



Vigilada Mineducación

Identificación de cadmio (Cd) soluble en rocas fosfóricas y su relación con diversas propiedades encontradas sobre yacimientos empleados para la producción de fertilizantes de la Cordillera Oriental.

Autor:

Pablo Alejandro Rojas Jaimes

Trabajo de grado

Asesora:

Diana Cristina Ortega Pérez - PhD

Universidad EAFIT

Departamento de Ciencias de la Tierra

Pregrado de Geología

Medellín, Colombia

Mayo de 2022

Tabla de contenido

1. Introducción.....	4
2. Generalidades.....	5
2.1. Pregunta de investigación.....	5
2.2. Hipótesis.....	5
2.3. Objetivo general.....	5
2.4. Objetivos específicos.....	6
Capitulo I.....	6
3. Contexto geológico de los depósitos de roca fosfórica.....	6
3.1. Formación Plaeners.....	7
3.2. Formación la luna.....	8
3.3. Grupo Olini.....	9
Capitulo II.....	9
4. Marco conceptual.....	9
4.1. Generalidades del cadmio y sus efectos en la salud y la economía cacaotera.....	10
4.2. Disponibilidad del Cd en suelo y rocas fosfóricas.....	12
4.3. Rocas fosfóricas y su papel en la industria de los fertilizantes fosfóricos.....	14
4.4. Génesis, Ocurrencia y Mineralogía de la roca fosfórica.....	15
4.5. Fenómenos de solubilidad.....	17
4.5.1. Solubilidad de la Roca fosfórica.....	17
4.5.2. Solubilidad del cadmio (Cd).....	17
5. Metodología.....	18
5.1. Etapa 1.....	19
5.2. Etapa 2.....	19
5.2.1. Determinación de Propiedades Físicas.....	20
5.2.2. Determinación de propiedades Químicas.....	20
5.2.3. Determinación de propiedades mineralógicas.....	21
5.3. Etapa 3.....	21
Capitulo III.....	22
6. Resultados.....	22
6.1. Resultados asociados a los patrones de comportamiento teóricos.....	22
6.2. Resultados de caracterización mineral.....	23
6.2.1. Preparación de muestras.....	23

6.2.2.	Determinación de propiedades físicas de las muestras seleccionadas.	23
6.2.3.	Resultados asociados a la determinación de propiedades Químicas.	25
6.2.4.	Resultados asociados a la determinación de propiedades mineralógicas.....	28
7.	Discusión de resultados de laboratorio.....	30
8.	Discusión.....	32
9.	Conclusiones	36
10.	Recomendaciones.....	37
11.	Bibliografía.....	38
	Anexos.....	41

Lista de figuras.

Figura 1	Relación del Cd con la industria del cacao y los fertilizantes fosfatados. Elaborado por el autor.....	10
Figura 2	Limites de Cd en fertilizantes fosfatados alrededor del mundo. Swe, 2012.....	13
Figura 3	Ambientes de formación de las fosforitas. Tomado y modificado de DGDM de México, 2018.....	15
Figura 4	A) Muestra PRFB: Roca fosfórica pulverizada procedente del municipio de Sogamoso, Boyacá. B) Muestra PRFNS: Roca fosfórica procedente de Sardinata, Norte de Santander, C) Muestra PRFH: Roca fosfórica procedente de Aipe, Huila.	24
Figura 5	Porcentaje de retenidos sobre las mallas #20 y #100 para las muestras PRFB, PRFNS y PRFH.....	25
Figura 6	Espectrómetro de Difracción de Rayos X para las Muestras PRFB, PRFNS y PRFH. A) Muestra PRFB se compone de fluorapatito, cuarzo y calcita. B) Muestra PRFNS presenta fluorapatito y cuarzo. C) Muestra PRFH tiene cuarzo, fluorapatito y yeso.	30

