

Relación entre la química en biomuestras (cabello) de habitantes del municipio de Aranzazu
(Caldas, Colombia) y las características geoquímicas del territorio.

Autora: Erika Daniela Núñez Alarcón

Trabajo de Grado para Optar al Título de Geóloga

Directora

Katherine Andrea León Palma

Geóloga MSc

Codirector

Álvaro Javier Idrovo Velandia

Médico PhD

Geología, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Universidad Industrial de Santander

Bucaramanga

2023

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecerle a Dios, a mi madre Ana quien me ha apoyado en cada paso de mi vida, a mi padre Hugo, mis hermanos Hugo, Mauricio, Daniel, Rafael, Mónica y Laura los cuales son mi polo a tierra, mis consejeros y mis cómplices, a mis sobrinos, a Diana quien ha sido muy importante en mi ámbito académico, también quiero agradecer a los demás miembros de mi familia que han estado presente en mis procesos de crecimiento académico y personal, a Luz Ángela que se ha convertido en esa persona que me anima a enfrentarme a cada desafío que la vida me pone, gracias a TODOS ustedes siento que tengo un batallón detrás que me apoya, me cuida y me alienta a dar cada paso en mi vida.

Les agradezco enormemente a mis Directores y amigos Katherine y Javier, gracias por la dedicación, la paciencia, las correcciones, los consejos y las palabras que me dieron durante todo este proceso, el cual marca el final de mi etapa en el pregrado. Gracias a todos los docentes que me han acompañado a lo largo de mi camino como estudiante, sin el conocimiento y el amor a la ciencia que me transmitieron, nada sería posible.

Quiera aprovechar y darle las gracias también a todos los amigos que la vida me ha regalado, el tiempo compartido, las historias que nos quedan y el amor entregado, son cosas que me han ayudado a disfrutar más cada experiencia en mi vida.

Por último, pero no menos importante quiero darle las gracias a todas las instituciones que permitieron que llegara hasta este momento y a la realización de este proyecto, a la Universidad industrial de Santander, al Colegio Balbino García, a la escuela de Geología, al Ministerio de Ciencias y Tecnología e Innovación a Universidad del Rosario, la Universidad del Sinú, el Instituto Nacional de Salud, al Laboratorio de Rayos X de la UIS, al Laboratorio de

cromatografía y espectrometría de Masas, a el Laboratorio de ICP-MS del Departamento de Química de la Pontificia Universidad Católica de Rio de Janeiro, Brasil, a los participantes del proyecto “ Evaluación de la exposición a mezclas de contaminantes ambientales y efectos en salud en población rural de tres departamentos” y a todas las demás personas y organizaciones que de alguna u otra manera hicieron parte.

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo a:

Mi madre Ana Delia, a mi Hermano Daniel y a Luz Ángela.

Hago una mención especial a tres personas que lastimosamente no nos acompañan más en el mundo físico y que cada uno a su forma marcó mi vida y mi proceso, a mi hermano Hugo Antonio Núñez Alarcón quien a mi concepto tiene el puesto de la persona con mejores sentimientos que he conocido en mi vida, su partida de este mundo en el año 2019 me enseñó la importancia de vivir la vida plenamente al lado de las personas que amas, a Martha García Pedraza una estudiante de Ingeniería Industrial que conocí mientras cursaba calculo II y que me mostró mi lado más humano, en el 2023 Martha murió a puertas de cumplir su gran sueño de graduarse, sueño que con gran sacrificio estaba a punto de cumplir, quisiera que de alguna manera mi grado sea su grado también, la tercera persona es el Profesor Jorge Eduardo Pinto Valderrama quien murió en el año 2021 siendo el director de un proyecto de geología medica que estábamos llevando acabo y que por su fallecimiento se vio truncado, espero poder seguir llevando su legado en esta maravillosa rama de la geología.

Tabla de Contenido

Introducción	13
1. Localización del Área de estudio	16
2. Objetivos	17
2.1. Objetivo General.	17
2.2. Objetivos Específicos.....	17
3. Metodología	18
3.1. Etapa 1: Búsqueda Bibliográfica.....	18
3.2. Etapa 2: Recepción de datos.	19
3.3. Etapa 3: Tratamiento Estadístico.	20
3.4. Etapa 4: Elementos tóxicos con anomalía positiva.....	20
3.5. Etapa 5: Elaboración del Documento Final.	20
4. Marco Teórico.....	21
4.1. Marco Geológico.....	21
4.1.1. Geomorfología.	21
4.1.2. Geología Estructural.	21
4.1.3. Estratigrafía.	22
4.1.3.1. Intrusivo Néisico De Manizales – Pinm:	22
4.1.3.2. Ultramafitas Serpentinizadas de Filadélfia- Kuf:.....	22
4.1.3.3. Complejo Arquía, Esquistos de Lisboa-Palestina.....	23
4.1.3.3.1. Esquistos Anfibólicos – Kea:.....	23
4.1.3.4. Formación Abejorral – Kia:	24
4.1.3.5. Complejo Quebrada Grande.	24
4.1.3.5.1. Miembro Sedimentario – Ksc:	24
4.1.3.5.2. Miembro Volcánico – Kvc:	25
4.1.3.6. Sedimentitas de Aranzazu – Ngsa:	25
4.1.3.7. Andesitas – NgQa:	26
4.1.3.8. Depósitos Aluviales Piroclásticos – Qpil:.....	26
4.1.3.9. Flujos de Lava Andesíticos Recientes – Qa:.....	26
4.1.3.10. Rocas Piroclásticas – Qto:	26

QUÍMICA DE HABITANTES Y GEOQUÍMICA EN ARANZAZU.

	6
4.1.4. Mineralizaciones en Aranzazu.....	26
4.1.4.1. Mercurio:.....	26
4.1.4.2. Carbón:.....	27
4.1.5. Minería en Aranzazu.....	28
4.1.6. Mapa Geológico.....	28
4.2. Marco Conceptual Médico.....	30
4.2.1. El Cabello como Biomarcador.....	30
4.3. Marco Conceptual Estadístico.....	30
4.4. Antecedentes.....	32
4.4.1. Elementos Tóxicos.....	33
4.5. Análisis de elementos en Geología Médica.....	35
4.5.1. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado inductivamente (ICP-MS).....	35
4.5.2. Valores de Referencia Elementales en Cabello.....	35
5. Resultados.....	39
5.1. Elementos con Anomalía positiva.....	39
5.2. Elementos potencialmente tóxicos con anomalía positiva.....	41
5.3. Estadística.....	42
5.3.1. Aclaraciones sobre la estadística.....	57
5.4. Características composicionales de las formaciones.....	58
5.4.1. Pinm: Intrusivo Néisico de Manizales.....	59
5.4.2. Kuf: Ultramafitas Serpentinizadas de Filadelfia.....	59
5.4.3. Complejo Arquía.....	59
5.4.3.1. Kea, Esquistos Anfibólicos:.....	59
5.4.4. Kia: Formación Abejorral.....	60
5.4.5. Complejo Quebrada Grande.....	60
5.4.5.1. Ksc: Miembro sedimentario:.....	60
5.4.5.2. Kvc, Miembro Volcánico:.....	62
5.4.6. Ngsa: Sedimentitas de Aranzazu.....	62
5.4.7. NgQa: Andesitas.....	62
5.4.8. Qpil: Depósitos Aluviales Piroclásticos.....	63
5.4.9. Qa: Flujos de lava Andesíticos Recientes.....	63
5.4.10. Qto: Rocas Piroclásticas.....	63

QUÍMICA DE HABITANTES Y GEOQUÍMICA EN ARANZAZU.

	7
5.5. Usos del Suelo.....	65
5.5.1. Mapa de usos de suelo de Aranzazu	66
5.6. Mapas Geoquímicos de Aranzazu.....	68
5.6.1. Recalculo del porcentaje de la concentración de los elementos Al y Fe	70
5.6.2. Mapa geoquímico del Aluminio (Al).....	71
5.6.3. Mapa geoquímico del Arsénico (As)	72
5.6.4. Mapa geoquímico del Bario (Ba).....	73
5.6.5. Mapa geoquímico del Hierro (Fe).....	74
5.6.6. Mapa geoquímico del Manganeseo (Mn)	75
5.6.7. Mapa geoquímico del Vanadio (V).....	76
5.6.8. Mapa Geoquímico del Zinc (Zn)	77
6. Discusión.....	78
7. Conclusiones	82
8. Recomendaciones.....	84
Referencias Bibliográficas	86
Apéndices.....	94

Lista de Figuras

Figura 1 Mapa de localización del área de estudio.....	17
Figura 2 Mapa Geológico Aranzazu.....	29
Figura 3 Elementos con diferentes grados de toxicidad.	34
Figura 4 Elementos analizados por el laboratorio de ICP-MS en el presente estudio.....	36
Figura 5 Elementos con el 15% o más de los datos por encima del Valor de referencia Superior. Superior.....	39
Figura 6 Elementos potencialmente tóxicos con anomalía positiva.....	41
Figura 7 Diagrama de Cajas y Bigotes Aluminio (ppm).	44
Figura 8 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Al.	44
Figura 9 Diagrama de Cajas y Bigotes Antimonio (ppm).	45
Figura 10 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Sb.....	45
Figura 11 Diagrama de Cajas y Bigotes Arsénico (ppm).	46
Figura 12 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del As.....	46
Figura 13 Diagrama de Cajas y Bigotes Bario (ppm).....	47
Figura 14 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Ba.....	47
Figura 15 Diagrama de Cajas y Bigotes Boro (ppm).....	48
Figura 16 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del B.....	48
Figura 17 Diagrama de Cajas y Bigotes Estaño (ppm).....	49
Figura 18 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Sn.....	49
Figura 19 Diagrama de Cajas y Bigotes Hierro (ppm).	50
Figura 20 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Fe.	50
Figura 21 Diagrama de Cajas y Bigotes Manganeso (ppm).	51
Figura 22 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Mn.....	51
Figura 23 Diagrama de Cajas y Bigotes Molibdeno (ppm).....	52
Figura 24 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Mo.....	52
Figura 25 Diagrama de Cajas y Bigotes Plata (ppm).....	53
Figura 26 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Ag.	53
Figura 27 Diagrama de Cajas y Bigotes Vanadio (ppm).	54
Figura 28 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del V.	54
Figura 29 Diagrama de Cajas y Bigotes Yodo (ppm).....	55
Figura 30 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del I.....	55
Figura 31 Diagrama de Cajas y Bigotes Zinc (ppm).	56
Figura 32 Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Zn.....	56
Figura 33 Elementos tóxicos con anomalía positiva presentes en la geología e la zona.	65
Figura 34 Mapa de usos y cobertura de suelo perteneciente a Aranzazu.....	66
Figura 35 Mapa geoquímico del Aluminio (Al).....	71
Figura 36 Mapa Geoquímico del Arsénico (As).....	72
Figura 37 Mapa geoquímico del Bario (Ba).....	73
Figura 38 Mapa Geoquímico del Hierro (Fe).....	74
Figura 39 Mapa Geoquímico del Manganeso (Mn).....	75
Figura 40 Mapa Geoquímico del Vanadio (V).....	76

Lista de Tablas

Tabla 1	Límites de Detección (LD) y Límites de cuantificación (LQ) del laboratorio.	37
Tabla 2	Valores de referencia para la concentración en el cabello.	38
Tabla 3	Resumen de los resultados del análisis de ICP-MS.	40
Tabla 4	Parámetros de Centralización.	43
Tabla 5	Datos estadísticos del Al (ppm).	44
Tabla 6	Datos de la Frecuencia Absoluta del Al.	44
Tabla 7	Datos estadísticos del Sb (ppm).	45
Tabla 8	Datos de la Frecuencia Absoluta del Sb.	45
Tabla 9	Datos estadísticos del As (ppm).	46
Tabla 10	Datos de la Frecuencia Absoluta del As.	46
Tabla 11	Datos estadísticos del Ba (ppm).	47
Tabla 12	Datos de la Frecuencia Absoluta del Ba.	47
Tabla 13	Datos estadísticos del B (ppm).	48
Tabla 14	Datos de la Frecuencia Absoluta del B.	48
Tabla 15	Datos estadísticos del Sn (ppm).	49
Tabla 16	Datos de la Frecuencia Absoluta del Sn.	49
Tabla 17	Datos estadísticos del Fe (ppm).	50
Tabla 18	Datos de la Frecuencia Absoluta del Fe.	50
Tabla 19	Datos estadísticos del Mn (ppm).	51
Tabla 20	Datos de la Frecuencia Absoluta del Mn.	51
Tabla 21	Datos estadísticos del Mo (ppm).	52
Tabla 22	Datos de la Frecuencia Absoluta del Mo.	52
Tabla 23	Datos estadísticos del Ag (ppm).	53
Tabla 24	Datos de la Frecuencia Absoluta del Ag.	53
Tabla 25	Datos estadísticos del V (ppm).	54
Tabla 26	Datos de la Frecuencia Absoluta del V.	54
Tabla 27	Datos estadísticos del I (ppm).	55
Tabla 28	Datos de la Frecuencia Absoluta del I.	55
Tabla 29	Datos estadísticos del Zn (ppm).	56
Tabla 30	Datos de la Frecuencia Absoluta del Zn.	56
Tabla 31	Datos reemplazados.	57
Tabla 32	Elementos potencialmente tóxicos con anomalía positiva en las unidades aflorantes en Aranzazu, Caldas.	64
Tabla 33	Valores Genérico de Referencia en la concentración de suelos.	70

Lista de Apéndices

Apéndice A - Resultados de análisis DRX	94
Apéndice B - Resultados de análisis FRX	96
Apéndice C - Espectrofotometría de Absorción Atómica	98
Apéndice D - Diagrama discriminado de Cajas y bigotes de la Plata.	100
Apéndice E - Diagrama discriminado de Cajas y bigotes del Yodo.	100

Resumen

Título: Relación entre la química en biomuestras (cabello) de habitantes del municipio de Aranzazu (Caldas, Colombia) y las características geoquímicas del territorio. †

Autor: Erika Daniela Nuñez Alarcón. ††

Palabras Clave: Elementos químicos, actividades antrópicas, huella humana, distribución geológica, geoquímica, plaguicidas, concentración, elementos tóxicos para el humano, Aranzazu.

Descripción: El cabello es un tejido de acumulación de elementos químicos, y su análisis se considera ideal debido a su facilidad de obtención y bajo costo. La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) se utiliza para analizar un amplio espectro de elementos simultáneamente en diferentes tipos de muestras incluidas las de cabello. Este estudio es parte del proyecto "Evaluación de la exposición a mezclas de contaminantes ambientales y efectos en salud en población rural de tres departamentos", financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y realizado en colaboración con varias instituciones.

La zona de estudio es el municipio de Aranzazu en el departamento de Caldas, Colombia, seleccionado debido a la exposición histórica a la minería de mercurio y a plaguicidas asociados a agricultura y ganadería. Se recopilaron muestras de cabello de 87 habitantes expuestos a plaguicidas y metales pesados, siendo analizadas mediante ICP-MS. El estudio muestra concentraciones anómalas de 17 elementos en el organismo cuyo origen puede tener múltiples causas, incluyendo actividades humanas que generan contaminantes en el ambiente y factores ambientales sin relación antrópica, como la geoquímica de los territorios, que puede propiciar la exposición de las personas a elementos químicos. De los elementos que presentan anomalía positiva 13 presentan algún potencial tóxico, de estos se encontró presencia de 12 en la geología.

† Trabajo de Grado.

† † Facultad de Físicoquímicas, Escuela de Geología. Directora: Katherine Andrea León Palma. MSc.
Codirector: Álvaro Javier Idrovo Velandia. PhD.

Abstract

Title: Relationship between the chemistry in biosamples (hair) of inhabitants of the municipality of Aranzazu (Caldas, Colombia) and the geochemical characteristics of the territory. †

Author: Erika Daniela Nuñez Alarcon ††

Key Words: Chemical elements, anthropogenic activities, human footprint, geological distribution, geochemistry, pesticides, concentration, elements toxic to humans, Aranzazu.

Description: Hair is a tissue that accumulates chemical elements, and its analysis is considered ideal due to its ease of obtaining and low cost. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is used to analyze a broad spectrum of elements simultaneously in different types of samples including hair samples. This study is part of the project "Evaluation of exposure to mixtures of environmental pollutants and health effects in the rural population of three departments", financed by the Ministry of Science and Technology and carried out in collaboration with several institutions.

The study area is the municipality of Aranzazu in the department of Caldas, Colombia, selected due to historical exposure to mercury mining and pesticides associated with agriculture and livestock. Hair samples were collected from 87 inhabitants exposed to pesticides and heavy metals and analyzed by ICP-MS. The study shows anomalous concentrations of 17 elements in the organism whose origin may have multiple causes, including human activities that generate pollutants in the environment and environmental factors without an anthropogenic relationship, such as the geochemistry of the territories, which can lead to people's exposure to chemical elements. Of the elements that present a positive anomaly, 13 have some toxic potential, of which 12 were found in the geology.

† Degree work.

† † Faculty of Physicochemistry, School of Geology. Director: Katherine Andrea León Palma. MSc. Co-director: Álvaro Javier Idrovo Velandia. Ph.D.

Introducción

La química del ser humano se compone de aproximadamente 99% de 6 elementos principales elementos C, O, H, y N, un aproximado de 0.85% de Na, K, S, Cl, Mg, Ca, P. Los demás elementos necesarios en nuestro cuerpo están en cantidades traza, menos de 0.1% y reciben la denominación de oligoelementos (Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo, Se, I, Cr, V, Ni, Si, Li, Sn, F), ya que son micronutrientes imprescindibles como catalizadores de reacciones bioquímicas y el buen funcionamiento del organismo (Saz et al., 2010). Sin embargo, la sobreexposición a oligoelementos, o la exposición y/o consumo de otros elementos, como los metales pesados puede derivar en intoxicación o hasta en consecuencias letales. Estos escenarios suceden porque el ser humano (al igual que otros animales), tiene un alto potencial de acumulación de estos elementos y también porque la vida moderna ha puesto en disposición dichos elementos en el medio ambiente y la cadena trófica. Por todo lo anterior, se hace necesario llevar un registro de la exposición química a la que se encuentran las personas, para entender posibles impactos en su salud y establecer medidas de mitigación y/o control.

El cuerpo tiene diferentes formas de captar los elementos, esto depende entre otras cosas de su disponibilidad en el entorno, la manera en la que tiene contacto con ellos y de sus propiedades individuales. Las concentraciones anómalas de elementos en el organismo se pueden deber a diferentes causas, las más conocidas tienen que ver con la huella humana, en donde las actividades antrópicas que incluyen el uso de diferentes sustancias y/o elementos, se han convertido en factores contaminantes para el ambiente. Sin embargo, se debe considerar que existen factores ambientales que no dependen del ser humano y pueden ser de gran impacto. Un

ejemplo de esto es la geoquímica de los territorios, derivada de la geología local, la cual expone a las personas a la distribución de los elementos de la superficie de la tierra que habitan.

El ministerio de salud y protección social de Colombia cuenta con diversos programas que tienen como finalidad la promoción de la salud y prevención de enfermedades. Se ha trabajado en la prevención y mitigación de riesgos físicos, químicos y sociales de carácter antrópico, sin embargo, los derivados del medio ambiente han sido dejados de lado (MINSALUD, 2016). Estos riesgos pueden estar relacionados con las características geológicas del territorio, con determinada composición mineralógica y química que le asigna una distribución geoquímica particular a cada territorio. Para avanzar en este tema es necesario empezar a llevar un registro químico de los elementos presentes en las poblaciones, acompañado de la información geológica- geoquímica de la zona en donde habitan, con el fin de identificar la relación de la geología con la química presente en las personas. Para que el control químico sea viable se deben aplicar pruebas que sean óptimas a nivel social, sanitario y económico.

El cabello es un tejido de acumulación de elementos químicos, tanto esenciales como tóxicos, que se muestra proporcional a la concentración elemental de diferentes tejidos del organismo (Lab. Calderón, s.f.). Según Ruiz Cruz (2014) este tipo de muestras son ideales, pues su obtención es sencilla, ya que no es invasiva y es económica. La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) tiene ventajas que radican en su alta precisión y sensibilidad de detección, analizando un gran número de elementos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en pocos minutos (Cruz, 2014). Por todo lo anterior, esta se constituye como una técnica ideal en el análisis de elementos traza en el cabello.

Este estudio hace parte del Proyecto “Evaluación de la exposición a mezclas de contaminantes ambientales y efectos en salud en población rural de tres departamentos”, del Programa de Investigación en Salud Ambiental para Colombia. Fue financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (contrato 905-2019) y es un trabajo conjunto de la Universidad del Rosario, la Universidad del Sinú, el Instituto Nacional de Salud y la Universidad Industrial de Santander.

Uno de los tres municipios estudiados dicho proyecto y en el que el presente estudio es Aranzazu, ubicado en el departamento de Caldas, Colombia. Este municipio fue seleccionado porque allí existe una mineralización de mercurio nativo, que dio origen a la única mina de este mineral en Colombia, lo que expuso la población a sus residuos dispersos en el aire, agua, suelos, alimentos, entre otros factores. Además, actualmente su población se dedica en gran parte a labores agrícolas y ganaderas, lo que la expone continuamente a plaguicidas, pesticidas y fertilizantes.

Se planteó analizar el impacto de esta explotación minera en la química de sus habitantes, a partir del contenido químico de muestras de cabello tomadas por el equipo médico de la investigación. Estas muestras fueron analizadas en el Laboratorio de ICP-MS del Departamento de Química de la Pontificia Universidad Católica de Rio de Janeiro, Brasil.

Se conformó una base de datos que contiene los análisis de un grupo de 87 habitantes del municipio de Aranzazu. Estas personas fueron escogidas por haber estado expuestas ocupacionalmente (agricultores) y ambientalmente (a través de aire, agua, suelos y alimento) a plaguicidas, pesticidas fertilizantes y al entorno geológico de la zona. A cada muestra de cabello se le midió la concentración de 67 elementos mediante ICP-MS. De estos elementos, se

profundizo en los tóxicos para el ser humano, cuyo valor supera la concentración máxima en cabello según los valores de referencia.

A partir de los resultados químicos, este trabajo tuvo como objetivo indagar la posible relación entre la distribución geoquímica superficial del territorio y la concentración de ciertos elementos en el cabello de habitantes de Aranzazu, que presentan diferentes potenciales tóxicos, para esto se usó la información geoquímica de las formaciones aflorantes en la zona, a estos elementos también se le aplicaron estadística básica para revisar su comportamiento.

1. Localización del Área de estudio

La zona de estudio fue el municipio de Aranzazu en el departamento de Caldas, Colombia. Se encuentra ubicado en la cordillera central de los Andes, sus límites municipales son: al Oeste Filadelfia, al Norte Salamina y La merced, al Este Marulanda y en la parte Sur Neira.

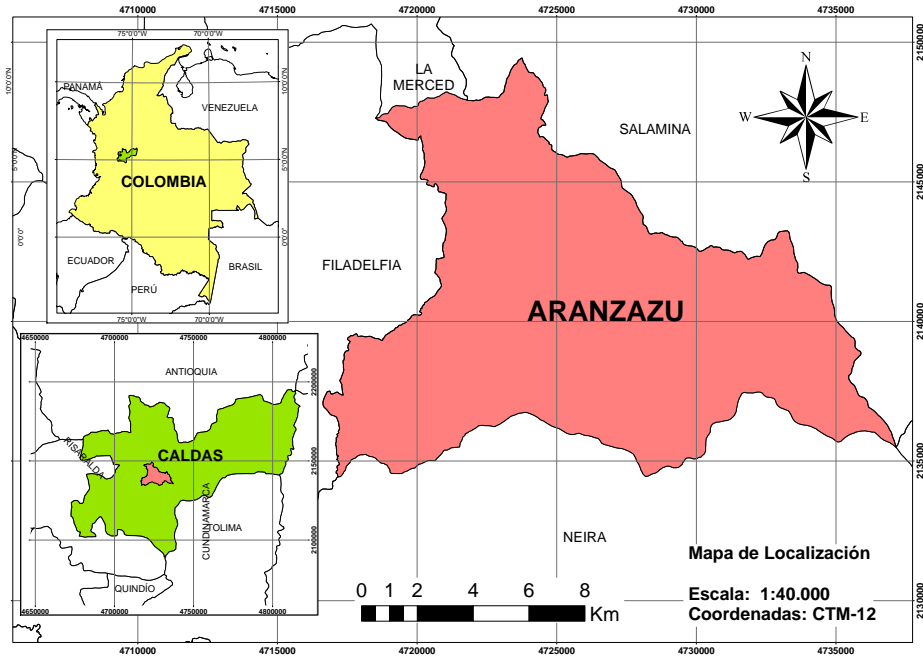
Las coordenadas planas de la zona de estudio son dadas según el nuevo sistema de coordenadas para Colombia **CTM12**. Como la zona no es rectangular se aclara que las coordenadas ESTE (X1 y X2) pertenecen a los puntos de la zona que están más hacia la izquierda y derecha respectivamente y que las coordenadas NORTE (Y1 y Y2) pertenecen a los puntos de la zona que están más abajo y arriba respectivamente.

