinación de edades. Los cronotermómetros reagrupan todos los métodos que registran fenómenos que dependen de la temperatura y del tiempo como las trazas de fisión, el (U-Th)/He en los apatitos y el zircón, o el Ar/Ar en feldespatos potásicos detríticos. Los geotermómetros cinéticos reagrupan los







métodos que dependen de la temperatura, pero no tanto del tiempo, como son: El poder reflector de la vitrinita, T_{max} de la pirólisis de la materia orgánica y los biomarcadores. La recristalización de la esmectita en illita toma en cuenta la cinética de esta transformación, y estos minerales "poli-tipos", además de la kaolinita-dickita, son indicativos de la temperatura.

Un mecanismo que se ha propuesto para la reconstrucción de la historia térmica de una cuenca se presenta en la Figura 1. El uso de los geotermómetros y cronotermómetros permite obtener puntualmente datos dentro de la historia tiempo-temperatura (t-T) que serán necesarios para los modelos. Para que la historia sea correctamente reconstruida tiene que existir concordancia entre los datos obtenidos por los geotermómetros cinéticos sobre la materia orgánica y los minerales y los datos de los modelos.

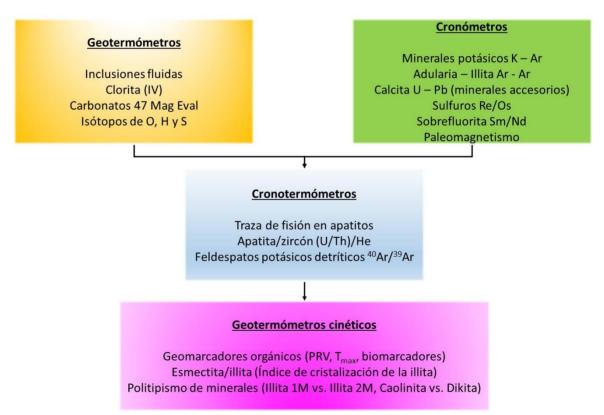


Figura 1. Mecanismo de análisis a seguir para el uso de los diferentes marcadores térmicos y termométricos en la reconstrucción de la historia térmica de una cuenca.







Algunos indicadores térmicos inorgánicos en los sedimentos se basan en la estabilidad de los minerales, pero muchas reacciones químicas tienen amplios rangos térmicos de estabilidad y no son muy utilizados. Por otro lado, la cristalinidad de las arcillas se ha vuelto una herramienta poderosa: la illita es un mineral poli-tipo con estructura TOT (tetraedro-octaedro-tetraedro) con un sitio interfoliar que contiene potasio y un espesor de hoja de 10 Å. La cristalinidad de la illita reposa sobre un método base de diagramas de difracción de rayos X, y toma en cuenta lo largo (a media altura) del pico 001 de la illita (10 Å): cuanto más pequeño es el largo, el mineral esta mejor cristalizado, por lo cual, si se tiene un índice débil corresponde a una illita bien cristalizada y/o recíprocamente.

La existencia de poli-tipos de illita, kaolinita, y de la clorita son el resultado de un apilamiento de diferente hojas idénticas, según el eje C. A baja temperatura la illita 1M domina, pero al evolucionar la diagénesis, se transforma en 2M. Igualmente le sucede a la clorita, evolucionando de 1b a Ilb, y la kaolinita IT se transforma en dickita. La cinética interviene para estas transformaciones conduciendo a temperaturas de transición. Solo basta señalar que la dolomita barroca (saddle dolomite), es indicativa de altas temperaturas (90° a 160 °C) según datos de inclusiones fluidas medidas en ese mineral.

Indicadores cuantitativos

Estos se refieren a las transformaciones acaecidas en la esmectita a illita, la substitución en Al tetraédrico de Si (IV) en las cloritas, las inclusiones fluidas y los isótopos estables (δ^{18} O, δ D, δ^{34} S).

Indicadores cuantitativos Tiempo-Temperatura

Trazas de fisión en apatitos y zircones

En los minerales que contienen ²³⁸U en cantidades suficientes, los núcleos de fisión permiten la formación de defectos cristalinos llamados trazas de fisión.







Estas trazas se revelan por ataques químicos lo que permite observarlas al microscopio óptico. El conteo de las trazas de fisión espontáneas y las inducidas permiten determinar un dato que se puede considerar como la edad de formación del mineral cuando no es sometido a altas temperaturas. Para el apatito, si se involucra a temperaturas entre 60° a 110 ± 10 °C, la cicatrización de las trazas de fisión se produce progresivamente. En los zircones, la temperatura de estabilidad es mayor y se usa para determinar la fuente de los sedimentos. La técnica de fechamiento de trazas de fisión en apatitos permite obtener información de la temperatura (~<110° a 60 °C) que han experimentado las rocas que los contienen. El apatito es un mineral accesorio presente en rocas ígneas (intrusivas y volcánicas), sedimentarias clásticas y metamórficas de protolito ígneo o sedimentario. La termocronología por trazas de fisión se utiliza en estudios de proveniencia sedimentaria, análisis de historia térmica de cuencas sedimentarias, evolución de cinturones orogénicos y de montaña, y aplicaciones a contextos anorogénicos. En el caso del estudio en formaciones sedimentarias, el aporte de la termocronología es definir las paleo-temperaturas de los sedimentos en la cuenca y de su evolución, tanto de subsidencia como de exhumación, en los rangos de temperatura en los cuales es sensible la técnica. Los estudios de termocronología por trazas de fisión se acompañan cuando es conveniente por fechamientos por la técnica (U-Th)/He, tanto en zircón como en apatito. Dicha técnica de fechamiento brinda información de mayor y menor temperatura que las trazas de fisión, completándose de esta forma la historia de enfriamiento de ~210° a los ~40 °C. Para el caso de cuencas sedimentarias, la técnica se utiliza ampliamente para conocer las paleo-temperaturas que ha experimentado la estratigrafía de dicha cuenca. Es particularmente útil en la evaluación de hidrocarburos debido a que las temperaturas de sensibilidad de la técnica coinciden con las temperaturas de maduración del petróleo.







(U-Th)/He

Esta técnica se basa en la producción de ⁴He a través del tiempo, el cual se genera por el decaimiento alfa de las series radioactivas de ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th and ¹⁴⁷Sm y que produce isotopos de Pb estables en algunos minerales. La acumulación a través del tiempo de ⁴He y su difusión dentro de ciertos rangos de temperaturas, puede analizarse para obtener una edad aparente para el apatito y así definir el tiempo que residió una muestra a profundidades someras de la corteza. Para el caso del zircón se tiene una temperatura de cierre de ~210°-180 °C, por lo cual se utiliza para entender los procesos geológicos que se estudian a una mayor temperatura, pero aun debajo de métodos como el ⁴⁰Ar/³⁹Ar.

El Helio es producido y acumulado en el cristal con una concentración que decrece debido a pérdida por difusión en respuesta a incrementos en la temperatura. Experimentos de laboratorio indican que el Helio en los apatitos es retenido completamente a temperaturas debajo de los ~40 °C, y se pierde completamente a temperaturas mayores de ~80 °C. A este rango de temperatura de ~40 °C a ~80 °C se le conoce como zona de retención parcial de Helio. Los límites de este rango de temperatura varían un poco con parámetros como la tasa de enfriamiento y el tamaño de los cristales. Debido a la propiedad de la retención de Helio, de acuerdo a esta baja temperatura, la técnica se ha utilizado para fechar eventos que tienen lugar a profundidades menores a ~1 a 2 km, y casi superficiales, representando así una excelente herramienta para procesos estructurales cercanos a la superficie que en el caso aplicado a la tectónica extensional, permite obtener información de las etapas finales de fallamiento.

⁴⁰Ar/³⁹Ar

En el método 40 Ar/ 39 Ar en los feldespatos potásicos, el 40 Ar es producido por la desintegración β de 40 K al momento de un aumento de temperatura (> 110 9 C). El método Ar-Ar permite la medición directa de las razones isotópicas de Ar en







una misma muestra con alta precisión, eliminando así los problemas relativos a la no homogenización perfecta de la muestra.

Indicadores térmicos orgánicos

Estos no pueden ser convertidos directamente en paleotemperaturas, dado que la evolución de los índices orgánicos depende de la historia térmica y de la naturaleza de la materia orgánica. El más popular es la medida del poder reflector de la vitrinita aplicada principalmente en el carbón y la materia orgánica dispersa. La vitrinita es materia orgánica terrestre producida por la desintegración de partículas ligno-celulosas de plantas superiores, y su reflectancia es la relación obtenida por observación microscópica sobre una superficie pulida entre la intensidad de la iluminación y la iluminación incidente. Esta relación se llama $R_{\rm o}$, para indicar que se midió con aceite. El rango de $R_{\rm o}$ va de 0.1% a 4% cuando se entra al anquimetamorfismo. Por otro lado, la microscopía de fluorescencia permite estimar la maduración térmica de la materia orgánica.

Petrografía orgánica

Es una técnica analítica que tiene como objetivo caracterizar ópticamente la materia orgánica en sedimentos. Este análisis permite identificar los grupos macerales del carbón y/o de la materia orgánica dispersa presentes en las muestras, medir el poder reflector de la vitrinita (%R_o) y conocer el grado de maduración de la materia orgánica.

Reflectancia de la vitrinita

El parámetro de madurez térmica más fiable, y más utilizado por los geólogos y petrógrafos orgánicos, es el poder reflector de la vitrinita. Utilizando un microscopio óptico de luz reflejada (PRV, R_o, R_v, R_r), este parámetro es determinante en la exploración petrolera, ya que muestra la evolución térmica real de la materia orgánica, toda vez que las vitrinitas son partículas originales







de materia orgánica depositada en la cuenca, que no migran como los hidrocarburos (gas y petróleo). La reflectancia de un material, es el reporte de la intensidad de la luz reflejada y de la luz incidente expresada en porcentaje. Este valor es calculado por la fórmula de Fresnel:

$$\%R_o = \frac{(n-N)^2 + n^2k^2}{(n+N)^2 + n^2k^2}$$

Donde:

N: índice reflector del aceite;

n: Índice reflector del material;

k: índice de absorción; y

 $k = K^*C$, donde K es el coeficiente de extinción molecular, que depende de la naturaleza del grupo funcional de la materia orgánica, y C es la concentración de esta sustancia.

El % R_o es uno de los parámetros capaz de evaluar la evolución de la materia orgánica en función de la temperatura y el tiempo. El número de mediciones de reflexión requeridas para estimar el % R_o aleatorio medio, debe ser suficiente para asegurar una estimación correcta, de acuerdo con los métodos estadísticos, y estos sugieren hacer por lo menos 100 medidas de % R_o , para obtener un valor medio de % R_o con \pm 2% de error, pero es posible encontrar un valor fiable de \pm 5% de error si se hacen 20 o 30 mediciones de % R_o . Esta parte del proceso de medición es posible en carbones ricos en materia orgánica de tipo III concentrada, sin embargo, en rocas con materia orgánica dispersa, donde la población de las vitrinitas es reducida, es muy complicado encontrar 30 de ellas en una misma muestra.







Fluorescencia

El estudio en fluorescencia petrográfica, es esencialmente utilizado con fines palinológicos, dado que pueden determinarse las estructuras orgánicas, las bacterias y plantas que muestran la paleobiodiversidad propia de una región, así como determinar su paleoambiente de depósito. Esta técnica permite determinar el tipo de materia orgánica y ubicarla en una ventana de la génesis de los hidrocarburos. Por lo tanto, es esencialmente importante observar en fluorescencia, las muestras provenientes de una cuenca sedimentaria, para definir los tipos de materia orgánica que coexistieron en el depósito de estos.

MÉTODOS GEOQUÍMICOS

Después de la muerte de los organismos vivos, la mayor parte de sus restos se reutiliza en el ciclo biológico del carbono orgánico, excepto una fracción muy escasa (casi 1%) que se acumula en los sedimentos. La degradación de estas materias pasa por varias etapas de evolución que se extienden sobre tiempos geológicos variables (Figura 2). Los principales organismos vivos que son el origen de la materia orgánica son el fitoplancton, el zooplancton, los vegetales y las bacterias. Estos organismos están constituidos por lípidos, proteínas e hidratos de carbono. La lignina forma parte también de los constituyentes principales de los vegetales superiores. Entre estos constituyentes, están los lípidos y la lignina que escapan más fácilmente al ciclo biológico del carbono. El kerógeno es la fracción de la materia orgánica en las rocas sedimentarias que es insoluble en solventes orgánicos, mientras que el bitumen es la parte soluble. El kerógeno está formado por macromoléculas de núcleos cíclicos condensados y encadenados por enlaces heteroatómicos o cadenas alifáticas.







SUMARIO ESQUEMÁTICO DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO.

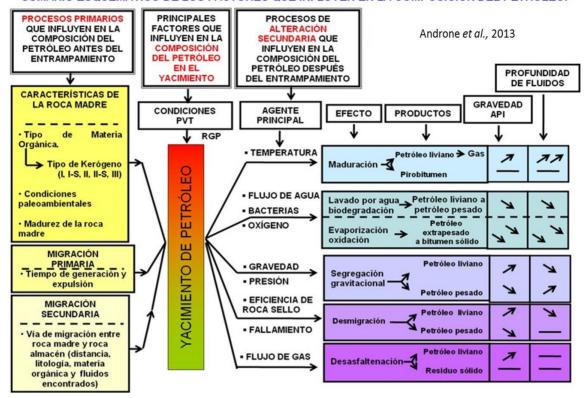


Figura 2. Principales procesos en la generación de hidrocarburos.

El kerógeno se define como la parte orgánica de las rocas sedimentarias que no son solubles en solventes alcalinos acuosos, ni en solventes orgánicos comunes. En esta definición se entiende que la fracción extraíble con solventes orgánicos se denomina bitumen, y el término kerógeno no incluye al bitumen soluble. La parte soluble de esta materia orgánica en los mismos solventes, se constituye por:

- Los hidrocarburos alifáticos que incluyen los alcanos lineales (*n*-alcanos), ramificados (isoalcanos) y cíclicos (cicloalcanos).
- Los hidrocarburos aromáticos incluyendo los compuestos puramente aromáticos (naftalenos y fenantrenos), los compuestos cicloalquiloaromáticos 60, y los compuestos aromáticos que contienen heteroátomos de N, S, O (por ejemplo, benzotiofenos, dibenzotiofenos, carbazoles, benzofuranos).







- Las moléculas dipolares (resinas), que son compuestos policíclicos ricos en heteroátomos (N, S, O), cuyas masas moleculares se incluyen entre 300 y 1,000 g.mol⁻¹. Los asfaltenos, que son moléculas próximas a la estructura del kerógeno pero que precipitan en el pentano, el hexano o el heptano, implican un gran número de núcleos aromáticos policondensados que contienen cadenas alifáticas y algunos heteroátomos (N, S, O) con masas moleculares superiores a 1,000 o incluso 10,000 g.mol⁻¹ o más aún. Los diferentes tipos de kerógeno pueden reconocerse mediante examen óptico y análisis fisicoquímicos. Los tres tipos principales incluyen a la mayoría de los kerógenos existentes que están caracterizados por sus respectivas trayectorias de evolución en el diagrama de Van Krevelen (Figura 3) mediante las relaciones atómicas (H/C, O/C), y por las rutas evolutivas del (IH) y el (IO) en el diagrama de Pseudo Van Krevelen.

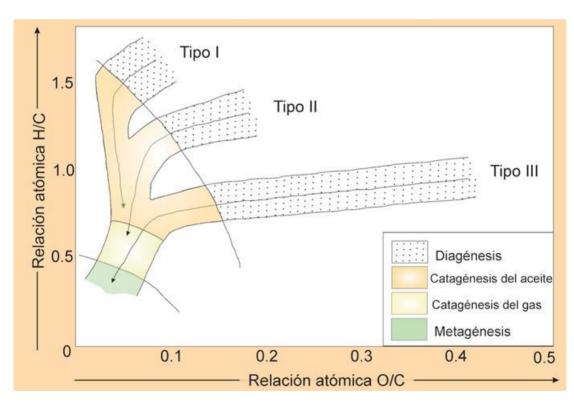


Figura 3. Evolución de la materia orgánica de acuerdo a la relación atómica H/C vs O/C.

El kerógeno de tipo I, contiene muchas cadenas alifáticas y pocos núcleos aromáticos, la relación H/C es originalmente alta, y el potencial para la generación de aceite y gas también es alto, y este tipo de kerógeno es, o bien







derivado principalmente de los lípidos algales, o de materia orgánica enriquecida en lípidos por actividad microbial. El kerógeno de tipo II, contiene más núcleos aromáticos y nafténicos, la relación H/C y el potencial de aceite y gas son menores que lo observado en el kerógeno tipo I, pero aún sigue siendo importante, por lo que el kerógeno tipo II, normalmente está relacionado con la materia orgánica marina depositada en un ambiente reductor, con contenido de azufre intermedio a alto. Hay un subtipo llamado TII-S que tiene la particularidad de un elevado contenido en azufre (8-14%). Estos kerógenos son el origen de los petróleos brutos o crudos ricos en azufre. El kerógeno de tipo III, contiene principalmente poliaromáticos condensados y grupos funcionales oxigenados, con una proporción minúscula de cadenas alifáticas, la relación H/C es baja, y el potencial de aceite es tan solo moderado, aunque el kerógeno aún puede generar una cantidad abundante de gas a mayores profundidades, la relación O/C es comparativamente mayor que en los otros dos tipos de kerógeno, y la materia orgánica deriva principalmente de plantas terrestres superiores. Los kerógenos pueden presentarse en el diagrama de Van Krevelen (del dominio común) dónde la relación H/C se presenta en función de la relación O/C. Este diagrama es muy utilizado por los geoquímicos, para hacer la clasificación y el seguimiento de la evolución de la materia orgánica.

Pirólisis de la materia orgánica Rock Eval

El método Rock-Eval[®] 6 fue desarrollado por el Institut Français du Pétrole (IFP) en el año de 1973, para determinar el potencial petrolero actual de las rocas, en función de la cantidad de hidrocarburos libres, sobre el tipo y el estado de la evolución de la materia orgánica. Los datos se pueden adquirir en curso de un solo ciclo de análisis con una duración de 20 minutos por muestra. Es por eso que este método es tan aceptado en la caracterización geoquímica. El análisis por el método Rock-Eval[®] 6, consiste en una técnica que aplica pirólisis a una pequeña muestra de roca (100 mg en promedio). Utilizando este principio, la muestra se calienta entre los límites de temperaturas definidas dentro de una







atmósfera inerte (Helio y Nitrógeno). Lo anterior se realiza con el fin de estimar cuantitativamente los hidrocarburos libres en forma de gas y aceite contenidos en la muestra de roca, los compuestos en hidrocarburos, y los compuestos oxidados (CO₂) que son expulsados después del cracking de la materia orgánica no extraíble de la roca (Kerógeno).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto CONACyT # 268074 Intitulado: *GEMex: Cooperación México-Europa para la investigación de sistemas geotérmicos mejorados y sistemas geotérmicos supercalientes*, dentro de los paquetes de trabajo: PT- 4.1 y PT-8.2 a quien se le reconoce el apoyo proporcionado.



HIDROCARBUROS









Métodos analíticos geoquímicos en la cadena productiva del gas asociado a carbón

Piedad Sánchez, Noé^{1*}, González Partida, Eduardo^{2,3}, Peralta Salazar, Rosario^{1,4}, Hernández Godoy, A.^{1,4}, González Carrillo, Fabiola^{1,4}

¹ Innovación Tecnológica Aplicada a las Geociencias - Academia de Investigación A.C. (ITAGAI), Calle Palmita Sin Número, Colonia Carboneras, Municipio Mineral de la Reforma, C.P. 42183, Hidalgo, México

RESUMEN

El aprovechamiento de gas asociado a carbón puede permitir obtener combustibles de quema limpios, aumentar las reservas naturales de gas, mejorar la seguridad en la minería del carbón, disminuir el metano que se ventea a la atmósfera en las minas de carbón y que contribuir a la mitigación del calentamiento global, e incluso, ofrece una manera de aprovechar un recurso que puede ser abundante pero que por encontrarse a mayores profundidades pudiera no ser susceptible de ser minado.

Las herramientas geoquímicas desarrolladas para el carbón representan el medio, desde el punto de vista de los recursos no convencionales, para comprender a los depósitos de gas asociado a mantos de carbón que se distinguen por tener que abordar temas como la adsorción, la difusión, las propiedades mecánicas del carbón y las permeabilidades dependientes de los esfuerzos.

En México, la aplicación de la geoquímica para evaluar los recursos de gas asociado al carbón está rezagada, por lo que la capacidad técnica para aprovechar este recurso natural se ve limitada al no conocer realmente el volumen del recurso existente y aprovechable, y al permitir el desperdicio energético del mismo al liberarlo a la atmósfera con importantes cantidades de metano.

² Centro de Geociencias, Universidad Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, C.P. 76230, Juriquilla, Querétaro, México.

Geología Minería y Consultoría, y CENIAPET, Cipreses 104 F. Jurica Querétaro, Qro., México.
 Petroanálisis y Servicios de Ingeniería S. de R.L. de C.V., Santa Aurora 904 M0.141 L.3, La Providencia, Mineral de la Reforma, C.P. 42181, Hidalgo, México.
 *npiedads@gmail.com







Sin la aplicación Métodos analíticos geoquímicos y otras técnicas petrofísicas, en conjunto con niveles de inversión adecuados para la exploración a detalle, México prácticamente no tendrá una industria competitiva con actividad responsable y sustentable, ligada directamente al gas contenido en las capas de carbón mexicano.

Palabras clave: gas, carbón, materia orgánica, maduración.

INTRODUCCIÓN

En el caso del carbón, en general, se define como una roca sedimentaria rica en contenido de carbono que se forma a partir de los restos vegetales depositados como turba en los ambientes pantanosos. El sepultamiento y el incremento de la temperatura producen cambios físicos y químicos, que se conocen con el nombre de carbonificación. Debido al contenido orgánico del carbón, no puede ser clasificado como un mineral.

El gas metano en depósitos de carbón, *Coalbed Methane* o *Coal Seam* en inglés, se define como el gas natural contenido en mantos de carbón de acuerdo al documento *Golden Rules for a Golden Age of Gas* de la Agencia Internacional de Energía (2012), cuya extracción se inició con fines de seguridad minera. Se trata principalmente de metano contenido en el depósito de carbón.

A medida que se exploran más cuencas en el mundo con recursos de carbón, se tienen más datos y el conocimiento ha evolucionado acerca del desarrollo del gas asociado al carbón, el cual difiere de los yacimientos convencionales en numerosos aspectos, sin embargo, el aspecto fundamental es el mecanismo de almacenamiento de gas.

En el caso de México, las actividades de exploración de antaño no consideraron determinar el potencial de gas asociado al manto de carbón a partir de un proceso evaluativo (Figura 1), por lo que las herramientas geoquímicas son poco utilizadas para la caracterización y delimitación del gas asociado a carbón, a diferencia de otros países, donde el gas asociado a carbón es evaluado sistemáticamente para optimizar su explotación y utilización.









Figura 1. Esquema de la cadena productiva del gas asociado a mantos de carbón.

Gas en los mantos de carbón

Las actividades de exploración para determinar el potencial de gas asociado al manto de carbón conlleva un proceso evaluativo, sujeto a etapas exploratorias consecutivas que inician con el conocimiento regional del carbón, y culmina con el conocimiento detallado establecido por la caracterización físico-química de los recursos de gas asociado al carbón para optimizar su explotación y utilización.

El contenido de metano dentro de un volumen particular de carbón es muy grande, por lo que los carbones superficiales contienen cantidades significativas de gas libre y disuelto mientras que en los más profundos, el porcentaje de metano adsorbido es mayor por efecto de la presión y temperatura. Parte del metano es almacenado dentro del carbón, como resultado de un proceso denominado adsorción (Figura 2), por el cual una capa de metano es creada en la superficie de los poros del carbón. Las fracturas abiertas del carbón también pueden contener gas libre o agua. En algunos casos, el metano se encuentra presente en grandes cantidades y puede constituir un serio peligro para la seguridad de las operaciones mineras.







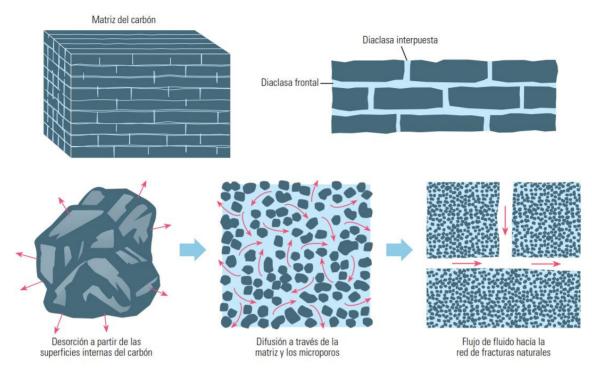


Figura 2. Esquema mostrando el fenómeno de adsorción en el carbón (Al Jubori et al., 2009).

El gas asociado a los mantos de carbón representa una importante fuente debido a los siguientes atributos:

- (1) La producción del metano disminuye el riesgo operativo de la producción minera;
- (2) Los mantos de carbón profundos que no resultan explotables económicamente pueden ser aprovechados con nuevas tecnologías como fuentes de gas;
- (3) El metano representa hoy el recurso de combustión más limpio entre los combustibles fósiles;
- (4) La actividad de perforación para la obtención de metano es una operación relativamente benigna con un bajo riesgo de fuga o de derrame debido a que generalmente se utiliza aire, en vez de lodos de perforación, y finalmente,
- (5) Las emisiones de metano a la atmósfera provenientes de las minas se reducen.