Lista de tablas

Tabla 1	cantidad de retenidos por las mallas #20 y #100 para las muestras PRFB, PRFNS y PRFH.....	24
Tabla 2	Análisis FRX entregados por Cocoltec para las muestras PRFB, PRFNS, y PRFH.(N.D: No Detectable).	26
Tabla 3	Ensayo ICP plasma en Cd y Ca para las muestras PRFB, PRFNS y PRFH.	27
Tabla 4	Valores pH obtenidos para las muestras PRFB, PRFNS y PRFH.	27
Tabla 5	Valores de conductividad para las muestras PRFB,PRFNS y PRFH. (calculados en ds/m).	28

Resumen

El cadmio(Cd) es un elemento químico que puede causar graves efectos en la salud tras su ingestión, por lo cual existen muchas normativas que controlan y/o evitan la ingestión del mismo. Productos como el cacao, han reportado cantidades traza de Cd, generando un grado de afectación en la economía nacional, debido a que este producto, reporta rangos que no son permitidos en otros países; conllevando a una desestabilización de este sector de la economía. Investigaciones de procedencia de este elemento, destacan fuentes naturales como el vulcanismo, la atmosfera y océanos; pero también reconocen otras fuentes antropogénicas como los combustibles fósiles y por la adición de fertilizantes a base de roca fosfórica. Este último es el caso a estudiar, ya que este material, se caracteriza por tener un gran contenido nutricional (P₂O₅, CaO y MgO); convirtiéndolo en un material atractivo para la industria agropecuaria, pero además puede incluir cantidades trazas de cadmio total y soluble dentro de su estructura. Esta investigación tiene el propósito de establecer la existencia y analizar el comportamiento del Cd soluble, en rocas fosfóricas empleadas como fertilizantes, resaltando diversos yacimientos localizados sobre la cordillera oriental Colombiana. Las principales zonas de explotación de roca fosfórica del país, están localizadas sobre la cordillera oriental, en los departamentos de Boyacá, Norte de Santander y Huila, y se caracterizan por presentar un alto valor nutricional. Finalmente, se pretende explicar desde el punto de vista geológico el comportamiento del Cd soluble en las zonas de interés, la forma como este puede solubilizarse, los diversos factores que pueden condicionar las variaciones que estos puedan presentar y como los ambientes de formación juegan un papel relevante en esta problemática que está afectado el sector cacaotero del país.

Palabras clave: Cadmio (Cd); Roca Fosfórica; Fertilizante; Cacao; Soluble; Cordillera oriental; Salud; Fuentes naturales y antropogénicas; disponible; reactivo.

1. Introducción.

El cadmio (Cd) es un elemento químico que puede causar graves efectos en la salud humana tras su ingestión, por lo cual existen muchas normativas que controlan y/o evitan la ingestión del mismo. Se ha descubierto que el alto contenido de Cd encontrado en cultivos y frutas, conlleva a que muchos productos agrícolas no cumplan con los estándares de exportación, generando un impacto negativo en la economía nacional. El cacao es un ejemplo de lo dicho anteriormente, todavía no está claro qué factores generan o producen el contenido de Cd en los cultivos, pero es probable que este elemento esté incluido en los fertilizantes adicionados a los cultivos, entre otras causas.

El gran contenido de P_2O_5 , CaO y MgO hace que la roca fosfórica sea uno de los principales insumos para la formulación de fertilizantes, y en muchos casos puede llegar a representar el 100% de su composición. Este insumo mineral puede tener cantidades trazas de Cd soluble dentro del sistema y esto es lo que se pretende demostrar en esta investigación. El propósito es comprobar la presencia de Cd soluble en muestras de roca fosfórica de uso comercial en Colombia que son utilizadas en la elaboración de productos para la corrección de suelos (enmiendas y fertilizantes).