ESTE **X1:** 4'716,627 **X2:** 4'737,153

NORTE **Y1:** 2'134,428 **Y2:** 2'149,436

Figura 1

Mapa de localización del área de estudio.



2. Objetivos

2.1. Objetivo General.

Determinar la correlación entre la distribución geoquímica superficial del municipio de Aranzazu y la presencia de ciertos elementos químicos en muestras de cabello de habitantes del municipio.

2.2. Objetivos Específicos.

- Considerando las concentraciones naturales máximas de referencia para algunos elementos en muestras de cabello humano, indicar cuales elementos de los analizados en el ICP-MS (Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, I, Cs, Ba, Ta,

W, Re, Pt, Au, Hg, Ti, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th y U) presentan anomalía positiva.

- Establecer el origen geogénico y/o antrópico de los elementos tóxicos que se encuentren con anomalía positiva en las personas muestreadas, considerando las características geoquímicas y geológicas de la zona de estudio, y sus principales actividades comerciales.
- Describir el comportamiento estadístico de los datos de las concentraciones de los elementos tóxicos con anomalía positiva mediante los parámetros de centralización (media, moda y mediana) y el rango intercuartil.

3. Metodología

La elaboración del presente trabajo de grado está dividida de cinco etapas secuenciales las cuales permitieron el cumplimiento de los objetivos propuestos.

3.1. Etapa 1: Búsqueda Bibliográfica.

A través de esta búsqueda se consolidó el marco conceptual de los siguientes ítems:

- Características geológicas de zona de estudio: estratigrafía, unidades aflorantes con su mineralogía. Se resalta especialmente la geoquímica, considerando los mapas geoquímicos existentes de los elementos a analizar.
- Estudios donde se usó el ICP-MS en muestras cabello para determinar posibles contaminantes ambientales.

- Elementos potencialmente tóxicos para humanos, sus características y concentraciones máximas en muestras de cabello humano.
- Valores de referencia para las concentraciones en suelos agrícolas y ganaderos.

3.2. Etapa 2: Recepción de datos.

La toma de estas muestras estuvo a cargo de los médicos/bacteriólogos/enfermeros y otros profesionales de salud que participaron en la investigación de “Evaluación de la exposición a mezclas de contaminantes ambientales y efectos en salud en población rural de tres departamentos”. Las consideraciones éticas del programa cumplen con los lineamientos de la Declaración de Helsinki y la Resolución 8430 de 1993 del Ministerio de Salud sobre investigación con humanos. El Comité de Ética del Instituto Nacional de Salud (registro #23-2019) y el Comité de Ética e Investigación Científica de la Universidad Industrial de Santander aprobaron la investigación. Todos los participantes firmaron un consentimiento informado después de conocer los objetivos, métodos y riesgos del estudio.

Una vez recibidos los datos de los resultados del análisis a las muestras de cabello, se revisó y se contrastó los valores con las concentraciones máximos de referencia para muestras de cabello. Posteriormente se seleccionaron los elementos químicos con potencial tóxico en el ser humano cuya concentración este en anomalía positiva en al menos el 15% de las muestras (este valor fue indicado en comunicación verbal por el director del Proyecto, el médico cirujano, especialista en Higiene y Salud Ocupacional, magister en Salud Pública, MSc en Salud Ambiental y PhD en Epidemiología, Javier Idrovo).

3.3. Etapa 3: Tratamiento Estadístico.

Esta etapa consistió en analizar e interpretar el comportamiento estadístico en los parámetros de centralización y el rango intercuartil, de las concentraciones de los elementos tóxicos con anomalía positiva.

3.4. Etapa 4: Elementos tóxicos con anomalía positiva.

Se evaluó el origen de los elementos tóxicos seleccionados en la fase anterior, analizando su posible asociación a condiciones geogénicas, para lo cual se profundizó en las características geológicas, mineralógicas, geoquímicas, mineralizaciones presentes y yacimientos minerales. Desde el factor antrópico se debe considerar el uso de suelos en el territorio, lo cual está influenciado por la química del suelo, pudiendo afectar las actividades que allí se realicen, como la agricultura, ganadería y piscicultura, entre otros.

3.5. Etapa 5: Elaboración del Documento Final.

Finalmente, los datos adquiridos fueron recopilados y estructurados en este trabajo de investigación dando respuestas a los objetivos planteados previamente. Los resultados obtenidos tienen como fin aportar al conocimiento de la geología médica, y la epidemiología de Colombia, específicamente en la población de Aranzazu.

4. Marco Teórico

4.1. Marco Geológico.

4.1.1. Geomorfología.

El territorio está conformado por una combinación de montañas, valles y mesetas. La altitud en el municipio varía entre 1400 a 3500 msnm. El municipio de Aranzazu cuenta con varias elevaciones importantes, que corresponden a cerros y colinas. El municipio de Aranzazu cuenta con numerosos valles que son utilizados para la agricultura y la ganadería. Además, se pueden encontrar diversos ríos y quebradas, como el río Chambery y la quebrada el Sargento (*Figura 2*). Estos cuerpos de agua son importantes para la irrigación y el abastecimiento de agua potable en la región.

4.1.2. Geología Estructural.

Estructuralmente esta región se encuentra controlada por el Sistema de Fallas Romeral que marca el límite geológico de la Cordillera Central con la Cordillera Occidental. La Cordillera Central representa una zona de transición entre la corteza continental y la corteza oceánica, cuya característica se va perdiendo a medida que se avanza hacia el este. El extremo oeste del Sistema de Fallas Romeral representaría el límite entre ambos tipos de corteza. La Cordillera Central se caracteriza por ser una cadena con intensos plegamientos, fallamientos, levantamientos e intrusiones batolíticas de gran magnitud, que le asigna complejidad estructural y estratigráfica. La zona de estudio está compuesta por numerosas fallas paralelas a subparalelas de dirección N-S (*Figura 2*). También se han identificado varios diques cortando las rocas sedimentarias, que han generado contactos y zonas de alteración en las rocas circundantes. Las Sedimentitas de Aranzazu rellenan un graben limitado por las fallas de Silvia-Pijao, al este, y de la falla de La

Merced, al oeste, entre las poblaciones de Filadelfia y Aranzazu. La Falla de San Jerónimo, llamada la falla de Aranzazu en dicho municipio, se ha considerado como el límite Este del Sistema Romeral. (González Iregui, 1980) y (González Iregui, 2001)

4.1.3. Estratigrafía.

El municipio de Aranzazu se encuentra cartografiado entre las planchas 206 y 187 del SGC (aproximadamente 90% y 10% respectivamente). Para contextualizar la estratigrafía de esta región, a continuación, se indican las unidades que comprenden estas planchas.

Considerando la estratigrafía regional, se dará un mayor detalle a las unidades que afloran en el municipio de Aranzazu y sus alrededores en orden cronológico desde la más antigua:

4.1.3.1. Intrusivo Néisico De Manizales – Pinn: Roca de composición tonalítica biotítica y moscovítica, textura hipidioblástica de grano medio a fino, con foliación definida por orientación de micas. Presenta efectos dinámicos intensos y en zonas de contacto forma migmatitas de inyección. (González Iregui, 2001)

Según González Iregui (2001) la petrografía indicó predominio de granodiorita con variación local a granito. El cuarzo forma mosaicos con feldespatos o en forma intersticial entre plagioclasa. La plagioclasa varía de oligoclasa a andesina, con alteración parcial a sericita y caolín. El feldespato potásico es generalmente ortoclasa, rara vez, microclina. Son comunes las inclusiones de mica y la alteración a caolín. La biotita se presenta en láminas orientadas y junto a la moscovita definen la estructura néisica, abundantes inclusiones de circón con alteración a clorita. Los minerales accesorios, en menos del 1% son: apatito, circón, esfena, opacos y ocasionalmente granate.

4.1.3.2. Ultramafitas Serpentinizadas de Filadelfia- Kurf: Peridotitas intensamente deformadas y parcialmente serpentinizadas, presentan generalmente estructura esquistosa debido

a efectos dinámicos. Posiblemente emplazadas tectónicamente y asociadas al Complejo Arquía a lo largo del Sistema de Falla de Cauca-Romeral. (González Iregui, 2001)

Según González Iregui (2001) la petrografía indica peridotitas con variación entre dunitas - harzburgitas y posiblemente websterita. El olivino predomina sobre los piroxenos, siendo reemplazado en igualdad de volumen por minerales del grupo de serpentina (antigorita, serpofita y ocasionalmente crisotilo). Se observa en proceso de serpentinización restos de enstatita y ocasionalmente clinopiroxeno tipo diálaga. Los minerales accesorio más comunes son cromita, picotita, magnetita y carbonatos (magnesita secundaria); algunas rocas muestran bandeo composicional con mayor concentración de opacos finogranulares en las capas oscuras. Localmente, se desarrollan talco e iddingsita.

4.1.3.3. Complejo Arquía, Esquistos de Lisboa-Palestina.

4.1.3.3.1. Esquistos Anfibólicos – Kea: Compuestos por actinolita-zoisita-albita-clorita, y anfibolitas con hornblenda actinolítica, plagioclasa, zoisita y ocasionalmente granates. Edad 110 - 130 Ma (Maya, 1992, citado en González Iregui, 2001).

Los esquistos anfibólicos analizados en González Iregui (2001) están compuestos por actinolita, plagioclasa sódica, clorita y a veces calcita y epidota. Considerando las áreas aledañas como la plancha 187 (Salamina) parte de la zona de estudio, se indica que en la litología hay grandes variaciones, en lo composicional pasando de esquistos cloríticos a calcáreos y en lo textural pasando a anfibolitas. La foliación está bien definida por la actinolita y la clorita. El anfíbol es actinolita y hornblenda. La plagioclasa de composición albita- oligoclasa. Epidota y

clinozoisita. La composición de estos esquistos indica un protolito básico. Las intercalaciones de sedimentitas, corresponderían a tobas.

4.1.3.4. Formación Abejorral – Kia: Lutitas negras en parte pizarrosas, localmente con fósiles de edad Albiano-Aptiano (Bürlg y Radelli, 1962, citada en Gonzáles Iregui, 2001), con intercalaciones de conglomerados cuarzosos con cantos de rocas metamórficas y lentes de areniscas de tono claro. Edad tentativa Berriasiano - Albiano (González, 1993, citada en Gonzáles Iregui, 2001).

4.1.3.5. Complejo Quebrada Grande.

4.1.3.5.1. Miembro Sedimentario – Ksc: Areniscas, shales negros, areniscas feldespáticas, lentes de chert y calizas, afectadas por metamorfismo dinámico y conservando rasgos sedimentarios originales, fósiles del Aptiano tardío al Campaniano (Gonzáles Iregui, 2001).

Según Gonzáles Iregui (2001) predominan las lutitas carbonosas y en menor proporción a grauvacas, arenitas feldespáticas, limolitas, liditas y localmente caliza. Son comunes venas de cuarzo lechoso paralelas a los planos de estratificación o a planos de cizalladura. Las arenitas contienen líticos volcánicos y de cristales de plagioclasa, escaso cuarzo, con características de turbiditas. Las liditas son negras por su contenido orgánico y óxidos de hierro diseminados, a veces rellenas por calcita. Los bancos de chert son más abundantes hacia los contactos con las vulcanitas, también aparecen como lentes en estas rocas. Las lutitas son laminadas con diagénesis avanzada caracterizada por sericita y clorita, con local estructura pizarrosa a esquistosa y superficies brillantes que le imprimen una foliación aparente. Son rocas con alto

contenido de materia carbonosa, con fragmentos finos de cuarzo y material arcilloso con óxidos de hierro finamente diseminados.

4.1.3.5.2. Miembro Volcánico – Kvc: Flujos interestratificados de lavas submarinas de composición básica (diabasas, espilitas y basaltos) intercalados con litologías del miembro sedimentario Ksc. Presenta localmente efectos dinámicos (González Iregui, 2001).

Según González Iregui (2001) esta unidad se compone de espilitas, basaltos y diabasas de características toleíticas, con algunas brechas de flujo y tobas, las rocas más características son masivas y verdes en diferentes tonalidades, de composición espilitica, compuestas por plagioclasa sódica (albita - oligoclasa) y clinopiroxeno de la serie augita - pigeonita o su equivalente por alteración a actinolita, clorita, epidota, calcita, hematita. La presencia de núcleos más cálcicos en la plagioclasa indica que el feldespato actual es producto de albitización (espilitización) de una plagioclasa originalmente más cálcica. Asociadas a las espilitas, se encuentran diabasas y basaltos, rellenando cavidades se encuentran la epidota, calcita y ocasionalmente ceolitas mientras que la prehnita y pumpellita aparecen en fracturas y en cristales dispersos en plagioclasa en proceso de albitización. Al norte de Manizales, en el río Olivares y en la carretera Manizales - Neira, afloran asociados al miembro volcánico, cuerpos pequeños de microgabro verdoso con intensa saussuritización de la plagioclasa, con hornblenda en lugar del piroxeno. En general, las rocas del complejo fueron metamorfoseadas bajo condiciones T-P de la facies prehnita - pumpellita y deformadas penetrativamente.

4.1.3.6. Sedimentitas de Aranzazu – Ngsa: Conglomerados gruesos mal seleccionados con cantos redondeados a subangulares principalmente de cuarzo, chert y algunas rocas intrusivas; matriz areno arcillosa de color variable, intercalaciones de areniscas friables, en parte

conglomeráticas y arcillas de color verde a pardo, con ocasionales lentes de carbón. Mioceno - Plioceno (Gonzáles Iregui, 2001).

4.1.3.7. Andesitas – NgQa: Flujos de lava andesíticos porfiríticos y basálticos que constituyen la mayor parte de las rocas aflorantes (Gonzáles Iregui, 2001).

4.1.3.8. Depósitos Aluviales Piroclásticos – Qpil: Flujo de escombros y pómez de Neira. productos piroclásticos por los volcanes del Complejo Ruiz –Tolima, (Cerro Bravo, Nevado El Ruíz, Nevado El Cisne, Nevado Santa Isabel, Nevado El Quindío, Nevado del Tolima) (Gonzáles Iregui, 2001).

4.1.3.9. Flujos de Lava Andesíticos Recientes – Qa: Asociados a la actividad volcánica de Cerro Bravo, Páramo Herveo y El Contenido. (Gonzáles Iregui, 2001)

4.1.3.10. Rocas Piroclásticas – Qto: Depósitos no consolidados compuestos de cenizas, lapilli y cantos de pumita producto de la actividad cuaternaria de los volcanes del Complejo Ruiz-Tolima, (Cerro Bravo, Nevado El Ruíz, Nevado El Cisne, Nevado Santa Isabel, Nevado El Quindío, Nevado del Tolima). Localmente presentan lentes arenosos de origen glaciario. Continúan la morfología preexistente. (Gonzáles Iregui, 2001)

4.1.4. Mineralizaciones en Aranzazu.

4.1.4.1. Mercurio: De acuerdo con el trabajo de Lozano Q et al. (1984) en el Departamento de Caldas ocurre un cinturón con anomalía positiva para mercurio, de 1 Km de ancho y 25 Km de longitud, dispuesto en dirección Norte-Sur, relacionado con el Sistema de Fallas Romeral. Este cinturón incluye de norte a sur los municipios de Pácora, Salamina y Aranzazu. En la parte más sur del cinturón se localiza la mina La “Nueva Esperanza”, donde se extrajo mercurio nativo entre los años 1948 -1974 (*Figura 2*). Esta mina se encuentra

actualmente abandonada y ha sido la única mina de mercurio de Colombia de la cual se tiene registro. Una de sus particularidades es la ocurrencia de mercurio nativo como mineral predominante en vez de cinabrio.

Los estudios que explican esta mineralización fueron hechos en los años 50's – 80's. Considerando los datos y caracterizaciones de esta mineralización (Bedoya Velásquez y Castro n.d.; Lozano Q et al. (1984); Gonzáles Iregui, 2001), se puede indicar que su génesis responde a un evento hidrotermal, de tipo epitermal, asociado al magmatismo Mioceno(?). Su roca caja es el miembro sedimentario del Complejo Quebradagrande, el cual ha sido localmente afectado por metamorfismo dinámico, produciendo esquistos grafitosos frecuentemente en zonas de debilidad (planos de falla), donde se concentra la mineralización. Dicha mineralización muestra un predominio de cuarzo lechoso junto a calcita, dolomita, pirita diseminada, Hg nativo y en menor proporción, cinabrio.

4.1.4.2. Carbón: En las Sedimentitas de Aranzazu se encuentra el prospecto de carbón conocido como El Brillante. Según Gonzáles Iregui (2001) el segmento inferior aflora en la quebrada El Sargento, al borde oriental de la cabecera municipal, donde aparecen aglomerados basálticos y andesíticos suprayacidos por lodolitas grises carbonosas, gravas muy gruesas mal seleccionadas, tufitas bien seleccionadas y mantos de carbón (lignitos subbituminosos y turba), suprayacidos por depósitos laháricos y gravas mal seleccionadas en una matriz arenolodosa. Estos carbones se formaron en condiciones lacustres durante la acumulación de turba, alejados de medios fluviales. Ocurren tres mantos, el inferior alcanza un espesor máximo de 3 m. Estos carbones han sido explotados esporádicamente de manera artesanal, para uso en hornos caseros.

4.1.5. Minería en Aranzazu

Aparte de la mina La Esperanza que actualmente se encuentra abandonada, bibliográficamente no hay registros de otras minas ubicadas en Aranzazu. Aunque sus habitantes se oponen (Alzate, 2021), el municipio despierta el interés minero de varias empresas, como se encontró en el AUTO GCM No. 00078 de 22 de junio de 2021 publicado por la AGENCIA NACIONAL DE MINERÍA-ANM, en donde a junio del 2021 se habían pasado 14 propuestas de contratos de concesión minera a la ANM en el municipio de Aranzazu para determinar la viabilidad técnica y jurídica para la explotación de: minerales de oro y sus concentrados, minerales de plata y sus concentrados, minerales de platino (incluye platino, paladio, rutenio, rodio, osmio) y sus concentrados, minerales de cobre y sus concentrados, arenas y gravas. Los proponentes de estas fueron: NACIONAL DE MINERALES Y METALES SAS, SOCIEDAD EXPLORACIONES NORTHERN COLOMBIA S.A.S., MINERALES CORDOBA S.A.S, MINERALES CAMINO REAL SAS y LOGIEXPO SAS.

Luego de la solicitud de estas licencias, los habitantes realizaron plantones y manifestaciones, mostrando sus preocupaciones y desacuerdo frente a la minería (Alzate, 2021), (Salgado, 2021) y (Ríos, 2022). Además, existe la preocupación por posibles riesgos a la salud humana por exposición a productos químicos y sustancias tóxicas utilizadas en los procesos mineros.

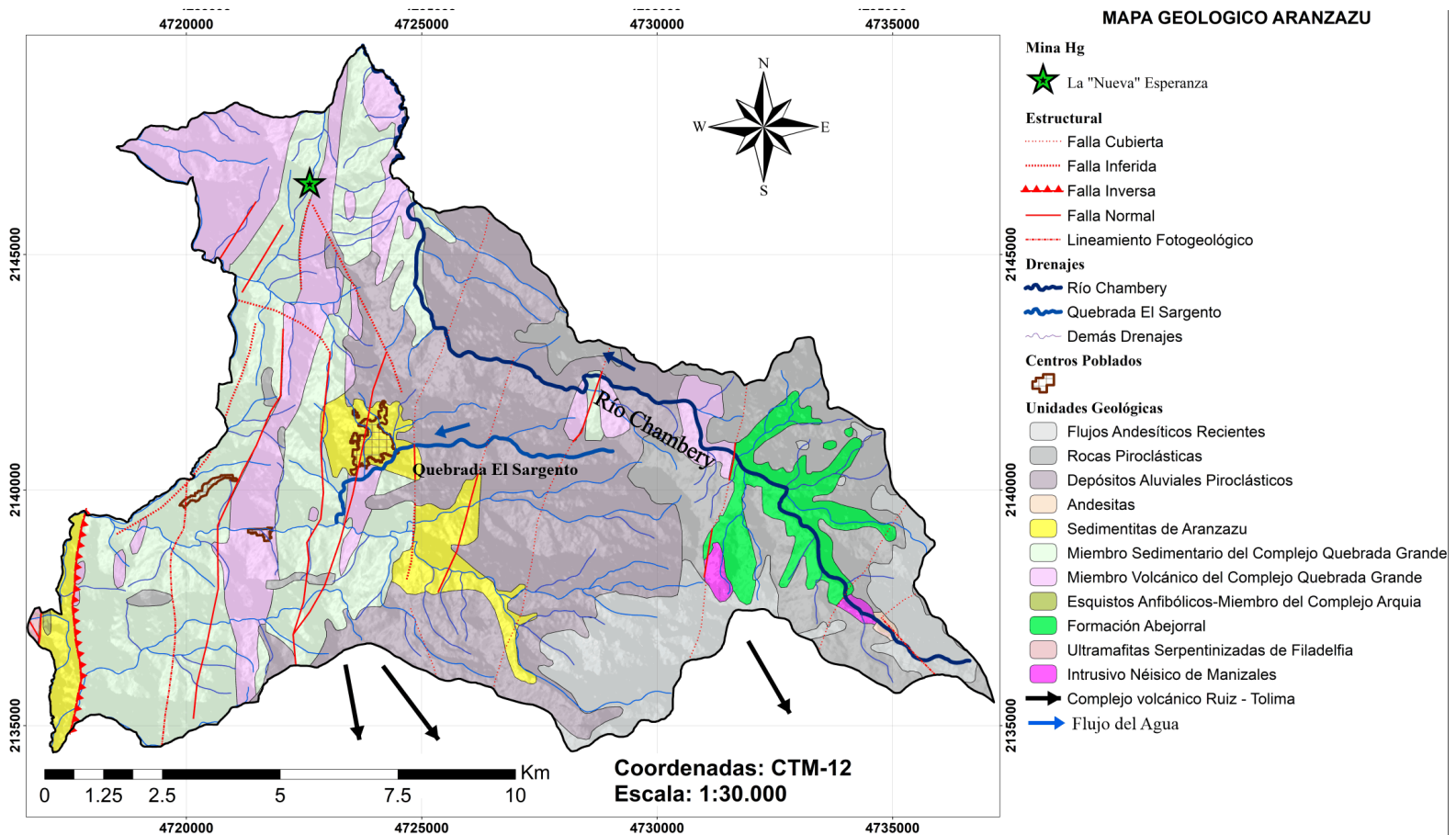
4.1.6. Mapa Geológico

La realización del mapa geológico que se presenta en este estudio (***Figura 2***), comprendió la digitalización de trabajos: del Geovisor del Servicio Geológico Colombiano (SGC), se tomaron las planchas geológicas 187 (1980) y 206 (2001) publicadas por el SCG

(anteriormente Instituto de Investigaciones en Geociencias, Minería y Química (INGEOMINAS)), del Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC) se tomó la Cartografía Base Escala 1:25.000 (2019) publicada en datos abiertos publicados en el Geoportal, del Geovisor del Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE) se sustrajo la ubicación y el tamaño de las áreas pobladas (2020) y del Sistema de Información Minero Energético Colombiano (SIMEC) se tomó de los mapas de minas y títulos mineros, incluyendo la ubicación de la mina de Hg. Se tomaron los colores de la plancha 206 debido a que cubre la mayor parte del territorio y tiene información más reciente.

Figura 2

Mapa Geológico Aranzazu.



4.2. Marco Conceptual Médico.

La exposición a sustancias químicas puede ser de tipo crónica o aguda. La exposición crónica se refiere a la exposición de una sustancia química en cantidades bajas, por un largo periodo de tiempo. La exposición aguda se refiere a la exposición de una sustancia química en una alta cantidad, en un corto plazo. La exposición causada por la geología de un territorio donde vive una población sería de tipo crónica. (Ruiz Cruz, 2014).

4.2.1. El Cabello como Biomarcador.

El cabello puede ser utilizado como biomarcador para detectar la exposición a metales pesados, oligoelementos, pesticidas, entre otros compuestos, ya que mientras crece, va concentrando la información sobre la exposición a través del tiempo, a esto se le suma que este tipo de muestras son económicas, ya que son fáciles de tomar, transportar y conservar (Ruiz Cruz, 2014). Para este estudio se contó con muestras de 87 personas que viven en el municipio de Aranzazu, seleccionadas por su exposición a agentes químicos naturales o de origen antrópico, principalmente asociados a químicos agrícolas.

4.3. Marco Conceptual Estadístico

En el análisis estadístico de datos, es fundamental contar con herramientas efectivas para resumir, visualizar y comprender la información contenida en un conjunto de datos. Entre las herramientas esenciales se encuentran las tablas de frecuencia absoluta, los polígonos de frecuencias, los cuartiles y el concepto de datos atípicos basados en el rango intercuartil (RI). Además, se plantea la pregunta de por qué, en casos de datos altamente dispersos, es más adecuado utilizar gráficos de diagramas de caja y bigotes en lugar de depender de la desviación

estándar como medida de dispersión. Para el cálculo de la estadística y la realización de gráficas y tablas se utilizó la herramienta EXCEL.