Manto de carbón

El origen del carbón mineral se relaciona directamente con la acumulación de restos de vegetales mayores que fueron depositados en pantanos o en zonas en donde el nivel freático es superficial o poco profundo.







El proceso de carbonización continúa mientras las plantas se descomponen y son cubiertas progresivamente de sedimentos: Los procesos físicos actúan para comprimirlos y los procesos bioquímicos alteran los restos en un ambiente de temperaturas cálidas y abundantes lluvias. Cuando la masa orgánica es enterrada profundamente, se transforma como una función de presión, temperatura y tiempo por la carbonización. De estos parámetros, la temperatura resulta importante en las reacciones geoquímicas que ocurren.

Al tiempo que la temperatura y el tiempo cambian de forma progresiva a la estructura molecular del carbón, se alcanza un punto en el que el metano termogénico evoluciona en grandes volúmenes, se desarrollan microporos para almacenar cantidades extraordinarias de metano por unidad de carbón, y se encuentran fracturas que permean el carbón para transportar el exceso de metano. Así, el metano es generado para ser almacenado y disipado a través del tiempo geológico.

Por ello, en el caso de los depósitos de gas asociado a carbón, la matriz del carbón es rica en materia orgánica. La porosidad en un manto de carbón es de menor magnitud que en los depósitos convencionales. En algunas regiones el carbón es parte de la roca sello para otro tipo de depósitos convencionales y no convencionales. La propiedad del carbón como depósito de gas es la adsorción del metano en las fracturas de la matriz y superficie libre capaz de almacenar grandes cantidades comerciales de gas (Figura 3).

La química de la materia orgánica es dependiente del tiempo, fijando la composición inicial de la estructura de turba, por lo que los cambios estructurales se convierten en una función de la historia de sepultamiento. En un principio, el grado de oxidación del material de la planta depende de la sumersión en agua, la cobertura sedimentaria, y de la velocidad inicial de sepultamiento. Más tarde, la profundidad de enterramiento establece la presión y la temperatura, pero el tiempo y la magnitud de la temperatura máxima son los principales determinantes de la estructura química.







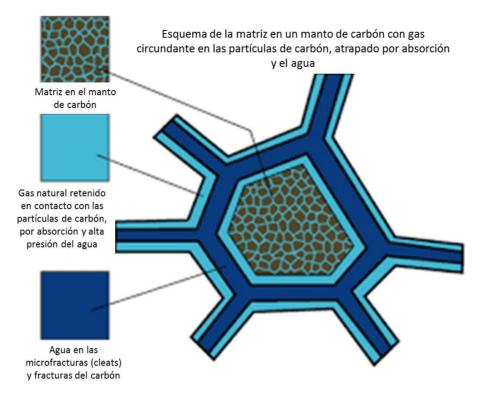


Figura 3. Esquema de la distribución del gas en el carbón.

El diseño de la explotación del carbón y del propio gas asociado a carbón, debe considerar la geología particular de los mantos de carbón. Desde el punto de vista de la minería del carbón, tener conocimiento de las técnicas de fracturamiento o de terminación de la industria del petróleo y gas sería de gran utilidad. El aprovechamiento efectivo del gas en los mantos de carbón requiere de una amalgama de conocimientos y prácticas entre las dos industrias.

En términos de recurso energético, el gas asociado a los mantos de carbón representa una importante fuente debido a los siguientes atributos:

- (1) La producción del metano disminuye el riesgo operativo de la producción minera;
- (2) Los mantos de carbón profundos que no resultan explotables económicamente pueden ser aprovechados con nuevas tecnologías como fuentes de gas;







- (3) El metano representa hoy el recurso de combustión más limpio entre los combustibles fósiles;
- (4) La actividad de perforación para la obtención de metano es una operación relativamente benigna con un bajo riesgo de fuga o de derrame debido a que generalmente se utiliza aire, en vez de lodos de perforación, y finalmente,
- (5) Las emisiones de metano a la atmósfera provenientes de las minas se reducen.

El metano de carbón se almacena de cuatro maneras:

- 1. Como gas libre dentro de los microporos y fracturas naturales en el carbón.
- 2. Como gas disuelto en agua dentro del carbón.
- Como gas adsorbido sostenido por atracción molecular sobre superficies de macerales (constituyentes orgánicos que componen la masa del carbón), microporos y fisuras en el carbón.
- 4. Como gas absorbido dentro de la estructura molecular de las moléculas de carbón.

Determinar el potencial de una cuenca es el resultado de un proceso evaluativo, sujeto a etapas exploratorias consecutivas que inician con el conocimiento regional del depósito y culmina con el conocimiento detallado establecido por la caracterización físico-química de los recursos para optimizar su explotación y utilización.

En las diversas etapas de exploración se toma la tecnología convencional utilizada para la prospección minera en general, incrementando e implementando las disciplinas que convergen en un objetivo principal, el evaluar y caracterizar un yacimiento de carbón con su consecuente contenido de gas.

Petrografía orgánica

Los macerales son las más pequeñas partículas orgánicas distinguibles de carbón que se pueden ver con un microscopio. Se diferencian por su composición en las propiedades ópticas y químicas debido a su origen en diferentes partes de la







planta. Hay tres grupos de maceral: vitrinita, liptinita e inertinita. Los nombres indican la fuente, la apariencia, o la reactividad. Cada uno de los tres grupos contiene subgrupos de macerales con similitudes de origen, propiedades ópticas y de composición. Generalmente, la vitrinita es el maceral más abundante de carbón y es el maceral más homogéneo (Figura 4).

La petrografía orgánica permite medir el poder reflector de la vitrinita (%R_o) que es la cantidad de luz de la vitrinita reflejada en una superficie pulida de una muestra de carbón, bajo una luz normalizada a 546 nm.

El método de prueba sigue la norma ASTM D2798 – 11a, y la ISO 7404.5. Algunos laboratorios utilizan la norma australiana AS2856.3. La medición se realiza con un equipo que incluye un espectrómetro, además de estándares para la calibración del equipo. Con ello, se logra conocer el grado de maduración de la materia orgánica.

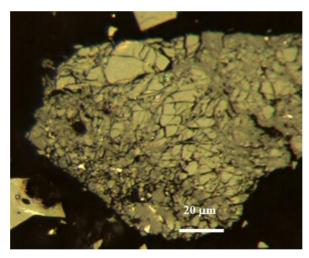


Figura 4. Vitrinita en una muestra de carbón de la Formación Olmos en Coahuila.

Análisis proximal

Por definición, el carbón debe contener al menos 50 por ciento de su peso, o 70 por ciento de su volumen como materia orgánica, es decir, materia carbonosa. Un análisis proximal es un procedimiento de laboratorio común para proporcionar la composición fundamental del carbón. Un análisis proximal del carbón (Figura 5) proporciona la composición porcentual de los siguientes elementos:







- Ceniza.
- Carbono fijo.
- Materia volátil.
- Humedad.

Cada uno de los cuatro parámetros medidos tiene importancia para el proceso de aprovechamiento del gas asociado a mantos de carbón, sin embargo, solo se utilizan para evaluar al carbón en México, y no se procesa para otras investigaciones.

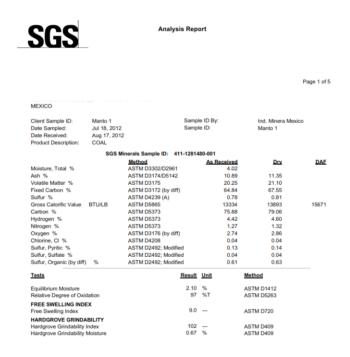


Figura 5. Ejemplo de análisis proximal de carbón en laboratorio acreditado.

Análisis elemental

El análisis elemental sirve para la determinación de los elementos individuales de un carbón mineral. Engloba la determinación de las proporciones de carbono (Figura 6), hidrógeno, nitrógeno, azufre, cenizas y la estimación del oxígeno por diferencia. Los elementos evaluados en el análisis elemental son aquellos que







pueden sufrir gasificación y liberar o absorber calor durante las etapas de las reacciones de combustión.

El carbono, principal responsable por el proceso de combustión, está presente en el carbón mineral tanto en la materia carbonosa, como en los minerales carbonatados de las cenizas. La cantidad total de carbono es resultante de la suma entre los contenidos de carbono fijo y de carbono presente en las materias volátiles.

En México, se utiliza para la evaluación del carbón, sin embargo, no se procesa sistemáticamente la información.



Figura 6. Ejemplo de analizador elemental C – S para carbón.

Evaluación de depósitos de carbón con gas

La etapa de evaluación de los recursos de gas consiste en la obtención de la información clave para evaluar los depósitos de carbón con gas, candidatos a ser explotados, y seleccionar los sitios que tienen mayor viabilidad económica por su tipo de carbón, microestructura y flujo de gas, entre otros parámetros.







Considerando que la recuperabilidad y volumen de las acumulaciones de metano en los mantos de carbón dependen del rango, composición, calidad, permeabilidad y porosidad, de las condiciones de presión de formación, temperatura y saturación de fluido de yacimiento son determinantes para identificar las áreas potenciales para desarrollos de gas asociado a carbón.

Las tecnologías que se aplican a cada caso, junto con la información que proporcionan son:

- Toma de núcleos de carbón: Capacidad de almacenamiento, contenido de gas, difusividad, compresibilidad del volumen del poro.
- Registro de pozos: Espesor bruto de mantos de carbón, espesor neto, presión, permeabilidad absoluta.
- Simulaciones numéricas: Permeabilidad relativa y porosidad en los mantos de carbón.
- Cromatografía: Composición del gas a partir de muestras de gas desorbido en carbón (Figura 7).

Geoquímicamente, la composición dada por la cromatografía es importante debido a que el gas producido a partir de los mantos de carbón puede ser inicialmente mayor en metano que el gas producido a partir de depósitos convencionales.

El etano y los hidrocarburos de mayor peso y saturación son más fuertemente adsorbidos que el metano; en consecuencia, no pueden ser fácilmente desorbidos en el primer momento.

Por lo tanto, las instalaciones de superficie para eliminar los contaminantes son una excepción y no la regla. El gas asociado a los mantos de carbón suele ser de alta calidad, adecuado para una intervención directa en tuberías de gas natural. Los componentes del gas asociado a carbón generalmente son el metano, etano,

dióxido de carbono, nitrógeno, hidrógeno, helio y C³⁺.

En México, son pocos los estudios realizados en carbón, por lo que se presentan como casos aislados.







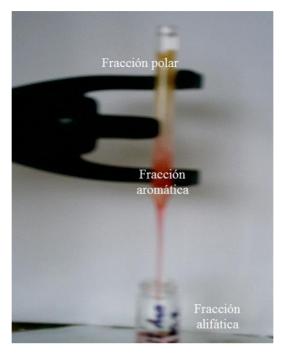


Figura 7. Separación de fracciones de hidrocarburos de muestras de carbón en laboratorio para análisis cromatográfico.

Adsorción y almacenamiento de gas

El gas puede estar almacenado en el carbón en estado adsorbido y libre, dependiendo de las condiciones de presión-temperatura y la saturación del gas. Considerando una baja porosidad del carbón bajo condiciones típicas del yacimiento, la gran mayoría del mismo está almacenado en estado de adsorción. La capacidad de adsorción está caracterizada por la isoterma de Langmuir, que representa cómo cambia la capacidad del gas con la presión a temperaturas constantes.

Los parámetros de Langmuir, específicamente el volumen y presión de Langmuir son importantes para caracterizar la capacidad total de gas y la forma de las isotermas de adsorción. El volumen de Langmuir es la capacidad total de adsorción de una sustancia a presión infinita, mientras que la presión Langmuir es la presión a la que la capacidad de almacenamiento equivale a un medio del volumen Langmuir.







La capacidad de adsorción está influenciada por una serie de factores que incluyen la composición del maceral, el contenido de ceniza y el rango. La capacidad en mantos de carbón está influenciada principalmente por los grupos de macerales de vitrinita e inertinita. Los minerales diluyen la materia orgánica en el carbón y, por lo tanto, la capacidad de gas está negativamente correlacionada con la materia mineral y el contenido de ceniza.

Los parámetros de rango, incluyendo humedad, materia volátil y reflectancia de la vitrinita, están correlacionados fuertemente con la capacidad de adsorción. Como regla, la capacidad de adsorción se incrementa con el rango del carbón.

El gas adsorbido dentro del volumen del poro se libera de las fracturas (cleats) al cambio de presión por la sobrecarga del agua (dewatering) y actúa como un gas donde las relaciones tradicionales presión/temperatura/volumen se mantienen.

Así, la relación más importante para describir la forma en que el gas es adsorbido dentro del carbón es la isoterma de Langmuir (Figura 8), que supone que el manto está a una temperatura constante y define la cantidad de gas adsorbido como:

OGIP = 0.031214 Ah V_m y
$$\rho_{\frac{hPi}{1+hPi}}$$

Donde:

OGIP = Gas original en sitio (SCF)

A =Área de drenaje in ft^2

h = Espesor del carbón en ft

V_m = Gas contenido en el carbón (SCF/ton)

y = Sólidos en el carbón (fracción)

p = Densidad (g/cc)

 $b = Langmuir factor (psi^{-1})$

P_i = Presión inicial del manto (psia)

Varios de estos parámetros son adquiridos durante la perforación, toma de registros, núcleos o a partir de análogos.







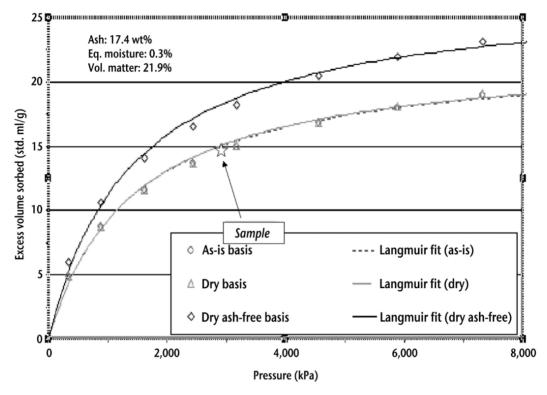


Figura 8. Ejemplo de isoterma de adsorción reportada por Gentzis *et al.* (2006) para una muestra de carbón coahuilense.

En México, solo una compañía minera realiza de manera consistente este análisis, no obstante, no se tienen suficientes datos por lo que aún no se pueden estimar las comportamiento y/o tendencias de producción de gas asociado al carbón.

CONCLUSIÓN

La situación actual de la industria mexicana del gas asociado al carbón muestra una clara inmadurez por el desarrollo tecnológico y científico tardío de la misma, correlacionable con la franca independencia de la estrategia nacional de la minería respecto al desarrollo de la industria petrolera mexicana, lo que provoca un rezago en el conocimiento real de los recursos de gas asociado a carbón, y con ello, un atraso en el desarrollo tecnológico y de capital intelectual para aplicar una amalgama de técnicas probadas y otras novedosas, de geoquímica que contribuyen en otros países, a construir rápidamente una industria competitiva con







actividad responsable y sustentable ligada directamente al gas contenido en las capas de carbón.

REFERENCIAS

- Alexandri Rionda, R., 2010. El Gas Asociado a los Yacimientos de Carbón Mineral. Pachuca de Soto, Hidalgo, México.
- Al-Jubori, A., Johnston, S., Boyer, C., Lambert, S.W., Bustos, O.A., Pashin, J.C., Wray, A., 2009. Metano en capas de carbón: energía limpia para el mundo. Oilfield Review 21 (2), Schlumberger, 4-15.
- Flores, R.M., 2014. Coal and coalbed gas, fueling the future. Elsevier, USA, 697 p. Gentzis, T., Murray, K., Klinger, R., Santillán, M., 2006, Horizontal degasification and characterization of coals in the Sabinas Sub-basin, Mexico: implications for CBM production: Bulletin of Canadian Petroleum Geology 54 (3), 221-237.
- IEA, 2012. Golden Rules for a Golden Age of Gas. World Energy Outlook, Special Report on Unconventional Gas. International Energy Agency, Paris, Francia, 143 p.
- Thakur, P., Aminian, K., Schatzel, S., 2016, Coal Bed Methane, from prospect to pipeline: Elsevier, 420 p.







Efecto de los poros de sedimentos y suelos en la sorción de un hidrocarburo poliaromático

Jayme Torres Gonzalo ¹, Villa Navia Adriana ², Hansen Anne ^{3*}, Falcón Rojas Axel ³

¹ Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental (UNAM - IMTA), 04510 Ciudad Universitaria, Ciudad de México. ² Posgrado en Ciencias Biológicas, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Ciudad Universitaria, Ciudad de México. ³ Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 62550 Jiutepec, Morelos.

*ahansen@tlaloc.imta.mx

ABSTRACT

To evaluate the effect of sediment and soil (S&S) porosity on the sorption velocity of a polyaromatic hydrocarbon, sorption experiments were carried out with the fine fraction of two S&S samples: two complete subsamples and two with reduced organic matter by H_2O_2 treatment. The specific surface areas were determined as function of the pore diameters and the sorption times, velocities and efficiencies were obtained for the fast sorption phase (sorption on sites in meso- and macropores) and slow sorption phase (sorption on sites in micro-pores). The differences between these phases is related to the pore distribution of the samples; the sorption efficiencies in the slow phase for the microporous samples is greater than for those with little microporosity. As the organic matter content is reduced, in the samples with more organic matter, the surface area increases as well as the resulting sorption; when the organic matter content is low (soils) the behavior is inverse. This can be explained due to the obstruction of micropores in samples with high organic matter content.

Keywords: Surface area, porosity, pore distribution, sorption of benzo (a) pyrene

RESUMEN

Para evaluar el efecto de la porosidad de sedimentos y suelos (S&S) sobre la velocidad de sorción de un hidrocarburo poliaromático, se realizaron experimentos de sorción con la fracción fina de dos muestras de S&S: dos submuestras completas y dos con materia orgánica reducida por tratamiento con H₂O₂. Las áreas superficiales específicas se determinaron en función de los diámetros de poros y se obtuvieron los tiempos de sorción, velocidades y eficiencias para la







fase de sorción rápida (sorción en sitios en meso y macroporos) y fase de sorción lenta (sorción en sitios en microporos). Las diferencias entre estas fases están relacionadas con la distribución de poros de las muestras; Las eficiencias de sorción en la fase lenta para las muestras microporosas es mayor que para aquellas con poca microporosidad. A medida que se reduce el contenido de materia orgánica, en las muestras con más materia orgánica aumenta el área superficial así como la sorción resultante; cuando el contenido de materia orgánica es bajo (suelos) el comportamiento es inverso. Esto se explica por la obstrucción de microporos en muestras con alto contenido de materia orgánica.

Palabras clave: Área de superficie, porosidad, distribución de poros, sorción de benzo(a)pireno

INTRODUCCIÓN

Debido a su capacidad de acumular y liberar hidrocarburos, los suelos y sedimentos (S&S) actúan como fuentes secundarias de contaminación del sistemas agua-S&S (Ghosh et al., 2011). Mientras las cargas de hidrocarburos emitidas por fuentes primarias se pueden controlar mediante estrategias de mitigación de la contaminación, las cargas de fuentes secundarias pueden continuar por largos periodos de tiempo debido a la lentitud de la migración del contaminante en los S&S hasta que las concentraciones en los poros alcancen el equilibrio con el agua. Se ha observado que la sorción de hidrocarburos en S&S es un proceso de dos etapas, una rápida asociada a los meso y macroporos y una lenta asociada a los microporos (Reichenberg & Mayer, 2006), sin embargo, se ha descrito que la difusión es a menudo el paso limitante para la disponibilidad (Shor et al., 2003; Sabbah et al., 2005).

La disponibilidad de hidrocarburos en S&S se relaciona con las propiedades del medio poroso tales como la mineralogía, el contenido de materia orgánica (MO), el área de superficie y la distribución de tamaños de poro (Alexander, 2000).

Los poros en S&S pueden ser clasificados de acuerdo a su tamaño: los poros con tamaños menores a 2 nm son denominados microporos, entre 2 y 50 nm son llamados mesoporos y a los mayores de 50 nm se les clasifica como macroporos







(Gregg & Sing, 1976). Las moléculas de compuestos orgánicos tienen dimensiones lineales entre 10⁻¹-10⁻⁰ nm (Hansen & Leckie, 1998), con este tamaño los compuestos son capaces de entrar a todos los poros de la matriz porosa.

La información sobre la acumulación y liberación de hidrocarburos en función del tamaño de poros de los S&S no es suficiente, por lo que es difícil predecir el comportamiento de los contaminantes en estas matrices (Payne et al., 2013). Por lo tanto, un desafío es la generación de conocimiento sobre la acumulación de contaminantes en poros de estos medios, el efecto que tiene sobre el saneamiento de sitios contaminados y el riesgo de contaminación del agua.

Existe una falta de conocimiento acerca de cómo está relacionada la distribución del área superficial con respecto a los diferentes tamaños de poro, con los procesos de sorción y difusión de hidrocarburos en S&S. El objetivo de este trabajo es profundizar en la comprensión de la dinámica de sorción de hidrocarburos en función de la porosidad del medio, para poder describir el transporte reactivo de los contaminantes.

ÁREA DE TRABAJO, MÉTODOS ANALÍTICOS Y MATERIALES

Para este estudio se utilizaron sedimentos y suelos como medios porosos que provienen de áreas que fueron contaminadas por hidrocarburos, como resultado de la actividad petrolera del país y que han sido remediados por parte de Petróleos Mexicanos (PEMEX).

Se separaron las fracciones finas (<149 μ m) para mejorar la homogeneidad de las submuestras con las cuales se llevaron a cabo los experimentos y se con H_2O_2 redujeron los contenidos de materia orgánica a una parte de cada muestra. De esta manera quedaron como grupo de estudio las muestras: R03C submuestra de suelo con MO completa, R03D submuestra de suelo con MO reducida, L03C submuestra de sedimento con MO completa y L03D submuestra de sedimento con MO reducida.

Se llevó a cabo la caracterización física, química y mineralógica de las submuestras que incluyó: distribución de área superficial especifica en función del







tamaño de poro con equipo de fisisorsión (Autosorb IQ, Quantacrome) y el modelo DFT (Density Functional Theory) que ha mostrado tener buenos resultados para materiales meso y microporosos (Ravikovitch et al., 2000), distribución de tamaño de partícula por difracción laser, contenido de materia orgánica acorde al método D 2974-00 (ASTM, 2000) el cual consiste en la calcinación de la muestra a 440°C, contenido de compuestos orgánicos semivolátiles (COSV) por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (EPA, 2007) y mineralogía por el método de difracción de rayos X con difractómetro Siemens D 500.

En este trabajo se utilizó el benzo(a)pireno (BaP) como contaminante de estudio ya que se trata de un hidrocarburo aromático policíclico que se ha empleado en diferentes estudios como compuesto de referencia por su toxicidad, características hidrofóbicas y difícil degradación, utilizando ¹⁴C-BaP.

Mediante experimentos de sorción, se obtuvieron las velocidades de sorción y tiempos de equilibrio, para diferentes relaciones BaP:submuestra. En matraces Erlenmeyer de 1 L se colocaron aproximadamente 0.3 g de S&S y se agregó 1 L de solución de NaCl 47 mM; a este sistema se burbujeó aire libre de CO₂ y de manera permanente para mantener oxigenado el reactor y facilitar el arrastre y la cuantificación de ¹⁴CO₂ producido como resultado de la mineralización del ¹⁴C-BaP agregado y de la materia orgánica en la muestra. Una vez que estabilizada la suspensión (determinado mediante monitoreo de pH y conductividad eléctrica), se adicionaron 1.56x10⁻⁵ mmol de ¹⁴C-BaP y 6.21x10⁻⁵ mmol de BaP estable.

Se obtuvieron alícuotas del sobrenadante a diferentes intervalos de tiempo, se cuantificó la concentración de ¹⁴C-BaP disuelto y se calculó la cantidad de BaP sorbido como la diferencia entre el total adicionado y el disuelto en cada tiempo de medición. Al cabo de 14 días de experimentación, se adicionó una nueva alícuota de BaP, igual a la inicial, para de esta manera obtener tanto la velocidad como el equilibrio de sorción para tres diferentes concentraciones.







RESULTADOS

Mineralógicamente se encontró que el suelo R03 se compone de albita (74.5%). actinolita (22.1%) y cristobalita (3.4%) mientras que el sedimento L03 se compone de albita (37.4%), cuarzo (31.1%) y fluoroflogopita (21.1%). El contenido de COSV se encontró por debajo de los límites de ecológicos compilados por Buchman (2008) incluyendo el BaP, por lo que no se consideró una concentración de fondo de este contaminante en las muestras. En la distribución del tamaño de partícula de la muestra R03, se observó que su distribución tiene tamaños hasta aproximadamente 161 µm con un máximo de 70 µm. Para la muestra L03 se obtuvieron tamaños de partículas hasta 260 µm con un pico en la distribución en 150 µm. Se encontró que el contenido de materia orgánica es mayor en el sedimento (20.2 %) que en el suelo (6.6%), pero en el momento de reducir la materia orgánica por oxidación con H₂O₂ el comportamiento cambia quedando 0.2 % de MO en el sedimento y 1.1% en el suelo. En el caso del suelo, se observa que la fracción microporosa aporta más del 50% del área superficial total en comparación con el aporte de área de los microporos en las muestras de sedimento menor al 13%. En la Tabla 1 se resumen las características más importantes de las submuestras.

Tabla 1. Resultados de la caracterización física y química de las muestras de suelo y sedimento.