El proyecto está concentrado en las principales zonas de explotación de roca fosfórica del país, localizadas en la Cordillera Oriental, en los municipios de Sardinata (Norte de Santander), Sogamoso (Boyacá) y Aipe (Huila). Es importante mencionar que estos lugares además de concentrar la industria de fertilizantes fosfatados, también son los lugares que presentan la mejor calidad para ser usados en la elaboración de fertilizantes.

Finalmente, este proyecto nació en el 2020, a partir de diversos cursos del pregrado de geología y del semillero de Geología económica de la Universidad EAFIT, el cual abordó dicha problemática desde diversos puntos de vista, con el propósito de llegar a resolver diversos cuestionamientos mencionados a continuación: ¿Existe Cd soluble dentro de las muestras analizadas?, ¿Cómo se presenta el Cd en cada muestra?, ¿Por qué se presentan estos niveles en los fertilizantes?, partiendo de los diversos ambientes de formación encontrados explicar ¿Cómo podría remplazar el Cd otros componentes encontrados en las rocas fosfóricas estudiadas? Estos cuestionamientos serán

resueltos, mediante la búsqueda de diversas bases de datos bibliográficos, el uso de diversos métodos de laboratorio encargados de analizar propiedades físicas, químicas y mineralógicas, con el objeto de realizar un análisis completo de las materias primas seleccionadas para el estudio, y de este modo aportar a la solución de un problema nacional.

2. Generalidades.

2.1. Pregunta de investigación.

¿Existen niveles representativos de Cadmio(Cd) total y soluble en rocas fosfóricas utilizadas como fertilizantes en Colombia y de presentarse cuál podría ser su fuente geológica?

2.2. Hipótesis.

Se fundamenta en el hallazgo de niveles representativos de Cd soluble en diferentes plantaciones de cacao, generando enfermedades en el sistema digestivo como el cáncer. Se cree que existen diferentes fuentes de adición de Cd a este tipo de plantas, las cuales pueden ser: fuentes directas aportadas por especies mineralógicas que solubilizan este elemento y lo dejan disponible para que la planta lo tome, y fuentes indirectas que tienen relación con vertimiento de desechos industriales y/o el aporte desde fertilizantes. Este último es el caso de estudio, buscando abordar el estudio de Cd en fertilizantes desde el punto de vista geológico, en diversas partes del territorio colombiano. Se piensa que este elemento puede encontrarse soluble o disponible en minerales como el apatito, exhibiendo la posibilidad que el Cd esté presente en su estructura como efecto de la sustitución iónica de elementos como el calcio o el zinc. Esto puede generarse por medio de varios mecanismos que permitan la solubilidad del Cd desde su estructura cristalina, de manera que lo entregue al suelo y desde allí esté disponible para ser tomado por las raíces de las plantas.

2.3. Objetivo general.

Establecer la existencia de Cd soluble en roca fosfóricas empleadas para la producción de fertilizantes, y su relación con propiedades geológicas, mineralógicas y de uso, en diferentes yacimientos de la Cordillera Oriental.

2.4. Objetivos específicos.

- Identificar teóricamente a partir de información secundaria, patrones de comportamiento de Cd en rocas fosfóricas de uso industrial, destacando la solubilidad del mismo en diversos ambientes geológicos hallados en el Cretácico Superior Colombiano.
- Caracterizar tres muestras de roca fosfórica ubicadas en yacimientos de la Cordillera Oriental, por medio de propiedades físicas, químicas y mineralógicas, que ayuden a soportar o relacionar la existencia de Cd total y soluble.
- Establecer patrones de comportamiento geológicos que permitan determinar la relación del Cd soluble con las muestras de estudio.

Capítulo I.