Tablas de Frecuencia Absoluta: Las tablas de frecuencia absoluta son una herramienta inicial en el análisis de datos. Estas tablas resumen cuántas veces ocurre cada valor dentro de un conjunto de datos, lo que brinda una visión inicial de la distribución de los datos y sus patrones de frecuencia.

Polígono de Frecuencias: El polígono de frecuencias es una representación gráfica de la distribución de datos. Se utiliza para visualizar la frecuencia con la que aparecen diferentes valores en un conjunto de datos, lo que permite identificar tendencias y patrones en los datos.

Cuartiles y Rango Intercuartil (RI): Los cuartiles dividen un conjunto de datos en cuatro partes iguales. El primer cuartil (Q1), el segundo cuartil (Q2) y el tercer cuartil (Q3) son medidas de posición que ayudan a comprender la dispersión en los datos. El rango intercuartil (RI) es la diferencia entre el tercer y el primer cuartil ($Q3 - Q1$) y proporciona una medida de la dispersión central en los datos.

Diagrama de Cajas y Bigotes: El diagrama de cajas y bigotes, también conocido como "box plot," es una herramienta gráfica que representa visualmente la distribución de datos. El diagrama consta de una caja que abarca el RI y dos líneas, conocidas como bigotes, que se extienden desde la caja hacia los valores mínimos y máximos.

Datos Atípicos y Rango Intercuartil: Los datos atípicos, o valores inusualmente extremos, pueden detectarse mediante el uso del RI. Cualquier valor que caiga por debajo de $Q1 - 1.5 * RI$ o por encima de $Q3 + 1.5 * RI$ se considera un dato atípico.

Uso del Rango Intercuartil en Datos Altamente Dispersos: El RI es preferible sobre la desviación estándar en situaciones de alta dispersión debido a su resistencia a los datos atípicos. La desviación estándar puede verse fuertemente afectada por valores extremos, lo que puede llevar a una interpretación errónea de la variabilidad de los datos. El RI, al centrarse en la dispersión central y ser menos sensible a los datos atípicos, proporciona una medida más robusta de la variabilidad en tales casos.

4.4. Antecedentes

El análisis en ICP-MS de muestras de cabello para relacionar la geología con las concentraciones de ciertos elementos en el cuerpo humano tiene sus inicios en la década de 1990. Desde entonces, se ha venido demostrando la capacidad de la técnica ICP-MS en el análisis de muestras de cabello para evaluar la exposición a elementos tóxicos en el medio ambiente. Algunos estudios van dedicados a un elemento o compuesto en específico (Hg, As, Cd, Pb, Ba, Cu, Sn, entre otros) mientras que otros se concentran en varios elementos y compuestos.

Iribarren et al. (2008) Definieron niveles de fondo (concentraciones naturales) y niveles de referencia (concentraciones anormalmente altas) para metales pesados y elementos traza para los suelos de la comunidad de Aragón en España, en este trabajo también definieron unos Niveles Genéricos de Referencia (NGR) de metales pesados y elementos traza en los diferentes usos de suelo (industrial, áreas de juego infantil, urbano y otros usos en los cuales está incluido el uso agrícola), estos NGR son de carácter teórico y fueron realizados siguiendo la metodología establecida en el Real Decreto 9/2005 de España.

En Macías Vázquez y Calvo De Anta (2008) se proponen NGR para la concentración de elementos traza en diferentes usos de suelos en Galicia, España. Estos NGR son la concentración

máxima de un elemento contaminante en el suelo que no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o de los ecosistemas. Fueron calculados considerando las posibles rutas de exposición, umbrales toxicológicos de cada elemento y la concentración elemental sin aporte antropogénico en los suelos. Entre los productos de este artículo se presenta una tabla periódica (*Figura 3*) que muestra los principales elementos reconocidos como tóxicos, la cual es una recopilación de varios autores incluidos las Organización Mundial de la Salud - OMS y la EPA- Environmental Protection Agency.

En Ruiz Cruz (2014) se describe la importancia de monitorear en la población los niveles de metales pesados y oligoelementos, especialmente en niños en etapa de crecimiento y desarrollo. Este estudio usó muestras de cabello como biomarcador de exposición crónica, implementado ICP-MS para medir las concentraciones de 28 elementos en 419 niños con edades entre 3 y 12 años de la ciudad de Elche, España, teniendo en cuenta algunas variables poblacionales. El estudio propone una tabla con valores de referencia para las concentraciones de 24 elementos en muestras de cabello para la población infantil que habita Elche, España.

4.4.1. Elementos Tóxicos

Son aquellos elementos que producen efectos nocivos en el organismo. Los efectos pueden ser leves o graves, en los casos más agudos pueden generar la muerte en la persona intoxicada. El efecto tóxico se puede originar por una muy pequeña concentración de los elementos que no son requeridos por el organismo. También puede originarse por la absorción en exceso de algunos oligoelementos, esenciales para el humano. (Ministerio de Salud de Argentina, n.d.).

En la **Figura 3** se muestra la tabla periódica indicando los diferentes grados de toxicidad de los elementos. A esta tabla se le añadieron los elementos Bario y Yodo, debido a que:

La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (2010), presento que la exposición prolongada al Bario general diversos efectos nocivos en la salud.

National Institutes of Health (2022), reportó que las concentraciones elevadas de yodo pueden causar inflamación de la glándula tiroidea y cáncer de tiroides.

Figura 3

Elementos con diferentes grados de toxicidad.

H																		He
Li	Be										B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts		Og

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	Elementos muy tóxicos
	Elementos tóxicos
	Elementos con toxicidad moderada
	Toxicidad en determinadas condiciones

Nota: Tabla periódica tomada y modifica de Macías Vázquez y Calvo De Anta (2008, p.28), a la que se le agregaron los elementos Bario y Yodo, objeto del presente estudio.

4.5. Análisis de elementos en Geología Médica

4.5.1. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado inductivamente (ICP-MS)

El ICP-MS por sus siglas de inglés (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una técnica analítica con una importante sensibilidad y precisión que combina dos técnicas: la espectrometría de masas (ioniza los átomos de la muestra) y la espectroscopia de emisión óptica (analiza los iones resultantes del primer proceso). Se utiliza para determinar de manera simultánea y en poco tiempo la presencia y concentración de diferentes elementos químicos en una muestra (alrededor de 70-80 elementos). (Ruiz Cruz, 2014).

Para la presente investigación esta técnica es idónea, debido a la cantidad de elementos de interés que se revisan en una sola muestra, y a que se requiere que el límite de detección y el límite de cuantificación del análisis sean considerablemente inferior a los valores de referencia establecidos (*Tabla 2*).

Los investigadores del proyecto “*Evaluación de la exposición a mezclas de contaminantes ambientales y efectos en salud en población rural de tres departamentos*” de Minciencias designaron el análisis de 67 elementos de muestras de cabello, al laboratorio de ICP-MS del Departamento de Química de la Pontificia Universidad Católica de Rio de Janeiro en Brasil (*Figura 4*). Los Límites de Detección (LD) y límites de cuantificación (LQ) del laboratorio se presentan en la *Tabla 1*.

4.5.2. Valores de Referencia Elementales en Cabello

Estos valores de referencia fueron proporcionados por el laboratorio de ICP-MS del Departamento de Química de la Pontificia Universidad Católica de Rio de Janeiro en Brasil (*Tabla 2*) y corresponden a una recopilación de información del laboratorio a partir de su larga

trayectoria en este tipo de análisis. Algunos elementos tienen valores de referencia mínima y máxima, otros solo tienen valores máximos admisibles y algunos no tienen ninguna referencia.

Figura 4

Elementos analizados por el laboratorio de ICP-MS en el presente estudio.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	Elemento con límite propuesto	36	Elementos analizados por el laboratorio 67
	Elemento sin límite propuesto	31	

Tabla 1*Límites de Detección (LD) y Límites de cuantificación (LQ) del laboratorio.*

Elemento	LD (ppm)	LQ (ppm)	Elemento	LD (ppm)	LQ (ppm)	Elemento	LD (ppm)	LQ (ppm)
Al	0.0099	0.033	Gd	0.0002	0.0006	K	0.3382	1.1275
Sb	0.0005	0.0017	Ga	0.0007	0.0023	Pr	0.00005	0.0002
As	0.0042	0.0139	Ge	0.0013	0.0043	Re	0.0001	0.0002
S	53.0311	176.7704	Fe	0.4499	1.4995	Rb	0.0003	0.001
Ba	0.0042	0.0141	Ho	0.00002	0.0001	Ru	0.0002	0.0006
Be	0.0002	0.0006	In	0.0001	0.0004	Sm	0.0002	0.0006
Bi	0.0004	0.0015	Yb	0.0001	0.0002	Se	0.0192	0.0639
B	0.1244	0.4146	Y	0.0001	0.0004	Si	98.3555	327.8518
Br	0.0595	0.1982	La	0.0003	0.0009	Na	0.0406	0.1353
Cd	0.0004	0.0012	Li	0.0008	0.0025	Tl	0.00004	0.0001
Ca	2.8248	9.416	Lu	0.00005	0.0002	Ta	0.0001	0.0003
Ce	0.0002	0.0006	Mg	0.0101	0.0336	Tb	0.00003	0.0001
Cs	0.0001	0.0002	Mn	0.0016	0.0053	Ti	0.0195	0.0648
Co	0.0004	0.0013	Hg	0.0079	0.0264	Th	0.0002	0.0007
Cu	0.0048	0.0161	Mo	0.0005	0.0018	Tm	0.00002	0.0001
Cr	0.0024	0.0079	Nd	0.0043	0.0145	U	0.0001	0.0005
Dy	0.00005	0.0002	Nb	0.0002	0.0006	V	0.0004	0.0012
Er	0.0001	0.0002	Ni	0.0025	0.0083	W	0.0014	0.0047
Sc	0.0497	0.1656	Au	0.0002	0.0006	I	0.0031	0.0104
Sn	0.0008	0.0005	Pd	0.0007	0.0022	Zn	0.0181	0.0603
Sr	0.0006	0.0021	Ag	0.0024	0.0081	Zr	0.001	0.0033
Eu	0.0001	0.0003	Pt	0.0004	0.0013	-	-	-
P	0.3395	1.1316	Pb	0.0004	0.0015	-	-	-

Tabla 2*Valores de referencia para la concentración en el cabello.*

Elemento	VVR ug/g (ppm)	Elemento	VVR ug/g (ppm)	Elemento	VVR ug/g (ppm)
Aluminio (Al)*	14	Gadolinio (Gd)	-	Potasio (K)	8-75
Antimonio (Sb)*	0.03	Galio (Ga)	-	Praseodimio (Pr)	-
Arsénico (As)*	0.15	Germanio (Ge)*	0.1	Renio (Re)	-
Azufre (S)	39000-56000	Hierro (Fe)	7-18	Rubidio (Rb)	-
Bario (Ba)*	4	Holmio (Ho)	-	Rutenio (Ru)	-
Berilio (Be)*	0.05	Indio (In)	-	Samario (Sm)	-
Bismuto (Bi)*	0.03	Iterbio (Yb)	-	Selenio (Se)	0.8-1.5
Boro (B)	0.25-1.5	Itrio (Y)	-	Silicio (Si)	-
Bromo (Br)	-	Lantano (La)	-	Sodio (Na)	20-250
Cadmio (Cd)*	0.3	Litio (Li)	0.007-0.02	Talio (Tl)	-
Calcio (Ca)	190-684	Lutecio (Lu)	-	Tantalio (Ta)	-
Cerio (Ce)	-	Magnesio (Mg)	13-73	Terbio (Tb)	-
Cesio (Cs)	-	Manganeso (Mn)	0.15-1.2	Titanio (Ti)	-
Cobalto (Co)	0.003-0.03	Mercurio (Hg)*	2.3	Torio (Th)*	0.005
Cobre (Cu)	10-32	Molibdeno (Mo)	0.02-0.05	Tulio (Tm)	-
Cromo (Cr)	0.4-0.65	Neodimio (Nd)	-	Uranio (U)*	0.02
Disprosio (Dy)	-	Niobio (Nb)	-	Vanadio (V)	0.0004-0.03
Erbio (Er)	-	Níquel (Ni)*	0.6	Wolframio (W)	-
Escandio (Sc)	-	Oro (Au)	0.002-0.07	Yodo (I)	0.05-0.6
Estaño (Sn)*	0.35	Paladio (Pd)*	0.05	Zinc (Zn)	140-240
Estroncio (Sr)	0.6-4.3	Plata (Ag)*	0.4	Zirconio (Zr)	-
Europio (Eu)	-	Platino (Pt)	-	-	-
Fósforo (P)	160-260	Plomo (Pb)*	9.3	-	-

Nota: Los valores de referencia fueron proporcionados por el laboratorio de ICP-MS del

Departamento de Química de la Pontificia Universidad Católica de Rio de Janeiro, Brasil.

* Elemento que solo cuenta con el valor de referencia máximo.

5. Resultados

En la **Tabla 3** se presenta un resumen de los resultados entregados por el laboratorio, donde se indica para cada uno de los 67 elementos medidos, los siguientes datos: concentración máxima, mínima, valor de referencia superior de la concentración en el cabello, porcentaje de datos que se encuentran por debajo de límite de cuantificación del laboratorio y el porcentaje de datos que están por encima del valor de referencia superior de la concentración en el cabello.

5.1. Elementos con Anomalía positiva.

Los denominados elementos con anomalía positiva son aquellos cuya concentración en el cabello presentaron un valor de 15% o más que el del Valor de Referencia Superior (este valor fue indicado en comunicación verbal por el director del Proyecto, Javier Idrovo). En la **Figura 5** se muestra la tabla periódica con los elementos medidos por el laboratorio, indicando aquellos que muestran anomalía positiva, los cuales son un total de 17 y corresponden a: **B, Mg, Al, S, V, Mn, Fe, Co, Zn, As, Sr, Mo, Ag, Sn, Sb, I y Ba.**

Figura 5

Elementos con el 15% o más de los datos por encima del Valor de referencia Superior.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	Elemento con límite propuesto	36	Elementos analizados por el laboratorio 67
	Elemento sin límite propuesto	31	
	Más del 15% de los datos arriba del límite	17	

Tabla 3

Resumen de los resultados del análisis de ICP-MS.

Elemento	VRS (ppm)	Mín	Máx	Datos <LQ	Datos >VRS	Elemento	VRS (ppm)	Mín	Máx	Datos <LQ	Datos >VRS
Al	14	4.708	99.421	0%	77.01%	Mg	73	9.514	608.743	0%	33.33%
Sb	0.03	0.003298	0.287416	0%	24.14%	Mn	1.2	0.098	11.502	0%	34.48%
As	0.15	0.053	0.359	0%	19.54%	Hg	2.3	0.012705*	1.631271	3.45%	0%
S	56000	51793	94529	0%	89.66%	Mo	0.05	0.017	0.242	0%	25.29%
Ba	4	0.222461	38.523536	0%	39.08%	Nd	-	0.018699*	0.693757	85.06%	-
Be	0.05	0.001*	0.002	94.25%	0%	Nb	-	0.001005*	0.006135	48.28%	-
Bi	0.03	0.000552*	2.790633	2.30%	11.49%	Ni	0.6	0.023	3.915	0%	13.79%
B	1.5	0.703*	18.217	4.60%	60.92%	Au	0.07	0.001038*	1.129661	50.57%	9.20%
Br	-	0.611*	27.094	28.74%	-	Pd	0.05	0.005*	0.008	95.40%	0%
Cd	0.3	0.006	0.941	0%	9.20%	Ag	0.4	0.004*	219.035	1.15%	22.99%
Ca	684	93	6904	0%	13.79%	Pt	-	0.000577*	0.012185	70.11%	-
Ce	-	0.003927	0.235072	0%	-	Pb	9.3	0.057	163.369	0%	1.15%
Cs	-	0.000305*	0.00467	11.49%	-	K	75	0.328*	129.276	10.34%	1.15%
Co	0.03	0.003	0.134	0%	20.69%	Pr	-	0.000545	0.048603	0%	-
Cu	32	8.013	152.540	0%	6.90%	Re	-	0.000162*	0.000886	93.10%	-
Cr	0.65	0.201	3.531	0%	8.05%	Rb	-	0.002*	0.255	2.30%	-
Dy	-	0.000313*	0.005886	14.94%	-	Ru	-	0.0007*	0.00361	86.21%	-
Er	-	0.00026*	0.00212	27.59%	-	Sm	-	0.000327*	0.021746	6.90%	-
Sc	-	<LD	<LD	100%	-	Se	1.5	0.406	1.443	0%	0%
Sn	0.35	0.030398	3.412612	0%	39.08%	Si	-	716*	3913	11.49%	-
Sr	4.3	0.19	46.153	0%	32.18%	Na	250	0.302*	379.539	1.15%	1.15%
Eu	-	0.000291*	0.006505	8.05%	-	Tl	-	0.000303*	0.015599	1.15%	-
P	260	148	297	0%	6.90%	Ta	-	0.000545*	0.00132	95.40%	-
Gd	-	0.000452*	0.026161	8.05%	-	Tb	-	0.000132*	0.001252	41.38%	-
Ga	-	0.00827	0.87158	0%	-	Ti	-	0.078	0.597	0%	-
Ge	0.1	0.00441	0.01831	0%	0%	Th	0.005	0.001305	0.012305	73.56%	2.30%
Fe	18	7.166	75.977	0%	42.53%	Tm	-	0.000104*	0.000318	0%	-
Ho	-	0.00009*	0.00288	20.69%	-	U	0.02	0.00081*	0.011429	17.24%	0%
In	-	0.002258*	0.00383	97.70%	-	V	0.03	0.015	0.445	0%	74.71%
Yb	-	0.000282*	0.001802	54.02%	-	W	-	0.003254*	0.042704	80.46%	-
Y	-	0.001*	0.026	2.30%	-	I	0.6	0.152574	115.893971	0%	74.71%
La	-	0.001593	0.137368	0%	-	Zn	240	110	629	0%	22.99%
Li	0.02	0.002*	0.024	27.59%	1.15%	Zr	-	0.028	6.535	0%	-
Lu	-	0.00013*	0.000271	88.51%	-						

VRS : Valor de Referencia Superior

LQ : Límite de Cuantificación

* : Mínimo real por debajo del Límite de Cuantificación

5.2. Elementos potencialmente tóxicos con anomalía positiva

De esos 17 elementos que se encuentran con anomalía positiva, este trabajo se centrara en aquellos potencialmente tóxicos en diferentes grados (*Figura 3*), para indagar y establecer una posible relación entre su ocurrencia y la distribución geoquímica superficial.

Es así como los elementos finales de interés de este trabajo son los denominados elementos potencialmente tóxicos, se trata de 13 elementos que corresponden a: **B, Al, V, Mn, Fe, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, I y Ba**. En la *Figura 6* se presentan sus grados de toxicidad.

Figura 6

Elementos potencialmente tóxicos con anomalía positiva.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	Elementos muy tóxicos (>15% datos >VRS)	1	13
	Elementos tóxicos con (>15% datos >VRS)	6	
	Elementos con toxicidad moderada (>15% datos >VRS)	4	
	Toxicidad en determinadas condiciones (>15% datos >VRS)	2	

5.3. Estadística

En la **Tabla 4** se muestra una tabla que permite comparar los parámetros de centralización con el VRS (Valor de Referencia Superior) de los elementos tóxicos en anomalía positiva, para más detalle se presentan tablas resumen con datos estadísticos para cada elemento, cada tabla contiene: número de datos de la muestra, media, moda, mediana, desviación estándar, clases, rango, amplitud, nuevo rango, mínimo, cuartil 1, cuartil 2, cuartil 3, máximo, valor atípico calculado a partir de cuartil 1, valor atípico calculado a partir del cuartil 3 y el número de datos encontrados en la muestra. También para cada elemento se presenta una tabla de frecuencia absoluta.

Las tablas de resumen de datos y frecuencia absoluta se distribuyen para cada elemento de la siguiente manera: Aluminio **Tabla 5** y **Tabla 6**, Antimonio **Tabla 7** y **Tabla 8**, Arsénico **Tabla 9** y **Tabla 10**, Bario y **Tabla 12**, Boro **Tabla 13** y **Tabla 14**, Estaño **Tabla 15** y **Tabla 16**, Hierro **Tabla 17** y **Tabla 18**, Manganeso **Tabla 19** y **Tabla 20**, Molibdeno **Tabla 21** y **Tabla 22**, Plata **Tabla 23** y **Tabla 24**, Vanadio **Tabla 25** y **Tabla 26**, Yodo **Tabla 27** y **Tabla 28**, Zinc **Tabla 29** y **Tabla 30**.

La distribución de las Figuras de diagrama de cajas y bigotes y polígono de frecuencia absoluta para cada elemento se presenta de la siguiente manera: Aluminio **Figura 7** y **Figura 8**, Antimonio **Figura 9** y **Figura 10**, Arsénico **Figura 11** y **Figura 12**, Bario **Figura 13** y **Figura 14**, Boro **Figura 15** y **Figura 16**, Estaño **Figura 17** y **Figura 18**, Hierro **Figura 19** y **Figura 20**, Manganeso **Figura 21** y **Figura 22**, Molibdeno **Figura 23** y **Figura 24**, Plata **Figura 25** y **Figura 26**, Vanadio **Figura 27** y **Figura 28**, Yodo **Figura 29** y **Figura 30**, Zinc **Figura 31** y **Figura 32**.

Tabla 4*Parámetros de Centralización.*

	Moda (ppm)	Mediana (ppm)	Media (ppm)	VRS (ppm)	# Atípicos
Al	N/A	22.374*	26.742*	14	5
Sb	N/A	0.014337	0.027	0.03	10
As	0.085	0.115	0.124	0.15	5
Ba	N/A	3.126	4.597*	4	7
B	0.987	1.808*	2.831*	1.5	10
Sn	N/A	0.213	0.484*	0.35	7
Fe	N/A	16.746	19.601*	18	4
Mn	0.281	0.803	1.377*	1.2	8
Mo	0.031	0.041	0.046	0.05	4
Ag	0.032	0.047	4.652*	0.4	14
V	0.019	0.046*	0.064*	0.03	7
I	N/A	1.645716*	5.483702*	0.6	11
Zn	194	202	229.149	240	9

*Dato por encima del VRS (Valor de Referencia Superior)

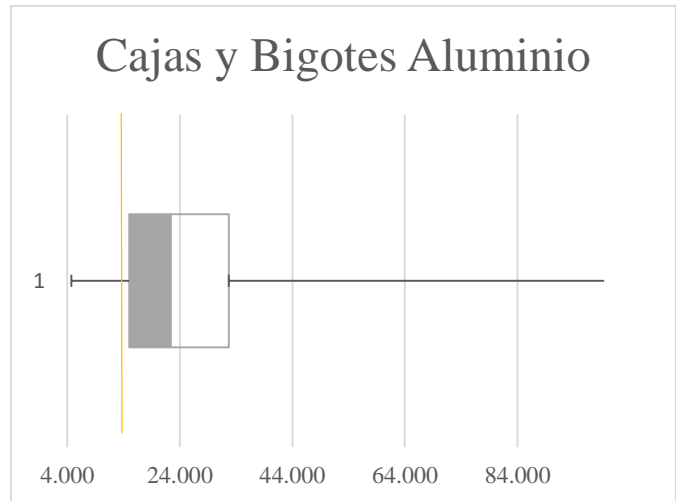
Tabla 5

Datos estadísticos del Al (ppm).

# De datos	87
Media	26.742
Moda	N/A
Mediana	22.374
Desviación Estándar	18.487
Clases	8
Rango	94.713
Amplitud	11.84
Nuevo Rango	94.72
Mín	4.708
Q1	15.008
Q2	22.374
Q3	32.6755
Máx	99.421
Valor atípico Q1	-11.49325
Valor atípico Q3	59.17675
RI	17.6675
# De datos atípicos	5

Figura 7

Diagrama de Cajas y Bigotes Aluminio (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**.

Tabla 6

Datos de la Frecuencia Absoluta del Al.

Clases	Frecuencia
4.708	26
16.548	33
28.388	15
40.228	6
52.068	2
63.908	2
75.748	1
87.588	2
Total	87

Figura 8

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Al.

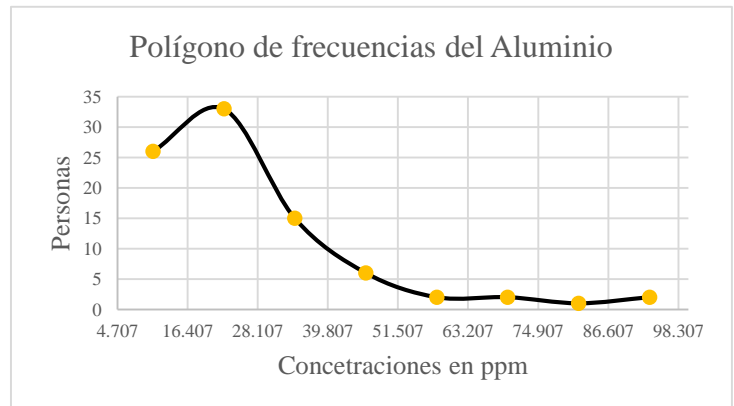


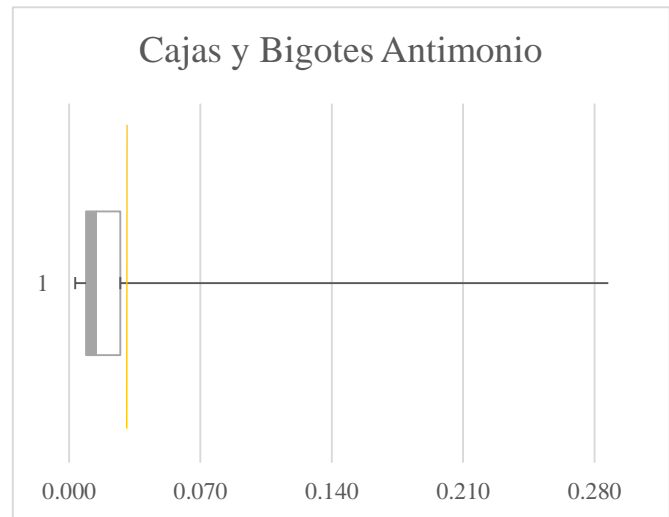
Tabla 7

Datos estadísticos del Sb (ppm).