Parámetro	Unidad	R03C	R03D	L03C	L03D
Materia orgánica	%	6.6	1.1	20.2	0.2
Área total (DFT)	m²/g	59.19	50.15	2.26	2.55
Área microporos (DFT)	m²/g	32.22	25.22	0.04	0.31
Área de microporos	%	54.4	50.3	1.8	12.2

En la Tabla 2 se presentan los resultados promedio de los experimentos de sorción: tiempos para cambio de fase de la sorción rápida a lenta, determinados como aquellos donde la sorción es menor a 1% por hora, velocidades de sorción y eficiencias de sorción. En la Figura 1 se muestran las cinéticas de sorción de las 4 submuestras.







Tabla 2. Resultados de experimentos de cinética de sorción.

Parámetro	Unidad	R03C	R03D	L03C	L03D
Tiempo cambio de fase	h	27	40	22	15
Velocidad de sorción (fase rápida)	mmol/h/g	1.60x10 ⁻⁵	8.68x10 ⁻⁶	2.47x10 ⁻⁵	3.23x10 ⁻⁵
Velocidad de sorción (fase lenta)	mmol/h/g	1.98x10 ⁻⁷	3.45x10 ⁻⁷	2.30x10 ⁻⁷	1.53x10 ⁻⁷
Eficiencia de sorción (fase rápida)	%	78	65	83	86
Eficiencia de sorción (fase lenta)	%	94	86	97	97

Comparando las submuestras completas con las submuestras con materia orgánica reducida, la eficiencia en la sorción cambia; en las submuestras con contenido bajo de materia, esta eficiencia disminuye en aproximadamente 12% mientras que en las submuestras con elevado contenido de materia orgánica, aumenta en aproximadamente 6% (Figura 2).

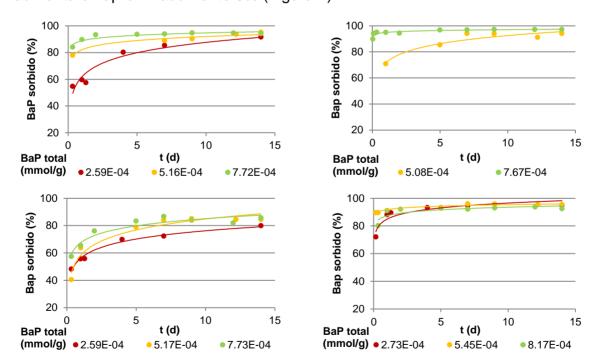


Figura 1. Cinéticas de sorción para R03C (izquierda arriba), R03D (izquierda abajo), L03C (derecha arriba) y L03D (derecha abajo).







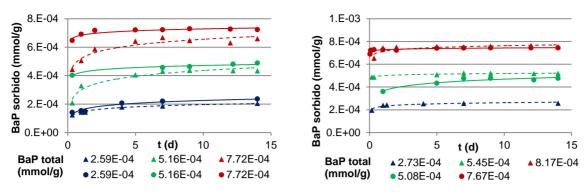


Figura 2. Comparación de cinéticas de sorción para: R03C (líneas sólidas, izquierda) y R03D (líneas punteadas, izquierda), L03C (líneas sólidas, derecha) y L03D (líneas punteadas, derecha).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Al someter las submuestras a una reducción en el contenido de materia orgánica, en las submuestras de sedimento donde se encuentran los mayores contenidos iniciales de MO, el área superficial aumenta y por consiguiente también la sorción, sin embargo, cuando el contenido de materia orgánica es más bajo, como en la muestra de suelo, esta disminución en el contenido de materia orgánica tiene un efecto de disminución de área superficial y eficiencia de sorción de BaP, lo que puede explicarse debido a que con bajos contenido de materia orgánica esta aporta superficie de sorción pero cuando es elevado el contenido de materia orgánica, además de aportar superficie de sorción, también ejerce un efecto de taponamiento de los poros más pequeños, dejándolos inhabilitados para sorber. En la muestra con elevada MO inicial, la reducción de esta deja disponible el acceso a los microporos originalmente obstruidos.

Cuando el contenido de microporos es bajo, la eficiencia de sorción exclusiva de la fase lenta es menor que cuando la microporosidad de las muestras es alta ya que, la sorción en la fase lenta se atribuye a la que se lleva a cabo en los poros más pequeños previa difusión. Por la razón anterior, las diferencias entre las velocidades de sorción de la fase rápida y la fase lenta son mayores cuando existe una mayor diferencia entre la micro y la macroporosidad.







AGRADECIMIENTOS

A Conacyt por el financiamiento al proyecto con convenio CB-2014-01-241877 y las becas otorgadas a Gonzalo Jayme Torres y Adriana Villa Navia, a la Dra. Georgina Izquierdo, del Instituto de Investigaciones Eléctricas, por la caracterización mineralógica de las muestras y al Dr. Manfred van Afferden, del Helmholtz-Centre for Environmental Research GmbH – UFZ, en Leipzig, Alemania, por la asesoría en este proyecto.

REFERENCIAS

- Alexander, M., 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. Environmental Science & Technology, 34(20), pp. 4259-4265.
- (ASTM) American Society for Testing and Materials, 2000. D2974-00 Standard test methods for moisture, ash, and organic matter or peat and other organic souls, Philadelphia, PA, EUA: ASTM.
- Buchman, M. F., 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1. Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 p.
- EPA (Environmental Protection Agency), 2007. Method 8270D. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Revisión 4.
- Ghosh, U., Luthy, R. G., Cornelissen, G., Werner, D., & Menxie, C. A., 2011. In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management. Environmental Science & Technology, 45(4), pp. 1163-1168.
- Gregg, S. J. & Sing, K. S. W., 1976. Surface and Colloid Science. 9 ed. New York, NY: Wiley Interscience.
- Hansen, A. M. & Leckie, J. O., 1998. Time-dependent adsorption in near coastal marine sediments: a two-step model. Advances in Water Resources, 21(6), pp. 523-531.
- Payne, R. B., Fagervold, S. K., May, H. D. & Sowers, K. R., 2013. Remediation of polychlorinated biphenyl impacted sediment by concurrent bioaugmentation with anaerobic halorespiring and aerobic degrading bacteria. Environmental Science & Technology, 47(8), pp. 3807-3815.
- Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A., Russo, R. & Neimark, A. V., 2000. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N2, Ar, and CO2 adsorption isotherms. Langmuir, 16(5), pp. 2311-2320.
- Reichenberg, F. & Mayer, P., 2006. Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. Environmental Toxicology and Chemistry, 25(5), pp. 1239-1245.







- Sabbah, I., Ball, W. P., Young, D. F. & Bouwer, E. J., 2005. Misinterpretations in the modeling of contaminant desorption from environmental solids when equilibrium conditions are not fully understood. Environmental Engineering Science, 22(3), pp. 350-366.
- Shor, L. M., Liang, W., Rockne, K. J., Young, L. Y., Taghon, G. L., & Kosson, D. S., 2003. Intra-aggregate mass transport-limited bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to Mycobacterium strain PC01. Environmental Science & Technology, 37(8), pp. 1545-1552.



SANEAMIENTO DE GEOSISTEMAS









Evaluación de la demanda de oxígeno del sedimento en un cuerpo de agua eutrófico e implicaciones para el saneamiento

Falcón Rojas Axel, Hansen Anne M *
Instituto Mexicano de Tecnología del agua, 62550 Jiutepec, Morelos
*ahansen@tlaloc.imta.mx

ABSTRACT

Hypolimnetic oxygenation is a technique widely used for the remediation of eutrophic water bodies. However, the expected results are not always achieved mainly due to the underestimation of the internal oxygen demand, caused by biological respiration and oxygen demands in water and sediment; therefore, oxygen supplied may not be sufficient to effectively reverse the conditions of anoxia in the bottom of water bodies. Therefore, to evaluate the performance of hypolimnetic oxygenation in the reservoir of the Valle de Bravo dam, in this work, we quantified the sediment oxygen demand (OD_{sed}). The results suggest that oxygen demand may be underestimated when OD_{sed} is not accounted for.

Keywords: Sediment cores, incubation experiments, hypolimnetic oxygenation, oxygen demand.

RESUMEN

La oxigenación hipolimnética es una técnica ampliamente usada para la remediación de cuerpos de agua eutróficos. Sin embargo, los resultados obtenidos no siempre son los esperados, debido principalmente a que se subestima la demanda interna de oxígeno, causada por la respiración biológica y la demanda de oxígeno de agua y sedimento, por tanto el suministro de oxígeno puede no ser suficiente para revertir efectivamente las condiciones de anoxia en el fondo de los cuerpos de agua. Por lo tanto, para evaluar el desempeño de la oxigenación hipolimnética en la presa Valle de Bravo, en este trabajo, se cuantificó la demanda de oxígeno del sedimento (OD_{sed}). Los resultados sugieren que la demanda de oxígeno puede ser subestimada cuando no se toma en cuenta la OD_{sed}.

Palabras clave: Núcleos de sedimento, experimentos de incubación, oxigenación hipolimnética, demanda de oxígeno.







INTRODUCCIÓN

A nivel mundial existe un problema de calidad en cuerpos de agua debido a las elevadas cargas de nutrientes, que se acumulan en ellos de manera continua y progresiva. Las cargas excesivas de nutrientes en los cuerpos de agua promueven el crecimiento de algas. Al morirse, las algas sedimentan, aumentando así los contenidos de materia orgánica en el fondo y por tanto, la demanda de oxígeno, ocasionando problemas de anoxia. Los sistemas de oxigenación hipolimnética son utilizados frecuentemente para prevenir y corregir problemas de anoxia en cuerpos de agua eutróficos (Beutel, 2003). Ese autor señala que históricamente estos sistemas han sido dimensionados de manera incorrecta, debido principalmente a que se subestima la demanda de oxígeno dentro del cuerpo de agua. Tal es el caso del saneamiento desarrollado en los lagos Sempach y Baldegg en Suiza, donde después de 10 años de operar equipos de oxigenación no se ha logrado obtener resultados positivos (Gächter y Wherli, 1998), ya que en los dimensionamientos de los saneamientos no se consideraron las cargas internas, que resultaron mayores a la carga externa en ambos lagos. Por lo tanto, determinar la demanda de oxígeno que genera el sedimento (DO_{sed}) de los cuerpos de agua, resulta ser un factor clave para el dimensionamiento del saneamiento. En este trabajo, se determina la DO_{sed} de un cuerpo de agua y se evalúa el efecto, que tiene sobre el dimensionamiento del saneamiento por oxigenación hipolimnética.

METODOLOGÍA

El área de estudio seleccionada para realizar este trabajo es la presa Valle de Bravo (VB), Estado de México. Esta presa cuenta con volumen del hipolimnio de aproximadamente 150 Mm³ y profundidad máxima de 36 m, presenta un periodo de estratificación térmica de marzo a septiembre y ha sido clasificada como eutrófica debido a las concentraciones de P que presenta (Márquez-Pacheco et al., 2013). Se realizó un muestreo de sedimento en noviembre de 2015 en la presa, en tres sitios con profundidad entre 23 y 34 m (Figura 1 y Tabla 1). Se eligieron posibles sitios de instalación del Equipo de Transferencia de Oxígeno







(ETO) para suministrar alrededor de 80 mg/l de oxígeno disuelto y que se encuentran distribuidos a lo largo del caudal principal de la presa para facilitar la difusión del oxígeno disuelto. Las muestras se obtuvieron con draga Ekman y se almacenaron en bolsas de plástico de cierre hermético, evitando en lo posible que la bolsa contuviera aire. Así mismo, se obtuvieron muestras de agua de fondo mediante botella Van Dorn. El agua se almacenó en garrafón de polietileno de alta densidad. Las muestras de agua y sedimento se mantuvieron en lugar oscuro y bajo refrigeración con hielo.

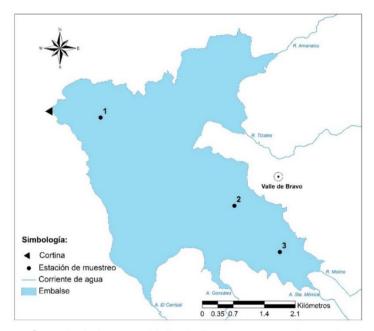


Figura 1. Croquis de la presa Valle de Bravo con estaciones de muestreo.

Tabla 1. Localización y profundidad del agua en las estaciones de muestreo

Sitio de muestreo	Latitud Norte	Latitud Oeste	Profundidad (m)	Profundidad hipolimnio (m)
1	19° 12′ 25.926′′	100° 10′ 12.774′′	34	14
2	19° 11′ 20.772′′	100° 08′ 29.328′′	27	14
3	19° 10′ 47.280′′	100° 09′ 53.844′′	23	14

Se preparó una muestra compuesta con sedimento de los tres sitios, en proporción 1:1:1 en peso húmedo. Se realizaron dos experimentos de incubación. El primero se realizó preparando una suspensión de sedimento seco y agua de la presa en proporción 1:9 (p/p) y se colocaron tres litros de esta suspensión en un reactor de vidrio cerrado con agitación (~100 rpm) y suministro continuo de







oxígeno gaseoso (Infra 99.7%) libre de CO₂. Para eliminar el CO₂ que pudiera contener y evitar fuentes externas de carbono a la suspensión, el flujo de oxígeno se hizo pasar por una solución de 2 M NaOH antes de entrar al reactor, que se cubrió con una camisa para evitar la entrada de luz. La muestra se incubó hasta respiración constante utilizando el método descrito por van Afferden et al. (2006). Se obtuvieron muestras de la suspensión antes y después de la incubación para análisis de materia orgánica mediante método D2974-87 (ASTM, 2000) y de Carbono Orgánico Total (COT) mediante factor de conversión de van Benmelen (Semarnat, 2000). Para ello, se centrifugaron las muestras a 12,000 rpm durante 10 min para separar el sedimento del agua y se determinó COT; este procedimiento se repitió diariamente durante 3 d hasta obtener COT constante. Utilizando los resultados de COT en sedimento antes y después de la incubación, se determinó la cantidad de oxígeno requerida para oxidar esta diferencia de COT (ecuación 1).

$$DO_{sed}[g_{O_2}/g_{sed}] = (C_{consumido}[g_C/g_{sed}]/12[g_C/mol_C]) \times 1[mol_{O_2}/mol_C] \times 32[g_{O_2}/mol_{O_2}]$$
 Ec. 1

En el segundo experimento de incubación, se colocaron 900 ml de la muestra compuesta de sedimento y 2,700 ml de agua de la presa en un reactor de vidrio, manteniendo agitación constante (~100 rpm) hasta alcanzar respiración constante. Se suministró oxígeno gaseoso (Infra 99.7%) libre de CO₂ (descrito anteriormente) mediante burbujeo de la suspensión y se determinó el CO₂ producido por el agua y el sedimento incubados, en el flujo de gas de salida mediante cambio de conductividad eléctrica en una trampa de hidróxido de bario de acuerdo al método descrito por van Afferden et al. (2006). Este resultado es convertido a demanda de oxígeno del agua y del sedimento (DO_{avs}) (Ecuación 2).

$$DO_{ays}[g_{O_2}] = CO_{2producido}[mol_{CO_2}] \times 1 [mol_{O_2}/mol_{CO_2}] \times 32 [g_{O_2}/mol_{O_2}]$$
 Ec. 2

Para obtener la DO_{sed}, se resta la demanda de oxígeno del agua, determinada mediante análisis de información de DQO medida entre febrero de 2010 y octubre de 2011 en la presa Valle de Bravo (Conagua IMTA, 2015) a la DO_{ays} y se divide entre la cantidad de sedimento utilizado en el experimento. Para comparar con los







resultados de los experimentos de incubación, se analizó información de COT en perfiles de sedimento en la presa VB (Figura 2). Para ello, se determinó la cantidad de COT, que se degrada por gramo de sedimento durante un año. Con el resultado obtenido se calculó la DO_{sed} (ecuación 1). Se estimó la masa del sedimento que se acumula (g/año), multiplicando el área del hipolimnio de aproximadamente 180,000 m² por la tasa de sedimentación (g/m² año) reportada por Conagua IMTA (2011) en núcleos de sedimento en el sitio 1 de la presa VB.

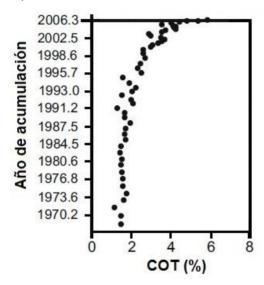


Figura 2. COT en núcleo de sedimento de la presa Valle de Bravo con información reportada por Carnero-Bravo et al. (2015).

Finalmente, se evaluó el efecto que tendría la DO_{sed} en el desempeño del saneamiento del cuerpo de agua por oxigenación hipolimnética, utilizando el modelo reportado por Hansen et al. (2017). Para esto, se evaluaron dos escenarios, el primero sin considerar la demanda de oxígeno del sedimento de la presa y el segundo, alimentando el modelo con los resultados de DO_{sed} obtenidos en este estudio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del primer experimento de incubación de sedimento muestran que existe una DO_{sed} de 76.46 mg_{O_2}/g_{sed} (Tabla 2), mientras que en el segundo experimento de incubación se observa que a partir del día 25, la producción de CO_2 sigue un comportamiento constante (Figura 3). Con la ecuación obtenida con







la regresión lineal, se extrapola la producción de CO_2 a un año, se pondera con la masa de sedimento experimental y se extrapola a la cantidad de sedimento en la presa VB, resultando en una DO_{sed} de 69.77 mg_{O_2}/g_{sed} . Los resultados de los experimentos de incubación de sedimento y del análisis del perfil de sedimento, considerando un año, se comparan (Tabla 2), donde se observa que los tres resultados presentan valores semejantes de demanda de oxígeno con desviación estándar de 6.9%.

Tabla 2. Demanda de oxígeno anual de muestras de sedimento de la presa Valle de Bravo.

Método	COT _{inicial}	COT _{final}	COT _{consumido}	CO _{2 generado}	DO ₂
Wetodo	(%)	(%)	(mmol _C /g _{sed})	(mmol _{CO2} /g _{sed})	(mg_{O_2}/g_{sed})
Experimento de incubación 1	9.42	6.55	2.40	2.39	76.46
Experimento de incubación 2	NA	NA	NA	2.18	69.77
Núcleos de sedimento	5.85	3.50	2.00	1.96	62.66
	Promedio		69.64		
*NA No aplica	Desviació	6.90			

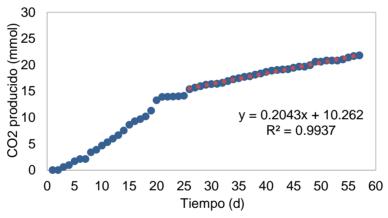


Figura 3. Producción de CO₂ por el sedimento de la presa Valle de Bravo. Suspensión aguasedimento 3:1 v/v. Agitación 100 rpm. T ambiente.

Por tanto, para realizar la estimación de la DO_{sed} de la presa se utiliza el promedio de los resultados obtenidos. El promedio de la demanda de oxígeno obtenida multiplicado con la cantidad de sedimento, que se acumula en un año, resulta en una DO_{sed} de aproximadamente 376 t/año.

Para evaluar el efecto de la DO_{sed} sobre el saneamiento del cuerpo de agua, se utiliza el modelo presentado por Hansen et al. (2017). Este modelo considera la demanda de oxígeno inicial (DO_{inicial}) como la suma de la demanda de oxígeno







que llega por fuentes externas a la presa (DO_{CE}), la del agua (DO_{agua}), la del sedimento (DO_{sed}) menos la demanda de oxígeno que se extrae de la presa (DO_{ext}). Así mismo, considera el oxígeno disuelto (OD) como la suma del oxígeno que se disuelve en el cuerpo de agua de manera natural (OD_{nat}), obtenido mediante balance de masa considerando que no existe un aumento anual en la demanda de oxígeno del agua de la presa y el oxígeno que podrá disolverse mediante el proceso de oxigenación hipolimnética (OD_{oxi}). Es necesario mencionar que ODnat considera las fuentes que aportan y demandan oxígeno de manera natural, como fotosíntesis y captación de oxígeno atmosférico. Se puede representar la suma de estas demandas de oxígeno de manera simplificada (ecuación 3).

$$DO_{final} = DO_{inicial} - OD$$
 Ec. 3

Los parámetros utilizados para alimentar el modelo son la DO_{sed} determinada en este trabajo, el OD_{oxi} que suministra un ETO, de 6 t/d de OD (ECO₂, comunicación personal, 2015) y parámetros reportados en la literatura (Tabla 3).

Tabla 3. Demanda de oxígeno y oxígeno disuelto en la presa (Hansen et al. 2017).

DO _{agua}	DO _{CE}	DO _{sed}	DO _{ext}	OD _{nat}	OD _{oxi}
(t/año)	(t/año)	(t/año)	(t/año)	(t/año)	(t/año)
1,500	3,200	376	1,892	1,482	2,190

Los resultados de los escenarios de saneamiento mediante oxigenación hipolimnética (Tabla 4) muestran que, al no considerar DO_{sed}, es suficiente utilizar un equipo para lograr concentraciones de OD en el hipolimnio de 5.8 mg/L el primer año y después del quinto año se estabilizaría en 2.5 mg/L. Esta estabilización comprueba que existe un equilibrio anual en el cuerpo de agua, ya que se encuentra en estado estacionario. Por otra parte, si se considera la DO_{sed}, las concentraciones que se alcanzarían con un ETO son de 0.5 mg/L después de tres años de operación, no revirtiendo las condiciones de anoxia en el agua del hipolimnio. Para alcanzar concentraciones de OD ~8 mg/L, se requiere utilizar dos ETO.







Tabla 4. Resultados de la modelación del saneamiento por oxigenación.

Tiempo	Sin considerar DO _{sed} (un ETO)		Considerando DO _{sed} (un ETO)			Considerando DO _{sed} (dos ETO)			
(año)	DO _{inicial}	OD	OD_final	DO _{inicial}	OD	OD _{final}	DO _{inicial}	OD	OD_final
	(t/año)	(t/año)	(mg/L)	(t/año)	(t/año)	(mg/L)	(t/año)	(t/año)	(mg/L)
0	1,326	1,482	0	1,702	1,482	3.3	1,702	1,482	0
1	1,944	3,672	5.8	2,222	3,672	0	2,622	5,205	9.1
2	1,782	3,672	1.6	2,086	3,672	0.7	2,382	5,205	8.5
3	1,825	3,672	2.7	2,121	3,672	0.5	2,445	5,205	8.6
4	1,814	3,672	2.4	2,112	3,672	0.5	2,428	5,205	8.6
5	1,816	3,672	2.5	2,114	3,672	0.5	2,433	5,205	8.6

CONCLUSIONES

Se presentan tres métodos para determinar la DO_{sed} en un cuerpo de agua eutrófico, obteniendo resultados con una desviación estándar menor a 10% del promedio, aceptable para las condiciones de una presa con las dimensiones de VB. Se evaluó el desempeño de un saneamiento mediante oxigenación hipolimnética para dos escenarios, encontrando que al no considerar la DO_{sed}, no se obtienen resultados realistas de los tiempos de saneamiento. En este caso, que es la condición existente en el cuerpo de agua, es necesario operar con dos ETO.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen el apoyo técnico del Ing. Fernando Sánchez Rodríguez y la Biol. Ma. Teresa García Gallardo durante el desarrollo experimental.

REFERENCIAS

- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2000. D2974–87 "Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils," Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Beutel M. 2003. Hypolimnetic Anoxia and Sediment Oxygen Demand in California Drinking Water Reservoir. Lake and Reservoir Management. Vol. 19 No. 3, p. 208-221.
- Carnero-Bravo V., Merino-Ibarra M., Ruiz-Fernández AC., Sanchez-Cabeza JA., Ghaleb B. 2015. Sedimentary record of water column trophic conditions and sediment carbon fluxes in a tropical water reservoir (Valle de Bravo, México). Environmental Sciences and Pollution Research. Vol. 22 No. 6 p.4680-4694.
- Comisión Nacional del Agua (Conagua) Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). 2011. Caracterización de sedimentos en la presa Valle de







- Bravo y evaluación de técnicas de control de nutrientes, 3° etapa. Proyecto técnico. Jiutepec, Morelos.
- Comisión Nacional del Agua (Conagua) Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). 2015. Estudio de ingeniería básica para determinar el método óptimo de oxigenación del agua en la presa Valle de Bravo, Estado de México. Proyecto técnico. Jiutepec, Morelos.
- Gächter R., Wehrli B. 1998. Ten Years of Artificial Mixing and Oxygenation: No Effect on the Internal Phosphorus Loading of Two Eutrophic Lakes. Environmental Science and Technology. Vol. 32 No. 23 p. 3659-3665.
- Hansen M., Hernández-Martínez C., Falcón-Rojas A. 2017. Evaluation of Eutrophication Control Through Hypolimnetic Oxygenation. Procedia Earth and Planetary Science. Vol. 17, p. 598-601
- Márquez-Pacheco H., Hansen A.M., Falcón-Rojas A. 2013. Phosphorous control in a eutrophied reservoir. Environmental Science and Pollution Research. Vol. 20 No.12, p. 8446-8456.
- Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat). 2000. Norma Oficial Mexicana NOM-021-Semarnat-2000 que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.
- Van Afferden M., Hansen A., Kaiser C., Chapelain, N. 2006. Laboratory test system to measure microbial respiration rate. International Journal of Environment and Pollution. Vol. 26 No. 1/2/3, p. 220-233.