3. Contexto geológico de los depósitos de roca fosfórica.

Sobre la Cordillera Oriental, se encuentran localizados los principales depósitos de roca fosfórica del país, destacándose el grupo Guadalupe, la formación La Luna y grupo Olini. Inicialmente, se tiene registro de diversos procesos de *rifting* asociados a la disolución de Pangea durante el Triásico (p.e. Cediél *et al.*, 2003; Sarmiento *et al.*, 2006). Más adelante, en el Jurásico, se desarrolló la formación de un arco magmático convergente, relacionado con la subducción del pacífico (p.e. Toussaint & Restrepo, 1989; Sarmiento *et al.*, 2006). Razón por la cual, se tiene registro de la formación y depositación de facies continentales y volcánicas en cuencas extensionales en el territorio colombiano durante este periodo de tiempo (Mojica *et al.*, 1996; Pindell & Dewey, 1982).

Estas cuencas extensionales, durante el Cretácico Inferior, se encargaron de acumular diversas facies marinas someras en la región, generando un gran sistema de cuencas extensionales al oriente del país, la cual se vio interrumpida por la acreción de los terrenos oceánicos de la Cordillera Occidental (Sarmiento *et al.*, 2006). Se cree que esta cuenca limitó al Norte sobre el macizo de Santander, al Este con el sistema de fallas inversas de la Cordillera Oriental, al Sur con el sistema de fallas Algeciras-Garzón y al Oeste con el sistema de fallas Bituima y La Salina (Lozano, 2014).

Se debe tener en cuenta que los procesos iniciales en dicha cuenca se vieron marcados por esfuerzos extensionales durante el mesozoico, los cuales originaron una cuenca intra-arco donde se inició la depositación de diversas formaciones que posteriormente fueron afectadas por procesos de cabalgamientos (Gómez *et al.*, 1999; Sarmiento, 2001). Otras investigaciones del Paleógeno mencionan la existencia de un *Foreland Basin*, influenciado por la carga topográfica de la Cordillera Central, sin embargo, la explicación más acertada para esta zona, tomando en cuenta diversos puntos de vista, consta de la existencia de una cuenca extensional del Neógeno, la cual presentó procesos tectónicos de inversión y deformación que dieron como resultado, la elevación de la Cordillera Oriental (p.e. Cooper *et al.*, 1995; Sarmiento, 2006).

Finalmente, se cree que estos procesos tectónicos generaron un gran aporte de nutrientes por parte del continente, pero, además, “La distribución estratigráfica de este sector durante el cretácico favoreció las acumulaciones de roca fosfórica vistas en la actualidad, las cuales por los procesos mencionados anteriormente pudieron generar una variedad de facies, y como consecuencia, de nombres estratigráficos” (Cathcart, *et al.*, 1967). Se debe tener en cuenta que durante el Cretácico superior y el Paleógeno, la zona se caracterizó por presentar repetidas regresiones y progradaciones de planicies costeras litorales transicionales, vistas en diversos eventos de diversas magnitudes, registrando puntos de alto y bajo impacto dando como resultado la acumulación de facies silíceas y fosfáticas de grano fino reflejadas en la Formación Plaeners, Grupo Oliní y Formación La Luna Superior (Fóllmi *et al.*, 1992; Sarmiento *et al.*, 2006). En el Maastrichtiano, el levantamiento gradual del margen occidental del Valle del Magdalena, suministró clastos de rocas metamórficas acumuladas por sistemas fluviales cercanos al mar en un delta (Gómez & Pedraza, 1994). Por esta razón, los cuerpos sedimentarios más relevantes para dicha investigación destacan a la Formación Plaeners, La Luna y el grupo Oliní, como principales agentes de acumulación de roca fosfórica en el país, los cuales serán explicados a continuación.

3.1. Formación Plaeners.

Esta formación hace parte del grupo Guadalupe en la cual Pérez y Salazar (1978) sugieren una descripción más detallada de este grupo, abordando diversas formaciones como Arenisca Dura, Arenisca de Labor, Arenisca Tierna y Plaeners. La formación estudiada data del Campaniano Superior-Maastrichtiano temprano, su base presenta capas discontinuas con estratificación plano-

paralela de arcillolitas, intercaladas con capas medianas y gruesas de limolitas silíceas y lodolitas arenosas. Los materiales recientes presentan intercalaciones de capas medianas planas-paralelas, de limolitas, cherts y fosforitas; también existen intercalaciones de capas gruesas con lodolitas con *shales*. Finalmente, el tope de esta sección presenta arcillas con intercalaciones de limolitas silíceas (Terraza *et al.*, 2016). Esta formación aflora en varios sectores en forma alargada con dirección SW-NE destacándose el flanco occidental del sinclinal de Cómbita, el flanco oriental del sinclinal de Tunja, entre otros (Terraza *et al.*, 2016).