# De datos	87
Media	0.027
Moda	#N/A
Mediana	0.014337
Desviación Estándar	0.039727
Clases	8
Rango	0.284118
Amplitud	0.035515
Nuevo Rango	0.28412
Min	0.003
Q1	0.0090085
Q2	0.014337
Q3	0.027289
Máx	0.287
Valor atípico Q1	-0.018412
Valor atípico Q3	0.0547098
Rango intercuartil	0.0182805
# De datos atípicos	10

Figura 9

Diagrama de Cajas y Bigotes Antimonio (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**.

Tabla 8

Datos de la Frecuencia Absoluta del Sb.

Clases		Frecuencia
0.003298	0.038813	69
0.038813	0.074328	14
0.074328	0.109843	1
0.109843	0.145358	0
0.145358	0.180873	2
0.180873	0.216388	0
0.216388	0.251903	0
0.251903	0.287418	1
Total		87

Figura 10

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Sb.

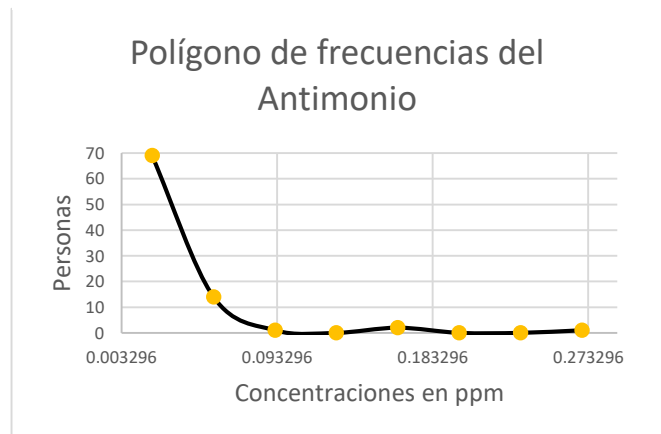


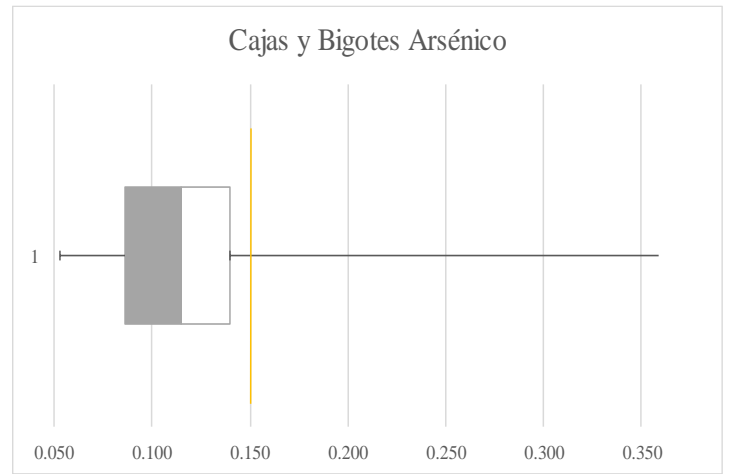
Tabla 9

Datos estadísticos del As (ppm).

# De datos	87
Media	0.124
Moda	0.085
Mediana	0.115
Desviación Estándar	0.05240366
Clases	8
Rango	0.306
Amplitud	0.039
Nuevo Rango	0.312
Min	0.053
Q1	0.0865
Q2	0.115
Q3	0.14
Máx	0.359
Valor atípico Q1	0.00625
Valor atípico Q3	0.22025
Rango intercuartil	0.0535
# De datos atípicos	5

Figura 11

Diagrama de Cajas y Bigotes Arsénico (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**.

Tabla 10

Datos de la Frecuencia Absoluta del As.

Clases	Frecuencia	
0.053	0.092	27
0.092	0.131	32
0.131	0.17	17
0.17	0.209	6
0.209	0.248	3
0.248	0.287	0
0.287	0.326	1
0.326	0.365	1
Total		87

Figura 12

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del As.

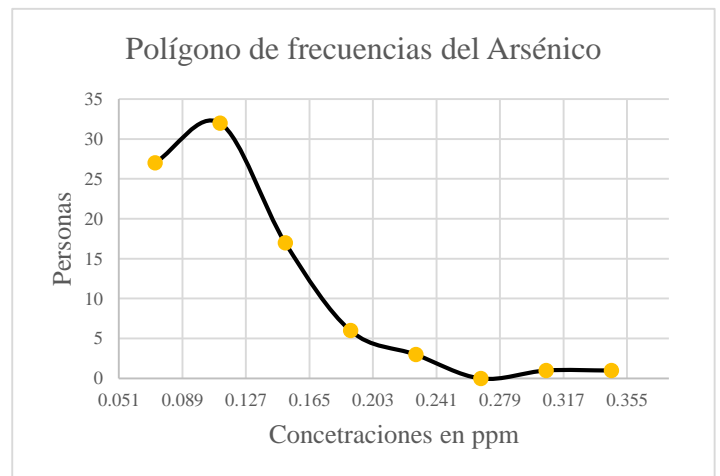


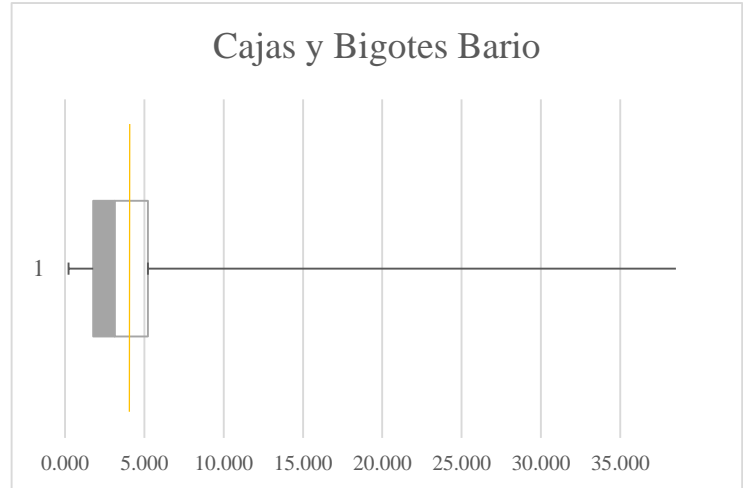
Tabla 11

Datos estadísticos del Ba (ppm).

# De datos	87
Media	4.597
Moda	#N/A
Mediana	3.126
Desviación Estándar	5.7795409
Clases	8
Rango	38.301075
Amplitud	4.787635
Nuevo Rango	38.30108
Min	0.222
Q1	1.7743945
Q2	3.125625
Q3	5.22922
Máx	38.524
Valor atípico Q1	-3.4078438
Valor atípico Q3	10.411458
Rango intercuartil	3.4548255
# De datos atípicos	7

Figura 13

Diagrama de Cajas y Bigotes Bario (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**.

Tabla 12

Datos de la Frecuencia Absoluta del Ba.

Clases		Frecuencia
0.222461	5.010096	63
5.010096	9.797731	17
9.797731	14.58537	3
14.58537	19.373	1
19.373	24.16064	1
24.16064	28.94827	0
28.94827	33.73591	1
33.73591	38.52354	1
Total		87

Figura 14

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Ba.

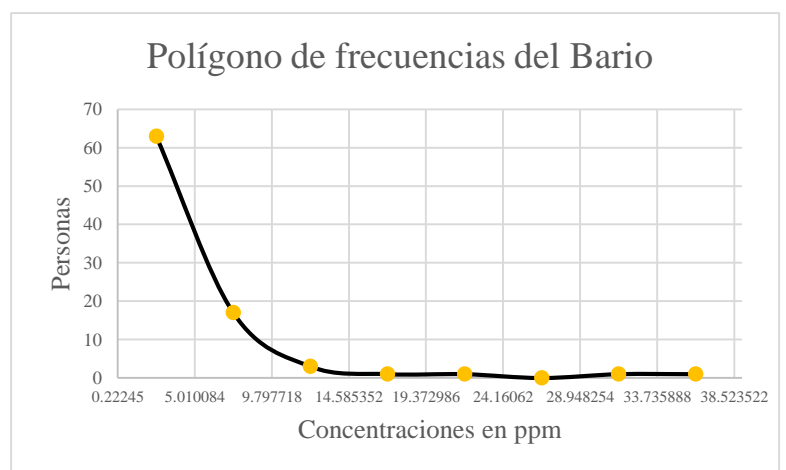


Tabla 13

Datos estadísticos del B (ppm).

# De datos	87
Media	2.831
Moda	0.987
Mediana	1.808
Desviación Estándar	3.033672109
Clases	7.443082957
Rango	17.514
Amplitud	2.18925
Nuevo Rango	17.808
Min	0.4146
Q1	1.1575
Q2	1.808
Q3	3.015
Máx	18.217
Valor atípico Q1	-1.62875
Valor atípico Q3	5.80125
Rango intercuartil	1.8575
# De datos atípicos	10

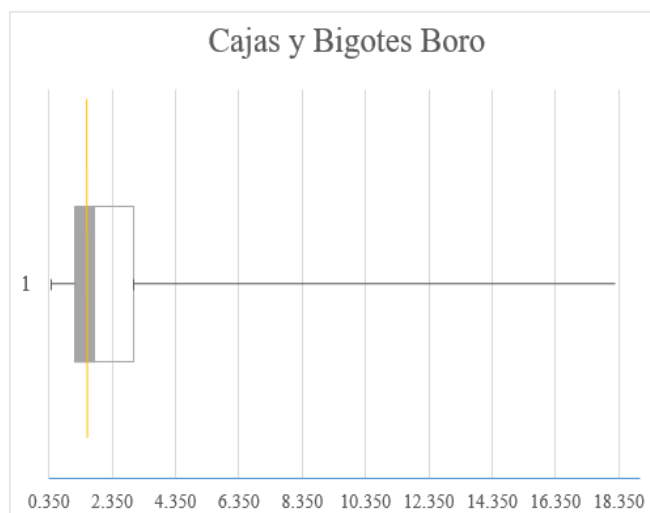
Tabla 14

Datos de la Frecuencia Absoluta del B.

Clases	Frecuencia
< LD	59
2.641	15
4.867	9
7.093	1
9.319	1
11.545	0
13.771	0
15.997	0
18.223	2
Total	87

Figura 15

Diagrama de Cajas y Bigotes Boro (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**.

Figura 16

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del B.

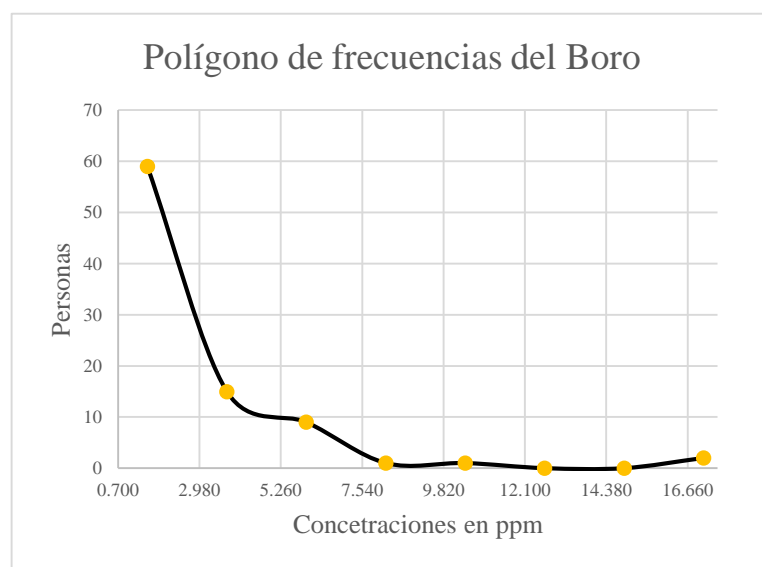


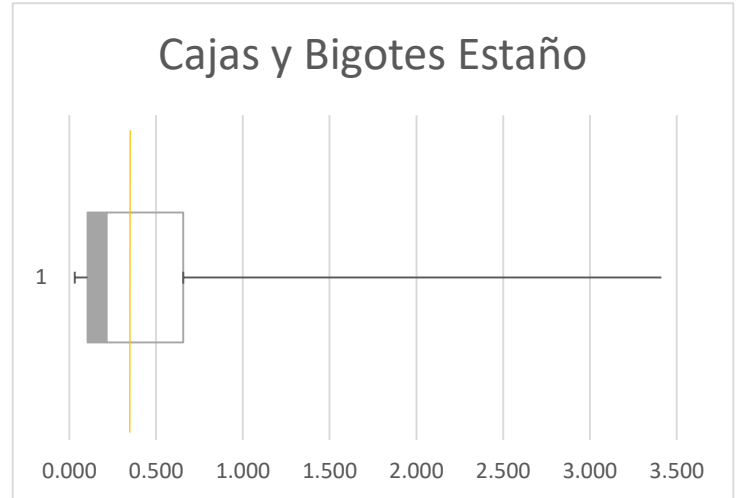
Tabla 15

Datos estadísticos del Sn (ppm).

# De datos	87
Media	0.484
Moda	#N/A
Mediana	0.213
Desviación Estándar	0.6191069
Clases	8
Rango	3.382214
Amplitud	0.422777
Nuevo Rango	3.382216
Min	0.03
Q1	0.105512
Q2	0.212683
Q3	0.656069
Máx	3.413
Valor atípico Q1	-0.7203235
Valor atípico Q3	1.4819045
Rango intercuartil	0.550557
# De datos atípicos	7

Figura 17

Diagrama de Cajas y Bigotes Estaño (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**.

Tabla 16

Datos de la Frecuencia Absoluta del Sn.

Clases		Frecuencia
0.030398	0.453175	56
0.453175	0.875952	19
0.875952	1.298729	5
1.298729	1.721506	2
1.721506	2.144283	3
2.144283	2.56706	0
2.56706	2.989837	1
2.989837	3.412614	1
Total		87

Figura 18

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Sn.

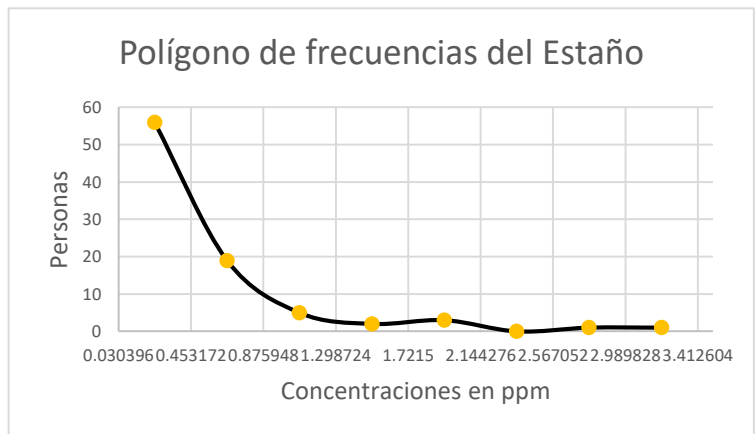


Tabla 17

Datos estadísticos del Fe (ppm).

# De datos	87
Media	19.601
Moda	#N/A
Mediana	16.746
Desviación Estándar	10.752571
Clases	8
Rango	68.811
Amplitud	8.602
Nuevo Rango	68.816
Min	7.166
Q1	11.9805
Q2	16.746
Q3	22.883
Máx	75.977
Valor atípico Q1	-4.37325
Valor atípico Q3	39.23675
Rango intercuartil	10.9025
# De datos atípicos	4

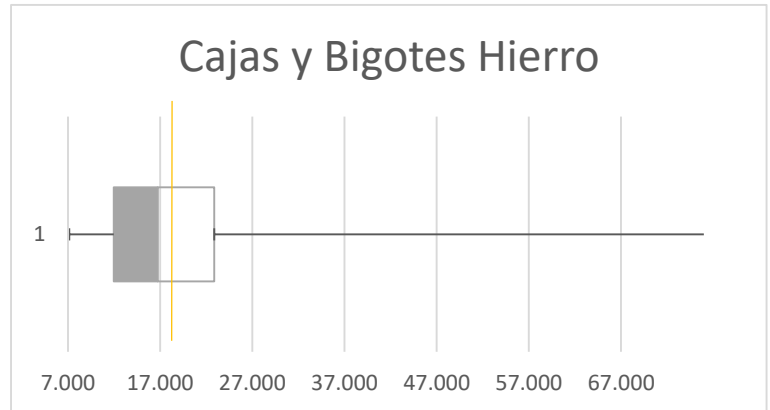
Tabla 18

Datos de la Frecuencia Absoluta del Fe.

Clases	Frecuencia
7.166	40
15.768	28
24.37	8
32.972	9
41.574	1
50.176	0
58.778	0
67.38	1
Total	87

Figura 19

Diagrama de Cajas y Bigotes Hierro (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**.

Figura 20

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Fe.

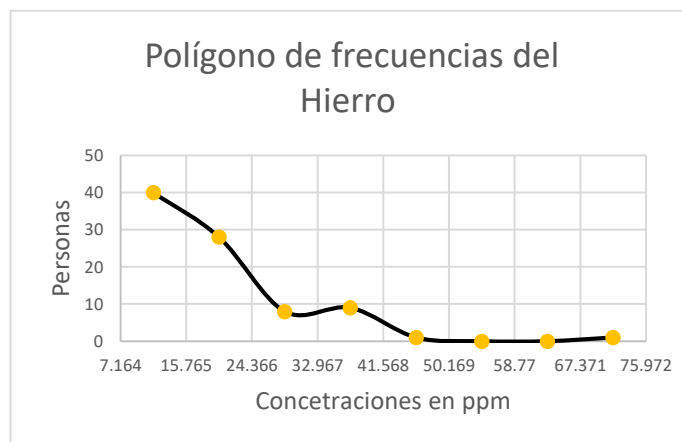


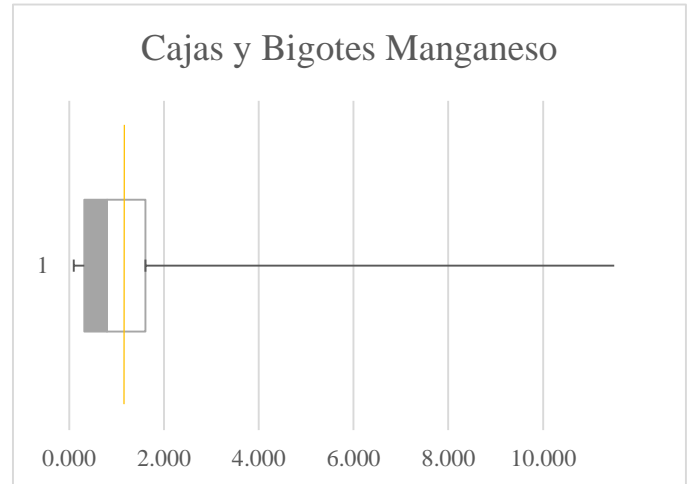
Tabla 19

Datos estadísticos del Mn (ppm).

# De datos	87
Media	1.377
Moda	0.281
Mediana	0.803
Desviación Estándar	1.7767118
Clases	8
Rango	11.404
Amplitud	1.426
Nuevo Rango	11.408
Min	0.098
Q1	0.3185
Q2	0.803
Q3	1.609
Máx	11.502
Valor atípico Q1	-1.61725
Valor atípico Q3	3.54475
Rango intercuartil	1.2905
# De datos atípicos	8

Figura 21

Diagrama de Cajas y Bigotes Manganeseo (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**.

Tabla 20

Datos de la Frecuencia Absoluta del Mn.

Clases	Frecuencia
0.098	64
1.524	13
2.95	5
4.376	2
5.802	2
7.228	0
8.654	0
10.08	1
Total	87

Figura 22

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Mn.

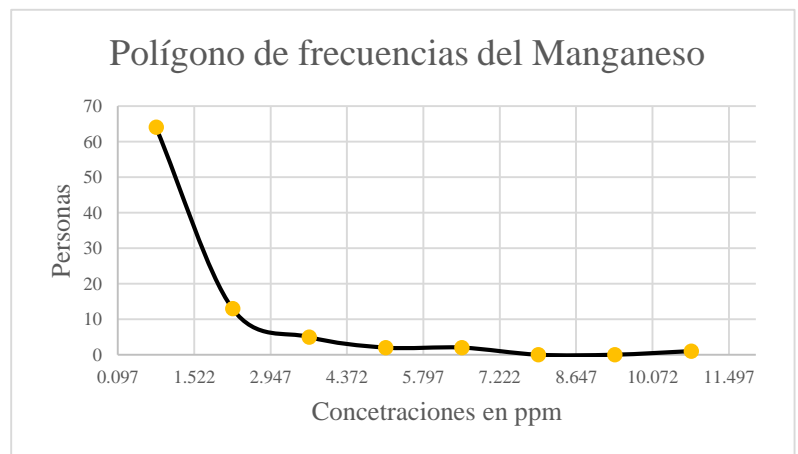


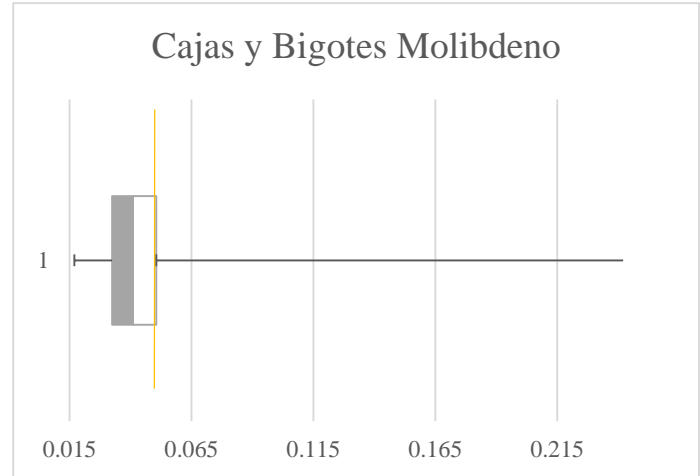
Tabla 21

Datos estadísticos del Mo (ppm).

# De datos	87
Media	0.046
Moda	0.031
Mediana	0.041
Desviación Estándar	0.0267952
Clases	8
Rango	0.225
Amplitud	0.029
Nuevo Rango	0.232
Min	0.017
Q1	0.0325
Q2	0.041
Q3	0.0505
Máx	0.242
Valor atípico Q1	0.0055
Valor atípico Q3	0.0775
Rango intercuartil	0.018
# De datos atípicos	4

Figura 23

Diagrama de Cajas y Bigotes Molibdeno (ppm)



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**.

Tabla 22

Datos de la Frecuencia Absoluta del Mo.

Clases		Frecuencia
0.017	0.046	54
0.046	0.075	29
0.075	0.104	2
0.104	0.133	1
0.133	0.162	0
0.162	0.191	0
0.191	0.22	0
0.22	0.249	1
Total		87

Figura 24

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Mo.

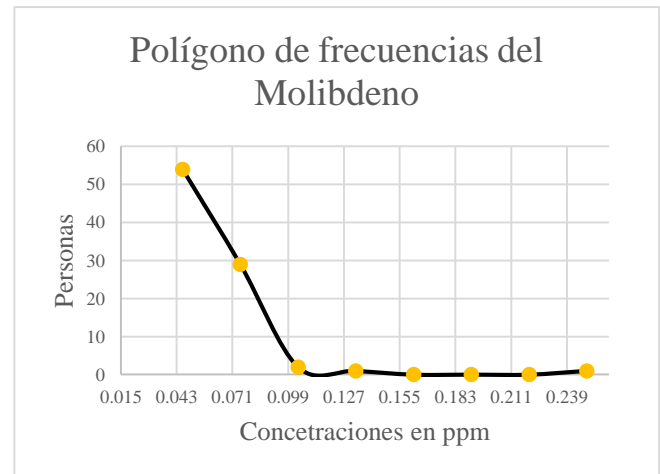


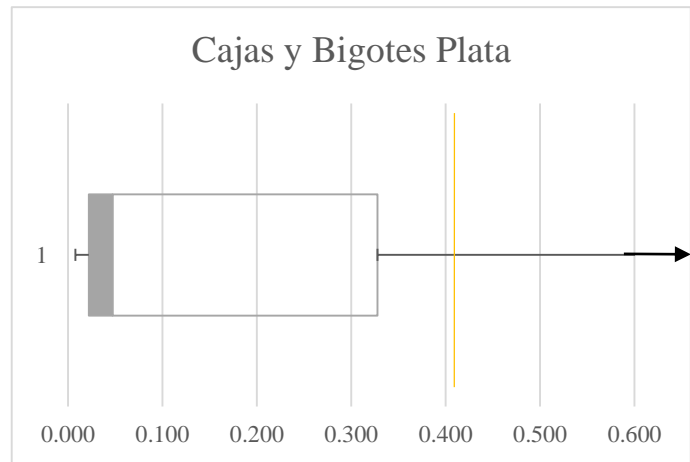
Tabla 23

Datos estadísticos del Ag (ppm).