Evaluación de cargas de P y N en la presa El Arcediano en Jalisco

Ruiz Castro Abel A. ¹, Hansen Anne M ^{.2*}, Jayme-Torres Gonzalo ¹

Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental (UNAM - IMTA), 04510 Ciudad Universitaria, Ciudad de México. ² Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 62550 Jiutepec, Morelos

*ahansen@tlaloc.imta.mx

ABSTRACT

Phosphorus (P) and nitrogen (N) are elements that are discarded to the environment by point or by non-point sources. The watershed characteristics such as topography and precipitation have a major impact on the delivery of these nutrient emissions into streams and water bodies. In high amounts, nutrients stimulate excessive primary productivity in water bodies, or eutrophication. Two approaches have been used to assess nutrient loads in watersheds. The first uses monitoring data and the second involves modeling. For this research, the second approach was chosen because it allows evaluating the impacts of the nutrient sources on estimated loads. The purpose of the projected Arcediano dam is to supply drinking water to the metropolitan area of Guadalajara, and excessive nutrient loads can seriously compromise its intended use. With the objective of evaluating the P and N loads in the mouth of the Arcediano dam's watershed, the following activities were carried out: delimitation of the Arcediano dam's watershed; development of the nutrient emissions inventory; selection and application of the model to assess P and N loads. The results obtained from the modeling step were within observed field data variability. The P and N loads represented only 2.5% and 4.8% of their respective emissions, suggesting that the remaining nutrients were attenuated in the watershed due to different processes. Despite the high nutrient attenuations, the Maximum Allowable Loads (CMA) of these nutrients for the Arcediano dam were far exceeded. Furthermore, the highest allocations of nutrient loads were point sources with 94% for P and 54% for N. This information allows the evaluation of different nutrient load reduction scenarios with the aim of attaining the Arcediano dam CMA.

Keywords: Nutrient loads, Watershed, Modeling, Eutrophication







RESUMEN

El fósforo (P) y el nitrógeno (N) son elementos emitidos al ambiente ya sea por fuentes puntuales o difusas. Las características de la cuenca hidrológica donde estas fuentes se localizan -tales como la topografía y la precipitación- influyen en el transporte de estos nutrientes a los cuerpos de agua. En cantidades elevadas, estos elementos estimulan la presencia de la eutroficación (elevado nivel de productividad). En la literatura se han reportado dos enfoques para evaluar las cargas de nutrientes en cuencas hidrológicas: el primero es mediante monitoreo y el segundo mediante modelación. Para esta investigación, se escogió el método de modelación ya que permite evaluar el impacto de las fuentes contaminantes en la carga estimada. La presa "El Arcediano" tendrá la finalidad de abastecer de agua potable a la Zona Metropolitana de Guadalajara, por lo que su uso puede verse comprometido por las cargas de nutrientes que reciba. El objetivo de esta investigación es evaluar las cargas de P y N en la desembocadura de la cuenca hidrológica de la presa "El Arcediano". Para ello se realizó lo siguiente: delimitación de la cuenca hidrológica; desarrollo del inventario de fuentes de nutrientes; selección y aplicación del modelo para evaluar las cargas de P y N. Los resultados obtenidos estuvieron dentro de la variabilidad observada en campo. Las cargas de P y N representan sólo 2.5% y 4.8% de sus respectivas emisiones, sugiriendo que el restante queda retenido en la cuenca por diferentes procesos. A pesar de esto, se rebasaron por mucho las "cargas máximas admisibles" (CMA) en la presa "El Arcediano". Asimismo, se encontró que las fuentes puntuales contribuyen en las cargas de P y N con un 94% y 54% respectivamente. Con la información obtenida, será posible evaluar distintos escenarios de reducción de cargas de nutrientes que permitan que se alcancen las CMA para la presa El Arcediano.

Palabras clave: Cargas de nutrientes, Cuenca hidrológica, Modelación, Eutroficación







INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional y todas las actividades derivadas de éste han contribuido a aumentar significativamente las concentraciones de fósforo (P) y nitrógeno (N) en el ambiente (Rabalais, 2002). Las fuentes que contribuyen en su emisión se dividen en puntuales y difusas. Las descargas de agua residual se consideran fuentes puntuales ya que se vierten directamente a los cuerpos de agua. La agricultura y ganadería se denominan fuentes difusas debido a que su no están asociadas a un punto y son menos identificables.

Los nutrientes emitidos son transportados principalmente a los cuerpos de agua por acción de la lluvia (Drewry et al., 2006; Edwards y Withers, 2008). El transporte de las emisiones por fuentes difusas muestra mayor dependencia a la lluvia que las emisiones por fuentes puntuales debido a que las primeras son arrastradas por la lluvia y las segundas se descargan directamente a cuerpos de agua (Withers y Jarvie, 2008). Se debe también considerar la retención de los nutrientes en suelo y agua (Galloway et al., 2003; Withers y Jarvie, 2008). Cuando las concentraciones de P y N en los cuerpos de agua superan ciertos límites, se estimula la eutroficación y sus efectos adversos: disminución de oxígeno disuelto, mortandad de peces, toxicidad en el agua y aumento en el costo de potabilización (Smith et al., 1999).

El marco de estudio para evaluar las cargas de P y N es la cuenca hidrológica ya que la interacción entre las características de la cuenca, el ciclo hidrológico y las fuentes de emisión de contaminantes, ejerce un importante efecto en el transporte, destino y magnitud de las cargas (Kroeze et al., 2012). Se han evaluado cargas de nutrientes en cuencas hidrológicas tanto mediante monitoreo como por modelación. La modelación permite evaluar el impacto de las fuentes contaminantes en la carga estimada mientras que por monitoreo, la carga observada es el resultado de un conjunto de fuentes localizadas aguas arriba. No obstante, ambos métodos son complementarios ya que los resultados producto de la modelación se deben validar con resultados de monitoreo.







AREA DE ESTUDIO Y METODOLOGÍA

La cuenca hidrológica de la presa El Arcediano se encuentra dentro de la Región Hidrológico-Administrativa VIII "Lerma-Santiago-Pacifico". Cuenta con una superficie aproximada de 25,568 km² siendo Jalisco el estado que ocupa mayor territorio y está compuesta por las cuencas hidrológicas de los ríos Verde y Santiago. Para su delimitación, se procesaron las redes hidrográficas de estos ríos con escala 1:50,000 (INEGI, 2010) en ArcView 3.0. La delimitación de estas cuencas en ocho subcuencas se muestra en la Figura 1.

Con el NEWS2 (*Global Export from WaterSheds*) se evaluaron las cargas de nutrientes (P y N particuladas y disueltas orgánicas e inorgánicas). La escala espacial que utiliza es la de cuenca y la escala de tiempo es anual. El modelo considera la atenuación de los nutrientes en suelo en función del escurrimiento y retención en agua en función de del área de lagos y embalses, tiempo de residencia hidráulica y solo en el caso de N, la desnitrificación (Mayorga et al., 2010).

Los datos de entrada al NEWS2 se agrupan en geofísicos (área de subcuenca, pendiente y litología), hidrológicos (gasto de descarga, índice de precipitación de Fournier y lámina de escurrimiento), fuentes de emisión de P y N (aguas residuales domésticas, agricultura, ganadería, fijación biológica y depositación atmosférica del N) y usos de suelo. Se obtuvieron los datos geofísicos para cada subcuenca con la lista de atributos que integra la red hidrográfica, las pendientes se obtuvieron con las cotas máximas y mínimas de altitud de la cuenca (INEGI, 2005a). Con la carta geológica de la República Mexicana (INEGI, 2005b), se identificó el tipo de roca predominante en la cuenca y se clasificó de acuerdo con Amiotte-Suchet et al., (2003). Se determinó el gasto medio anual de cada subcuenca con el registro de gastos anuales (Conagua, 2006). Con el registro de lluvia de las estaciones climatológicas, ubicadas dentro de la cuenca (IMTA, 2005), se determinaron el índice de precipitación de Fournier y la lámina de escurrimiento en cada subcuenca.







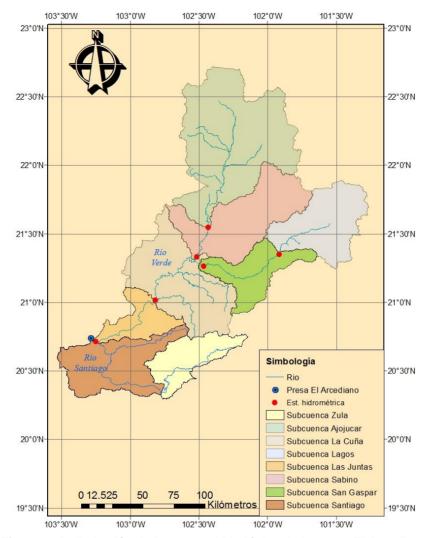


Figura 1. Delimitación de la cuenca hidrológica de la presa El Arcediano

Las emisiones de P y N fueron estimadas a nivel subcuenca. Para las emisiones por agua residual se estimó el volumen generado y se emplearon concentraciones reportadas por Metcalf y Eddie (2004), sustrayendo la remoción cuando existe tratamiento de agua (CONAGUA, 2014); para las emisiones por ganadería se revisó el inventario más actual de ganado bovino y porcino a nivel municipal (OEIDRUS, 2014), se determinó la masa promedio de excreta generada por estas especies y las concentraciones de P y N (Jones y Sutton, 2003; Taiganides et al., 1996). Para las emisiones por agricultura y pastizales, se cuantificaron las superficies superponiendo la Carta de Uso de Suelo y Vegetación de la República Mexicana (INEGI, 2012) con la delimitación de la cuenca, y se utilizaron







concentraciones de P y N reportadas por en la literatura (Benaman et al., 1996). Se utilizaron los valores de fijación biológica y depositación atmosférica de nitrógeno, reportados por Bouwman et al., (2005).

Los procesos de pérdida de nitrógeno y fósforo en agua, incluyen procesos de retención por acumulación biológica, sorción y sedimentación de partículas que contienen nutrientes, desnitrificación en el caso de N y extracción de agua. Con base en los tiempos de residencia hidráulica y las gráficas reportadas por Mayorga et al. (2010), se determinaron los coeficientes de retención de N y P en agua para cada subcuenca. La desnitrificación varía con respecto al área de la cuenca y se calculó de acuerdo con Dumont et al., (2005). Actualmente, no existen gastos de extracción significativos en la cuenca del Arcediano.

Con la finalidad de verificar la aplicabilidad del NEWS2 se efectuó una corrida empleando condiciones promedio (emisiones e hidrología) en el periodo 2003-2010. Se compararon las cargas modeladas con cargas obtenidas a través de resultados de 26 eventos de muestreo, distribuidos equitativamente entre la desembocadura de la cuenca del Río Verde y la desembocadura de la cuenca El Arcediano (AyMA, 2003; CEA-IMTA, 2010). Se determinaron las cargas de P y N en la desembocadura de la cuenca El Arcediano con la información más reciente de emisiones. Se obtuvieron las cargas máximas admisibles (CMA) con base en las concentraciones de P y N recomendadas para cuerpos de agua en estado mesotrófico (CEPIS, 2001; OECD, 1982), que es la condición ideal para un cuerpo de agua saludable, y el gasto medio anual en la desembocadura de la cuenca de El Arcediano.

RESULTADOS

Las cargas modeladas de P y N estuvieron dentro del rango de variabilidad de las observadas tanto en la desembocadura de la cuenca hidrológica del río Verde (antes de la confluencia con el río Santiago) como en la desembocadura de la cuenca de El Arcediano (después de la confluencia de ambos ríos) (Figura 2). La desviación más marcada entre la carga modelada y observada se obtuvo para la







carga de N en la desembocadura del río Verde lo cual puede atribuirse al número limitado de eventos de muestreo.

Se obtuvo una emisión total de 50,723 t/año de P y 140,882 t/año para N para la cuenca El Arcediano, donde la ganadería contribuye con el porcentaje más alto de emisión, 94 y 73% respectivamente. La descarga de aguas residuales aporta un 5% de P y 8% de N y la agricultura arroja emisiones menores a 1%. El restante 18% para el caso del N proviene de la fijación biológica y la depositación atmosférica. En la Figura 3 se observa que las cargas que llegan a la desembocadura son de 1,207 t/año para P y 6,780 t/año para N. De los valores de emisión y carga se deduce que hubo una atenuación de 97% para P y de 95% para N en la cuenca, que rebasan las CMA en 39 y 11 veces, respectivamente. La descarga de aguas residuales fue la fuente que más impacta en la carga de ambos nutrientes, con 94 y 54%, respectivamente. El restante corresponde a fuentes difusas, dentro de las cuales la ganadería tiene mayor impacto con un 32% para N y un 4% para P.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

Se observa que, aunque predominan las emisiones de nutrientes por ganadería en la cuenca hidrológica, su contribución en las cargas en la desembocadura, pasa a segundo término de importancia después de las cargas provenientes de aguas residuales. Esto se debe a las diferentes formas de emisión, donde las de ganadería se retienen más por desecharse en el suelo, mientras que las de agua residual se retienen menos por descargarse directamente a la corriente del río. Aunado a esto, actualmente se vierten sin tratamiento alguno aproximadamente 70% de las aguas residuales provenientes de la Zona Metropolitana de Guadalajara, al río Santiago.

A pesar de la elevada atenuación de P y N en la cuenca, no fue suficiente para situarse por debajo de las CMA. Para reducir las cargas de nutrientes en la cuenca, se deben proponer e implementar acciones de control de las emisiones.







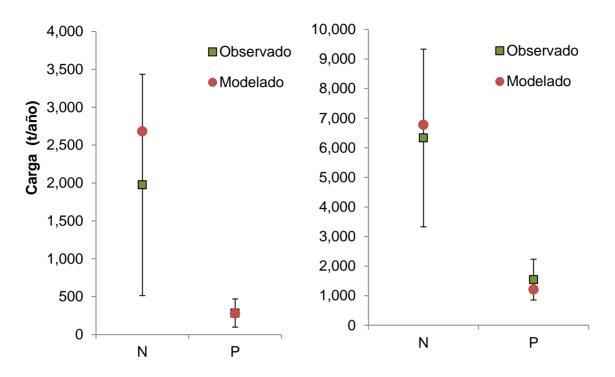


Figura 2 Verificación de los resultados del modelo NEWS2 con 26 eventos de muestreo en la desembocadura de la cuenca del Río Verde (izquierda) y en la desembocadura de la cuenca del Arcediano (derecha)

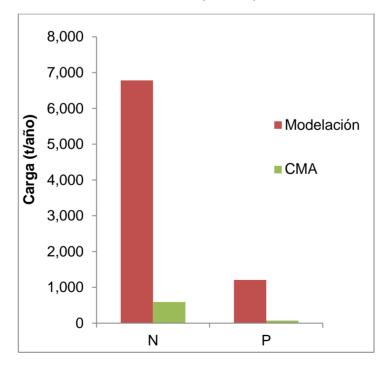


Figura 3. Evaluación de cargas de N y P estimadas mediante modelación, en la desembocadura de la cuenca El Arcediano. CMA=Carga Máxima Admisible.







Mediante modelación con NEWS2, validada con resultados de monitoreo, es posible diseñar y evaluar escenarios de reducción de cargas de nutrientes con el fin de alcanzar las CMA en la desembocadura de la cuenca hidrológica de El Arcediano. Se recomienda utilizar la metodología descrita en este trabajo para evaluación de otros cuencas hidrológicas que desembocan en cuerpos de agua eutroficados o con potencial de presentar eutroficación.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo económico de CONACYT de Abel A. Ruiz-Castro (706267) y a Carlos Corzo Juárez del IMTA, Óscar Fuentes Mariles del Instituto de Ingeniería y Vicente Fuentes Gea de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, por el apoyo brindado para materializar esta investigación.

REFERENCIAS

- Amiotte-Suchet P., Probst J.L. y Ludwig W. (2003). Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO2 uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. Global Biogeochemical Cycles Vol. 17 No. 2, p. 7-13.
- AyMA Ingeniería y Consultoría S.A de C.V. (2003). Estudio de Monitoreo y modelación de la calidad del agua de los ríos Santiago y Verde en el estado de Jalisco. Guadalajara, Jalisco.
- Benaman J., Armstrong N., y Maidment D. (1996). Modeling of Dissolved Oxygen in the Houston Ship Channel using WASP5 and Geographic Information Systems. Center for Research in Water Resources. University of Texas, Austin.
- Bouwman A.F., Van Drecht G. y van der Hoek K.W. (2005). Surface N balances and reactive N loss to the environment from global intensive agricultural production systems for the period 1970—2030. Life Sciences Vol. 48, p. 1-13.
- CEA-IMTA Comisión Estatal del Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (2010). Actualización del estudio de calidad del agua del río Santiago (desde su nacimiento en el Lago de Chapala hasta la presa Santa Rosa). Cuernavaca: No. de Convenio: CEA-UEAS-IMTA-01/2010.
- CEPIS Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria (2001). Metodologías simplificadas para la evaluación de eutroficación en lagos cálidos tropicales. Lima, Perú: Organización Panamericana de la Salud.
- CONAGUA Comisión Nacional del Agua (2006). Banco Nacional de Datos de Aguas Superficiales (BANDAS). México. Disponible en: http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/Portada% 20BANDAS.htm







- CONAGUA Comisión Nacional del Agua (2014). Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación. México: Subdirección General de Agua Potable, Drenaje y Saneamiento.
- Drewry J.J., Newham L.T.H., Greene R.S.B., Jakeman A.J. y Croke B.F.W. (2006). A review of nitrogen and phosphorus export to waterways: context for catchment modelling. Marine and Freshwater Research Vol. 58, 757–774.
- Dumont E., Harrison J.A., Kroeze C., Bakker E.J. y Seitzinger S.P. (2005). Global distribution and sources of dissolved inorganic nitrogen export to the coastal zone: Results from a spatially explicit, global model. Global Biogeochemical Cycles Vol. 19 No. 2, p. 1-13.
- Edwards A.C. y Withers P.J.A. (2008). Transport and delivery of suspended solids, nitrogen and phosphorus from various sources to freshwaters in the UK. Journal of Hydrology Vol. 350, p. 144–153.
- Galloway J.N., Aber J.D., Erisman J.W., Seitzinger S.P., Howarth R.W., Cowling L.B. y Cosby B.J. (2003). The Nitrogen Cascade. BioScience Vol. 53 No. 4, p. 341-356.
- IMTA Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. (2005). Extractor rápido de información climatológica (Eric III, versión 3.0). IMTA. México.
- INEGI Instituto Nacional de Geografía y Estadística. (2005a). Carta topográfica de la Republica Mexicana escala 1:1000000. México. Disponible en: http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/topografia/topografia_1m.aspx
- INEGI Instituto Nacional de Geografía y Estadística. (2005b). Carta Geológica de la Republica Mexicana escala 1:1000000. México. Disponible en: http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/recnat/geologia/infoescala.aspx
- INEGI Instituto Nacional de Geografía y Estadística. (2010). Red Hidrográfica escala 1:50000 Edición 2.0. México. Disponible en: http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/topografia/regiones_hidrograficas.asp x
- INEGI Instituto Nacional de Geografía y Estadística. (2012).Carta de Uso de Suelo y Vegetación serie V escala 1:250000. México. Disponible en: http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/recnat/usosuelo/Default.aspx
- Jones D.D. y Sutton A.L. (2003). Design and Operation of Livestock Waste Lagoons. Agricultural and Biological Engineering, Identification number 120. Purdue University, Indiana, USA.
- Kroeze C., Bouwman L. y Seitzinger S. (2012). Modeling Global Nutrient Export from Watersheds. Current Opinion in Environmental Sustainability Vol. 4 No. 2, 195-202.
- Mayorga E., Seitzinger S.P., Harrison J.A., Dumont E., Beusen A. H. W., Bouwman A.F., Fekete B.M., Kroeze C. y Van Drecht G. (2010). Global Nutrient Export from WaterSheds 2 (NEWS 2): Model development and implementation. Environmental Modelling and Software Vol. 25, p. 837-853.
- Metcalf y Eddy Inc. (2004). Wastewater Engineering Treatment and Reuse. McGraw-Hill. fourth edition. USA, pp. 1086







- OECD Organisation for Economic Cooperation and Development (1982). Eutrophication of waters: monitoring, assessment and control. París, Francia.
- Rabalais N. (2002). Nitrogen in Aquatic Ecosystems. Ambio Vol.31, No.2, p. 102-112.
- SAGARPA Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. (2014). Inventario ganadero del estado de Jalisco. México. Disponible en: http://www.oeidrus-jalisco.gob.mx/ganaderia/inventario/
- Smith V.H., Tilman G.D. y Nekola J.C. (1999). Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. Environmental Pollution No. 100, 179-196.
- Taiganides E.P., Pérez E.R. y Giron S.E. (1996). Manual para el manejo y control de aguas residuales y excretas porcinas en México. Consejo mexicano de porcicultura. México, DF.
- Withers P.J.A y Jarvie H.P. (2008). Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. Science of the total environment No. 400, p. 379-395.



HIDROGEOQUÍMICA









Modelación hidrogeoquímica de procesos fisicoquímicos para control de fósforo en cuerpos de agua eutroficados

Alpuche, Stacey L.¹, Hansen, Anne M.^{2*}

¹Universidad Nacional Autónoma de México, ²Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

*ahansen@tlaloc.imta.mx

RESUMEN

El aumento en concentraciones de fósforo (P) en cuerpos de agua, causa problemas de eutroficación, afectando a los ecosistemas acuáticos. Este nutriente llega a los cuerpos de agua a partir de fuentes puntuales y difusas, desde descargas domésticas, agropecuarias (fertilizantes y desechos de ganadería) e industriales. Con el objetivo de seleccionar el proceso más adecuado para controlar P en cuerpos de agua eutroficados, se evaluaron cinco procesos fisicoquímicos (1) adsorción con Phoslock[®], (2) intercambio iónico con hidróxido de doble capa de magnesio (HDC-Mg), (3) precipitación guímica con formación de estruvita (NH₄)MgPO₄·6H₂O), (4) coaqulación/floculación con sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃) y (5) oxigenación. Mediante modelación hidrogeoguímica se determinó cómo influyen las variaciones de pH, potencial redox (Eh) así como la presencia de otros iones, en la eficiencia de control de P en agua eutroficada. La modelación se realizó con concentraciones reportadas de ortofosfato (HPO₄²⁻), iones mayores y pH en agua eutroficada, obtenidas mediante recopilación bibliográfica. Mediante el software Geochemist's Workbench®, se obtuvieron diagramas de Eh-pH y de sorción en superficie, determinando las eficiencias de control de P mediante cada método. La oxigenación resultó ser más eficiente para controlar P al permitir la sorción de 0.9 de la fracción inicial de HPO₄²⁻ en hidróxidos de hierro formados durante el proceso, mientras que Phoslock® sorbió hasta 0.7 de la fracción inicial de HPO₄²⁻ pero solo en ambientes oxidados. La aplicación de Al₂(SO₄)₃ fue eficiente en ambientes tanto oxidados como reducidos a pH entre 6.5-10, mientras que la formación de estruvita solo ocurrió en ambientes oxidados. El HDC-Mg resultó ser ineficiente para la retención de P a pH de agua eutroficada.

Palabras clave: intercambio iónico, adsorción, precipitación, oxigenación, coagulación-floculación







ABSTRACT

The increase of phosphorus (P) concentrations in water bodies causes eutrophication problems and other adverse effects in aquatic ecosystems. Phosphorus in water bodies originate from both point and non-point sources, such as domestic, agricultural (fertilizers and animal waste) and industrial discharges. To select the most adequate processes to control P in eutrophic water bodies, five physico-chemical process were evaluated (1) adsorption on Phoslock®, (2) ion exchange with double layered magnesium hydroxide (DLH-Mg), (3) chemical precipitation as struvite ((NH₄)MgPO₄·6H₂O), (4) coagulation-flocculation with aluminum sulphate (Al₂(SO₄)₃) and (5) oxygenation. Through hydrogeochemical modeling it was determined how variations in pH, redox potential (Eh) as well as the presence of other ions influenced the efficiency of P control in eutrophied modeling was performed with reported concentrations of orthophosphate (HPO₄⁻²), major ions, and pH in eutrophied water, obtained through a bibliographic compilation. Using the software The Geochemist's Workbench®, Eh-pH and surface sorption diagrams were obtained, determining the efficiencies of P control by each method. Oxygenation proved to be most efficient method to control P by allowing sorption of 0.9 of the initial fraction of HPO₄²⁻ on the iron hydroxides formed during the oxygenation process; Phoslock® sorbed a maximum of 0.7 of the initial fraction of HPO₄²⁻ but only in oxidized environments. The application Al₂(SO₄)₃ was efficient in both oxidized and reduced environments, but only at pH between 6.5 and 10, whereas struvite formation occurred only in an oxidized environment. DLH-Mg was found to be inefficient for P control at pH of eutrophied water.

Key words: ion exchange, adsorption, precipitation, oxygenation, coagulation-flocculation

INTRODUCCIÓN

La OECD estableció que la concentración de fósforo total (P_T) debe ser menor de 0.035mg/l para considerarse el agua como "mesotrófico" (cuerpo de agua con un







nivel intermedio de productividad), que es la condición ideal para un cuerpo de agua saludable.

Los procesos fisicoquímicos de adsorción, intercambio iónico, precipitación química, coagulación/floculación y oxigenación, son los más empleados para el control de P en agua (Gong y Zhao, 2014). Sin embargo, la eficiencia de estos procesos depende de las características fisicoquímicas en el agua tales como pH, potencial redox (Eh), concentración del nutriente y de los iones mayores. Los procesos de adsorción, intercambio iónico y oxigenación controlan el P por mecanismos de sorción, en donde se adhiere HPO₄²⁻ en superficies, que luego se sedimentan. Los procesos de coagulación-floculación y de precipitación química controlan el P por mecanismos de formación de minerales de P insolubles, que también sedimentan, quedando así atrapado el P en el fondo de los cuerpos de agua.