# De datos	87
Media	4.652
Moda	0.032
Mediana	0.047
Desviación Estándar	27.2292
Clases	8
Rango	219.027
Amplitud	27.38
Nuevo Rango	219.04
Min	0.008
Q1	0.022
Q2	0.047
Q3	0.328
Máx	219.035
Valor atípico Q1	-0.437
Valor atípico Q3	0.787
Rango intercuartil	0.306
# De datos atípicos	14

Figura 25

Diagrama de Cajas y Bigotes Plata (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**. Con el fin de dejar una escala adecuada el bigote derecho no está completo, la flecha indica que continua.

Tabla 24

Datos de la Frecuencia Absoluta del Ag.

Clases	Frecuencia
< LD	85
27.382	0
54.762	0
82.142	0
109.522	1
136.902	0
164.282	0
191.662	1
Total	87

Figura 26

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Ag.

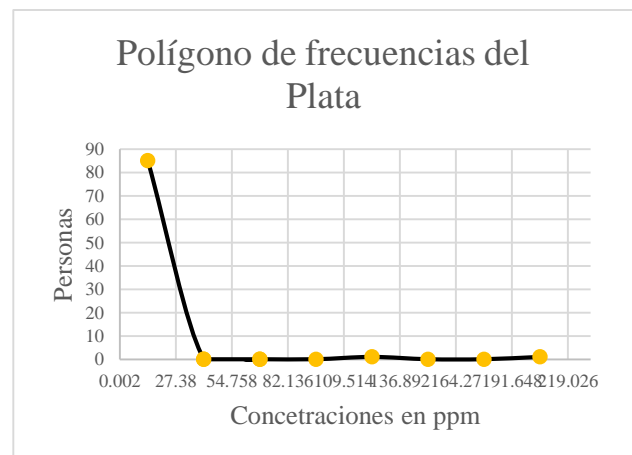


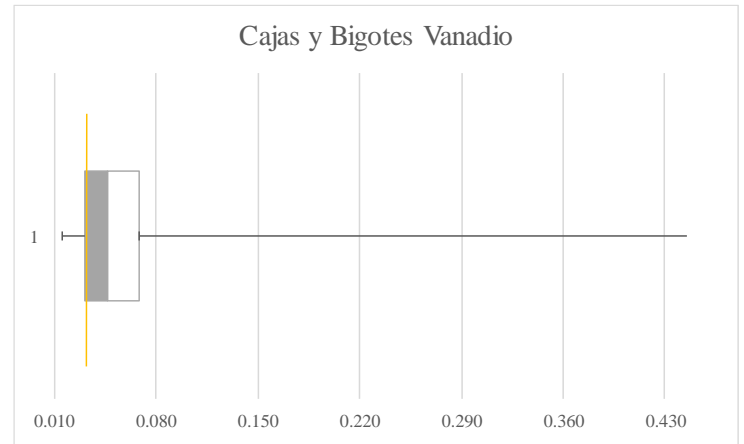
Tabla 25

Datos estadísticos del V (ppm).

# De datos	87
Media	0.064
Moda	0.019
Mediana	0.046
Desviación Estándar	0.0633216
Clases	8
Rango	0.056
Amplitud	0.445
Nuevo Rango	0.056
Min	0.015
Q1	0.031
Q2	0.046
Q3	0.068
Máx	0.445
Valor atípico Q1	-0.0245
Valor atípico Q3	0.1235
Rango intercuartil	0.037
# De datos atípicos	7

Figura 27

Diagrama de Cajas y Bigotes Vanadio (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**.

Tabla 26

Datos de la Frecuencia Absoluta del V.

Clases	Frecuencia	
0.015	0.071	66
0.071	0.126	15
0.126	0.182	2
0.182	0.238	0
0.238	0.293	3
0.293	0.349	0
0.349	0.404	0
0.404	0.46	1
Total		87

Figura 28

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del V.

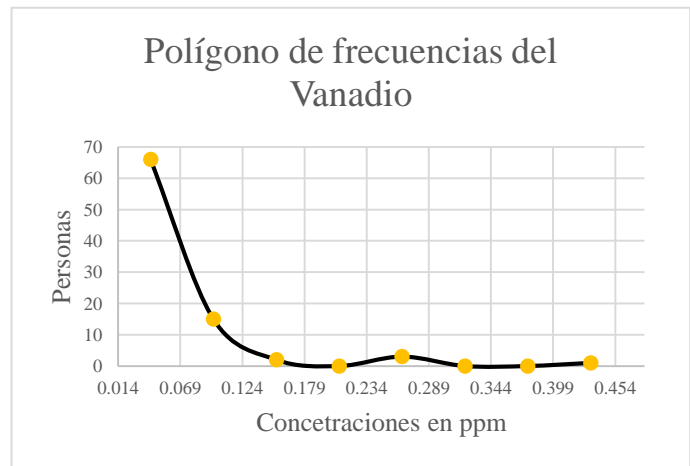


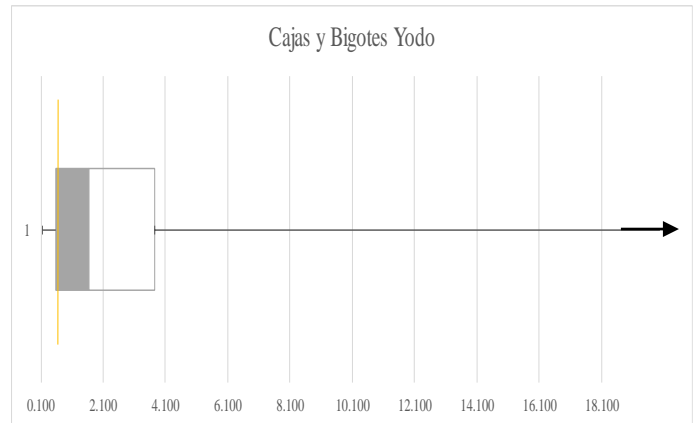
Tabla 27

Datos estadísticos del I (ppm).

# De datos	87
Media	5.483702
Moda	#N/A
Mediana	1.645716
Desviación Estándar	14.177922
Clases	8
Rango	115.741397
Amplitud	14.467675
Nuevo Rango	115.7414
Min	0.153
Q1	0.5932015
Q2	1.645716
Q3	3.753351
Máx	115.894
Valor atípico Q1	-4.14702275
Valor atípico Q3	8.49357525
Rango intercuartil	3.1601495
# De datos atípicos	11

Figura 29

Diagrama de Cajas y Bigotes Yodo (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**. Con el fin de dejar una escala adecuada el bigote derecho no está completo, la flecha indica que continua.

Tabla 28

Datos de la Frecuencia Absoluta del I.

Clases		Frecuencia
0.152574	14.62025	80
14.62025	29.08792	3
29.08792	43.5556	3
43.5556	58.02327	0
58.02327	72.49095	0
72.49095	86.95862	0
86.95862	101.4263	0
101.4263	115.894	1
Total		87

Figura 30

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del I.

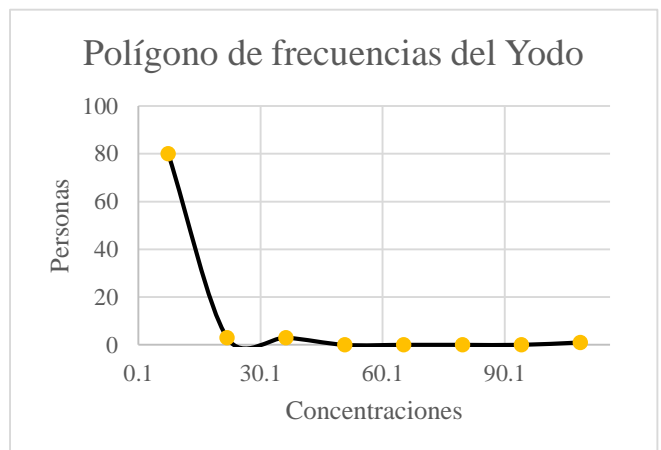


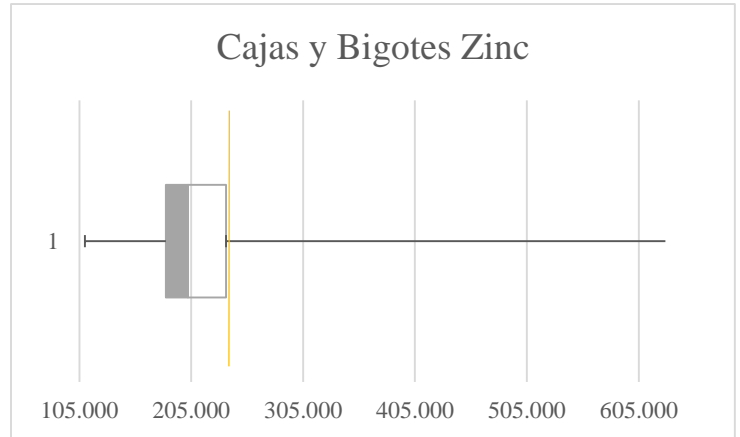
Tabla 29

Datos estadísticos del Zn (ppm).

# De datos	87
Media	229.149
Moda	194
Mediana	202
Desviación Estándar	96.832093
Clases	8
Rango	519
Amplitud	64.875
Nuevo Rango	519
Min	110
Q1	182.5
Q2	202
Q3	236
Máx	629
Valor atípico Q1	102.25
Valor atípico Q3	316.25
Rango intercuartil	53.5
# De datos atípicos	9

Figura 31

Diagrama de Cajas y Bigotes Zinc (ppm).



Nota: La línea naranja corresponde al VRS

presentado en **Tabla 2** y **Tabla 3**.

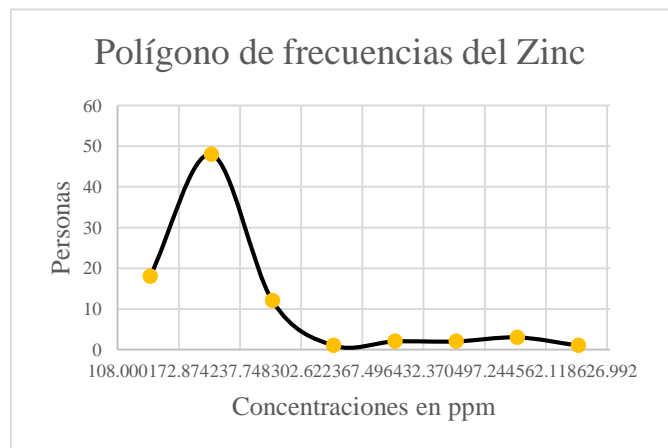
Tabla 30

Datos de la Frecuencia Absoluta del Zn.

Clases	Frecuencia	
110	174.875	18
174.875	239.75	48
239.75	304.625	12
304.625	369.5	1
369.5	434.375	2
434.375	499.25	2
499.25	564.125	3
564.125	629	1
Total		87

Figura 32

Gráfico de la Frecuencia Absoluta del Zn.



5.3.1. Aclaraciones sobre la estadística

- Para tratar de evitar un desequilibrio en los datos, los valores que estaban por debajo del límite de cuantificación se tomaron como el valor inmediatamente inferior al límite de cuantificación. Dentro de los elementos de interés dos presentaron valores menores a límite de cuantificación. En la **Tabla 31** se muestran los elementos, el límite de cuantificación (LQ), el número de datos que está por debajo de ese límite (<LQ) y el valor por el cual fueron reemplazados para fines estadísticos. Estos valores también fueron tomados como mínimos en los respectivos cálculos.

Tabla 31

Datos reemplazados

Elemento	LQ	# Datos <LQ	Nuevo dato
Boro	0.4146	4	0.4145
Plata	0.0081	1	0.008

- El número de clases se calculó usando la fórmula de Sturges

$$\#clases = 1 + 3.322 * \log(\text{número de datos})$$

El resultado se elevó al entero superior más cercano

- La amplitud también se elevó al número inmediatamente mayor, esto genera un nuevo rango el cual se calculó multiplicando la amplitud con el número de clases.
- Todos los datos atípicos corresponden a datos que están por encima del valor calculado a partir de Q3, en este estudio no se encontraron datos atípicos inferiores al valor calculado a partir de Q1

- Todos los elementos presentan sesgos hacia la derecha.
- Los diagramas de Cajas y Bigotes de Ag y I, están incompletos en su bigote derecho debido a que este se prolongaba demasiado, se dejó una flecha que indica que el gráfico continúa, el *Apéndice D* corresponde al diagrama de cajas y bigotes de la plata en donde no se tuvo en cuenta los dos datos más grandes porque se encontraban muy distales de los otros, esto a causa de que puede que los datos hayan tenido alguna alteración debido al que se comportan muy diferente con respecto a los otros, lo mismo sucede con el *Apéndice E* que corresponde al diagrama de cajas y bigotes del yodo y al cual se le quitó solo un dato que también se encuentra muy distante del grupo de datos en general.

Los datos de estos 13 elementos estadísticamente se comportan de manera similar, todos presentan sesgo hacia la derecha. En el primer bigote y la primera caja se presenta la menor dispersión de los datos, mientras que en la segunda caja y en el segundo bigote se presentan las mayores dispersiones. Las gráficas de cajas y bigotes de los elementos **Ag** y **I** no se pudieron poner completas debido a que, por sus valores atípicos tan alejados, las gráficas quedan con una escala desproporcionada. Todos los elementos presentan valores atípicos estadísticamente, que corresponden a valores por encima del valor atípico calculado a partir Q3 y el rango intercuartil.

5.4. Características composicionales de las formaciones

A continuación, se presentan las características composicionales, mineralógicas y químicas, de cada formación en orden cronológico desde la más antigua a la más joven, con base en la bibliografía disponible. En la *Tabla 32* se presenta un resumen de la presencia de los

elementos potencialmente tóxicos con anomalía positiva en las formaciones que afloran en el municipio de Aranzazu, Caldas. Esto se hizo con el fin de evidenciar si había evidencia de la presencia de los elementos de interés en la geoquímica superficial de la zona de estudio.

5.4.1. Pinm: Intrusivo Néisico de Manizales

González Iregui (2001), Cuellar Cárdenas et al. (2003) y (Vinasco et al., 2006) analizaron la petrografía y química de muestras del intrusivo Néisico de Manizales mostrando como elementos mayores al Si, Ti, Mg, Ca, Na, K, P **Al**, **Mn** y **Fe**. En (Vinasco et al., 2006) los análisis geoquímicos detectaron los elementos traza: Ce, Cl, Co, Cr, Cu, F, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sr, Th, U, Zr, Hf, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, **V**, **Zn** y **Ba**.

5.4.2. Kusf: Ultramafitas Serpentinizadas de Filadelfia

González Iregui (2001) analizó muestras de rocas Ultramafitas Serpentinizadas de Filadelfia, identificando: pirofilita, espinela y clorita. Su química mostró como elementos mayores: Si, Ti, Mg, Ca, Na, K, P **Al**, **Mn** y **Fe**.

5.4.3. Complejo Arquía

5.4.3.1. Kea, Esquistos Anfibólicos: Arango Escobar et al. (2021), Osorio Escobar et al. (2022) y Rodríguez y Arango (2013) presentan análisis geoquímicos de diferentes esquistos verdes del complejo Arquía en municipios cercanos a Aranzazu mostrando elementos mayores tales como Si, Ca, Mg, Na, K, Ti, P, Sr, **Al**, **Fe**, y **Mn**, y los elementos traza Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Rb, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, W, Y, Yb, Zr, **Ba**, **Sn** y **V**.

Según Mendoza et al. (2020) para los Terrenos Arquía y Quebradagrande en los departamentos de Caldas, Risaralda y Quindío, se presenta un enriquecimiento de **Zn**.

5.4.4. *Kia: Formación Abejorral*

En este trabajo se consideró que los elementos de interés presentes según la principal mineralogía formadora de las rocas mencionadas son: **Al** (moscovita, clorita, biotita, plagioclasa, turmalina), **Mn** (turmalina) y **Fe** (clorita, biotita, turmalina), **B** (turmalina).

5.4.5. *Complejo Quebrada Grande*

5.4.5.1. Ksc: Miembro sedimentario: Según González Iregui (2001) predominan las lutitas carbonosas y en menor proporción a grauvacas, arenitas feldespáticas, limolitas, liditas y localmente caliza. Son comunes venas de cuarzo lechoso paralelas a los planos de estratificación o a planos de cizalladura. Las arenitas contienen líticos volcánicos y de cristales de plagioclasa, escaso cuarzo, con características de turbiditas. Las liditas son negras por su contenido orgánico y óxidos de hierro diseminados, a veces rellenas por calcita. Los bancos de chert son más abundantes hacia los contactos con las vulcanitas, también aparecen como lentes en estas rocas. Las lutitas son laminadas con diagénesis avanzada caracterizada por sericita y clorita, con local estructura pizarrosa a esquistosa y superficies brillantes que le imprimen una foliación aparente. Son rocas con alto contenido de materia carbonosa, con fragmentos finos de cuarzo y material arcilloso con óxidos de hierro finamente diseminados.

Lozano Q et al. (1984) analizaron metra grauvacas, evidenciando la presencia de los elementos Ca, Mg, Ti, Sr, Cu, Zr, Ni, Co, Cr, Sc, Ga, Y, Be, Pb, La, Cd, **Fe, Al, Ba, B, Mn, V, Mo, Ag y Zn.**

Por otro lado, en (Pulido U, 1988) muestran estudios químicos de Au, Ag, **Sb, As** y Hg en fragmentos de shales, lutitas carbonosas liditas, caliza negra y chert negro.

Brooks (2012) analizó la composición elemental de las venas de cuarzo en la zona de Aranzazu, evidenciando la presencia de Au, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Ga, Gd, Hg, K, La, Mg, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Ru, S, Sc, Sr, Tb, Te, Th, Ti, Tl, U, Y, Zr, **Fe, Al, Ba, B, Mn, As, V, Mo, Sb y Zn.**

El *Apéndice A* y el *Apéndice B*, corresponden a una muestra de roca recolectada en ruinas de la mina “La Nueva Esperanza” por el Doctor Javier Idrovo. A esta muestra se le realizó difracción de rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX) en el laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander. La mineralogía resultante corresponde a dolomita, silicato (hidroxido aluminio y magnesio), cuarzo, pirita, pirofilita, yeso, cloritoide, caolinita, calcita y jarosita. Por otro lado, la composición elemental mayoritaria es de Ca, Mg, Si, **Fe, Al, S, Na, Mn, Ti, K, Hg, P, Sr y Cr**, y la composición elemental traza corresponde a Ni, **As, Cu y Zr**. Aunque no se tiene la ubicación exacta de esta muestra, se pretende que pertenece al complejo Quebradagrande ya que solo está este complejo en amplio terreno en los alrededores de la mina y se atribuye al miembro sedimentario debido a que mineralógicamente nos indica que es de origen sedimentario.

El *Apéndice C*, corresponde a 2 muestras de suelos rodados de los alrededores de la mina (mina abajo) y a 6 muestras de cabello de cuidadores de la mina la nueva esperanza de Aranzazu, a estas muestras se le realizó Espectrofotometría De Absorción Atómica para la determinación de mercurio total en matrices sólidas en el Laboratorio De Cromatografía y Espectrometría de Masas de la Universidad Industrial de Santander, los resultados de la concentración de mercurio en ppm de las muestras de suelo fueron de 3.78 y 0.28, y en el cabello de los habitantes fue de <0.01, 0.59, 0.12, 0.15, 0.01 y 0.01.

5.4.5.2. Kvc, Miembro Volcánico: En Lozano Q et al. (1984), Rodríguez y Zapata (2013) y Rodríguez y Cetina. (2016) se presentan resultados de análisis químicos realizados a muestras catalogadas como diabasas pertenecientes al Complejo Quebradagrande. La composición química de estas muestras evidencio elementos mayores tales como Si, Ti, Mg, Ca, Na, K, P, Al, Fe y Mn, y elementos traza como Li, Be, Sc, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Cd, In, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Hf, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl, Pb, Bi, Th, U, Cr, Zr, Nb, W, Zn, As, Ba, Mo, Ag y V.

En Rodríguez y Zapata (2013) presentan análisis correspondientes a basaltos de la Formación Quebradagrande en ese trabajo muestran elementos mayores Si, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, **Al, Fe y Mn**, y elementos traza Ni, Sc, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sr, Ta, Th, U, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Cu, Pb, **Zn, Ba y V**.

5.4.6. NgSa: Sedimentitas de Aranzazu

En Rosero Céspedes y Valencia Mejía (2007) esta formación es llamada como Secuencia Volcanoclástica de Aranzazu, los autores les realizaron análisis petrográficos a unas muestras de tobas y arenas pertenecientes a esta formación, indicando la siguiente mineralogía: plagioclasa, piroxeno, hornblenda, biotita, cuarzo y oxihornblenda.

Los elementos de interés presentes según la mineralogía principal formadora de las rocas mencionada son: **Al** (plagioclasa, biotita, hornblenda, piroxeno), **Fe** (biotita, hornblenda, piroxeno, olivino) y **Mn** (piroxeno).

5.4.7. NgQa: Andesitas

González Iregui (2001) presenta análisis químicos de lavas andesíticas de los flujos Andesíticos dacíticos y en (Pinzón et al., 2018) estudian la química de elementos mayores a

minerales presentes en el domo del volcán cerro bravo, mostrando la presencia de Si, Ti, **Mg**, Ca, Na, K, P, **Al**, **Fe** y **Mn**.

5.4.8. Qpil: Depósitos Aluviales Piroclásticos

Según Gonzáles Iregui (2001) son producto del emplazamiento y destrucción de domos antiguos y fueron originados por diferentes mecanismos eruptivos de volcanes del Complejo Ruiz – Tolima. Es un depósito caótico, muy alterado, constituido por fragmentos de rocas volcánicas de composición variable y poligénicas, embebidos en una matriz arcillosa amarilla rojiza (por oxidación y acumulación de hidróxidos de hierro). La presencia de material juvenil pumítico puede indicar aporte de material producto de explosión de domos.

Gonzáles Iregui (2001) presenta análisis químicos de lavas andesíticas de los flujos Andesíticos dacíticos mostrando la presencia de Si, Ti, **Mg**, Ca, Na, K, P, **Al**, **Fe** y **Mn**.

Según Toro Toro et al. (2011) el nevado del Ruiz presenta patrón de elementos traza típico de andesitas de ambientes de arco, con enriquecimiento en **Sr**, K, Rb, **Ba** y Th y empobrecidas en Nb.

5.4.9. Qa: Flujos de lava Andesíticos Recientes

Gonzáles Iregui (2001) presenta análisis químicos de lavas andesíticas de los flujos Andesíticos dacíticos y en (Pinzón et al., 2018) estudian la química de elementos mayores a minerales presentes en el domo del volcán cerro bravo, mostrando la presencia de Si, Ti, Mg, Ca, Na, K, P, **Al**, **Fe** y **Mn**.

5.4.10. Qto: Rocas Piroclásticas

Según Gonzáles Iregui (2001) corresponden a depósitos piroclásticos de caída, producto de la actividad cuaternaria de los volcanes del Complejo Ruiz-Tolima. Las capas piroclásticas

están compuestas por cenizas, lapilli pumítico y, ocasionalmente, bombas volcánicas. Presenta proyectiles balísticos en las zonas más cercanas a los centros de actividad volcánica y depósitos de lapilli pumítico (depósitos plinianos) y cenizas en zonas proximales y distales.

Gonzáles Iregui (2001) presenta análisis químicos de lavas andesíticas de los flujos Andesíticos dacíticos mostrando la presencia de Si, Ti, Mg, Ca, Na, K, P, **Al**, **Fe** y **Mn**.

Según Toro Toro et al. (2011) el nevado del Ruiz presenta patrón de elementos traza de andesitas de ambientes de arco, enriquecimiento en Sr, K, Rb, **Ba** y Th y empobrecido en Nb.

Tabla 32

Elementos potencialmente tóxicos con anomalía positiva en las unidades aflorantes en Aranzazu, Caldas.

GEOLOGÍA		B	Al	V	Mn	Fe	Zn	As	Mo	Ag	Sn	Sb	I	Ba	Referencia
Pinm	Intrusivo Néisico de Manizales														
	Granodiorita	X	X	X	X	X								X	1,2
Kusf	Ultramafitas Serpentinizadas de Filadelfia														
	Peridotitas (Dunitas - Harzburgitas)	X		X	X										1
COMPLEJO ARQUÍA *															
Kea *	Esquistos Anfibólicos														
	Facies de Esquistos Verdes	X	X	X	X	X					X				1,4,5,6,13
Kia	Formación Abejorral														
	Secuencia arcillo-arenosa	X	X		X	X									1,3
COMPLEJO QUEBRADA GRANDE**															
Ksc**	Miembro sedimentario														
	Meta-Grauvacas	X	X	X	X	X	X		X	X				X	1,9
	Shales							X				X			1,8,9
	Venas de Cuarzo	X	X	X	X	X	X	X	X			X		X	1,10
Kvc**	Miembro Volcánico														
	Diabasas	X	X	X	X	X	X	X	X	X				X	1,7,9
	Basaltos	X	X	X	X	X								X	1,14
Ngsa	Sedimentitas de Aranzazu														
	Conglomerados, Arenas Tobáceas, Limos y Arcillas	X		X	X										1,15
NgQa	Andesitas														
	Flujos Adesíticos - Dacíticos	X		X	X										1,11
Qpil	Depósitos Aluviales Piroclásticos														
	Flujo de Escombros y Pómez	X		X	X									X	1,11,12
Qa	Flujos de lava Andesíticos Recientes														
	Flujos de lava Andesíticos	X		X	X										1,11
Qto	Rocas Piroclásticas														
	Cenizas, Lapilli Pumítico, Bombas volcánicas	X		X	X									X	1,12

Referencias:

- 1) (Gonzáles Iregui, 2001). 2) (Vinasco et al., 2006). 3) (INGEOMINAS, 1993). 4) (Osorio Escobar et al., 2022). 5) (Arango Escobar et al., 2021). 6) (Rodríguez y Arango, 2013). 7) (Rodríguez y Cetina, 2016) 8) (Pulido U, 1988). 9) (Lozano Q et al., 1984). 10) (Brooks, 2012). 11) (Pinzón et al., 2018). 12) (Toro Toro et al., 2011). 13) (Mendoza et al., 2020) 14) (Rodríguez y Zapata, 2013), 15) (Rosero Céspedes y Valencia Mejía, 2007)

Figura 33

Elementos tóxicos con anomalía positiva presentes en la geología e la zona.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	Elementos muy tóxicos (>15% datos >VRS)	1	13
	Elementos tóxicos con (>15% datos >VRS)	6	
	Elementos con toxicidad moderada (>15% datos >VRS)	4	
	Toxicidad en determinadas condiciones (>15% datos >VRS)	2	
	Presentes en la geología y en la geoquímica de la zona	12	

5.5. Usos del Suelo

La ocupación que los habitantes le dan al suelo en Aranzazu pueden variar y se distribuyen principalmente de la siguiente manera:

Agricultura: *Gran parte del territorio de Aranzazu se destina a actividades agrícolas. El cultivo principal es el aguacate hass el cual predomina en la mayoría del municipio otros cultivos que se pueden encontrar en la zona incluyen café, plátano, maíz, la caña panelera, el frijol, frutas tropicales y hortalizas. (Gobierno de Caldas, 2021).*

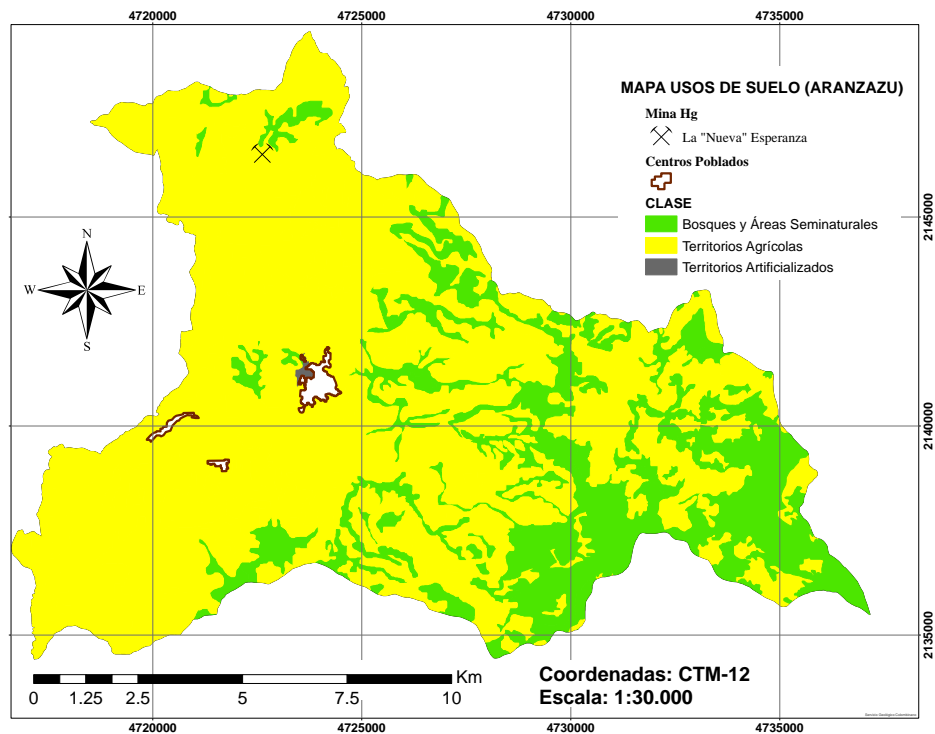
Ganadería: La cría de ganado bovino, ovino y caprino en pastizales y áreas rurales en Aranzazu, produce carne y lácteos. (Gobierno de Caldas, 2021).

Residencial: El área urbana de Aranzazu está destinada principalmente a viviendas, comercios, servicios, escuelas, hospitales, oficinas, etc. (Gobierno de Caldas, 2021).

5.5.1. Mapa de usos de suelo de Aranzazu

Figura 34

Mapa de usos y cobertura de suelo perteneciente a Aranzazu



Los datos espaciales del uso y cobertura de suelos fueron obtenidos de CORPOCALDAS generada en el año 2010. Se asume que las zonas residenciales, de agricultura y ganadería se han seguido expandiendo. En la **Figura 34** se presenta el mapa de usos de suelo realizado, entiéndase por Territorios Agrícolas tanto a territorios cultivados como a territorios donde se hace ganadería.

Aproximadamente un 80 % de la cobertura del municipio está dedicada a actividades de cultivos y de ganadería, estas actividades son también una fuente de aporte elemental para el suelo y para los habitantes del municipio de Aranzazu.

Aunque algunos elementos no presenten cultivos que sean acumuladores, se tiene que las concentraciones anómalas en suelos, el pH, el agua contaminada de irrigación de cultivos, el uso de fertilizantes y plaguicidas, son factores que hacen que las plantas puedan presentar cierta absorción para cada especie de planta.

El aluminio, bario, estaño y plata son elementos que la mayoría de las plantas no acumulan en sus tejidos en su ciclo normal de vida, esto se debe a que son tóxicos para las plantas, y las que bioacumulan estos elementos son usadas para la fitoremediación y no se tiene evidencia de la existencia de esas especies en Aranzazu. Existen cultivos con cierta tolerancia a alguno de ellos, como es el caso del maíz el cual es un cultivo tiene una tolerancia media a concentraciones moderadas de Aluminio. Por otro lado, según Kabata Pendias y Mukherjee (2007) el Ba afecta los cultivos de frijol.

Según Food and Drug Administration (2016) los cultivos cereales absorben el arsénico a medida que crecen debido a que este puede encontrarse en muy pequeñas cantidades en el agua, el suelo y el aire. El maíz tiene un potencial mayor de absorción del As. (Kabata Pendias y Mukherjee, 2007)

Por otro lado, elementos como el hierro, manganeso, molibdeno y zinc son micronutrientes necesarios, que en concentraciones adecuadas no presentan toxicidad. Según Kabata Pendias y Mukherjee (2007), los cultivos como el maíz, frijol y hortalizas tienen mayores propiedades de acumulación del Mn. El maíz presenta propiedades acumuladoras del Zn.

(Kabata Pendias y Mukherjee, 2007). El frijol presenta propiedades acumuladoras del Mo.

(Kabata Pendias y Mukherjee, 2007)

El antimonio es un elemento que puede presentar bioacumulación en ciertas hierbas y pastos, esto se debe tener en consideración debido a que en el área de estudio hay animales de consumo humano que se pueden estar alimentando de esas hierbas que pueden estar bioacumulando el Sb.

Según, Kabata Pendias y Mukherjee (2007), las hortalizas presentan propiedades acumuladoras de Antimonio.

El boro es un micronutriente esencial para el crecimiento de las plantas, y la mayoría de los cultivos necesitan ciertas cantidades de boro para un desarrollo saludable. Sin embargo, en concentraciones excesivas, el boro puede presentar un carácter tóxico para las plantas. Algunas plantas tienen la capacidad de acumular boro en cantidades mayores que otras un ejemplo de esto son los cereales como el Maíz. (Kabata Pendias y Mukherjee, 2007)

El vanadio no es un elemento que las plantas normalmente bioacumulen debido a su carácter tóxico. Las hortalizas presentan propiedades acumuladoras del V. (Kabata Pendias y Mukherjee, 2007). Y en áreas con concentraciones elevadas de vanadio en el suelo o el agua, algunas plantas silvestres locales podrían absorber y acumular trazas de vanadio en sus tejidos.

5.6. Mapas Geoquímicos de Aranzazu

La información geoquímica del Servicio Geológico Colombiano más actual y la que se implementó en este estudio son las versiones del Atlas Geoquímico de Colombia del 2018 y del 2020, existen mapas geoquímicos en la zona de interés para los siguientes elementos: Al, V, Mn, Fe, Zn, As y Ba.

Para el Al y Fe se hizo un recalcu de las concentraciones, debido a que los mapas pertenecían a óxido de aluminio Al_2O_3 y a óxido de hierro(III) Fe_2O_3 , el recalcu se hizo con el fin de mostrar la concentración elemental tanto del hierro como del aluminio. Aunque los rangos de los mapas geoquímicos son los mismo que los del SGC, los colores representativos de los rangos varían con respecto a los originales, esto sucede ya que las anomalías estudiadas consideran como guía los Valores Genéricos de Referencia para la concentración de suelos agrícolas. (Iribarren et al., 2008). **Tabla 33.**

La descripción de las generalidades geológicas de los mapas geoquímicos toma como base la memoria explicativa del Atlas geoquímico versión 2020 escrito por Mendoza et al. (2020), y la información geoquímica.

Tomando como base a Iribarren et al. (2008) se escogió los NGR de la categoría de “otros usos de suelo” ya que en esta se considera todo aquel que, no siendo ni urbano ni industrial, es apto para soportar actividades agrícolas, forestales y ganaderas. De esta forma, este uso de suelo considera la agricultura y la ganadería, actividades principales de este municipio, Además en esta categoría se tienen en cuenta las siguientes vías exposición:

- Ingestión accidental de suelo contaminado
- Inhalación de vapores y de partículas del suelo contaminado
- Contacto dérmico con el suelo contaminado
- Ingestión de alimento y/o agua contaminada

Las anteriores son las principales vías de exposición indicadas en las características individuales de los elementos potencialmente tóxicos.

Tabla 33

Valores Genérico de Referencia en la concentración de suelos.

Elemento	Valor Genérico de Referencia concentración en suelos (Otros Usos) (ppm)
Al	8185
Sb	3
As	26
Ba	890
Sn	3185
Fe	3750
Mn	715
Mo	3
Ag	1
V	100
Zn	420

Nota: Valores Genéricos de referencia de concentración en suelos tomados del trabajo de Iribarren et al. (2008).

5.6.1. Recalculo del porcentaje de la concentración de los elementos Al y Fe

Masa Molecular del $Al_2O_3 = 101.961$ g

Masa Molecular de $Al_2 = 53.964$ g

$$\%Al = \frac{\text{Masa del Al}}{\text{Masa molecular de } Al_2O_3} * 100\%$$

$$\%Al = \frac{53.964}{101.961} * 100\% = 53.926\% \text{ de Al}$$

Masa Molecular del $Fe_2O_3 = 159.69$ g

Masa Molecular de $Fe_2 = 111.69$ g

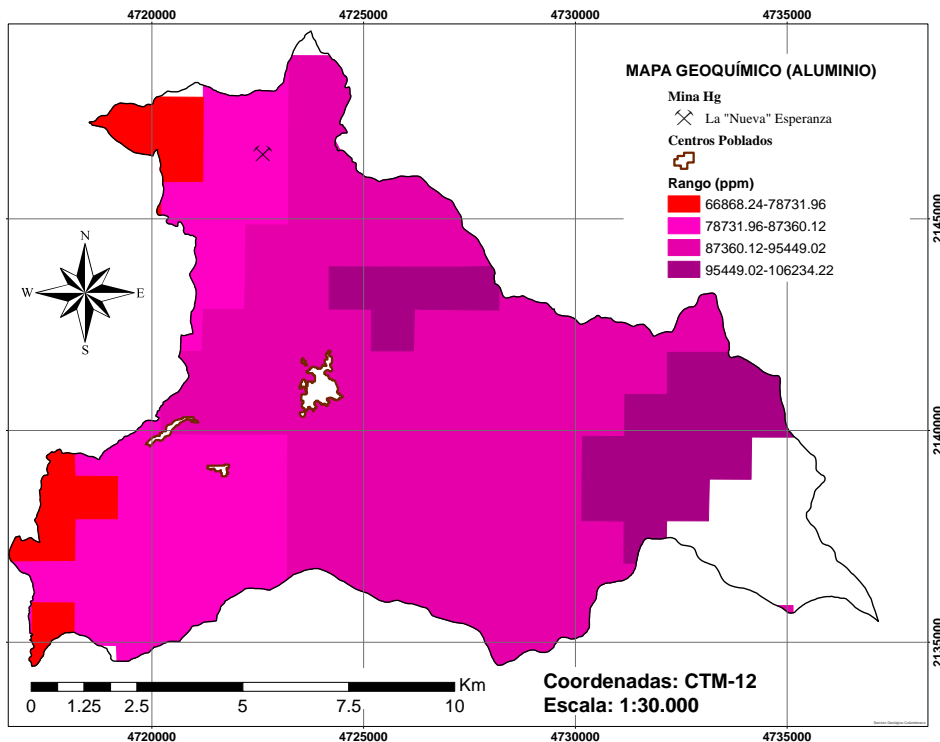
$$\%Fe = \frac{\text{Masa del Fe}}{\text{Masa molecular de } Fe_2O_3} * 100\%$$

$$\%Fe = \frac{111.69}{159.69} * 100\% = 69.942\% \text{ de Fe}$$

5.6.2. Mapa geoquímico del Aluminio (Al)

Figura 35

Mapa geoquímico del Aluminio (Al)



Nota: Digitalizado y modificado del Atlas Geoquímico de Colombia V2018 y V2020 del SGC.

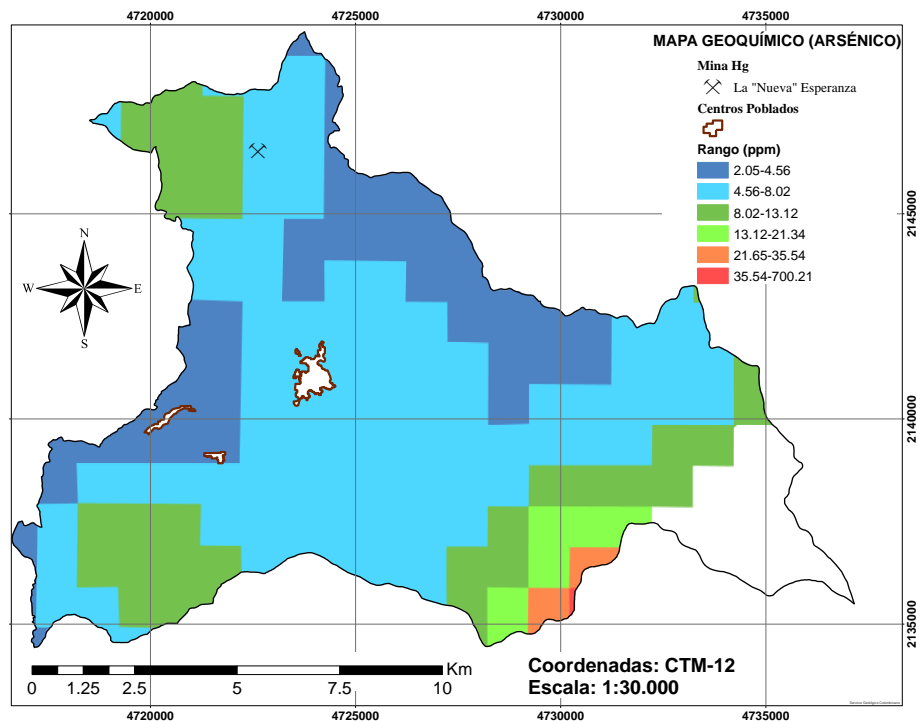
El aluminio es un elemento litófilo y componente principal de muchos minerales formadores de rocas, como feldespato, mica, anfíbol, piroxeno y granate. El aluminio se asocia geoquímicamente al silicio y tiende a correlacionarse con elementos como Fe, Cr y V en rocas alteradas. El Al_2O_3 se asocia a rocas enriquecidas en feldespatos y minerales tipo filosilicatos

como arcillas y micas, así como a la meteorización de basaltos y rocas volcánicas alcalinas. De acuerdo con esto una de las regiones con altos valores de Al en el territorio colombiano es la Andina, donde se ubica Aranzazu, Caldas. En este departamento las concentraciones se encuentran en el rango de 13.7% a 18.5% y se asocian principalmente con el Complejo Quebradagrande y Complejo Arquía (Mendoza et al., 2020).

5.6.3. Mapa geoquímico del Arsénico (As)

Figura 36

Mapa Geoquímico del Arsénico (As)



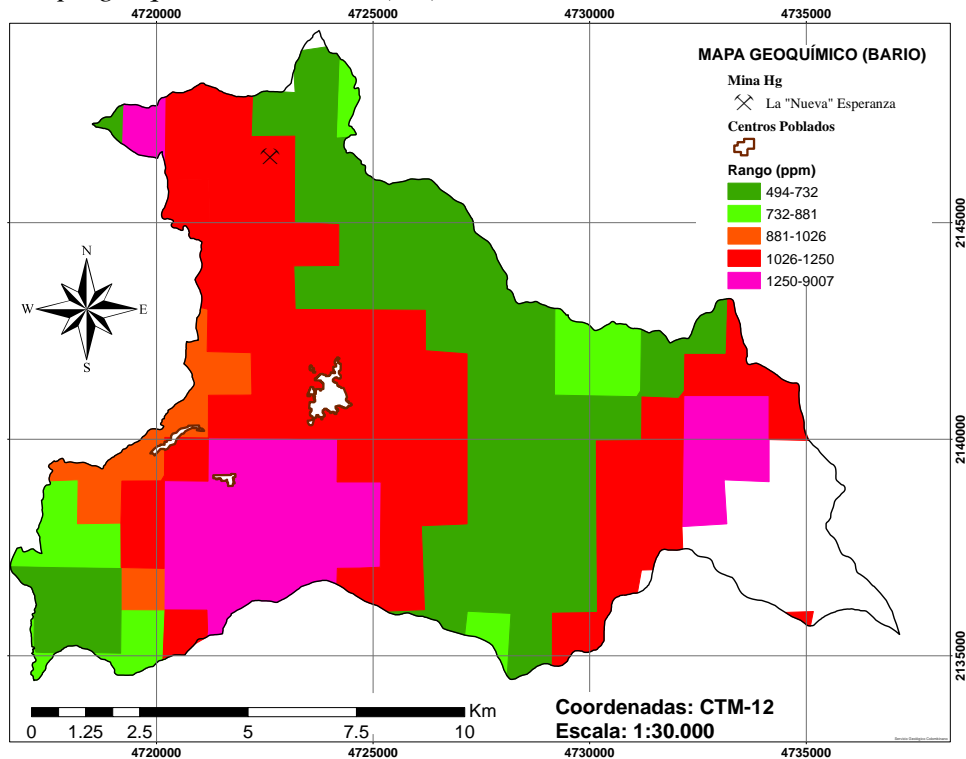
Nota: Digitalizado y modificado del Atlas Geoquímico de Colombia V2018 y V2020 del SGC.

El Arsénico es un elemento calcófilo y se encuentra distribuido principalmente en feldespatos, magnetita, ilmenita, pirita, galena, esfalerita, apatita (Reimann y Caritat, 1998, Citada en Mendoza et al., 2020).

5.6.4. Mapa geoquímico del Bario (Ba)

Figura 37

Mapa geoquímico del Bario (Ba)



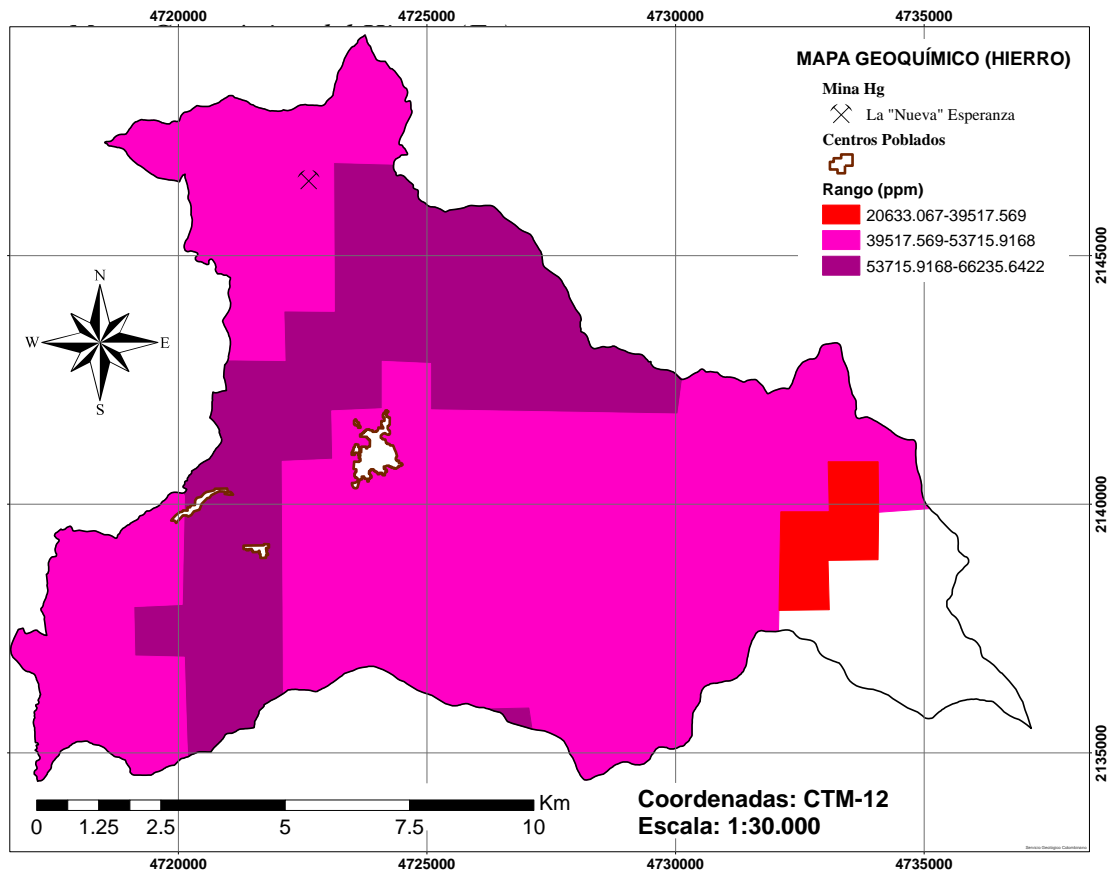
Nota: Digitalizado y modificado del Atlas Geoquímico de Colombia V2018 y V2020 del SGC.

El bario es un elemento principalmente litófilo, se presenta como hospedante en: feldespatos potásicos, micas, apatito y calcita; evidenciado en los altos contenidos de este elemento en granitos y esquistos. (Reimann y Caritat, 1998, Citada en Mendoza et al., 2020).

En relación con el Terreno Quebradagrande, la zona norte se localiza en el flanco oeste de la Cordillera Central en donde se encuentra ubicado el departamento de Caldas. Se evidencia una tendencia de valores inferiores a 727 mg/kg hasta 1498 mg/kg en el municipio de Aranzazu asociadas principalmente al Complejo Quebradagrande y a la formación Abejorral, con intercalaciones volcánicas (González Iregui, 1980, Citada en Mendoza et al., 2020).

5.6.5. Mapa geoquímico del Hierro (Fe)

Figura 38



Nota: Digitalizado y modificado del Atlas Geoquímico de Colombia V2018 y V2020 del SGC.