El Eh en el agua toma un rol importante en el control de P en la interfaz aguasedimento debido a que, en condiciones oxidadas, tanto hierro (Fe) como manganeso (Mn) se encuentran en forma de óxidos (FeOOH y MnO₂), que forman sólidos por los que el P posee elevada afinidad por sorción. Por el contrario, bajo condiciones reducidas, estos óxidos de Fe y Mn se reducen a iones Fe²⁺ y Mn²⁺ solubles, provocando la liberación de P sorbido. De esta manera, el P es liberado a la fase acuosa al disolverse la fase sólida donde se encuentra sorbido (Hansen y Márquez-Pacheco, 2015).

METODOLOGÍA

Se seleccionó un método ampliamente utilizado para el control de P para cada proceso fisicoquímico; Phoslock® para el proceso de adsorción, hidróxido de doble capa de magnesio (HDC-Mg) para intercambio iónico, formación de estruvita ((NH₄)MgPO₄·6H₂O) para precipitación química, aplicación de sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃) para coagulación-floculación y oxigenación.







Se utilizó Geochemist's Workbench versión 11.0.6 (GWB, 2017), un software interactivo con un conjunto de herramientas integrados para resolver problemas de hidrogeoquímica. Mediante diagramas Eh-pH se obtienes las principales fases en equilibrio bajo los diferentes tratamientos (especies disueltas y sólidos predominantes). Permite establecer los rangos de Eh y pH donde los métodos de control son más eficientes bajo equilibrio químico con el agua eutroficada.

Para la construcción de los diagramas Eh-pH se utilizó la función Act2 (calcula y traza diagramas de estabilidad) del software GWB, para describir la especiación de HPO₄²⁻ en presencia de iones mayores y cada método aplicado, y se determinaron los intervalos de Eh y pH más eficientes para control de P.

Para describir las reacciones de sorción en superficies de hidróxidos de hierro formados durante la oxigenación, en La³⁺ para el caso de adición de Phoslock® y de intercambio iónico con CO₃²⁻ para el caso de HDC-Mg, se realizó la función React (modela caminos de sorción para fluidos y minerales) de GWB.

Tabla 1. Composición de agua eutroficada (n=5)

•		•
Parámetro	Concentración	Referencia
рН	8.4 ± 0.7	1,2
NO ₃ (mg/l)	0.3 ± 0.2	1,2
HPO ₄ ²⁻ (mg/l)	0.3 ± 0.3	1,2
CI (mg/l)	58 ± 17	2,3
SO ₄ (mg/l)	36 ± 4	2,3
HCO ₃ - (mg/l)	68 ± 8	2,3
Ca ²⁺ ₂₊ (mg/l)	33 ± 19	2,3
Mg ²⁺ (mg/l)	34 ± 0.6	2,3
NH ₄ (mg/l)	0.1 ± 0.1	1
Na ⁺ (mg/l)	7 ± 4	2,3
K (mg/l)	9 ± 1	2,3
Fe ²⁺ /Fe ³⁺ (mg/l)	5 ± 2	1
CHCOOH (mg/l con base en DQO)	11 ± 23	1

¹Semarnat (2013) ²Chappuis et al., (2014) ³Santos et al., (2008)







RESULTADOS

La recopilación de las concentraciones de HPO₄-2, iones mayores y pH en agua eutroficada, permitió obtener concentraciones promedio y desviación estándar (tabla 1). En la figura 1 se observan las simulaciones de sorción de P-HPO₄²⁻ en superficie de La³⁺, Mg²⁺ y FeOOH bajo condiciones oxidados. Los diagramas de Eh-pH (figuras 2-6) con la aplicación de cada método, muestran las fases dominantes que se pueden utilizar para el control de P.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

Ross et al., 2008 observaron, que Phoslock[®] elimina hasta 99% de P a partir de pH 6; sin embargo, su capacidad de adsorción de HPO₄²⁻ disminuye a pH mayor a 8 por la formación de hidroxilos de lantano. Nuestro análisis del control de P por sorción, muestra una sorción de 0.7 de la fracción inicial de P en La³⁺, que es el ión activo de Phoslock® (figura 1). El mecanismo de control de P de Phoslock® es por sorción, aunque también se ha descrito como precipitación en superficie (figura 2). Nuestros resultados sugieren que la sorción solo ocurre en ambientes oxidados mientras que la formación del mineral Rhabdofano (LaPO₄:10H₂O) ocurre en ambientes tanto oxidados como reducidos.

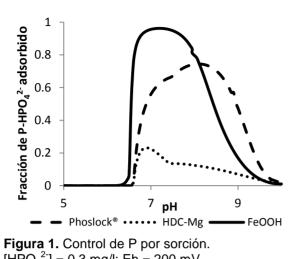
El mecanismo por el cual el HDC-Mg controla P es por la atracción del HPO_4^{2-} por los grupos $-OH^{2+}$ superficiales e intercambio iónico en HDC-Mg, donde HPO_4^{2-} reemplaza CO_3^{2-} (Yang et al., 2014). En la figura 3 no se observa la formación de sólido alguna de Mg con HPO_4^{2-} . Sin embargo, el HDC-Mg sorbe 0.2 de la fracción inicial de HPO_4^{2-} a pH menor de 6.5 (figura 1); este resultado muestra la ineficiencia del método para controlar P en agua eutroficada.

La precipitación de estruvita es un proceso efectivo para el control de P, ya que además elimina una parte de nitrógeno en forma de amonio (Perera et al., 2009).









 $[HPO_4^2] = 0.3 \text{ mg/l}; Eh = 200 \text{ mV}$

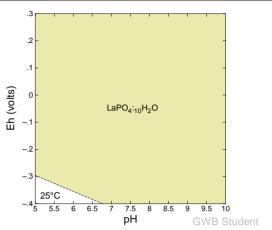


Figura 2. Control de P con Phoslock®. $[HPO_4^{2-}] = 0.3 \text{ mg/l}$; $[La^{3+}] = 1.5 \text{ mg/l}$

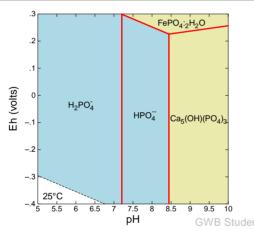


Figura 3. Control de P con HDC-Mg. $[HPO_4^{2-}] = 0.3 \text{ mg/I}; [Mg^{2+}] = 34 \text{ mg/I}$

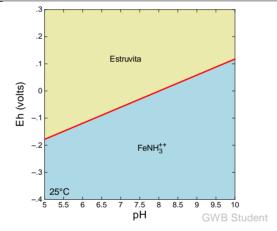


Figura 4. Control de P con estruvita. $[HPO_4^{2-}] = 0.3 \text{ mg/l}; [Mg^{2+}] = 34 \text{ mg/l};$ $[NH_4^+] = 1.5 \text{ mg/l}$

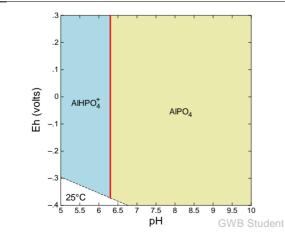


Figura 5. Control de P con $Al_2(SO_4)_3$. $[HPO_4^{2-}] = 0.3 \text{ mg/l} [Al^{3+}] = 1.5 \text{ mg/l}$

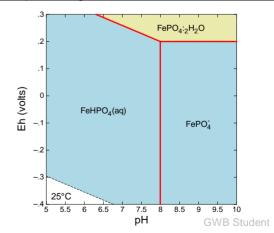


Figura 6. Control de P con oxigenación. $[HPO_4^{2-}] = 0.3 \text{ mg/l}; [Fe^{2+}/Fe^{3+}] = 1.5 \text{ mg/l}$







Sin embargo, la formación de este mineral es compleja porque influyen otros parámetros como pH, potencial redox y presencia de otros iones (Nelson et al., 2003). El diagrama Eh-pH de este proceso (figura 4) sugieren, que se puede controlar P en agua eutroficada mediante este proceso pero solo en ambientes oxidados.

Sulfato de aluminio es un coagulante-floculante comúnmente utilizado para el control de P tanto en descargas como en cuerpos de agua eutroficados (Cooke, 2005). Se disuelve en agua para formar iones de aluminio (AI), que se hidrolizan para formar AI(OH)₃, que es un flóculo con propiedades coagulantes, que permiten adsorber P y formar un precipitado de AIPO₄ (Bratby, 2015). Nuestros resultados señalan, que se forma este precipitado en ambientes tanto oxidados como reducidos (figura 5); aunque el AI se disuelve a pH menor a 6.5, haciendo que este método sea ineficiente abajo de este pH, donde se libera AI tóxico al aqua.

El método de oxigenación controla P al introducir oxígeno disuelto en el agua para mantener un ambiente oxidado e inhibir la liberación de hierro y manganeso, que mantienen P sorbido en la interfaz agua-sedimento (Gerling et al., 2014). La figura 6 muestra la formación del mineral FePO₄:2H₂O entre pH 7 y 10 en ambientes oxidados; la figura 1 muestra la sorción de HPO₄²⁻ en la superficie de FeOOH, que sorbe 0.9 de la fracción inicial de HPO₄²⁻. Este método demuestra ser eficiente para el control de P en el agua en ambientes oxidados y entre pH 6.4 y 7.5.

Estos resultados sugieren que el método de oxigenación es el más eficiente para controlar P en agua eutroficada, seguido por Phoslock. Bajo estas condiciones, no se recomienda el control de P por precipitación como (NH₄)MgPO₄·6H₂O, intercambio iónico con HDC-Mg ni coagulación-floculación con Al₂(SO₄)₃.

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por beca otorgada a Stacey Lisely Alpuche; a Dra. María Teresa Orta del Instituto de Ingeniería, Dr. César Valdez Enrique de la Facultad de







ingeniería por sus asesorías y formar parte de comité de tesis de maestría; a M.C. Luis Ángel Cueto Bravo por la asesoría en este proyecto.

REFERENCIAS

- Bratby, J. (2015). Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment (2nd Edition). IWA Publishing.
- Chappu is, E., Gacia, E., y Ballesteros, E. (2014). Environmental factors explaining the distribution and diversity of vascular aquatic macrophytes in a highly heterogeneous Mediterranean region. Aquatic Botany, 113, 72–82.
- Cooke, G. D. (2005). Restoration and management of lakes and reservoirs. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.
- GWB (Geochemist's Workbench, Professional Edition, 11.0.6 (2017) https://www.gwb.com/.
- Gerling, A. B., Browne, R. G., Gantzer, P. A., Mobley, M. H., Little, J. C., y Carey, C. C. (2014). First report of the successful operation of a side stream supersaturation hypolimnetic oxygenation system in a eutrophic, shallow reservoir. Water Research, 67, 129–143.
- Gong, Y., y Zhao, D. (2014). Physical–Chemical Processes for Phosphorus Removal and Recovery. Comprehensive Water Quality and Purification (Vol. 3).
- Hansen, A. M., y Márquez-Pacheco, H. (2015). Internal phosphorus load in a Mexican reservoir: Forecast and validation. Environmental Toxicology and Chemistry, 34(11), 2583–2589.
- Nelson, N. O., Mikkelsen, R. L., y Hesterberg, D. L. (2003). Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: Effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. Bioresource Technology, 89(3), 229–236.
- Ross, G., Haghseresht, F., y Cloete, T. E. (2008). The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock: a phosphorus binding clay. Harmful Algae, 7(4), 545–550.
- Santos, I. R., Machado, M. I., Niencheski, L. F., Burnett, W., Milani, I. B., Andrade, C. F. F., y Baisch, P. (2008). Major ion chemistry in a freshwater coastal lagoon from Southern Brazil (Mangueira Lagoon): Influence of groundwater inputs. Aquatic Geochemistry, 14(2), 133–146.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2013). SEMARNAT. Recuperado el 15 de febrero de 2016, de Calidad del agua en Mexico: http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/approot/dgeia_mce/html/01_ambiental/agua_03.html
- Yang, K., Yan, L. G., Yang, Y. M., Yu, S. J., Shan, R. R., Yu, H. Q., y Du, B. (2014). Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. Separation and Purification Technology, 124, 36–42.



INTERFASES PARA EL CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN









Desarrollo computacional de ecuaciones cinéticas para la disolución/precipitación de minerales en fluidos acuosos

Gimón Raquel¹, Pérez Renee^{1*}, González Partida Eduardo^{2,3}, Piedad Sánchez Noé⁴

¹ Geochemical Research and Engineering, Inc., 75 Cormack Crescent, Edmonton, Alberta, T2R2E6, Canada

*info@geochemicalengineering.com

RESUMEN

Este artículo presenta el desarrollo de algoritmos fundamentales para la solución de un sistema lineal de ecuaciones diferenciales de primer orden que representa la precipitación y/o disolución cinética de solidos minerales en sistemas acuosos, válido desde 20 °C hasta temperaturas mayores a 300 °C y desde 1 hasta 1,000 bares. La herramienta desarrollada predice correctamente las concentraciones de iones y cationes, o especies primarias y secundarias, que participan o que se producen durante disolución/precipitación de uno o más minerales; así como la cantidad de moles remanentes de los minerales disueltos. También predice correctamente la precipitación simultánea de otros minerales asociados a la disolución/precipitación cinética cuya ocurrencia se modela termodinámicamente.

Palabras clave: fluidos, precipitación, disolución, modelado cinético.

INTRODUCCIÓN

Las aguas de formación altamente mineralizadas pueden causar alteraciones estructurales y composicionales en los materiales que conforman el pozo (Gunnlaugsson, 2012).

Adicionalmente, la precipitación de minerales puede obstruir los pozos y ocasionar daños en los equipos de bombeo (Diamond *et al.*, 2014). El modelaje geoquímico cinético puede ser una herramienta de gran utilidad para evaluar y predecir eventos hidrogeoquímicos, como por ejemplo, incrustaciones, corrosión,

² Centro de Geociencias, Universidad Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, 76230, Juriquilla, Querétaro, México.

Geología Minería y Consultoría, y CENIAPET, Cipreses 104 F. Jurica Querétaro, Qro., México
 Innovación Tecnológica Aplicada a las Geociencias - Academia de Investigación A.C. (ITAGAI), Calle Palmita Sin Número, Colonia Carboneras, Municipio Mineral de la Reforma, C.P. 42183, Hidalgo, México.







desgasificación durante la perforación y el funcionamiento de un pozo (Bozau et al., 2015).

Este trabajo presenta los fundamentos matemáticos y los resultados de un desarrollo computacional que resuelve la disolución/precipitación cinética de minerales en fluidos acuosos; este desarrollo computacional aprovecha las potencialidades del desarrollo de un código de especiación y precipitación termodinámica multifásica llamado SPCALC (Pérez *et al.*, 2012), para predecir la cantidad de mineral disuelto o precipitado cinéticamente en una corriente acuosa, bajo distintas condiciones de presión, temperatura y pH.

SPCALC

SPCALC (Pérez *et al.*, 2012) junto con SOLMINEQ.88 (Kharaka *et al.*, 1988) son códigos particularmente útiles para modelar interacciones agua – roca – gas – hidrocarburo en cuencas sedimentarias profundas y reservorios térmicamente estimulados donde los líquidos de petróleo juegan un rol muy importante. A partir del código de especiación termodinámica se obtiene:

- 1. La concentración de todas las especies acuosas, tanto primarias como secundarias, involucradas en el sistema.
- Las reacciones en fase acuosa, las cuales permiten la determinación de las especies secundarias involucradas en la resolución del problema de disolución/precipitación cinética de minerales.
- 3. Las reacciones de los minerales asociados a la disolución, a partir de las cuales se obtienen los coeficientes estequiométricos y las constantes de equilibrio de los minerales que se disuelven/precipitan cinéticamente y las reacciones de todos los minerales asociados que pueden precipitar termodinámicamente.
- Los coeficientes de actividad (□_i) de las especies involucradas en el sistema en estudio.

La herramienta computacional desarrollada trabaja bajo las siguientes premisas:







- Se considera que las reacciones de los iones y cationes y las reacciones de los minerales asociados a la disolución/precipitación de minerales ocurren en una fase líquida acuosa.
- 2. La precipitación simultánea de minerales secundarios ocurre termodinámicamente.

Fundamentos matemáticos del desarrollo computacional de ecuaciones cinéticas para la disolución/precipitación de sólidos minerales

La base matemática que identifica el sistema en estudio (Bethke, 2008) se elige por conveniencia y corresponde a un conjunto de especies que cumple con las siguientes características:

- 1. Cada una de las especies consideradas deben poder formarse a partir de alguna combinación de los componentes de la base.
- 2. El número de componentes de la base es el mínimo necesario para satisfacer la primera regla.
- 3. Los componentes deben ser linealmente independientes entre sí.

En términos generales, y para los efectos de este desarrollo, se escoge la siguiente base:

$$B = (A_{w_i}, A_i, A_k) \tag{1}$$

Donde:

$$A_w = Agua, el solvente$$

 $A_i = Especies primarias acuosas en la base$

 $A_k = Minerales en el sistema$

Las especies secundarias A_i se definen a partir de la siguiente relación:

$$A_{j} = v_{wj}A_{w} + \sum_{i} v_{ij}A_{i} + \sum_{k} v_{kj}A_{k} + \sum_{m} v_{mj}A_{m}$$
 (2)

Donde v representa los coeficientes de reacción: v_{wj} es el número de moles de agua necesario para formar A_j , v_{ij} es el número de moles de las especies primarias necesarias para formar A_j ; v_{kj} , y v_{mj} es el número de moles de minerales y gases para formar un mol de la especie secundaria A_i .







Para cada reacción independiente del tipo (2) se tiene asociada una constante de equilibrio K_i :

$$K_{j} = \frac{a_{w}^{\nu_{wj}} \prod^{i} a_{i}^{\nu_{ij}} \prod^{k} a_{k}^{\nu_{kj}}}{\gamma_{i} m_{i}}$$
(3)

Donde:

 $a_w = Actividad del agua$

 $a_i = Actividad de las especies acuosas en la base$

 $a_k = Actividad de los minerales en el sistema$

 γ_j = Coeficiente de actividad de las especies secundarias

 m_i = Concentración molal de las especies secundarias

Despejando m_i de la ecuación (3) se tiene:

$$m_{j} = \frac{a_{w}^{v_{wj}} \prod_{i} a_{i}^{v_{ij}} \prod_{k} a_{k}^{v_{kj}}}{\gamma_{i} K_{i}}$$
(4)

Definición de la velocidad de reacción

Para formular un sistema cinético de reacciones, se consideran uno o más minerales cuyas velocidades de disolución y precipitación son controladas por leyes de velocidad cinética. Si los minerales A_k no están en equilibrio con el sistema sino aparecen en la base de cálculo, por ejemplo $A_k \notin A_k$, se puede escribir la siguiente reacción:

$$A_{\vec{k}} = v_{w\vec{k}} A_w + \sum_i v_{i\vec{k}} A_i + \sum_k v_{k\vec{k}} A_k + \sum_m v_{m\vec{k}} A_m$$
 (5)

para A_k en términos de la base del sistema (A_w,A_l,A_k) , para esta reacción se calcula la constante de equilibrio $K_{\vec{k}}$.

Aplicando la teoría de Transición de Estados (Lasaga, 1998), se puede escribir la velocidad de disolución $r_{\vec{k}}$ del mineral $A_{\vec{k}}$, de la siguiente manera:

$$r_{\vec{k}} = -\frac{dn_{\vec{k}}}{dt} = (A_s k_+)_{\vec{k}} \prod^{\vec{j}} (m_j)^{P \vec{j} \vec{k}} \left\{ 1 - \left(\frac{Q_{\vec{k}}}{K_{\vec{k}}} \right)^{P \vec{k}} \right\}^{q \vec{k}}$$
(6)







Donde, A_s es el área superficial del mineral (cm²), k_+ es la constante de la velocidad de reacción (mol cm² s¹), $n_{\vec{k}}$ es el número de moles del mineral, $Q_{\vec{k}}$ es el producto de las actividades para la reacción (5).

$$Q_{\vec{k}} = \frac{a_w^{\nu_{w\vec{k}}} \prod_i (\gamma_i m_i)^{\nu_{i\vec{k}}} \prod_k a_k^{k\vec{k}}}{a_{\vec{\nu}}} = \frac{a_w^{\nu_{w\vec{k}}} \prod_i (\gamma_i m_i)^{\nu_{i\vec{k}}}}{a_{\vec{\nu}}}$$
(7)

La concentración de ciertas especies A_j , se les denomina especies promotoras o inhibidoras y m_j y $P_{j\vec{k}}$ son los exponentes de estas especies. Los exponentes $p_{\vec{k}}$ y $q_{\vec{k}}$ en la ecuación 6 son parámetros empíricos y adimensionales, a pesar de que $p_{\vec{k}}$ puede ser predicho a partir de la teoría de transición de estados (Lasaga, 1995; Lasaga, 1998). $p_{\vec{k}}$ y $q_{\vec{k}}$ han sido cuantificados para unos cuantos minerales; para el resto de los minerales en estudio $p_{\vec{k}}$ y $q_{\vec{k}}$ son iguales a la unidad (1 uno). Las especies promotoras o inhibidoras $(A_{\vec{j}})$ son comúnmente especies acuosas, pero también pueden ser minerales, gases o especies en superficie. Generalmente, vienen expresadas en unidades de molalidad. A veces, cuando las especies promotoras o inhibidoras $(A_{\vec{j}})$ son H^+ o H^+ 0, se usa la actividad en vez de la molalidad.

La constante de velocidad de la ecuación (6) está relacionada con la temperatura por la ecuación fenomenológica de Arrhenius:

$$k_{+} = A_{\vec{k}} e^{\frac{-E_{\vec{k}}}{RT}} \tag{8}$$

Donde $A_{\vec{k}}$ es el factor pre-exponencial (mol cm⁻² s⁻¹), $E_{\vec{k}}$ es la energía de activación (J mol), R es la constante de los gases (8.3143 J K⁻¹ mol-¹), y T es una temperatura absoluta (K). Los valores de $A_{\vec{k}}$ y $E_{\vec{k}}$ son determinados experimentalmente por una reacción dada midiendo k_+ a varias temperaturas y ajustando los datos en gráficos de coordenadas semilogaritmicas. En este desarrollo se usan los parámetros cinéticos compilados por la USGS (Palandri *et al.*, 2004).







Solución numérica del problema de disolución/precipitación de minerales

A partir de las ecuaciones (2) y (3), se puede escribir la velocidad instantánea de cambio del agua, de las especies primarias y los minerales cinéticos involucrados en el sistema:

$$\frac{dM_w}{dt} = \sum_{\vec{k}} v_{w\vec{k}} r_{\vec{k}} = r_{\vec{k}l} \tag{9}$$

$$\frac{dM_i}{dt} = \sum_{\vec{k}} v_{i\vec{k}} r_{\vec{k}} = r_{\vec{k}}$$
 (10)

$$\frac{dM_k}{dt} = \sum_{\vec{k}} v_{k\vec{k}} \, r_{\vec{k}} = -r_{\vec{k}} \tag{11}$$

Las composiciones de los componentes de la base en el tiempo t, se calculan a partir de dichas composiciones en el tiempo inmediatamente anterior t' y las ecuaciones 9 a 11. Las ecuaciones resultantes son las utilizadas para determinar la cinética del sistema, y se presentan a continuación:

$$M_w(t) = M_w(t') + \frac{t-t'}{2} \left(r_{\vec{k}}(t) + r_{\vec{k}}(t') \right)$$
 (12)

$$M_i(t) = M_i(t') + \frac{t-t'}{2} \left(r_{\vec{k}}(t) + r_{\vec{k}}(t') \right)$$
 (13)

$$M_k(t) = M_k(t') - \frac{t-t'}{2} \left(r_{\vec{k}}(t) + r_{\vec{k}}(t') \right)$$
 (14)

Para resolver este sistema químico en t, se utiliza una iteración del tipo Newton-Raphson para minimizar un conjunto de funciones residuales. Estas ecuaciones residuales se presentan a continuación:

$$R_{w} = n_{w} \left(55.5 + \sum_{j} v_{wj} m_{j} \right) - M_{w}(t') - \frac{(t - t')}{2} \left(r_{\vec{k}}(t) + r_{\vec{k}}(t') \right)$$
 (15)

$$R_{i} = n_{w} \left(m_{j} + \sum_{j} v_{ij} m_{j} \right) - M_{i}(t') - \frac{(t - t')}{2} \left(r_{\vec{k}}(t) + r_{\vec{k}}(t') \right)$$
 (16)

Este sistema de ecuaciones en el tiempo t, se resuelve utilizando un sistema de ecuaciones lineales como el siguiente:

$$(J) (\Delta x) = -(R) \tag{17}$$

Donde:

$$(J) = \begin{bmatrix} \frac{\partial R_w}{\partial n_w} & \frac{\partial R_w}{\partial m_w} & \cdots & \frac{\partial R_w}{\partial m_n} \\ \frac{\partial R_1}{\partial n_w} & \frac{\partial R_1}{\partial m_1} & \cdots & \frac{\partial R_1}{\partial m_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial R_n}{\partial n_w} & \frac{\partial R_n}{\partial m_1} & \cdots & \frac{\partial R_n}{\partial m_n} \end{bmatrix}$$
(18)







$$(\Delta x) = (\Delta n_w, \Delta m_1, \dots \Delta m_n)$$

$$(R) = (R_w, R_1, \dots R_n)$$
(20)

Donde n es el número de especies primarias. Para determinar los componentes del Jacobiano, se calculan las derivadas de la ecuación (6) con respecto a las variables independientes n_w . y m_i . Sabiendo que para este sistema de ecuaciones se cumplen las siguientes relaciones:

$$\frac{\partial m_j}{\partial n_w} = 0 \tag{21}$$

$$\frac{\partial m_j}{\partial m_i} = \frac{v_{ij}m_j}{m_i} \tag{22}$$

$$\frac{\partial Q_{\vec{k}}}{\partial n_w} = 0 \tag{23}$$

$$\frac{\partial Q_{\vec{k}}}{\partial m_i} = \frac{v_{i\vec{k}}Q_{\vec{k}}}{m_i} \tag{24}$$

A partir de la definición del producto de las actividades, se puede determinar que $\frac{dr_{\vec{k}}}{dn_{w}}=0$ y que:

$$\frac{dr_{\vec{k}}}{dm_i} = (A_S k_+) \left[\left(1 - \left(\frac{Q_{\vec{k}}}{K_{\vec{k}}} \right)^{P_{\vec{k}}} \right)^{q_{\vec{k}}} \right] \frac{d}{dm} \left(\prod^{\vec{j}} m_{\vec{j}}^{P_{\vec{j}\vec{k}}} \right) + \prod^{\vec{j}} m_{\vec{j}}^{P_{\vec{j}\vec{k}}} \frac{d}{dm_i} \left(1 - \left(\frac{Q_{\vec{k}}}{K_{\vec{k}}} \right)^{P_{\vec{k}}} \right)^{q_{\vec{k}}}$$
(25)

Como se mencionó previamente, los componentes del Jacobiano se determinan derivando las ecuaciones (15) y (16) con respecto a las variables independientes (n_w, m_i) . Estos elementos se presentan a continuación:

$$J_{ww} = \frac{\partial R_{w}}{\partial n_{w}} = 55.5 + \sum_{j} v_{wj} m_{j} \qquad (26)$$

$$J_{wi} = \frac{\partial R_{w}}{\partial m_{i}} = \frac{n_{w}}{m_{i}} \sum_{j} v_{wj} v_{ij} m_{j} - \frac{(t-t')}{2} \sum_{\vec{k}} v_{w\vec{k}} \frac{dr_{\vec{k}}}{dm_{i}} \qquad (27)$$

$$J_{iw} = \frac{\partial R_{i}}{\partial n_{w}} = m_{i} + \sum_{j} v_{ij} m_{j} \qquad (28)$$

$$J_{iii} = \frac{\partial R_{i}}{\partial m_{ij}} = n_{w} \left(\delta_{iii} + \sum_{j} v_{ij} v_{ij} m_{j} / m_{ii} \right) - \frac{(t-t')}{2} \sum_{\vec{k}} v_{i\vec{k}} \frac{dr_{\vec{k}}}{dm_{ij}} \qquad (29)$$

donde la función delta de Kroneker está definida como:

$$\delta_{ii'} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = i' \\ 0 & \text{si } i \neq i' \end{cases}$$
 (30)







Al resolver el sistema de ecuaciones (J) $(\Delta x) = -(R)$, se actualizan los valores correspondientes a n_w y m_i según las siguientes ecuaciones:

$$n_w(t) = n_w(t') + \Delta x(1)$$
 (31)

$$m_i(t) = m_i(t') + \Delta x (i+1)$$
 (32)

Luego de determinar estos valores se evalúa si hay algún mineral sobresaturado.

Precipitación simultánea de minerales secundarios

Una vez que se calcula la disolución cinética de uno o más minerales en un instante de tiempo t, puede ocurrir precipitación simultánea de otros minerales. Esta precipitación simultánea puede modelarse tanto cinéticamente como termodinámicamente.

En el caso que la precipitación simultánea se modele termodinámicamente, se procede a evaluar si dicho mineral se encuentra sobresaturado en el sistema. La sobresaturación de un mineral (A_l) en una solución acuosa de determina a través del índice de saturación (SI_l) .

Un mineral A_l , que no se encuentra en la base del problema a solucionar, el cual se forma mediante la siguiente ecuación:

$$A_{l} = v_{wl} A_{w} + \sum_{i} v_{il} A_{i} + \sum_{k} a_{k}^{v_{kl}} + \sum_{m} v_{ml} A_{m}$$
 (33)

Quien tiene asociada la constante de equilibrio K_l .

Como se mencionó previamente, la saturación del fluido con respecto a un mineral, es comúnmente expresado en términos del índice de saturación, el cual es el logaritmo del cociente del producto de las actividades entre la constante de equilibrio del sistema, tal como se expresa a continuación:

$$SI_l = log_{10} \left(\frac{Q_i}{K_l}\right)$$
 (34)

Donde:

$$Q_{i} = a_{w}^{v_{wl}} \prod^{i} (\gamma_{i} m_{i})^{v_{il}} \prod^{k} a_{k}^{v_{kl}} \prod^{m} f_{m}^{v_{ml}}$$
(35)

El índice de saturación dado inicialmente por SPCALC (Pérez *et al.*, 2012), es una medida termodinámica de la tendencia de precipitación de un mineral. El índice de saturación será negativo si el sistema no está saturado con el mineral; en el punto







de saturación el índice será igual a cero (0), y si el sistema está sobresaturado el índice será positivo.

Dado que el problema cinético tiene como variable el tiempo, estas variables se calculan en cada instante de tiempo. Para cada iteración en el tiempo (t), se tienen las concentraciones de las especies en el sistema (n_w, m_i) y sus respectivos coeficientes de actividad (γ_i) , con estos valores y los coeficientes estequiométricos (v_{il}) , se determinan los índices de saturación de los minerales que se encuentran en el sistema y que son distintos a los minerales cinéticos utilizando la ecuación (34).

Si los índices de saturación son menores a cero, las concentraciones de las especies en el sistema son iguales a las concentraciones de entrada. Si alguno de los índices de saturación es positivo, se sigue la siguiente metodología: Se identifica el mineral cuyo índice de saturación sea máximo, tal como se presenta en la siguiente ecuación:

$$SI_{l,max} = max_l(SI_l) \tag{36}$$

Se identifica la especie $A_i(\widehat{m}_i)$ que cumpla con la siguiente relación, para el mineral cuyo índice de saturación sea máximo:

$$\widehat{m}_i = \max_i \left(\frac{|v_d|}{m_i} \right) \tag{37}$$

La raíz de la función $SI_{l,max}$ se calcula utilizando el método de bisección (Nakamura, 1997). Para aplicar el método de bisección, se considera que la función SI_l es una función continua en el intervalo $\left[\widehat{m}_i\big|_A,\widehat{m}_i\big|_C\right]$ y $SI_l\left(\widehat{m}_i\big|_A\right)SI_l\left(\widehat{m}_i\big|_C\right)<0$.

Entonces, existe $\widehat{m}_i|_A \in [\widehat{m}_i|_A, \widehat{m}_i|_C]$ tal que $SI_l(\widehat{m}_i|_B) = 0$. Luego de determinar el valor $\widehat{m}_i|_B$ se calculan los moles del mineral que precipitan a partir de la siguiente relación:

$$M_l = \frac{m_i - \widehat{m_l} \mid_B}{v_{il}} \tag{38}$$

Se evalúan de nuevo los índices de saturación para todos los minerales presentes en el sistema, utilizando la siguiente relación:







$$SI_l = log_{10} \left(\frac{Q_l(\widehat{m}_i|_B)}{K_l} \right)$$
 (39)

Esta metodología se repite hasta que todos los índices de saturación sean menores a cero. La metodología utilizada para resolver este problema se resume en la Figura 1.

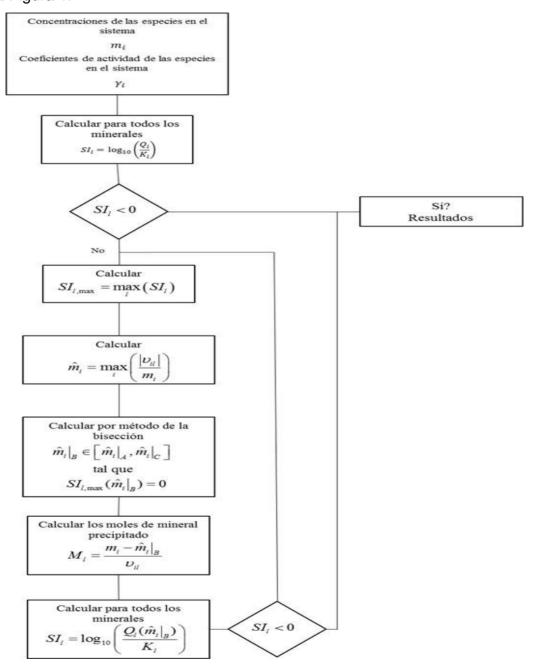


Figura 1. Diagrama de flujo generalizado para la determinación de los moles de minerales precipitados termodinámicamente.







Ejemplos de cálculo

Los ejemplos que se presentan se sustentan en la teoría presentada previamente. Los resultados obtenidos por el desarrollo presentado en este trabajo se comparan con los resultados obtenidos usando el software comercial REACT (Bethke *et al.*, 2010). Todos los ejemplos evalúan la disolución/precipitación cinética de minerales en una corriente acuosa de agua de mar con las siguientes características:

Tabla 1. Concentración de las especies en una solución acuosa de agua de mar.

lones en agua (Especies)	Concentración (molal)
Na+	0.46803
Cl-	0.54584
K+	0.010205
Ca ⁺²	0.010254
HCO ₃ -	0.0023272
Mg^{+2}	0.053065
Br-	0.00083855
SO ₄ -2	0.028209

Dependiendo del mineral que quiera precipitar se añade a la solución acuosa pequeñas cantidades de $Si_{2,aq}$ y/o Al^{+3} , para ambas especies se añaden $1e^{-6}$ molal.

Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 2, 3 y 4. En principio se presentan las concentraciones de las especies primarias en el fluido (Figuras 2a, 3a y 4a), luego de haber ocurrido la precipitación simultánea de otros minerales; la concentración de las especies primarias en el sistema (Figuras 2b, 3b y 4b), antes que ocurra la precipitación termodinámica de minerales; los moles remanentes de los minerales cinéticos que quedan en el fluido (Figuras 28c, 3c y 4c); los minerales que han precipitado simultáneamente con los minerales disueltos cinética (Figura 3d); los coeficientes de actividad de las especies primarias (2d, 3e y 4d); las velocidades de reacción de los minerales cinéticos (2e, 3f y 4e).







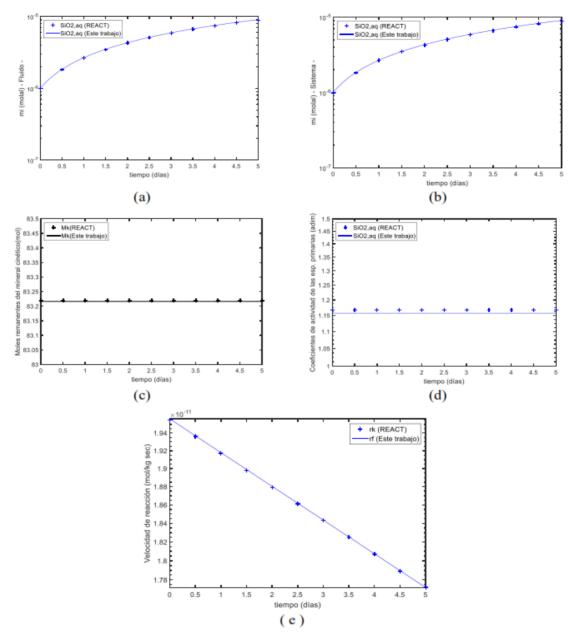


Figura 2. Resultados obtenidos para la disolución de cuarzo en una corriente de agua de mar: (a) Concentración del $Si_{2,aq}$ en el fluido. (b) Concentración del $Si_{2,aq}$ en el sistema. (c) Moles remanentes de cuarzo en la corriente de agua de mar. (d) Coeficiente de actividad del $Si_{2,aq}$. (e) Velocidad de reacción del cuarzo.

Disolución del cuarzo en una corriente de agua de mar

En este ejemplo se presenta la disolución de 5,000 g de cuarzo, se usa esta cantidad de cuarzo, para que haya un cambio significativo en la concentración de







 $SiO_{2,aq}$, en agua de mar a una temperatura de 25 °C y un pH de 7. A la corriente de la Tabla 1 se le añadió 1 µmolal de $SiO_{2,aq}$.

Es claro que la herramienta desarrollada reproduce adecuadamente los valores correspondientes a la concentración del $SiO_{2,aq}$ en el sistema y en el fluido (Figuras 2a y 2b). También reproduce adecuadamente los moles de cuarzo que quedan remanentes en el sistema (Figura 2c), el coeficiente de actividad de la especie primaria (Figura 2d), y la velocidad de disolución del cuarzo (Figura 2c).

Disolución del Talco $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$ en una corriente de agua de mar

En este ejemplo se disuelve 5,000 g de Talco dado por la formula química $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$, al igual que en el caso anterior se utilizó esta cantidad de Talco para que haya cambios significativos en la concentración de las especies primarias, en agua de mar a una temperatura de 25 °C y un pH de 7. A la corriente (Tabla 1) se le añadió 1 µmolal de $SiO_{2,aq}$ y Al^{+3} .

Los resultados (Figura 3), al igual que en el caso anterior, muestran una buena predicción de la concentración de las especies primarias tanto en el fluido, luego de la precipitación termodinámica de los minerales sobresaturados, como en el sistema (Figuras 3a y b). También la predicción de los moles remanentes del mineral que se disuelven cinéticamente en el sistema son predichos con un porcentaje de error relativo muy pequeño (Figura 3c). Los coeficientes de actividad de las especies primarias son prácticamente iguales a las obtenidas utilizando REACT (Figura 3e) y se logra una buena estimación de la velocidad de disolución del Talco (Figura 3f).

Adicionalmente, el desarrollo descrito en este trabajo reproduce exactamente la cantidad de cuarzo que precipita termodinámicamente en el sistema (Figura 3d).







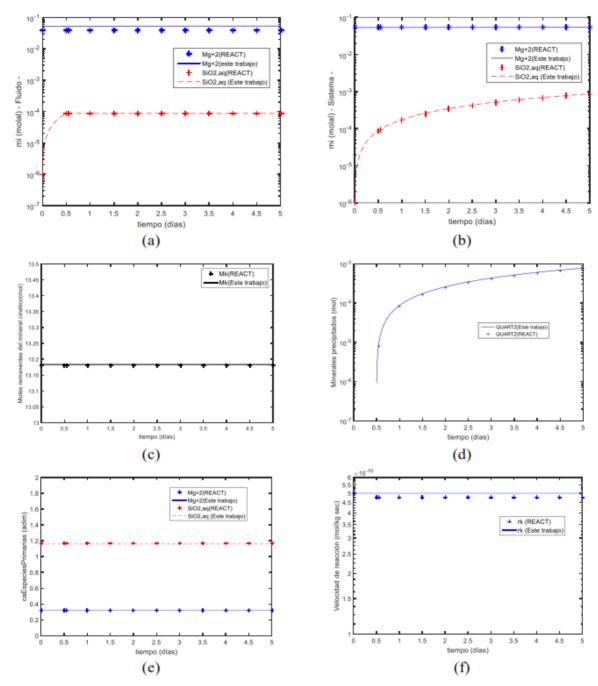


Figura 3. Resultados obtenidos para la disolución de talco en una corriente de agua de mar: (a) Concentración de las especies primarias $(Mg^{+2}, SiO_{2,aq})$ en el fluido. (b) Concentración de las especies primarias en el sistema. (c) Moles remanentes de talco en la corriente de agua de mar. (d) precipitación termodinámica de la dolomita y el cuarzo. (e) Coeficientes de actividad de las especies primarias $(Mg^{+2}, SiO_{2,aq})$. (f) Velocidad de disolución del talco $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$.







Disolución del cuarzo y la cristobalita alfa en una corriente de agua de mar

En este ejemplo se determina como se disuelven 5,000 g de cuarzo y 250 g de cristobalita alfa en agua de mar a una temperatura de 40 °C y un pH de 7. A la corriente de la Tabla 1 se le añadió 1 μ molal de $SiO_{2,aq}$.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4. En este ejemplo se predicen correctamente la cantidad de $SiO_{2,aq}$ presente en el fluido y en el sistema, así como los moles remanentes de cuarzo y cristobalita alfa; además se reproduce con un error mínimo los coeficientes de actividad de las especies primarias y las velocidades de reacción de la cristobalita alfa y el cuarzo.

Disolución cinética de diferentes minerales en una corriente de agua de mar

Además de los ejemplos presentados previamente, se predijo la disolución cinética de otros minerales como: Silica amorfa, cristobalita alfa, cristobalita beta, pirofilita, paragonita, flogopita, muscovita, magnesita, kaolinita y albita.

Todos se disolvieron cinéticamente como un solo mineral en una corriente de agua de mar. Lo que difiere en cada uno de los ejemplos estudiados es el pH (7 y 6.8), la temperatura (algunos ejemplos se hicieron a 25 °C, otros a 30 °C, y otros a 40 °C), y las concentraciones de $SiO_{2,aq}$ y Al^{+3} que dependiendo del mineral que se estudia se encuentran presentes o no en la solución inicial. La mayoría de las corridas se hicieron para un tiempo de 5 días (a excepción de la albita, donde se hizo la disolución de la misma durante 30 días). Para resumir los resultados obtenidos, presentamos 3 gráficas de paridad correspondientes a la concentración de las especies primarias en el fluido y en el sistema, los moles remanentes del mineral que se disuelve cinéticamente.

La predicción de los valores de las concentraciones de las especies primarias en el fluido (Figura 5), en el sistema (Figura 6), y los moles remanentes de mineral que se disuelve cinéticamente (Figura 7) obtenidos en este desarrollo son muy similares a los obtenidos con REACT (Bethke,2010).







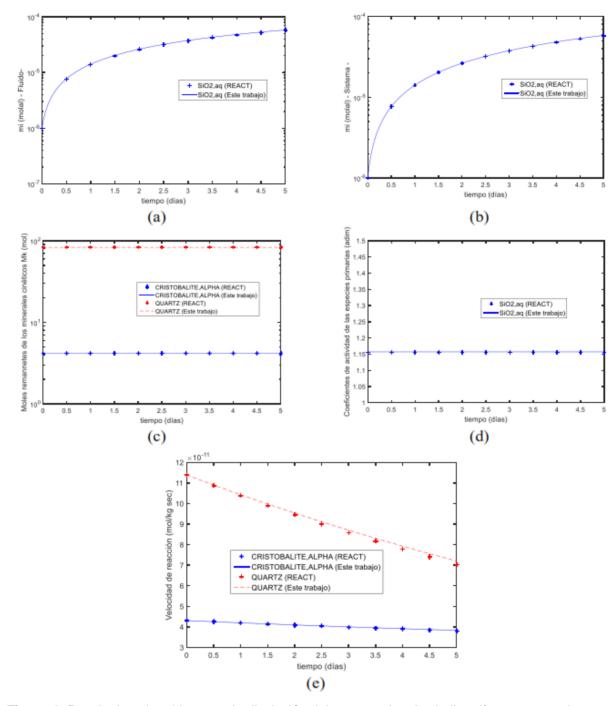


Figura 4. Resultados obtenidos para la disolución del cuarzo y la cristobalita alfa en una corriente de agua de mar: (a) Concentración de la especie primaria $SiO_{2,aq}$ en el fluido. (b) Concentración de la especie primaria en el sistema. (c) Moles remanentes de cuarzo y cristobalita alfa en la corriente de agua de mar. (d) Precipitación termodinámica de la dolomita. (e) Coeficiente de actividad del $SiO_{2,aq}$. (f) Velocidades de reacción de la cristobalita alfa y del cuarzo.







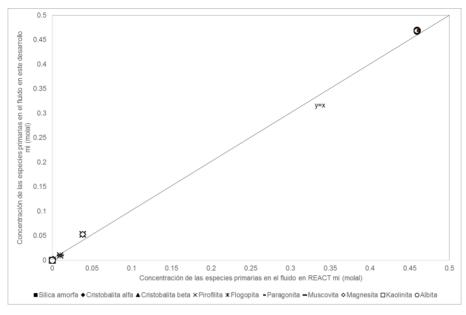


Figura 5. Comparación de la concentración de las especies primarias en el fluido obtenidas en este estudio y en REACT (Bethke, 2010).

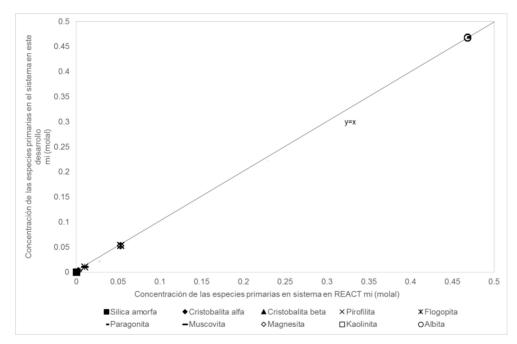


Figura 6. Comparación de la concentración de las especies primarias en el sistema obtenidas en este trabajo y en REACT (Bethke, 2010).







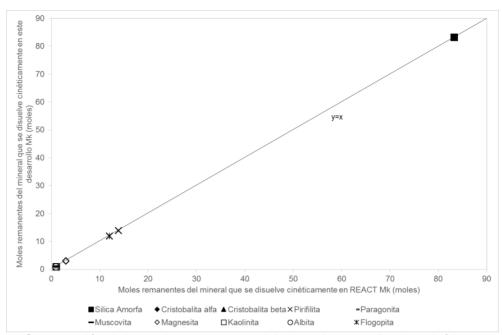


Figura 7. Comparación de los moles remanentes del mineral que se disuelve cinéticamente en el fluido obtenidas en este desarrollo y en REACT (Bethke, 2010).

CONCLUSIONES

La disolución/precipitación cinética de un mineral en una solución acuosa se predice correctamente resolviendo un sistema lineal de ecuaciones diferenciales de primer orden, en donde se encuentra involucradas las derivadas parciales de las ecuaciones residuales del agua y las especies primarias con respecto a la masa de agua n_w y la concentración molal de las especies primarias m_i , a través del Jacobiano.

El uso del método numérico de la bisección (Nakamura, 1997) permite determinar la concentración de las especies que se encuentran en el fluido, luego que han precipitado termodinámicamente los minerales asociados al proceso de disolución/precipitación inicial.

Este desarrollo predice correctamente las concentraciones en el sistema y en el fluido de las especies primarias que participan en la disolución/precipitación cinética de uno o más minerales; así como el cálculo de la cantidad de moles remanentes que quedan de uno o más minerales que se disuelven cinéticamente.







REFERENCIAS

- Bethke, Craig. 2008. Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling (Segunda Edición). United States of America: Cambridge University Press.
- Bethke, C.; Yeakel, S. 2010. Reaction Modeling Guide. The Geochemist's Workbench® Release 8.0. Hydrogeology Program. University of Illinois.
- Bozau, E.; Steffen, H. van Berk, W. 2015. Hydrogeochemical modelling of corrosion effects and barite scaling in deep geothermal wells of the North German Basin using PHREEQC and PHAST. Geothermics. Vol. 53, pp. 540-547.
- Diamond, L. W.; Alt-Epping, P. 2014. Predictive modelling of mineral scaling, corrosion and the performance of solute geothermometers in granitoid-hosted, enhanced geothermal system. Applied Geochemistry. Vol. 51, pp. 216-228.
- Gunnlaugsson, Einar. 2012. Scaling prediction modelling. Presented at "Short course on Geothermal Development and Geothermal Wells" organized by UNU-GTP and LaGeo, in Santa Tecla, El Salvador, March 11-17.
- Kharaka, Y. K.; Gunter, W. D.; Aggarwal, P. K.; Perkins, E.; Debraal, J. D. 1988. SOLMINEQ.88: A computer program for geochemical modeling of water rock interactions. US Geol. Surv. Water Resources, Invest. Rep. 88-4227.
- Lasaga, Antonio. 1995. Fundamental approaches to describing mineral dissolution and precipitation rates. In Reviews in Mineralogy, Vol. 31. Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals (eds. A. F. White y S. L. Brantley). Mineralogy Society of America, Washington, D. C., pp. 23-86.
- Lasaga, Antonio. 1998. Kinetic Theory in the Earth Sciences. Princeton, Princeton, New Jersey.
- Nakamura, Shoichiro. 1997. Análisis numérico y visualización gráfica con MatLab®. Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A. México.
- Palandri, J. L.; Kharaka, Y. K. 2004. A Compilation of Rate Parameters of WaterMineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. U.S. Geological Survey. Open File Report 2004-1068. Prepared in cooperation with the National Energy Technology Laboratory United States Department of energy.
- Pérez, R. J.; Gonzalez-Partida, E. 2009. Theoretical model for calculating mutual solubility between non-polar gases and water with dissolved salts. Part I. Development of thermodynamics equations. Bol. Soc. Geol. Mex. 61, 323 337.
- Perez, R. J.; Heidemann, R.A.; Perez, E. C. 2012. A new approach to multiphase geochemical speciation modeling. Applied Geochemistry. Vol. 27, pp. 1724-1737.