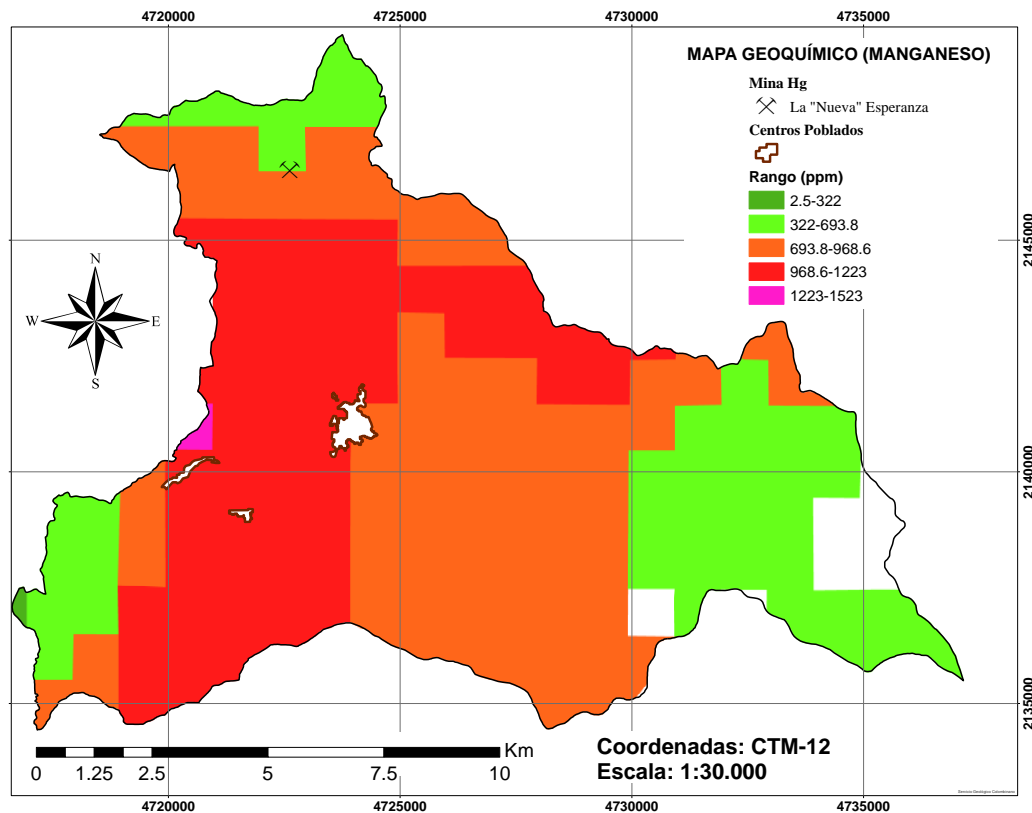
El hierro un metal litófilo y calcófilo, se presenta como traza en olivino, piroxenos, anfíboles, micas y granates (Reimann y Caritat, 1998; Salminen et al., 2005, Citada en Mendoza et al., 2020)

En el departamento de Caldas el predominio de la tendencia de Fe_2O_3 es bajo a medio, con valores tipo entre 6.0% y 16% asociados principalmente a la Complejo Quebradagrande y el Complejo Arquía. (Mendoza et al., 2020)

5.6.6. Mapa geoquímico del Manganeso (Mn)

Figura 39

Mapa Geoquímico del Manganeso (Mn)



Nota: Digitalizado y modificado del Atlas Geoquímico de Colombia V2018 y V2020 del SGC.

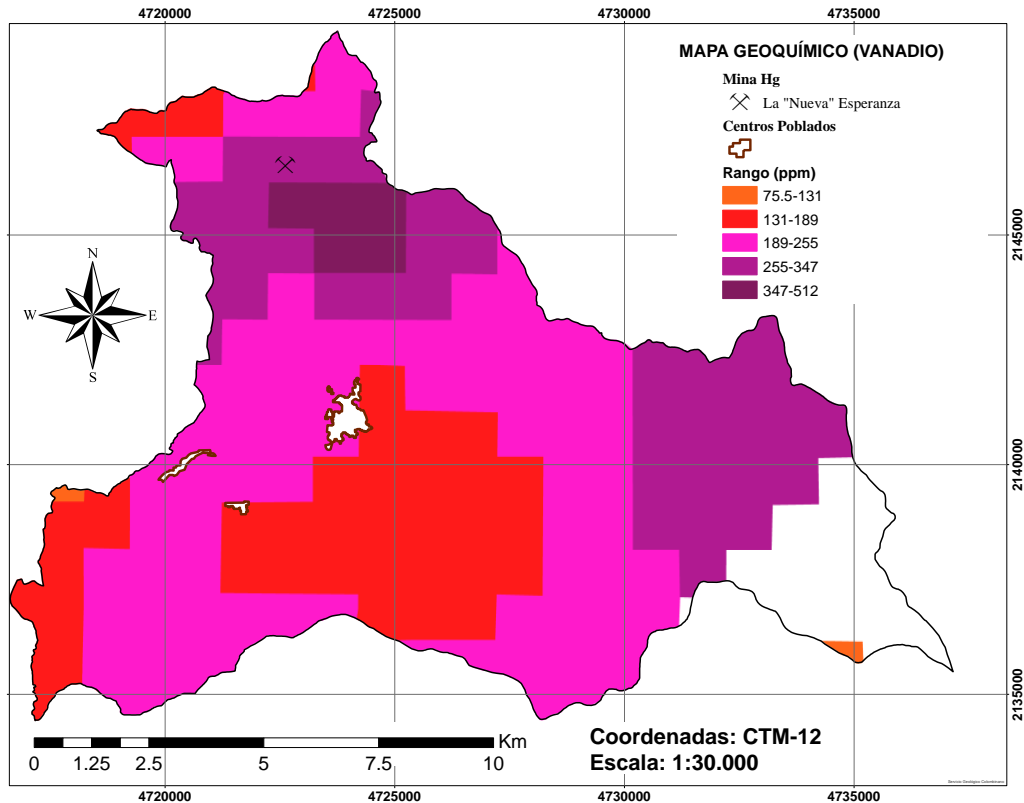
El manganeso es un elemento litófilo y sus minerales más importantes son principalmente óxidos/hidróxidos y carbonatos. Se encuentra ampliamente disperso como elemento traza en silicatos y carbonatos, especialmente en granate, olivino, anfíbol, piroxeno, mica, ankerita, calcita, siderita y dolomita (Locutura et al., 2012^a, Citada en Mendoza et al., 2020).

Las concentraciones del Manganeso en Aranzazu se asocian principalmente al complejo Quebradagrande y al complejo Arquía. (Mendoza et al., 2020)

5.6.7. Mapa geoquímico del Vanadio (V)

Figura 40

Mapa Geoquímico del Vanadio (V)



Nota: Digitalizado y modificado del Atlas Geoquímico de Colombia V2018 y V2020 del SGC.

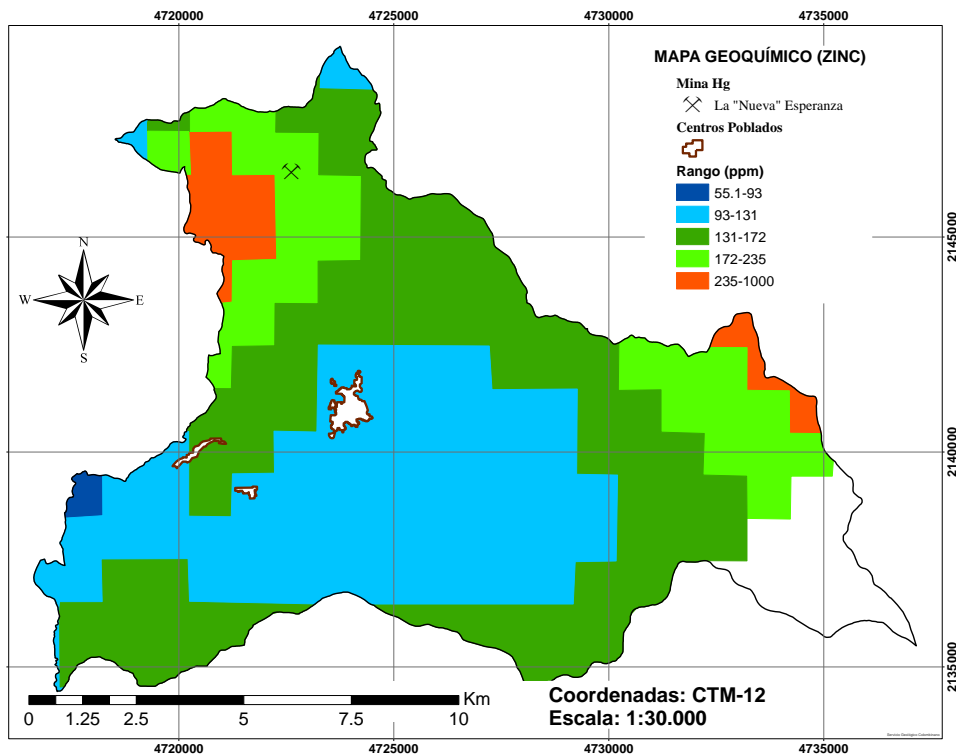
El vanadio un elemento litófilo. Se asocia geoquímicamente a Ti, Fe y P en magnetitas vanadíferas, a Cu, Pb, Zn, Mo, Ag, Au y As en depósitos de sulfuros polimetálicos, a U, Se, Mo, Cu, K, Ca y C en depósitos de uranio en areniscas, a P, U, F, Se, As en fosforitas y lutitas negras, a Fe, Mn y P en depósitos sedimentarios de hierro, a S, C, Ni, Fe, Ca en crudos pesados (Reimann y Caritat, 1998, Citada en Mendoza et al., 2020).

Las concentraciones están asociadas principalmente al Complejo Arquía (Restrepo y Toyssaint, 1975, Citada en Mendoza et al., 2020), y al complejo Quebradagrande.

5.6.8. Mapa Geoquímico del Zinc (Zn)

Figura 15

Mapa Geoquímico del Zinc (Zn)



Nota: Digitalizado y modificado del Atlas Geoquímico de Colombia V2018 y V2020 del SGC.

El zinc es un elemento calcófilo; los minerales en los que es posible encontrar Zn como traza son: piroxenos, anfíboles, micas, magnetita y granate (Reimann y Caritat, 1998; Salminen et al., 2005, Citada en Mendoza et al., 2020).

Concentraciones asociadas principalmente con el Complejo Quebradagrande del departamento de Caldas.

6. Discusión

Mediante los análisis ICP-MS se obtuvo que de los 67 elementos químicos analizados en muestras de cabello de 87 habitantes del municipio de Aranzazu, 17 presentan más del 15% de sus concentraciones por encima de los niveles de referencia para cabello humano (*Tabla 3*). De esos 17 elementos, 13 se clasifican como potencialmente tóxicos en el ser humano (*Figura 6*).

Este estudio tuvo como foco encontrar, de ser el caso, una relación entre la ocurrencia de estos 13 elementos con potencial tóxico y la distribución geoquímica superficial de la zona, a partir de la bibliografía mineralógica y química existente a la que se pudo acceder. Se encontraron evidencias de 12 elementos con potencial tóxico en diferentes unidades geológicas aflorantes en Aranzazu (*Tabla 32*).

Los mapas geoquímicos existentes, al contrastarlos con los valores de referencia de concentración en suelos agrícolas y ganaderos (actividades principales del municipio) arrojaron que los elementos:

Fe, V y Al se presentan aproximadamente entre el 98% y el 100% del territorio con información geoquímica, en concentraciones muy por encima a los niveles de referencia presentados en la *Tabla 33*. Esto genera un conflicto teniendo en cuenta los usos de suelo que se dan en el territorio y los valores de referencia para este tipo de usos de suelos.

Los elementos **Mn** y **Ba** se presentan aproximadamente entre un 50% y un 65% del territorio con información geoquímica, en concentraciones que superan los niveles referencia indicados en la *Tabla 33*. Este territorio que está en anomalía positiva corresponde principalmente al uso de suelo Agrícola.

El **Zn** presenta aproximadamente un 10% del territorio con datos que exceden el valor de referencia presentado en la **Tabla 33**. Este territorio que está en anomalía positiva corresponde principalmente al uso de suelo Agrícola.

Por último, el **As** se presenta aproximadamente el 4 % de su territorio con cobertura geoquímica, valores mayores al de referencia presentado en la **Tabla 33**. Este territorio que está en anomalía positiva corresponde principalmente al uso de suelo de Bosques y Áreas seminaturales.

Las zonas donde se encuentran los depósitos piroclásticos coincide con zonas de elevadas concentraciones en los mapas geoquímicos del **As, Fe, V, Al, Mn y Ba**, el único elemento con mapa geoquímico que no presenta esto es el **Zn**. Esto lleva a pensar que la actividad volcánica de la zona puede estar ligada también a las elevadas concentraciones de estos elementos tóxicos que se están presentando en la zona.

El uso del suelo más frecuente en Aranzazu es la agricultura y la ganadería. Estas actividades incluyen el uso de pesticidas, fertilizantes y otras sustancias, que las convierte en fuente de varios elementos, siendo los más comunes: Nitrógeno (N), Fósforo (P), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Cloro (Cl), Flúor (F), **Hierro (Fe), Manganeso (Mn), Zinc (Zn), Cobre (Cu), Molibdeno (Mo), Arsénico (As), Bario (Ba), Estaño (Sn), Mercurio (Hg), Plomo (Pb)**, entre otros. Algunos de estos elementos son objeto del presente estudio (en negrilla), por ser potencialmente tóxicos y estar en anomalía positiva, lo cual representa una fuente antrópica que también explicaría su ocurrencia en las biomuestras de los habitantes analizados.

Los resultados muestran que los habitantes de Aranzazu tienen niveles de contaminación importantes de varios elementos potencialmente tóxicos en su organismo, lo cual convierte esto

en un problema de salud pública, esto quiere decir que requieren intervenciones colectivas para prevenir, controlar o mitigar sus efectos. El aluminio, boro, vanadio y yodo presentan entre el 60% y el 77% de sus datos por encima de los niveles de referencia en concentraciones en cabello, por otro lado, el resto de los elementos, el antimonio, arsénico, bario, estaño, hierro, manganeso, molibdeno, plata y zinc presentan entre un 19% y un 45% de sus datos por encima de los niveles de referencia.

Se hace evidente la relación de la geoquímica superficial de Aranzazu con las concentraciones elementales en el cabello de los habitantes del municipio. La influencia de la composición elemental del suelo en los diferentes usos de este, lo cual resalta la importancia de tener la geología, la geoquímica y la química de las aguas en cuenta a la hora de hacer los Planes de Ordenamiento Territoriales (POTs), con el fin de prevenir y mitigar la exposición a ciertos elementos de cuidado.

Debido al historial de la mina y la mineralización de la zona se esperaba que el mercurio fuera uno de los elementos problema en este trabajo, pero ninguno de los individuos muestreados presentó concentraciones por encima de los valores de referencia. Esto genera la incógnita de saber que está pasando con el mercurio, dos hipótesis que se siguieren en este estudio son:

- Puede que por su alta volatilidad y el lavado de rocas que se da de manera natural, el mercurio se esté yendo hacia los municipios de Filadelfia, Salamina y la merced que son las zonas aledañas aguas abajo de la región de la mineralización del municipio.
- La posibilidad que en la zona existan microorganismos que absorban mercurio u otros elementos, de ser así esto conllevaría a que estos se deberían separar para

extraerles la contaminación de manera segura para evitar que la contaminación persista.

Las limitaciones al momento de realizar este trabajo fueron:

- La limitada bibliografía química de varias de las formaciones, varios de los elementos de interés no cuentan con mapa geoquímico.
- En ninguno de los estudios químicos encontrados se midió el Yodo y tampoco aparece como elemento formador principal de ninguna de las mineralogías ni litologías reportadas en los trabajos bibliográficos revisados, esto generó que no se pudiera decir con certeza que este elemento se encontrara o no en la geología de la zona.
- La falta de legislación nacional de valores de referencia de diversos elementos en suelos llevó al uso de bibliografía de concentraciones en suelos y sedimentos de España, con una geología y geografía diferente a la nacional.
- La falta de valores de referencia nacionales para la concentración de elementos en el cabello de las personas.
- La carencia de estudios químicos de las aguas de la zona y de las áreas aledañas.

Las restricciones enfrentadas pueden verse como oportunidades de estudio interdisciplinario, no solo a nivel de Aranzazu sino a nivel nacional con el fin de poder hacer trabajos de seguimiento con una valoración más específica, tomando en consideración las condiciones particulares de cada región del país.

Este estudio busca servir de base para estudios similares, abriendo nuevos temas de interés para los profesionales de la salud (Epidemiología) y las geociencias (Geología Medica, Geoquímica y Geología Ambiental) del país.

7. Conclusiones

- 17 elementos de los 67 medidos están con concentraciones en anomalía positiva, los cuales corresponden a: **B, Mg, Al, S, V, Mn, Fe, Co, Zn, As, Sr, Mo, Ag, Sn, Sb, I y Ba.**
- De los 17 elementos en anomalía positiva, pertenecen al grupo de potencialmente tóxicos los siguientes 13 elementos: **B, Al, V, Mn, Fe, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, I y Ba,**
- Se encontró relación de posible aporte entre la distribución geoquímica superficial de Aranzazu y las concentraciones anómalas de 12 (Al, Sb, As, Ba, B, Sn, Fe, Mn, Mo, Ag, V y Zn) de los 13 elementos potencialmente tóxicos para las personas, en los habitantes del municipio de Aranzazu, Caldas.
- Las litologías con más evidencia química de posible aporte de elementos potencialmente tóxicos con concentraciones anómalas son los dos miembros (sedimentario y volcánico) del Complejo Quebradagrande, donde se encuentra la mineralización del mercurio nativo.
- El único elemento del cual no se tiene evidencia de aporte geológico es el yodo. Se debe tener en consideración que en ninguno de los estudios geoquímicos de la zona se revisó si había presencia de este elemento.
- Los elementos **Fe, V y Al** son los elementos con mayor aporte del territorio (98% - 100%) en anomalía positiva con respecto a los valores de referencia en suelos.

- Los elementos Mn y Ba se presentan aproximadamente entre un 50% y un 65% del territorio en anomalía positiva con respecto a los valores de referencia en suelos.
- El Zn presenta aproximadamente un 10% del territorio con información geoquímica, en anomalía positiva con respecto a los valores de referencia en suelos.
- El As se presenta aproximadamente el 4 % de su territorio con cobertura geoquímica, en anomalía positiva con respecto a los valores de referencia en suelos.
- La estadística de todos los elementos potencialmente tóxicos se comporta de manera similar, todos presentan sesgo hacia la derecha, esto se debe a que se está tratando con población expuesta.
- De los elementos que tiene mapa geoquímico los siguientes presentan concentraciones superiores a los valores de referencia, en los centros poblados y en las zonas aledañas: Al (8185 ppm), Ba (890 ppm), Fe (3750), Mn (715 ppm) y V (100 ppm).
- El Zn y el As no presentan concentraciones superiores a los valores de referencia, en los centros poblados y en las zonas aledañas.
- Si bien la distribución geológica es una fuente de los elementos tóxicos en anomalía positiva, no es la única fuente de la cual los habitantes del municipio de Aránzazu se pueden estar viendo afectados, dentro de los posibles aportes antrópicos tenemos como principales al recurrente uso de los plaguicidas y pesticidas, los cuales podrían estar aportando N, P, K, Ca, Mg, Cl, F, **Fe, Mn, Zn**, Cu, **Mo, As, Ba, Sn**, Hg, Pb, entre otros
- Los elementos que presentan mayores propiedades de acumulación en la vegetación de la zona de estudio son boro, antimonio, arsénico, manganeso, zinc, molibdeno y vanadio.

- Para el caso del mercurio ninguna de las personas muestreadas en este estudio contiene valores de concentración superiores al valor de referencia en cabello (2.3 ppm), lo cual se puede deber a una de sus propiedades principales la cual es la alta volatilidad o a factores externos que no se ahondaron o mencionaron en este estudio.

8. Recomendaciones

- Se recomienda realizar estudios geológicos y geoquímicos en la zona con el fin de obtener nueva información y actualizar los datos existentes. Esto permitirá una evaluación más precisa del posible aporte de elementos geológicos con potencial tóxico.
- Se recomienda llevar a cabo estudios detallados sobre la mineralización de mercurio y sus alrededores para determinar su paragénesis y explorar posibles relaciones con la presencia de los elementos problemáticos presentados en este estudio.
- Se aconseja expandir este estudio en los municipios aledaños, principalmente hacia la zona norte y oeste del municipio con el fin de evaluar el estado de las concentraciones de los elementos tóxicos en esas poblaciones y también dar respuesta a la hipótesis que sugiere que la contaminación derivada del mercurio se está yendo hacia esas zonas por volatilidad y movimiento de aguas.
- Se sugiere realizar estudios biológicos y químicos de los microorganismos de la zona para revisar su comportamiento con respecto a estos elementos potencialmente tóxicos y revisar la

hipótesis que sugiere la posibilidad que en la zona existan microorganismos que absorban mercurio u otros elementos.

- Se recomienda tener en cuenta el yodo (I) en los análisis geoquímicos químicos a realizar.
- Se aconseja el uso de trabajos como este para la elaboración del Plan de Ordenamiento Territorial de Aranzazu.
- Se invita a realizar estudios químicos de aguas, suelos, y sedimentos de la zona, en donde se tenga en cuenta los elementos potencialmente tóxicos en anomalía positiva.
- Se aconseja la creación de leyes que regulen las concentraciones elementales en: suelos, sedimentos, aguas y personas.
- Se recomienda hacer seguimiento y estudios relacionados con los fertilizantes, plaguicidas y pesticidas usados por los agricultores y los ganaderos.
- Se sugiere hacer estudios composicionales a los cultivos y a los animales de consumo humano de la zona.
- Se recomiendan estudios geoquímicos a profundidad de los flujos piroclásticos de la zona para evaluar el aporte de estos a las concentraciones anómalas de los elementos tóxicos.

Referencias Bibliográficas

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2010). Bario (Barium). Agencia Para Sustancias Tóxicas Y El Registro De Enfermedades. Revisado el 12 de Noviembre del 2022, de https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts24.html

Alzate, J. M. (21 Julio, 2021). No a la minería en Aranzazu. *El Tiempo*.
<https://www.eltiempo.com/opinion/columnistas/jose-miguel-alzate/no-a-la-mineria-en-aranzazu-columna-de-jose-miguel-alzate-604609> Análisis minerales del cabello. (s. f.). Laboratorio Calderón. Recuperado el 9 de noviembre de 2022, de <https://www.laboratoriocalderon.com/producto/analisis-minerales-del-cabello/>.

Atlas Geoquímico de Colombia (P. Winterburn, Ed.; Versión 2020). Servicio Geológico Colombiano.
https://srvags.sgc.gov.co/Archivos_Geoportal/Amenaza_Sismica/Atlas_Geoquimico_2020/Completos/AtlasGeoquimico2020.pdf

Arango Escobar, J. E., Toro Toro, L. M., Moreno Sánchez, M., & Ruíz Jiménez, E. C. (2021). Petrografía y evolución tectónica de los esquistos del Complejo Arquía, al occidente de Manizales en el sector de La Manuela, vías Palestina y Chinchiná, Colombia. *Boletín De Geología*, 43–3.
<https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistaboletindegologia/article/view/12701/11663>

Bedoya Velásquez, R. D., & Castro, S. J. (s.f.). ASPECTOS GEOLÓGICOS – MINEROS DEL YACIMIENTO DE MERCURIO DE ARANZAZU, CALDAS.

Brooks, W. E. (2012). *Colombia Mercury Inventory 2011. Geología Colombiana*, 37.

<https://revistas.unal.edu.co/index.php/geocol/article/view/32891>

Cuellar Cárdenas, M. A., Sánchez Botero, C. A., & Valencia Marín, M. (2003).

CARACTERIZACIÓN PETROGRÁFICA Y DEFORMATIVA DE LAS ROCAS AFLORANTES EN LOS ALREDEDORES DE LA FALLA SAN JERÓNIMO, AL ESTE DEL MUNICIPIO DE MANIZALES. UNIVERSIDAD DE CALDAS FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES PROGRAMA DE GEOLOGÍA.

Food and Drug Administration. (2016, May). *HECHOS SOBRE ALIMENTOS: Arsénico en el arroz y el cereal de arroz: Lo que usted debe saber. Food and Drug Administration.*

Retrieved September 10, 2023, from

<https://www.fda.gov/media/98265/download#:~:text=Los%20cultivos%20absorben%20el%20ars%C3%A9nico,inorg%C3%A1nico%20es%20el%20m%C3%A1s%20tóxico.>

Gobierno de Caldas. (2021). *Gobierno de Caldas - Municipio de Aranzazu.*

site.caldas.gov.co. <https://site.caldas.gov.co/component/k2/item/6-municipio-de-aranzazu#:~:text=La%20base%20econ%C3%B3mica%20del%20municipio,de%20levante%20%20engorde%20y%20leche.>

González Iregui, H. (1980). *GEOLOGÍA DE LAS PLANCHAS 167 (SONSON) Y 187(SALAMINA) (Instituto Colombiano de Geología y Minería, Ed.; INFORME 1760, Vols. 23–1). Boletín Geológico.*

González Iregui, H. (2001). *GEOLOGÍA DE LAS PLANCHAS 206 MANIZALES Y 225 NEVADO DEL RUÍZ: Escala 1 :100.000. INGEOMINAS.*

https://srvags.sgc.gov.co/Flexviewer/Estado_Cartografia_Geologica/

Instituto Geográfico Agustín Codazzi. (2020). Datos Abiertos Cartografía y Geografía (Cartografía Base Escala 1:25.000) [Conjunto de datos].