Remoción de zinc mediante la tecnología de extracción y re-extracción con disolvente no dispersiva para evitar el riesgo ambiental

Ávila Sandoval Claudia Ivetthe^{1*}, González Trinidad Julián², Júnez Ferreira Hugo Enrique², Bautista Capetillo Carlos Francisco²

¹Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas Av. Ramón López Velarde 801 Zacateas, Zac. Tel: (492)9239407 ext. 1617, ²Docente-Investigador de la Universidad Autónoma de Zacatecas *claudia ivetthe@hotmail.com

RESUMEN

Las emisiones antropogénicas de metales tóxicos al ambiente son un problema global. El objetivo de este estudio fue investigar la extracción y re-extracción de zinc de medios acuosos mediante un proceso con disolvente no dispersiva (NDSX) a partir de la construcción de un módulo experimental a escala de laboratorio, para lo cual, se utilizaron dos membranas ACCUREL PP V8/HF de polipropileno con soporte. Se hizo circular la solución acuosa con zinc por una de las membranas y por la otra membrana una solución acida, así mismo por el lado de la coraza en contracorriente a la fase acuosa y la fase acuosa acida, fluye la solución orgánica cuya composición es de ácido bis-(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) disuelto en queroseno. Para estudiar el desempeño del módulo experimental para la parte de extracción se usaron las condiciones óptimas de extracción reportadas por Ramírez, 2013 que son un pH de 3 en la fase acuosa y una concentración de D2EHPA de 10% Vol. y para la parte de re-extracción se manejaron diferentes condiciones de pH con valores de 1, 2 y 3 a partir de una solución acuosa preparada de 20 mg/L, el pH de la fase acuosa acida con el que se obtuvo mejores resultados fue de 1 lográndose un 95 % de extracción y una reextracción de zinc en la fase acuosa acida de 5.79 mg/L. además se estudió la influencia de la presencia de otros metales en la extracción y re-extracción de Zn (II) a partir de una muestra de agua proveniente de un proceso electrolítico.

Palabras clave: Membranas liquidas soportadas; extracción; re-extracción; efluentes líquidos; riesgo ambiental.







ABSTRACT

Anthropogenic emissions of toxic metals into the environment are a global problem. The objective of this study was to investigate the extraction and reextraction of zinc from aqueous media by a non-dispersive solvent (NDSX) process from the construction of an experimental module on a laboratory scale, for which, two ACCUREL PP V8/HF membranes with supported polypropylene. The aqueous one of the action was circulated with the one of zinc by the one of the membranes and by the other membrane of the solution of acid, also by the side of the crown in the phase of the agueous and the agueous phase, is of bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) dissolved in kerosene. To study the operation of the experimental module for the extraction part, we used the optimum extraction conditions reported by Ramírez, 2013, which are a pH of 3 in the aqueous phase and a concentration of D2EHPA of 10% Vol., and for the part of re-extraction, different pH conditions were handled with values of 1, 2 and 3 from a prepared aqueous solution of 20 mg/L, the pH of the aqueous phase with the best results was 1 obtaining 95 % extraction and zinc re-extraction in the acidic aqueous phase of 5.79 mg/L. In addition, the influence of the presence of other metals in the extraction and re-extraction of Zn (II) from a sample of water from an electrolytic process was studied.

Keywords: supported liquid membranes; extraction; stripping; liquid effluents; environmental risk.

INTRODUCCIÓN

En áreas urbanas e industrializadas, la influencia de actividades antropogenicas se superpone sobre los ciclos de los elementales naturales (geología, morfología o climatología), afectando severamente la calidad del agua y del suelo (Coynel et al., 2007), una de las áreas que contribuyen fuertemente a esta problemática es el desarrollo industrial, por tal motivo, hay una demanda progresiva de nuevas tecnologías que permitan la reutilización de materias primas recuperadas de







productos de desecho (Kamiński v Kwapiński, 2000). Dentro de los principales contaminantes se encuentran los metales pesados, los cuales tienen el potencial de causar impacto sobre la calidad del ambiente y la salud humana (Kumbasar, 2012), uno de los metales que tiene importancia extraer y separar de soluciones acuosas por su extenso uso industrial y su clasificación como sustancia peligrosa particularmente en corrientes residuales y aguas salinas, es el zinc (Kolev et al., 2009). Una de las alternativas de tratamiento de estos efluentes es la extracción por solvente, esta técnica se utiliza en la separación industrial de metales con el fin de recuperar los más valiosos (Rydberg et al., 2004), para incrementar la efectividad y selectividad de la descontaminación, se han utilizado tecnologías como extracción líquido-líquido, membranas líquidas, intercambiadores iónicos, adsorción y bio-adsorción. La tecnología de membranas se propone como una tecnología limpia debido a sus características de selectividad, alta producción, bajas emisiones y bajos requerimientos de energía, además de no generar en lo posible algún residuo secundario (De Agreda et al., 2011). Con base en lo anterior, se planteó la pregunta científica que consiste en determinar la factibilidad técnica del proceso de extracción y re-extracción con disolvente no dispersiva utilizando dos membranas tubulares de polipropileno ACCUREL PP V8/2HF, en la remoción de metales de soluciones acuosas, primordialmente de zinc. Esto se realizó investigando la influencia de varios parámetros experimentales que influyen en la extracción y la re-extracción del ion metálico: pH de operación de la fase acuosa, concentración del extractante en la fase orgánica, y la concentración inicial del ion metálico (zinc) de un efluente industrial (cuya composición incluye otros metales). Para cumplir con estos objetivos, se diseñó y construyó un módulo de extracción con dos membranas, a escala de laboratorio. Y se evaluó el porcentaje de extracción y la re-extracción de zinc de soluciones acuosas a diferentes condiciones de operación.

ÁREA DE TRABAJO, MÉTODOS ANÁLITICOS Y MATERIALES

La experimentación de este trabajo se realizó en el laboratorio de Ingeniería







Sanitaria y Ambiental de la Unidad Académica de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Zacatecas "Francisco García Salinas". Ubicada en la ciudad de Zacatecas, Zac.

Materiales

El Zn(II) fue el ion metálico que se pretendió extraer. Se utilizaron dos membranas tubulares ACCUREL PP V8/2HF de polipropileno; cuyo diámetro interno es de 5550 µm, espesor de 1550 µm y tienen un tamaño de poro nominal de 0.2 µm. Las soluciones acuosas de zinc utilizadas en la experimentación se prepararon a partir de la dilución de un estándar de este metal de 1000 mg^{L-1} (HIGH-PURITY STANDARDS) disuelto en agua desionizada. La solución acuosa con presencia de otros metales, se obtuvo de una muestra de agua de la presa de Jarosita de la Planta Electrolítica de zinc de Grupo México S.A de C.V., ubicada en San Luis Potosí, México. La cual contiene cantidades importantes de zinc, y de otros metales provenientes de la etapa del proceso de Jarosita. La solución acuosa acida se preparó con ácido nítrico a distintos valores de pH de 1, 2 y 3. La determinación de la concentración de los metales en la fase acuosa se hizo con el equipo de espectrometría de absorción atómica Thermo Scientific (iCE 3300). Estas fases se alimentaron al módulo de extracción por la parte interna de las membranas por medio de unas bombas peristálticas CONTROL COMPANY (Variable-Speed Pump med/high). El valor del pH se monitoreo con un potenciómetro HACH (HQ430d flexi) y un electrodo de pH (IntelliCAL™ PHC201). La sustancia que se encargará de la extracción del catión metálico Zn (II) es el ácido bis-(2-etilhexil) fosfórico, conocido comúnmente como D2EHPA, adquirido por ALDRICH Chemistry. Esta fase será alimentada al módulo de extracción por el lado de la coraza por medio de una bomba peristáltica CONTROL COMPANY (Variable-Speed Pump med/high).

Métodos

En la Figura 1 se muestra el diagrama esquemático del módulo experimental de extracción. El volumen de la fase acuosa es de 150 cm³, el de la fase orgánica de







135 cm³ y el de la fase acuosa acida de 150 cm³; todas fueron bombeadas al módulo de extracción con bombas peristálticas a un flujo de aproximadamente 80 cm³/min durante 200 minutos para todos los experimentos. La fase acuosa se hizo circular por la parte interna de una de las membranas tubulares, la fase acuosa acida se hizo circular por la parte interna de la otra membrana tubular y por el lado de la coraza se bombeo la fase orgánica, la circulación de todas las fases se hizo en sentido contrario. Todas las corrientes fueron recirculadas a su recipiente de alimentación.

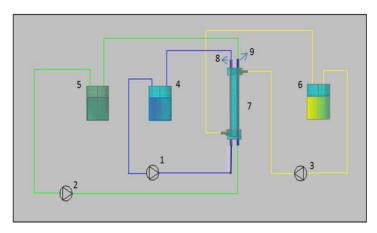


Figura 1: Diagrama esquemático del módulo de extracción de membranas líquidas soportadas con dos membranas tubulares hidrofóbicas. (1), (2) y (3) bombas peristálticas, (4), (5) y (6) recipiente de la fase acuosa, fase acuosa acida y fase orgánica, respectivamente, (7) módulo experimental de extracción, (8) y (9) membranas tubulares.

Las muestras fueron tomadas a ciertos intervalos de tiempo y almacenadas en tubos de ensayo. Después fueron diluidas en matraces volumétricos y se realizó su análisis de zinc en el equipo de espectrometría de absorción atómica. La primer parte fue la extracción y re-extracción de zinc de una solución acuosa sintética, se usaron los valores óptimos de extracción reportados por Ramírez, 2013 que son pH de la fase acuosa de 3 y 10% vol. de concentración de extractante en la fase orgánica. Para la parte de re-extracción se manejaron tres valores de pH en la fase acuosa acida de 1, 2 y 3. Estableciéndose de este modo tres experimentos. Se mantuvo una concentración inicial de la fase acuosa de aproximadamente 20 mgL⁻¹ de Zn(II) en todos los experimentos, la cual se preparó a partir de la dilución de un estándar de zinc de 1,000 mgL⁻¹ en aqua desionizada. La segunda parte







consistió en la extracción y re-extracción de zinc de una solución acuosa con presencia de otros metales, las condiciones experimentales de pH en la fase acuosa, en la fase acuosa acida, y la concentración de D2EHPA que se utilizaron para esta etapa experimental, son las que tuvieron mejores resultados en la extracción y re-extracción de zinc de la solución acuosa sintética (pH=3 en la fase acuosa; 10% vol. D2EHPA pH=1 en la fase acuosa acida). Se realizaron tres experimentos haciendo diluciones de la muestra de agua de la presa de Jarosita para determinar la influencia de otros metales en la extracción de Zn (II).

RESULTADOS

Se realizó una corrida experimental para observar el comportamiento del equipo de extracción y re-extracción, para ver que tuviera las condiciones hidrodinámicas y químicas óptimas. Se observó la disminución de la concentración de zinc en la fase acuosa y el aumento de concentración de zinc en la fase acida a medida que transcurría el tiempo de operación, así mismo una disminución de pH en la fase acuosa y un aumento de pH en la fase acida, para lo cual se adicionaron pequeñas cantidades de hidróxido de sodio 0.1 N y ácido nítrico 0.1 N respectivamente para mantener el pH constante durante la experimentación. Durante 200 minutos de operación se logró disminuir la concentración de zinc en la fase acuosa de 20.74 a 3.63 mg/L y la máxima re-extracción que se logró en la fase acuosa acida fue de 1.23 mg/L. Se observó que el Cu(II) tuvo co-extracción con Zn(II), lo que puede ocasionar interferencia y disminuir la extracción de Zn(II) como se ha reportado en el trabajo de Kovel et al., (2009).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se pudo observar que a medida que disminuye el pH de la fase acuosa acida se favorece la re-extracción del zinc resultando el pH de 1 con el que se obtuvieron mejores resultados. Se logró disminuir la concentración de zinc de la fase acuosa de 18.59 mg/L a 1.07 mg/L lo que representa el 95 % de extracción, de igual







manera se logró una re-extracción de zinc en la fase acuosa acida de 5.79 mg/L de una solución acuosa de aproximadamente 20 mg/L sin influencia de otros metales. Por otro lado, se observó que al incrementar la concentración inicial de Zn(II) en la fase acuosa acida en presencia de otros metales disminuye el porcentaje de extracción y la re-extracción de zinc, aunque la cantidad de metal extraído y re-extraído fue mayor para un mismo tiempo de operación. Se encontró que hay interferencia con otros metales debido a que hay co-extracción de Cu(II) con la extracción de Zn(II), interfiriendo en la extracción y causando saltos de valores en la re-extracción de Zn(II).

AGRADECIMIENTOS

A la Maestría en Ingeniería Aplicada con Orientación en Recursos Hidráulicos de la Universidad Autónoma de Zacatecas "Francisco García Salinas".

Al CONACYT por la beca otorgada por el programa nacional de posgrados de calidad durante el periodo Enero 2014 a Julio 2015 con N° de Beca 373840.

A mi tutor Dr. Julián González Trinidad por su excelente asesoría para mi formación académica.

A René Presa Delgado, del taller de Física Aplicada del campus de la UNAM, Juriquilla, Querétaro, por la construcción de módulo experimental de extracción.

REFERENCIAS

- Coynel Alexandra, Schäfer Jörg, Dabrin Aymeric, Girardot Naïg, Blanc Gérard (2007), Groundwater contributions to metal transport in a small river affected by mining and smelting waste. *Water Research*. Vol. 41. Pag. 3420-3428.
- De Agreda D., Garcia-Diaz, López F. A., Alguacil F. J. (2011), Supported liquid membranes technologies in metals removal from liquid effluents. *Revista de Metalurgia*. Vol. 47 (2) Marzo-Abril. Pag. 146-168.
- Ramírez (2013). Remoción de zinc de soluciones acuosas mediante la tecnología de extracción con disolvente no dispersiva. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Zacatecas "Francisco García Salinas" Unidad Académica de Ingeniería, Programa de Maestría en Ingeniería Aplicada con Orientación en Recursos Hidráulicos, Zacatecas, México.







- Rydberg Jan, C. M. (2004). Solvent Extraction Principles and Practice. Second Edition. New York: Marcel Dekker, INC.
- Kamiński W., Kwapiński W. (2000), Applicability of Liquid Membranes in Environmental Protection. *Polish Journal of Environmental Studies*. Vol. 9 No. 1. Pag. 37-43.
- Kolev Spas D., Baba Yoshinari, Cattrall Robert W., Tasaki Tsutomu, Pereira Natalie, Perera Jilska M., Stevens Geoffrey W. (2009), Solid phase extraction of zinc using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier. *Talanta*. Vol. 78. Pag. 795-799.
- Kumbasar Recep Ali (2012), Selective extraction of cobalt from strong acidic solutions containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using TIOA as carrier. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 18. Pag. 2076-2082.







Remoción de cobalto (II) en solución por la biomasa del hongo *Aspergillus niger*.

Pacheco Castillo Nancy C.¹, Moctezuma Zárate María de Guadalupe ¹, Cárdenas González Juan F.², Martínez Juárez Víctor Manuel³, Rodríguez Pérez Adriana¹, Acosta Rodríguez Ismael¹⁺

1 Laboratorio de Micología Experimental. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C.P. 78320. San Luis Potosí, S.L.P. 2Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Unidad Académica Multidisciplinaria Zona Media. Carretera Río Verde san Ciro Km 4.5. Colonia Puente del Carmen, C.P. 79617. Río Verde, San Luis Potosí, México. 3Área Académica de Medicina Veterinaria y Zootecnia. Instituto de Ciencias Agropecuarias. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Av. Universidad Km. 1. Rancho Universitario. Tulancingo de Bravo, Hidalgo, C.P. 43 600.

*iacosta@uaslp.mx

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue evaluar la remoción de Co (II) en solución acuosa por la biomasa del hongo Aspergillus niger. Se trabajó con 100 mL de una solución de 200 mg/L de Co (II) obtenida por dilución de una solución patrón de 1 g/L preparada en agua tridesionizada a partir de CoCl₂. Se ajustó el pH de la dilución a analizar con H₂SO₄ 1 M y/o NaOH 1 M, antes de adicionarla a la biomasa, determinando la concentración de Co (II) en solución por el método de la Metilisobutilcetona, encontrando que a pH's de 4.0, 5.0, 6.5 y 7.5, se remueve el metal en porcentajes de 38.1, 70.4, 66.4 y 60, respectivamente, a las 24 h de incubación, con 5 g de biomasa, y a mayor temperatura es mayor la remoción, y 200 ppm, se remueve un 94.1%, mientras que pues a 50°C concentración del metal (250 y 300 mg/L), es mayor la remoción. Además a mayor concentración de la biomasa la remoción es más rápida. Con objeto de analizar el posible uso de la biomasa fúngica para eliminar Co (II) de desechos industriales, se adaptó un ensayo de biorremediación en solución acuosa, incubando 5 g de biomasa con 100 mL de agua contaminada con 250 mg/L de Co (II), pH 5.0 (ajustado), 28°C y 100 rpm, observando que después de 7 días de incubación se remueve un 96.4% del metal. Los resultados obtenidos, muestran la capacidad de esta biomasa para eliminar Co (II) de nichos contaminados, lo cual coincide con muchos reportes de la literatura en condiciones similares.

Palabras clave: Remoción, Cobalto, Biomasa Fúngica, Aspergillus niger.







ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the removal of Co (II) in aqueous solution by the biomass of the fungus Aspergillus niger. A solution of 100 mL with 200 mg/L Co (II), obtained by diluting a standard solution of 1 g/L from CoCl₂ prepared in trideionized water, was worked up. The pH of the dilution to be analyzed was adjusted with 1 M H₂SO₄ and/or 1 M NaOH, before being added to the biomass, determining the concentration of Co (II) in solution by the method of Methyl isobutyl ketone. At pH's of 4.0, 5.0, 6.5 and 7.5, the metal is removal in percentages of 38.1%, 70.4%, 66.4%, and 60%, respectively, at 24 h of incubation, with 5 g of biomass, a higher temperature and metal concentration, the removal is higher, because at 50°C and 200 ppm, is removal 94.1% of the metal. In addition to higher concentration of biomass, removal is faster. In order to analyze the possible use of the fungal biomass to removal Co (II) from industrial waste, a bioremediation test in aqueous solution was adapted by incubating 5 g of biomass with 100 mL of water contaminated with 250 mg/L Co (II), pH 5.0 (adjusted), 28°C and 100 rpm, observing that after 7 days of incubation 96.4% of the metal is removal. The results show the capacity of this biomass to removal Co (II) from contaminated niches, which coincides with many reports in the literature under similar conditions.

Kew words: Removal, Cobalt, Fungal Biomass, Aspergillus niger

INTRODUCCIÓN

El Cobalto es un elemento relativamente raro, se produce en la corteza terrestre se encuentra en forma de minerales tales como cobaltita (CoS₂.CoAs₂), linacita (Co₃S₄), esmaltita (CoAs₂) y eritrita (3CoO.As₂O₅.8H₂O) (Merck Index, 1996). Los compuestos de Cobalto son muy utilizados en la industria metalúrgica para la producción de acero con mayor dureza. Se utiliza en forma de óxidos como catalizador en la industria química y del petróleo y como pigmento en la producción de cerámica. También se encuentra en las aguas residuales de las







plantas nucleares (Manohar et al., 2006). Los límites permisibles de Cobalto en el agua de riego y aguas residuales de la ganadería son 0.05 y 1.0 mg/L, respectivamente (Rengaraj y Moon, 2002). El envenenamiento agudo por cobalto en los humanos puede tener efectos muy serios en la salud como: asma, fallas cardiacas, daño en tiroides e hígado (Bhatnagar et al., 2010), también puede causar mutaciones y la exposición a radiaciones ionizantes está relacionada con un aumento en el riesgo de desarrollar cáncer (Rengaraj y Moon, 2002), y disminuye el crecimiento y desarrollo en plantas (Leenu y Sheela, 2016), por lo que se han incrementado los estudios relacionados con la remoción de Cobalto de aguas residuales. Aunque hay diferentes tecnologías físico-químicas para la remoción del metal, así como los altos costos y la poca efectividad de algunas de ellas, hacen que la bioadsorción sea considerada una gran alternativa para la remoción de elementos traza (Bhatnagar et al., 2016). Por lo anterior el objetivo de este estudio fue evaluar la remoción de Co (II) en solución por la biomasa del hongo *Aspergillus niger*, aislada en presencia de 500 ppm de Cromo (VI).

MATERIALES ESTUDIADOS

Se trabajó con una cepa de *A. niger,* resistente a Cr (VI) aislada a partir del aire contaminado de una glorieta cercana a la Facultad de Ciencias Químicas, de la UASLP, San Luis Potosí, S.L.P., y que tiene capacidad de bioadsorber diferentes metales pesados). Para la obtención de la biomasa, se inocularon 1 x 10⁶ esporas del hongo/mL, en matraces Erlenmeyer de 1 L conteniendo 500 mL de caldo tioglicolato, incubando a 28°C, durante 7 días. Posteriormente, los cultivos se filtraron en papel Whatman No. 1, y la biomasa obtenida se lavó durante 72 horas con agua tridesionizada en agitación constante, con cambios de agua cada 12 horas, se secó a 80°C, durante 12 horas en estufa bacteriológica, se molió en licuadora hasta pulverización y se quardó en frascos ámbar hasta su uso.







Métodos Analíticos

Se trabajó con 100 mL de una solución de 200 mg/L de CO (II) obtenida por dilución de una solución patrón de 1 g/L preparada en agua tridesionizada a partir de CoCl₂. Se ajustó el pH de la dilución a analizar con H₂SO₄ 1 M y/o NaOH 1 M, antes de adicionarla a la biomasa, determinando la concentración de Co (II) en solución por el método colorimétrico de la Metilisobutilcetona, por la aparición de un color Azul leyendo la absorbancia de la muestra a 622 nm (Charlot, 1964). Todos los experimentos se realizaron 3 veces y por duplicado.

RESULTADOS

En estudios previos, se encontró que la biomasa de este hongo tiene la capacidad de remover eficientemente Cromo (VI) en solución, por lo que se analizó su capacidad de eliminar otros metales, como Co (II) en solución acuosa. Con respecto al pH y tiempo de incubación (Figura 1), se encontró que a pH's de 4.0, 5.0, 6.5 y 7.5, se remueve el metal en porcentajes de 38.1, 70.4, 66.4 y 60, respectivamente, a las 24 h de incubación, con 5 g de biomasa, 28°C y 100 rpm, y a mayor temperatura de incubación la remoción es mayor, pues a 50°C, se remueve un 94.1% del metal a las 24 h (Figura 2). Con respecto a la concentración de Co (II) removido, se encontró que a mayor concentración del metal es mayor la remoción del mismo (Figura 3). Además, a mayor concentración de la biomasa la remoción es más rápida, pues con 10 g de biomasa se remueve un 98%, de Co (II) a 28°C, pH 6.5, a las 4 h de incubación (Figura 4).

Con objeto de analizar el posible uso de la biomasa fúngica para eliminar Co (II) de desechos industriales, se adaptó un ensayo de biorremediación en solución acuosa, incubando 5 g de biomasa con 100 mL de agua contaminada con 250 mg/L de Co (II), pH 5.0 (ajustado), 28°C y 100 rpm, observando que después de 7 días de incubación se remueve un 96.4% del metal (Figura 5).







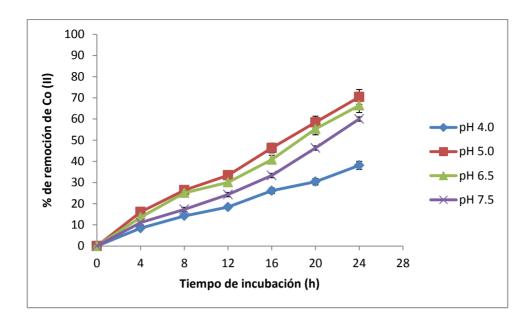


Figura 1. Efecto del pH y tiempo de incubación, sobre la remoción de 200 mg/L de Co (II). 5 g de biomasa. 28°C. 100 rpm.

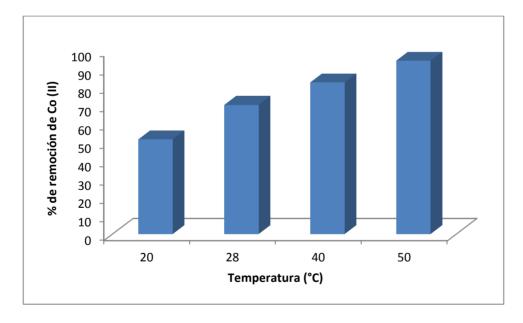


Figura 2. Efecto de la temperatura de incubación, sobre la remoción de 200 mg/L de Co (II). 5 g de biomasa. 100 rpm. pH 5.0. 24 h.







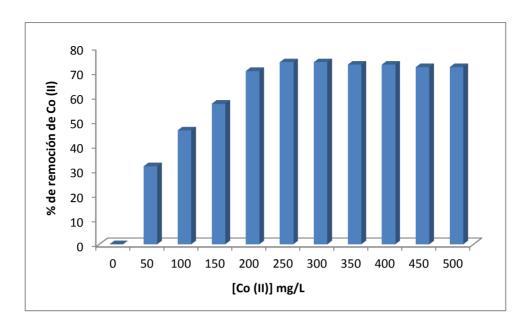


Figura 3. Efecto de la concentración de Co (II) sobre la remoción del mismo. 5 g de biomasa. 28°C.100 rpm. pH 5.0. 24 h.

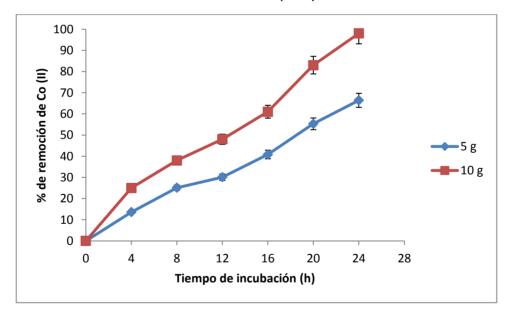


Figura 4- Efecto de la concentración de la biomasa, sobre la remoción de 500 mg/L de Co (II). 28°C. 100 rpm. pH 5.0.







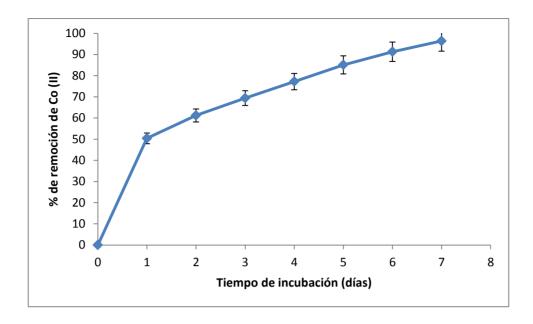


Figura 5. Remoción de 250 mg/L de Co (II), de aguas contaminadas. 28°C. 5 g de biomasa.100 rpm. pH 5.0 (ajustado).

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos con respecto a pH y tiempo de incubación, concuerdan con los reportes para biomasas de algas (Harris y Ramelow, 1990). Un aumento en la remoción del metal cuando se incrementa el pH de 4.6 a 6.5, coincide con los reportes de la bioadsorción de Uranio en *Pseudomonas aeruginosa* CSU (Hu et al., 1996), de Cobalto, Cobre y Zinc por la cianobacteria *Spirulina platensis* (Vannela y Verma, 2006), Cobalto por la cascara de limón (Bhatnagar et al., 2010) carbón activado de cascarón de coco (Penedo Medina et al., 2015). Además, a mayor temperatura de incubación la remoción es mayor, lo cual coincide con lo reportado por Chiu y Wang (2009), utilizando Attapulgita (mineral de la clase de los filosilicatos, particularmente frecuentes en sedimentos relativamente jóvenes, acumulados en lagos secos de zonas desérticas, es decir, en sedimentos de origen marino o lacustre sometidos a intenso lavado). También se encontró que a mayor concentración del metal es mayor la remoción del mismo, lo cual es mayor a lo reportado por Qui y Zheng (2009) quienes reportan una remoción de 1.242 mMol/g, por una cancrinita de cenizas, y a los de Chiu y Wang (2009), con 6.76 a







9.39 mg/g, utilizando Attapulgita, pero son menores a los reportados por Vannela y Verma, (2006), para la cianobacteria *S. platensis*, y a lo reportado durante la lixiviación ácida orgánica del Co a partir de las colas de la fábrica "Comandante René Ramos Latour" de Nicaro, con una recuperación de hasta un 63 % del metal presente en las colas mediante la lixiviación ácida a temperatura ambiente y en un tiempo de 4 días (Ferreiro-Guerrero et al., 2006). Por otra parte, se encontró que a mayor concentración de biomasa es mayor la remoción, al haber mayor número de sitios de unión al metal, lo cual coincide con lo reportado para la cascara de limón (Bhatnagar y et al., 2010), y para los de la cáscara de almendra verde (Ahmadpour et al., 2009).

Al analizar el posible uso de esta biomasa para eliminar Co (II) de desechos industriales, se obtuvo una remoción del 96.4% del metal a los 7 días de incubación. Los resultados obtenidos, muestran la capacidad de esta biomasa para eliminar Co (II) de nichos contaminados, lo cual coincide con muchos reportes de la literatura (Tejada Tovat et al., 2015).

CONCLUSIONES

El bioadsorbente analizado presenta una buena eficiencia de remoción de 200 mg/L del metal en solución a pH de 5.0, 24 h de incubación a 28°C y 10 g de biomasa, lo cual puede ser una buena metodología para la descontaminación de nichos acuáticos contaminados y una alternativa frente a los métodos clásicos de remoción de metales donde éstos estén disponibles.

REFERENCIAS

Ahmadpour, A., Tahmasbi, M., Bastami, T.R. and Besharati, J.A. (2009). Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond Green hull. Journal of Hazardous Materials. 166: 925-930.

Bhatnagar, A., Minocha, A.K. and Sillanpää, M. (2010). Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. Biochememical and Engineering Journal. 48: 181-186.







- Charlot, G. (1964). Colorimetric Determination of Elements. (trad. da 12.ª ed. francesa) Elsevier Publishing Company Amsterdam London New York, 449 p.
- Chiu, H.S. and Wang, J.J. (2009). Adsorption thermodynamics of Cobalt ions onto Attapulgite. Journal of Environmental Protection Science. 3, 102-106.
- Ferreiro Guerrero, Y. Santiesteban Domínguez, E. and Leyva Ramírez, E. (2006). Evaluación Experimental de la recuperación del cobalto con ácido orgánico a partir de las colas de la empresa "René Ramos Latour" de Nicaro. Tecnología Química. XXVI (2), 76-82.
- Harris, P.O. and Ramelow, G.J. (1990). Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*. Environmental Science and Technology. 24: 220-228.
- Hu, M.Z.C., Norman, J.M., Faison, B.D. and Reeves, M.E. (1996). Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* CSU-Characterization and comparison studies. Biotechnology and Bioengineering. 51: 237-247
- Leenu, S. and Sheela, D. (2016). Impact of Co and Cu (heavy metals) on *Eichhornia crassipes* (mart.) solms, with special reference to bioaccumulation and phytoremediation. Asian Journal of Science and Technolology. 07 (05): 2996-2998.
- Manohar, D.M., Noeline, B.F. and Anirudhan, T.S. (2006). Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. Applied Clay Science. 31: 194-206.
- Merck Index (1996). An Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 12^a. ed. Whitehouse Station: Merck, 2488-2504.
- Penedo Medina, M., Manals Cutiño, E.M., Vendrell Calzadilla, M. y Salas Tort, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. Revista Tecnología Química. 35(1): 110-124.
- Qui ,W. and Zheng, Y. (2009). Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. Chemical and Engineering Journal. 145: 483-488.
- Rengaraj, S. and Moon, S.H. (2002). Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion Exchange resins. Water Research. 36: 1783-1793.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz Á. Y Garcés-Jaraba, L. (21015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. Tecno Lógicas. 18(34), 109-123.
- Vanella, R. and Verma, S.K. (2006). Co2+, Cu2+, and Zn2+ Accumulation by Cyanobacterium *Spirulina platensis*. Biotechnology Progress. 22: 1282-1293.







Síntesis y caracterización de intercambiadores iónicos para control de fósforo en agua

Cueto Luis A.¹, Hansen Anne M.^{2*}

¹ Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental (UNAM - IMTA), 04510 Ciudad Universitaria, Ciudad de México. ² Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 62550 Jiutepec, Morelos

*ahansen@tlaloc.imta.mx

ABSTRACT

Phosphorus is an essential element in production processes: therefore, the discharges of these processes can cause eutrophication problems in water bodies. Discharges from the production of swine may be among the major phosphorus loads in hydrological basins. To evaluate the recovery of HPO₄²⁻ in these discharges, insoluble carbonate ion exchangers (CI-II) were synthesized by different methods and the ion exchange and desorption of HPO₄² and other anions were evaluated for possible interferences in the process. The synthetized CI-II had different surface areas and pore size distributions, but similar acidity constants (pK1 = 8.1-8.2 and pK2 = 10.1-10.2) and ion exchange constants for HPO₄²⁻ (pKii = 0.87±0.07). The CI-II have HPO₄²⁻ ion exchange capacities between 0.15±0.05 and 0.6±0.1 mmol/g, resulting in ion exchange site densities between 0.010±0.003 and 0.10 ± 0.001 mmol/m². The following affinity of mayor anions was found: HPO₄²⁻ > $SO_4^{2-} > NO_3^{-} > CI^{-}$. The maximum recovery of HPO₄²⁻ was 68%, when extracted with CO₃². It is concluded that the ion exchange followed by desorption of HPO₄²from CI-II may be feasible for the recovery of relatively high concentrations of HPO₄²- from wastewater. We recommend evaluating the competition between anions, including organic species, as well as the effect of the presence of major cations in discharges.

Keywords: insoluble carbonate, surface area, anion affinity.

RESUMEN

Fósforo es un elemento esencial en los procesos de producción por lo que las descargas de estos procesos pueden causar problemas de eutroficación en cuerpos de agua. Las descargas de ganado porcino pueden estar entre las principales cargas de fósforo en cuencas hidrológicas. Para evaluar la







recuperación de HPO₄²⁻ en estas descargas, se sintetizaron intercambiadores iónicos de carbonato insoluble (CI-II) mediante diferentes métodos y, para conocer posibles interferencias en el proceso, se evaluó el intercambio iónico y la desorción de HPO₄²⁻ y de otros aniones en estos sólidos. Se encontró que los CI-II presentan diferencias en área superficial y distribución de poros, pero tienen similares constantes de acidez (p K_1 = 8.1-8.2 y p K_2 = 10.1-10.2) y de intercambio iónico de HPO_4^{2-} (pKii = 0.87±0.07). Se observó que los CI-II tienen capacidades de intercambio iónico de HPO₄²-, que varían entre 0.15±0.05 y 0.6±0.1 mmol/g, lo que resultan en densidades de sitios de intercambio iónico entre 0.01 y 0.1 mmol/m². Se encontró la siguiente afinidad de intercambio iónico de los aniones analizados: $HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > NO_3^{-} > Cl^{-} y$ la máxima recuperación de HPO_4^{2-} fue de 68%, obtenida mediante extracción con CO₃²⁻. Se concluve que el intercambio iónico seguido por desorción de HPO₄²⁻ desde CI-II, puede ser factible para la recuperación de P en agua residual con concentraciones relativamente elevadas de HPO₄²⁻. Se recomienda evaluar la competencia entre aniones, incluvendo especies orgánicas, así como el efecto de la presencia de cationes mayores, presentes en el agua descargada.

Palabras clave: Carbonato insoluble, área superficial, afinidad de aniones mayores.

INTRODUCCIÓN

Se estima que para el año 2050, la producción de fósforo será tan escasa, por lo que su recuperación y reúso será indispensable (Cordell et al., 2011). La emisión de fósforo proveniente de descargas ganaderas, representa una de las principales fuentes de este nutriente en cuencas hidrológicas (CEA-IMTA, 2014). Existen diferentes procesos que permiten remover HPO₄²⁻ de descargas de agua residual, entre los cuales el intercambio iónico ofrece una solución factible para prevenir las descargas de fósforo a cuerpos de agua y para poder reusar este nutriente en otros procesos. Dentro de los intercambiadores iónicos, los carbonatos presentan capacidad de sorción de distintos aniones y la afinidad depende del catión del que







estén conformados. Se ha reportado el uso de diversos carbonatos como sorbentes, presentando capacidades de sorción entre 0.2 y 0.3 mmol/g (Xu et al., 2014). Estos estudios no reportan la recuperación de fósforo ni la afinidad de los carbonatos por otros aniones. Con el objetivo de recuperar HPO₄²⁻ mediante un proceso de intercambio iónico, se realizó la síntesis y caracterización de CI-II, se determinó la capacidad de intercambio iónico de HPO₄²⁻ y de otros aniones presentes mayoritariamente en descargas ganaderas (SO₄²⁻, NO₃⁻ y Cl⁻) y se evaluó la capacidad de recuperación de HPO₄²⁻ por medio de elusión con CO₃²⁻.

MÉTODOS ANALÍTICOS

En el siguiente apartado se describen los métodos de síntesis y caracterización de CI-II, así como la determinación de constantes de intercambio iónico con distintos aniones y la eficiencia de recuperación de HPO₄²⁻.

Síntesis y caracterización de intercambiadores iónicos de carbonato insoluble

Se sintetizaron CI-II mediante tres métodos reportados en la literatura (Tabla 1) Cada CI-II obtenido fue secado a 70°C hasta peso constante y disgregado hasta pasar por malla 200.

Tabla 1. Métodos de síntesis de los intercambiadores iónicos

Sólido	Referencia	Solución	T máxima del proceso (°C)	Fuente de CO ₂
CI-II1	Kuzawa et al., 2006	(catión ²⁺)Cl ₂ disuelto en agua. Precipitación a pH 10 controlado con NaOH. Envejecimiento por 24 h	85	Reactor abierto en contacto con CO ₂ atmosférico
CI-II2	Forsgren et al., 2013	(catión ²⁺)(OH) ₂ disuelto en agua hasta formación de gel, pH 12-13. Sin envejecimiento	50	Burbujeo con aire
CI-II3	Forsgren et al., 2013	(catión ²⁺)(OH) ₂ disuelto en metanol hasta formación de gel. Sin envejecimiento	50	Burbujeo con CO ₂ (Praxair 99%)

Mediante sorción de gas inerte (N₂) a 77°K (Autosorb IQ-MP) y análisis de las isotermas con el software ASiQwin 4.0 (Quantachrome Instruments), se







determinaron las áreas superficiales y distribuciones de tamaños de poro de los CI-II sintetizados.

Se determinaron las constantes de acidez por medio de titulación potenciométrica, midiendo los cambios de pH con electrodo Orion Star 4 (Thermo Fisher Scientific) durante la adición de HCl 0.1N a una solución acuosa con 50 g/L de sólido suspendido. La mineralogía de los CI-II fue determinada por difracción de rayos X (Siemens D 500) con radiación filtrada de cobre. Los patrones obtenidos fueron comparados referencias de la base de datos (ICDD, 2016).

Determinación de constantes de equilibrio y concentración de sitios de intercambio iónico

En reactor cerrado con agitación constante se colocó una concentración conocida de CI-II (0-6 g/L) en 0.1M KCI o (KNO₃ para el experimento con CI⁻) y 1mM de anión. En tiempos determinados se midió pH con electrodo Orion Star 4 (Thermo Fisher Scientific) y se obtuvieron muestras, que fueron filtradas por membrana Millipore de 0.45µm (Merck), determinándose la concentración de anión disuelto por medio de técnicas colorimétricas (espectrofotómetro Pharo 300, Merck, 2014). El experimento se continuó hasta alcanzar equilibrio, no presentándose cambios en la concentración disuelta del anión. Se determinó la cantidad de CO₃²⁻ liberado durante el proceso por medio de titulación con HCI 0.1N (Rowell, 1994).

Las constantes de equilibrio (Kii) y las concentraciones de sitios (Lii) de intercambio iónico de $HPO_4^{2^-}$, CI^- , NO_3^- y $SO_4^{2^-}$ se obtuvieron, analizando los resultados mediante linealización de las isotermas de sorción de Langmuir (van den Berg y Kramer, 1979). Se compararon las Kii experimentales con las teóricas calculadas a partir de la energía libre de Gibbs de formación (ΔG°), reportadas por Drever (1997) para la siguiente reacción, donde n es la carga del anión entre 1 y 2:

$$(cati\acute{o}n^{2+})CO_3(s) + (3-n)ani\acute{o}n^{n-} \leftrightarrow (cati\acute{o}n^{2+})(ani\acute{o}n^{n-})_{(3-n)}(s) + CO_3^{2-}$$
 Ec.1







Recuperación de HPO₄²⁻

Mediante elución con ${\rm CO_3}^{2^-}$ se recuperó ${\rm HPO_4}^{2^-}$ intercambiado iónicamente e CI-II, previamente secado al aire, pesado y resuspendido en soluciones entre 20 y 2000mM de Na₂CO₃. Utilizando los métodos espectrofotométricos anteriormente descritos, se monitoreó ${\rm HPO_4}^{2^-}$ y se determinaron las eficiencias de recuperación de ${\rm HPO_4}^{2^-}$.

RESULTADOS

Los CI-II sintetizados tuvieron iguales estructuras cristalinas ortorrómbicas y constantes de acidez (pK1=8.2, pK2=10.1.) Las purezas, áreas superficiales y distribuciones de poro varían con respecto al método (Figura 1).

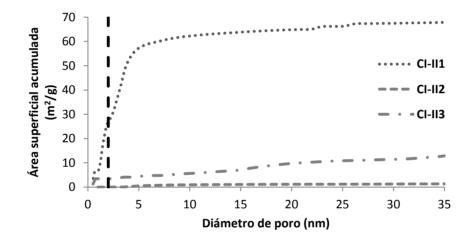


Figura 1. Área superficial promedio de CI-II

Los experimentos de intercambio iónico con los CI-II presentan intercambio iónico de HPO_4^{2-} . El pH varía dependiendo del CI-II desde 8.8 ± 0.7 hasta 11.1 ± 0.3 durante el experimento (Tabla 3). Los CI-II que utilizaron agua como solvente durante la síntesis presentan un pH experimental mayor que el sintetizado con metanol. El pH afecta al proceso de intercambio iónico al variar las especies presentes durante la reacción de CI-II y HPO_4^{2-} .







Tabla 2. Sorción de HPO₄²⁻ en los CI-II. [CI-II] 1-6 g/L, [anión] 1mM, n=3

Sólido	Lii (mmol/g)	Lii (mmol/m²)	logKii experimental	рН
CI-II1	0.60±0.10	0.01±0.00	0.87±0.07	11.1±0.3
CI-II2	0.15±0.03	0.10±0.01	0.92±0.05	11.1±0.1
CI-II3	0.45±0.04	0.03±0.00	0.89±0.05	8.8±0.7

Durante los experimentos de intercambio iónico de los aniones, se observa una relación de SO_4^{2-} ii/ CO_3^{2-} liberado de 1.05 ± 0.08 , mientras que para NO_3^{-} y CI no se observa liberación CO_3^{2-} (Tabla 3), mismo que se encuentra por debajo del límite de detección de 0.23 mM. Para el experimento con HPO_4^{2-} no se determinó CO_3^{2-} debido a que HPO_4^{2-} interfiere con el método de medición (Rowell, 1994).

Tabla 3. Resultados de sorción de aniones mayores con CI-II3. [CI-II3] 1-6 g/L, [anión] 1mM

Anión	logKii experimental	logKii teórica	Lii (mmol/g)	Cantidad sorbida (mM)	Anión ii/ CO₃ liberado	рН
CI	ND	-5	0	0	Indefinido	9.8±0.1
NO_3	0.40±0.01	0.5	0.10±.01	0.15±0.07	Indefinido	9.7±0.9
SO ₄ ²⁻	0.70±0.06	0.7	0.40±.08	0.55±0.15	1.05±0.08	10.4±0.5
HPO ₄ ²⁻	0.89±0.05	4.7	0.45±0.04	0.60±0.18	NM	8.8±0.7
NM No se midió por interferir el HPO ² con el método de medición de CO ²						

La recuperación de HPO₄²⁻ intercambiado iónicamente en CI-II1, muestra una mejor recuperación con el eluyente más diluido (Figura 2).

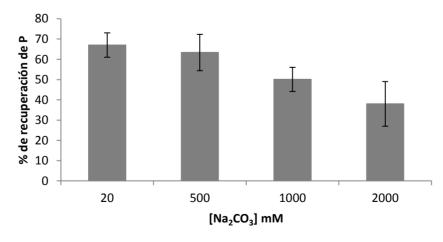


Figura 2. Recuperación de P intercambiado iónicamente. CI-II1 4 g/L, pH 10







DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La densidad de sitios de intercambio iónico varía en función del área superficial de los CI-II. A mayor área superficial se observa mayor densidad de sitios por unidad de masa, pero menor densidad por unidad de área. Para evaluar la aplicabilidad de los CI-II para la recuperación de HPO₄²⁻ en descargas ganaderas, se comparan las características de síntesis y los resultados de sorción y recuperación de HPO₄²⁻ en los tres CI-II (Tabla 4). La síntesis de CI-II1 produce el sólido con mayor área superficial y densidad de sitios de intercambio iónico por unidad de masa. Sin embargo, la pureza de este CI-II y la eficiencia de síntesis es la más baja de los tres métodos. CI-II3 presenta un valor intermedio de área superficial, presenta microporos y tiene relativamente elevada densidad de sitios de sorción. Asimismo, el método de síntesis de CI-II3 es más sencillo, presentando superior eficiencia y reproducibilidad y produciendo un sólido con elevada pureza, por lo que aparenta ser más prometedor para la recuperación de HPO₄²⁻.

Tabla 4. Características de síntesis y resultados de sorción y recuperación de HPO₄²⁻ en CI-II

Parámetro	CI-II1	CI-II2	CI-II3
Temperaturas durante la síntesis (°C)	Hasta 85	50	50
Pasos de síntesis	3	2	2
Solvente	H_2O	H_2O	CH₃OH
Tiempo de síntesis (h)	24	3-4	3-4
Eficiencia de síntesis (%)	20	95	95
Pureza de CI-II (%)	70	100	100
Reproducibilidad de síntesis	Baja (n=5)	Elevada(n=3)	Elevada(n=3)
Área superficial (m²/g)	32±34	1.2±0.1	13.3±0.5
Microporos (%)	22±20	0	38±3
Densidad de sitios de sorción de HPO ₄ ²⁻ (mmol/m ²)	0.01±0.00	0.10±0.01	0.03±0.00
Densidad de sitios de sorción de HPO ₄ ²⁻ (mmol/g)	0.60±0.10	0.15±0.03	0.45±0.04
pH de suspensión de CI-II en agua	11.1±0.3	11.1±0.1	8.8±0.7
Eficiencia de recuperación de HPO ₄ ²⁻ con CO ₃ ²⁻ (%) PD: Pendiente por determinar	68	PD	PD







La afinidad de CI-II para los aniones mayores es la siguiente: $HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > NO_3^{-} > CI^-$. Con respecto a SO_4^{2-} , la semejanza entre la Kii experimental con la Kii teórica y la relación de SO_4^{2-} ii/ CO_3^{2-} liberado confirma, que la reacción es intercambio iónico. Para CI^- , la Kii teórica negativa para la reacción del anión con CI-II indica que el proceso no ocurre a las condiciones experimentales, lo cual se confirmó con los resultados reportados en la tabla 4. Para el anión HPO_4^{2-} existe una diferencia entre la Kii teórica y la Kii experimental, lo que sugiere que la interacción de este anión con CI-II no es la descrita en la Ec.1.

Se concluye que el proceso de intercambio iónico en CI-II seguido por desorción de HPO $_4^{2-}$, puede ser factible para la recuperación de P en agua. Se recomienda determinar las reacciones que ocurren en el proceso por medio de la medición de liberación de ${\rm CO}_3^{2-}$ con electrodo selectivo (ISE), que permite la cuantificación de concentraciones de ${\rm CO}_3^{2-}$ debajo de 0.001 mM, y la determinación del tipo de enlaces que ocurren en el proceso mediante espectroscopía IR. Asimismo, para evaluar la competencia que tienen cationes y aniones mayores, tanto orgánicos como inorgánicos, se propone evaluar experimentalmente y mediante modelación hidrogeoquímica, la sorción y recuperación de HPO $_4^{2-}$ en presencia de estos iones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al IMTA por el financiamiento de esta investigación (proyectos TH1505 y TH1606), a CONACYT por la beca otorgada a LAC (CONACYT 394206), a Adriana Villa (IMTA) por el apoyo en los análisis de área superficial y distribución de poros y a Georgina Izquierdo (INEEL) por el apoyo en los análisis de mineralogía y discusión de los resultados.

REFERENCIAS

CEA-IMTA (2014) ELABORACIÓN DE UNA PROPUESTA PARA EL CONTROL DE CARGAS DE NUTRIENTES EN EL ÁREA DE INFLUENCIA DEL PROYECTO DE LA PRESA Y SISTEMA DE BOMBEO PURGATORIO-ARCEDIANO. INFORME FINAL. CONVENIO CEA-IMTA-UEAS-002/2013. 159 P. Y 7 ANEXOS.







- CORDELL D., ROSEMARIN A., SCHRÖDER JJ., SMIT AL. (2011). TOWARDS GLOBAL PHOSPHORUS SECURITY: A SYSTEMS FRAMEWORK FOR PHOSPHORUS RECOVERY AND REUSE OPTIONS. CHEMOSPHERE. 84. 747–758
- DREVER, JI. (1997) THE GEOCHEMISTRY OF NATURAL WATERS. PRENTICE-HALL, ENGLEWOOD CLIFFS, EEUU.
- FORSGREN J., FRYKSTRAND S., GRANDFIELD K., MIHRANYAN A., STRØMME M. (2013) A TEMPLATE-FREE, ULTRA-ADSORBING, HIGH SURFACE AREA CARBONATE NANOSTRUCTURE. PLOS ONE 8(7)1-8.
- ICDD (2016) INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. DISPONIBLE EN: http://www.icdd.com/. Última consulta 25 mayo 2017
- KUZAWA K., JUNG YJ., KISO Y., YAMADA T., NAGAI M., LEE TG. (2006). PHOSPHATE REMOVAL AND RECOVERY WITH A SYNTHETIC HYDROTALCITE AS AN ADSORBENT. CHEMOSPHERE 62. 45–52.
- MERCK (2014) MERCK-CHEMICALS BASE-PARAMETERS-FROM-A-TO-Z. IOP PUBLISHING MERCKMILLIPORE. HTTP://www.merckmillipore.com/MX/es Última consulta 25 mayo 2017
- ROWELL DL. (1994) SOIL SCIENCE: METHODS AND APPLICATIONS. LONGMAN SCIENTIFIC & TECHNICAL, LONGMAN GROUP UK LTD, HARLOW, ESSEX, UK.
- VAN DEN BERG CMG., KRAMER JR. (1979) DETERMINATION OF COMPLEXING CAPACITIES OF LIGANDS IN NATURAL WATERS AND CONDITIONAL STABILITY CONSTANTS OF THE COPPER COMPLEXES BY MEANS OF MANGANESE DIOXIDE. ANAL. CHIM. ACTA.106.113-120
- Xu N., Li Y., Zheng L., Gao Y., Yin H., Zhao J., Chen Z. (2014) Synthesis and Application of Magnesium amorphous calcium carbonate for removal of High concentration of Phosphate. Chem. Eng. J. 251. 102-110

