<https://geoportal.igac.gov.co/contenido/datos-abiertos-cartografia-y-geografia>

Iribarren, I., Alvaro, Pinilla, P., Instituto Geológico y Minero de España, & Ministerio de Educación y Ciencia (Eds.). (2008). DETERMINACION DE NIVELES DE FONDO Y NIVELES GENERICOS DE REFERENCIA PARA METALES EN SUELOS DE LA COMUNIDAD AUTONOMA DE ARAGON (PROYECTO No 406: ASISTENCIA TECNICA A LA COMUNIDAD AUTONOMA DE ARAGON EN MATERIA DE SUELOS CONTAMINADOS).

https://info.igme.es/SidPDF/130000/253/130253_0000003.pdf

Kabata Pendias, A., & Mukherjee, A. B. (2007). Trace Elements from Soil to Human. In Springer eBooks. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-32714-1>

Lenntech. (s. f.). Tabla periódica de los elementos. Recuperado 25 de abril de 2023, de <https://www.lenntech.es/periodica/tabla-periodica.htm>

Lozano Q, H., Pérez S, H., & Vesga G, C. J. (1984). Prospección geoquímica y génesis del mercurio en el flanco occidental de la cordillera Central de Colombia: municipios de Aránzazu, Salamina y Pacora, departamento de Caldas. Boletín Geológico, 27–1, 77–169.

<https://doi.org/10.32685/0120-1425/bolgeol27.1.1984.436>

Macías Vázquez, F., & Calvo De Anta, R. (2008). Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia. Xunta De Galicia, Consellería De Medio Ambiente E Desenvolvemento Sostible.

<https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=700884>

Mendoza, O., Perez-Avila, A., Jiménez, J. F., Mendoza, O. H., Ajiaco, F., Castellanos, F., Duarte, J., Ceballos, L., Portilla, K. A., Cruz-Sarmiento, N., & Prieto-Rincón, G. (2020).

Ministerio de Salud de Argentina. (n.d.). *Información General Sobre Sustancias Tóxicas e Intoxicaciones*. Argentina.gob.ar; Programa de Prevención y Control de Intoxicaciones Dirección Nacional de Emergencias Traumas y Desastres. Retrieved February 3, 2023, from <https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/generalidades-sobre-toxicos-intoxicaciones.pdf>

MINSALUD. (2016, January). *PROCESO DE PARTICIPACION PARA LA PROMOCIÓN DE LA SALUD Y LA PREVENCIÓN DE LA ENFERMEDAD: Dirección de Promoción y Prevención Grupo de Gestión para la promoción y la prevención*. Recuperado el 12 de Octubre del 2022 <https://www.minsalud.gov.co/sites/rid/Lists/BibliotecaDigital/RIDE/VS/PP/ENT/participacion-promocion-salud-prevencion-enfermedad.pdf>

Morer, J. Y., & Nicholls V, E. (1960). *Visita a la mina de mercurio “La Esperanza”, municipio de Aranzazu, departamento de Caldas: Informe N° 1354 (Servicio Geológico Nacional & Ministerio de Minas y Petroleos, Eds.)*.

National Institutes of Health. (2022). *Yodo. Office of Dietary Supplements*. Revisado el 12 de Noviembre, 2022, de <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Iodine-DatosEnEspañol/#:~:text=S%C3%AD%2C%20si%20se%20ingiere%20en,tiroidea%20y%20c%C3%A1ncer%20de%20tiroides>.

Osorio Escobar, D., Henao Idárraga, L. M., Toro Toro, L. M., Moreno Sánchez, M., & Ruíz Jiménez, E. C. (2022). *Características geológicas de la unidad de esquistos del Complejo Arquía, al occidente de Manizales en el sector de La Manuela y Lisboa, Colombia*. *Revista De*

La Asociación Geológica Argentina, 79–3.

<https://revista.geologica.org.ar/raga/article/download/1594/1604/6483>

Pinzón, C., Echeverri, J. F., Murcia, H., & Schonwalder-Ángel, D. (2018). Petrogénesis y condiciones de cristalización del domo intracratérico del volcán Cerro Bravo, Colombia.

Boletín De Geología, 40(3), 67–84. <https://doi.org/10.18273/revbol.v40n3-2018004>

Pulido U, O. H. (1988). RECONOCIMIENTO REGIONAL PARA MINERALIZACIONES DE ORO DI SEMINADO EN TRES ZONAS DE LOS DEPARTAMENTOS DE CALDAS, QUINDIO Y TOLIMA, COLOMBIA: Informe 1947. In MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA & INGEOMINAS (Eds.), Boletín Geológico (Vols. 29–2, Issues 0120–1425). Retrieved August 9, 2023, from <https://revistas.sgc.gov.co/index.php/boletingeo/article/view/229>

Reimann, C., & De Caritat, P. (1998). Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Springer.

<https://doi.org/10.1007/978-3-642-72016-1>

Restrepo, J.J. & Toussaint, J.F. 2020. Tectonostratigraphic terranes in Colombia: An update. First part: Continental terranes. In: Gómez, J. & Mateus–Zabala, D. (editors), The Geology of Colombia, Volume 1 Proterozoic – Paleozoic. Servicio Geológico Colombiano, Publicaciones Geológicas Especiales 35, p. 37–63. Bogotá.

<https://doi.org/10.32685/pub.esp.35.2019.03>

Ríos, M. J. (18 de Agosto, 2022). Aranzazu hará un nuevo plantón en rechazo a la minería. Caracol Radio.

https://caracol.com.co/emisora/2021/08/05/manizales/1628185876_205295.html

Rodríguez, G., & Arango, M. I. (2013). REINTERPRETACIÓN GEOQUÍMICA Y RADIOMÉTRICA DE LAS METABASITAS DEL COMPLEJO ARQUÍA. *Boletín De Geología*, 35–2(0120–0283). <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=349631997005>

Rodríguez, G., & Cetina, T. L. M. (2016). CARACTERIZACIÓN PETROGRÁFICA y QUÍMICA DE ROCAS DE CORTEZA OCEÁNICA DEL COMPLEJO QUEBRADAGRANDE y COMPARACIÓN CON ROCAS DE LA UNIDAD DIABASAS DE SAN JOSÉ DE URAMA. *Boletín De Geología*, 38(2), 15–29. <https://doi.org/10.18273/revbol.v38n3-2016001>

Rodríguez, G., & Zapata, G. (2013). Análisis comparativo entre la formación barroso y el complejo quebradagrande: un arco volcánico toleítico-calcoalcalino, segmentado por el sistema de fallas de Romeral en los Andes del norte. *Boletín Ciencias De La Tierra*, 33(0120–3630), 39–58. <https://dialnet.unirioja.es/download/articulo/4416160.pdf>

Rosero Céspedes, J. S., & Valencia Mejía, J. D. (2007). PETROGRAFÍA DEL COMPONENTE VOLCÁNICO DE LA SECUENCIA VOLCANOCLÁSTICA DE ARANZAZU (C. A. Borrero Peña, Ed.). UNIVERSIDAD DE CALDAS, FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES, PROGRAMA GEOLOGÍA.

Ruiz Cruz, R. A. (2014). Comportamiento epidemiológico de las concentraciones de metales pesados y oligoelementos en muestras de cabello de niños en edad escolar de la ciudad de Elche. (Doctor). Universidad Miguel Hernández de Elche.

<http://dspace.umh.es/handle/11000/1633?mode=full>

Salgado, D. (24 Julio, 2021). Resisten en Aranzazu: solicitudes mineras que asustan. *La Patria*. <https://archivo.lapatria.com/economia/resisten-en-aranzazu-solicitudes-mineras-que->

[asustan-478210](#) Tapias, J. G., Ramírez, N. E. M., Nivia, A., & Diederix, H. (2015). *Geological Map of Colombia 2015*. ResearchGate. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3446.5366>

Saz, P., Gálves, J. J., Ortiz, M., & Saz, S. (2010). *Oligoterapia. fundamentos*. *Offarm*, 29–6, 86–91. [https://www.elsevier.es/pt-revista-offarm-4-articulo-oligoterapia-fundamentos-X0212047X10875698#:~:text=Macrolementos%20o%20elementos%20abundantes%3A%20ox%20C3%ADgeno,%20C%20cloro%20C%20hierro%20y%20magnesio.&text=Elementos%20traza%20\(oligoelementos\)%3A%20fl%20C3%BAor,%20C%20molibdeno%20C%20cromo%20y%20cobalto](https://www.elsevier.es/pt-revista-offarm-4-articulo-oligoterapia-fundamentos-X0212047X10875698#:~:text=Macrolementos%20o%20elementos%20abundantes%3A%20ox%20C3%ADgeno,%20C%20cloro%20C%20hierro%20y%20magnesio.&text=Elementos%20traza%20(oligoelementos)%3A%20fl%20C3%BAor,%20C%20molibdeno%20C%20cromo%20y%20cobalto).

Toro Toro, L. M., Borrero Peña, C. A., & Ayala Carmona, L. F. (2011). *PETROGRAFÍA Y GEOQUÍMICA DE LAS ROCAS ANCESTRALES DEL VOLCÁN NEVADO DEL RUIZ*.

Boletín De Geología, 32(1). Recuperado a partir de

<https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistaboletindegologia/article/view/1010>

Valencia, J., & Urbina, E. (14 Febrero, 2021). *ANALISIS y DIAGNOSTICO ORGANIZACIONAL EXITO*. Scribd. Retrieved November 10, 2023, from

[https://es.scribd.com/document/494962134/ANALISIS-Y-DIAGNOSTICO-](https://es.scribd.com/document/494962134/ANALISIS-Y-DIAGNOSTICO-ORGANIZACIONAL-EXITO)

[ORGANIZACIONAL-EXITO](#)

Vinasco, C. J., Cordani, U. G., González, H. E., Weber, M., & Pelaez, C. (2006). *Geochronological, isotopic, and geochemical data from Permo-Triassic granitic gneisses and granitoids of the Colombian Central Andes*. *Journal of South American Earth Sciences*, 21(4), 355–371. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2006.07.007>

Víctor, L. G. J. (2015). *Determinación de Pb, Cd, As en aguas del río Santa en El Pasivo Minero Ambiental de Recuay, Ticapampa; Recuay – Ancash*.

<https://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/20.500.12672/4205>

Wild, L. (2020). El magnesio y los minerales de tu cuerpo son absolutamente esenciales.

Revista Anales, 1(378), 401–421.




<https://revistadigital.uce.edu.ec/index.php/anales/article/view/3669>

Apéndices

Apéndice A - Resultados de análisis DRX

	LABORATORIO DE RAYOS X		Código: F-T-D-04
	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER		Versión: 02
	INFORME DE RESULTADOS		
Fecha (aaaa-mm-dd)	2023-03-10	INFORME N°	INF-23043-DRX
DATOS DEL CLIENTE			
Empresa	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER		
Nombre	José Antonio Henao Martínez		
Dirección	Parque Tecnológico Guatiguará	NIT o C.C	890.201.213-4
Ciudad	Piedecuesta- Santander	Orden de Compra	
e-mail	direccionrx@uis.edu.co; jahenao@uis.edu.co	Teléfono	6344000 Ext. 1242
TIPO DE ENSAYO			
Ensayo	DRX-03	Identificación y cuantificación de fases cristalinas no arcillosas por Difracción de Rayos X	
Observaciones	• Una (1) muestra inorgánica		
TOMA Y ANÁLISIS DE DATOS			
Fecha de Recepción de las Muestras (aaaa-mm-dd)	2023-02-23	Fecha de Registro (aaaa-mm-dd)	2023-02-23
Tipo de Muestras	Inorgánicas	Fecha de Análisis de Resultados (aaaa-mm-dd)	2023-03-09
RESULTADOS OBTENIDOS			
En la Tabla 1 se muestran las fases cristalinas identificadas y cuantificadas en la muestra 23-0129. Los porcentajes reportados corresponden a la relación entre las fases policristalinas cuantificadas sin considerar el porcentaje de material amorfo.			
Código interno de laboratorio	Referencia cliente	Descripción o Clasificación Preliminar de la muestra	
23-0129	Mineral de mercurio	Roca con posible mercurio	

Apéndice A (Continuación) - Resultados de análisis DRX



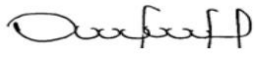
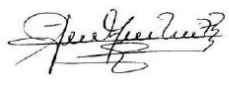
	LABORATORIO DE RAYOS X			Código: F-T-D-04
	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER			Versión: 02
	INFORME DE RESULTADOS			
Muestra N°	23-0129			
Tabla 1. Fases cristalinas identificadas en la muestra con código interno			23-0129	
		PDF No	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalino		PDF 01-073-2361	Dolomita	75,35%
		PDF 01-073-0172	Silicato hidroxido aluminio y magnesio	7,68%
		PDF 01-076-9281	Cuarzo	4,57%
		PDF 01-071-5208	Pirita	3,73%
		PDF 01-075-0856	Pirofilita-1A	2,70%
		PDF 01-070-0983	Yeso	1,89%
		PDF 01-070-6506	Cloritoide-2A	1,77%
		PDF 01-078-1996	Caolinita-1A	1,14%
		PDF 01-072-1214	Calcita	<1%
		PDF 01-076-7597	Jarosita	<1%
Nota:	• En el perfil de difracción experimental se observaron reflexiones que no pudieron ser asignadas a una fase conocida.			
OBSERVACIONES				
Los resultados se relacionan únicamente a los especímenes de las muestras analizadas.				
Para corroborar la presencia de las fases reportadas se debe realizar un análisis elemental.				
Si desea expresar su percepción con respecto al presente servicio o ensayo, hágalo por medio del correo electrónico calidadrx@uis.edu.co o al PBX: (57-7) 6344000 extensión: 3512.				
No se debe reproducir el informe de ensayo excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita del laboratorio				
Atentamente:				
Elaboró	Revisó	Aprobó		
				
Juan Sebastian Villarreal Pinzón Profesional Laboratorio Rayos X Ingeniero Ambiental 151021-0527580 SDT	Diego Fernando Hernández Pardo Supervisor área de minerales MSc. Ingeniería de Materiales SN231-69869	José Antonio Henao Martínez Director Laboratorio de Rayos X PhD-MSc -Químico PQ-0321		

Apéndice B - Resultados de análisis FRX

	LABORATORIO DE RAYOS X		Código: F-T-D-04
	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER		Versión: 02
	INFORME DE RESULTADOS		
Fecha (aaaa-mm-dd)	2023-03-10	INFORME N°	INF-23043-FRX
DATOS DEL CLIENTE			
Empresa	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER		
Nombre	José Antonio Henao Martínez		
Dirección	Parque Tecnológico Guatiguará	NIT o C.C	890.201.213-4
Ciudad	Piedecuesta- Santander	Orden de Compra	
e-mail	direccionrx@uis.edu.co; jahenao@uis.edu.co	Teléfono	6344000 Ext. 1242
TIPO DE ENSAYO			
Ensayo	FRX-02	Análisis elemental Cuantitativo por Fluorescencia de Rayos X (Na-U). Muestras Minerales	
Observaciones	• Registro de datos y análisis de una (1) muestra.		
TOMA Y ANÁLISIS DE DATOS			
Fecha de Recepción de las Muestras (aaaa-mm-dd)	2023-02-23	Fecha de Registro (aaaa-mm-dd)	2023-02-24
Tipo de Muestras	Inorgánico	Fecha de Análisis de Resultados (aaaa-mm-dd)	2023-03-02
RESULTADOS OBTENIDOS			
En la Tabla 1 se describen los porcentajes elementales y en forma de óxidos de los especímenes seleccionados de la muestra identificada con código interno 23-0129.			
Código interno de laboratorio	Referencia cliente	Descripción o Clasificación Preliminar de la muestra	
23-0129	Mineral de mercurio	Roca con posible mercurio	

Apéndice B (Continuación) - Resultados de análisis FRX

Página 2 de 2

		LABORATORIO DE RAYOS X			Código: F-T-D-04
		UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER			Versión: 02
		INFORME DE RESULTADOS			
Muestra N°	23-0129				
Tabla 1. Porcentaje cuantitativo en óxidos y elemental de la muestra identificada con código 23-0129					
	ELEMENTO	CONCENTRACIÓN	COMPUESTO	CONCENTRACIÓN	
	Ca	13,69%	CaO	19,15%	
	Mg	6,90%	MgO	11,44%	
	Si	5,65%	SiO ₂	12,09%	
	Fe	5,51%	Fe ₂ O ₃	7,87%	
	Al	4,63%	Al ₂ O ₃	8,75%	
	S	1,48%	SO ₃	3,69%	
	Na	0,35%	Na ₂ O	0,47%	
	Mn	0,17%	MnO	0,23%	
	Ti	0,16%	TiO ₂	0,27%	
	K	0,11%	K ₂ O	0,13%	
	Hg	0,11%	Hg	0,11%	
	P	0,03%	P ₂ O ₅	0,07%	
	Sr	0,02%	SrO	0,03%	
	Cr	0,01%	Cr ₂ O ₃	0,02%	
Elementos minoritarios					
	ELEMENTO	CONCENTRACIÓN	COMPUESTO	CONCENTRACIÓN	
	Ni	78 PPM	NiO	99 PPM	
	As	59 PPM	As ₂ O ₃	78 PPM	
	Cu	49 PPM	CuO	61 PPM	
	Zr	35 PPM	ZrO ₂	47 PPM	
			CO₃	35,60%	
Nota:	<ul style="list-style-type: none"> - Todos los compuestos están ordenados según su composición elemental. - Se identifica Re pero no es cuantificable. - Se emplea CO₃ para compenazar la matriz de cuantificación y normalizar los datos. 				
OBSERVACIONES					
Los resultados se relacionan únicamente a los especímenes de las muestras analizadas.					
Si desea expresar su percepción con respecto al presente servicio o ensayo, hágalo por medio del correo electrónico calidadrx@uis.edu.co o al PBX: (57-7) 6344000 extensión: 3512.					
No se debe reproducir el informe de ensayo excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita del laboratorio					
Atentamente;					
Elaboró	Revisó		Aprobó		
					
Juan Sebastian Villarreal Pinzón Profesional Laboratorio Rayos X Ingeniero Ambiental 151021-0527580 SDT	Diego Fernando Hernández Pardo Supervisor área de minerales. MSc.Ingeniería de Materiales SN231-69869		José Antonio Henao Martínez Director Laboratorio de Rayos X PhD-MSc -Químico PQ-0321		

Apéndice C - Espectrofotometría de Absorción Atómica

	LABORATORIO DE CROMATOGRAFÍA Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	CÓDIGO: CM-FSE-12
	INFORME DE RESULTADOS Código: 993724-AO	VERSIÓN: 06 PÁGINA 2 de 2

4. RESULTADOS

Tabla 1. Nivel mínimo de cuantificación (NMC) y concentración de mercurio determinada en la(s) muestra(s).

Código de la muestra	Identificación de la muestra	Concentración de Hg, mg/kg*
993724-01-AO	ID MUESTRA: 1 ESCURRIMIENTO DE SUELOS (MINA ABAJO)	3,78
993724-02-AO	ID MUESTRA: 2 ESCURRIMIENTO DE SUELOS (MINA ABAJO)	0,28
993724-03-AO	ID MUESTRA: MUESTRAS DE CABELLO / REYNALDO OROZO	< 0,01
993724-04-AO	ID MUESTRA: MUESTRAS DE CABELLO / CARLOS ANGARITA	0,59
993724-05-AO	ID MUESTRA: MUESTRAS DE CABELLO / CAMILA AMAYA	0,12
993724-06-AO	ID MUESTRA: MUESTRAS DE CABELLO / MILENA SANTANDER	0,15
993724-07-AO	ID MUESTRA: MUESTRAS DE CABELLO / SANDRA MILENA OROZCO	0,01
993724-08-AO	ID MUESTRA: MUESTRAS DE CABELLO / FABIOLA VILLA	0,01

Nivel mínimo de cuantificación del método empleado (NMC= 0,01 mg de Hg/kg de muestra).
*promedio de dos mediciones

	Nombre	Profesión	Cargo
Elaboró	William SALGAR RANGEL	Químico M.Sc.	Subdirector Técnico
Revisó	Elizeth MATAJIRA	Química	Subdirectora de Aseguramiento de Calidad
Autorizó	Elena E. STASHENKO	Química Ph.D.	Directora General Laboratorio CROM-MASS

Informe firmado digitalmente.

WILLIAM
SALGAR RANGEL

Firmado digitalmente por
WILLIAM SALGAR RANGEL
Fecha: 2023.06.22 06:29:07
-05'00'

Revisó: *Elizeth Yamith Matajira*
Elizeth Matajira, Química.
Subdirectora de Aseguramiento de la Calidad

ELENA
STASHENKO

Firmado digitalmente
por ELENA STASHENKO
Fecha: 2023.06.22
09:25:55 -05'00'

----- Fin del informe de resultados -----

Apéndice C (Continuación) - Resultados de Espectrofotometría De Absorción Atómica

	LABORATORIO DE CROMATOGRAFÍA Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	CÓDIGO: CM-FSE-12
	INFORME DE RESULTADOS Código: 993724-AO	VERSIÓN: 06
		PÁGINA 1 de 2

1. DATOS GENERALES

INFORME DE ENSAYO	
FECHA DE RECEPCIÓN:	2023-06-08
FECHA DE ANÁLISIS:	2023-06-16
FECHA DE EMISIÓN:	2023-06-21
ANÁLISIS:	DETERMINACIÓN DE MERCURIO TOTAL EN MATRICES SÓLIDAS POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA UTILIZANDO UN ANALIZADOR CON CORRECCIÓN DE FONDO BASADA EN EL EFECTO <i>ZEEMAN</i>
DOCUMENTO NORMATIVO:	Procedimiento interno del laboratorio CROM-MASS.

MUESTRA(S) RECIBIDA(S) PARA ANÁLISIS	
SOLICITANTE:	Departamento de Salud Pública - Escuela de Salud Pública UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER (Carrera 32 N° 29-31, Bucaramanga, Santander).
IDENTIFICACIÓN DE LA(S) MUESTRA(S):	Véase Tabla 1
ANÁLISIS SOLICITADO:	Determinación de mercurio total en muestra basada en el efecto <i>Zeeman</i>
DESCRIPCIÓN DE LA(S) MUESTRA(S):	Suelo-cabello
téfono:	312 556 6493
	anализador con corrección de fondo

2. OBSERVACIONES O DESVIACIONES (SI APLICA):

ÍTEM	OBSERVACIÓN
Embalaje en buen estado (sin fisuras, perforaciones, tapas quebradas, ni suciedad)	Ninguna
Embalaje adecuado	Ninguna
Preservación adecuada de las muestras (pilas refrigerantes).	Ninguna
Frasco de vidrio ámbar o transparente (forrados con papel aluminio)	Ninguna
Estado del almacenamiento de las muestras (frascos sin quiebre, sin derrames)	Ninguna
Cantidad de muestra (mínimo aproximado 500 cm ³)	Ninguna

Nota 1: Este informe de resultados corresponde únicamente a las muestras recibidas y analizadas por el laboratorio.

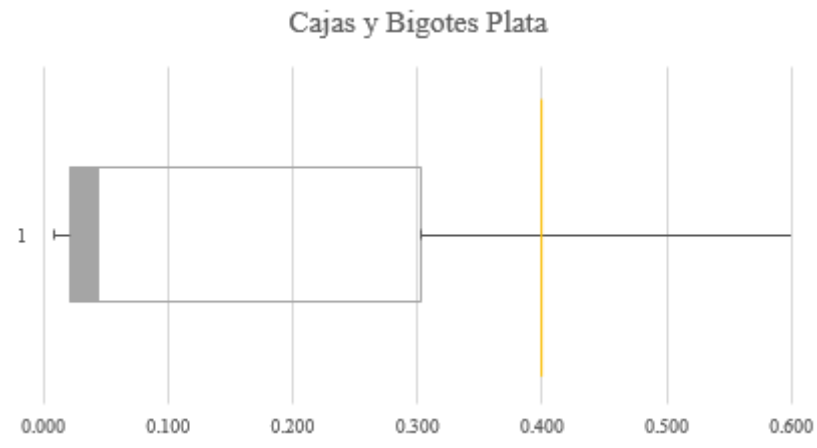
Nota 2: Sin la aprobación del laboratorio no se debe reproducir el informe, excepto cuando se reproduce en su totalidad.

Nota 3: El laboratorio no es responsable de la información suministrada por el cliente.

3. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

Preparación de la muestra:	El análisis de la(s) muestra(s) se llevó a cabo utilizando un espectrómetro de absorción atómica diferencial (anализador de mercurio RA-915M) con corrección de fondo por efecto <i>Zeeman</i> (<i>Lumex Instruments</i> , St. Petersburg, Rusia) con aditamento PYRO915+ para análisis de muestras sólidas mediante pirolisis y tubo fotomultiplicador como detector, 254 nm.
-----------------------------------	---

Apéndice D - Diagrama discriminado de Cajas y bigotes de la Plata.



Apéndice E - Diagrama discriminado de Cajas y bigotes del Yodo.