3.2. Formación la luna.

Inicialmente, fue denominada como La Luna Limestone, debido a que presentaba una sucesión de *shales* calcáreos (Garner, 1926); más adelante Hedberg & Sass (1937) la catalogan como la Formación La Luna. Se localiza al oriente del país, pero para el estudio en cuestión, se tomó la geología de la plancha 87-Sardinata, la cual cuenta con un área de 46,9 km², altas pendientes y la presencia de contactos-direcciones de ocurrencia con la formación Capacho (Ochoa *et al.*, 2016). El sector de Sardinata, realiza explotaciones de recursos mineros de caliza y fosfatos, presenta afloramientos fracturados compuestos por cherts verdosos con fragmentos de fosfatos, apatito y colofana, explotados por la empresa Fosfonorte. Las columnas levantadas en el sector, se caracterizan por presentar calizas grises de base a techo, de forma tabular, masivas, con presencia de contenido fósil y algunas concreciones orientadas. “Estas capas son suprayacidas por niveles de lodolitas silíceas fracturadas y rellenas de calcita. Hacia el techo hay lodolitas calcáreas negras, tabulares, con estratificación plana paralela y contenido fósil (Ochoa *et al.*, 2016). Sobre la vía Zulia-Sardinata se han reportado capas de cherts y calizas ricas en fosfatos, pertenecientes al tope de la formación la Luna. Edades de especies fósiles ubican la base de esta formación en el rango Turoniense y Coniaciense Temprano según Sutton (1946), mientras que Richards (1968) sugiere una edad de formación en el Coniaciense” (Ochoa *et al.*, 2016). También “se han encontrado evidencias de fósiles en el tope de la formación La Luna revelando edades que van hasta el Santoniano” (Ford & Houbolt, 1963; en González *et al.*, 1980), pero además según Guerrero (2002) existen evidencias estratigráficas que podrían ubicarlo en el Campaniense.

3.3. Grupo Olini.

Inicialmente, fue descrita por Petters (1954), con el propósito de realizar un arreglo de foraminíferos encontrados en distintos niveles de dicho grupo (Julivert, 1968). Diversos estudios efectuados han concluido que este grupo puede estar dividido en tres miembros, los cuales según Velandia *et al* (2001) y Rodríguez & Fuentes, (1989) son conocidos como Lidita Inferior, Nivel de Lutitas-Arenas o intermedio, y Lidita Superior. Otros estudios llevados a cabo en “la plancha 323 Neiva, los clasifican en tres segmentos conocidos como *Lower Chert*, *Upper Sandstone Member* y *Upper Chert Member*” (Ferreira *et al.*, 2002), siendo los mismos a los mencionados anteriormente.

Por un lado, el miembro “Lidita inferior presenta estratificación plano paralela, espesores de 50-200m, los cuales presentan sucesiones de cherts negros y calizas arenosas con concreciones (Velandia *et al.*, 2001). El nivel “Intermedio presenta Areniscas cuarzosas de grano medio-fino de color amarillo, estratificación plano paralela-ondulosa, cemento calcáreo y oxidaciones” (Rodríguez & Fuentes, 1989). Por último, el miembro “Lidita Superior se constituye como la capa más superficial y delgada de este grupo, la cual presenta estratificación plano paralela de cherts grises con areniscas fosfóricas con foraminíferos fosfatados y fragmentos fósiles de peces”. (Rodríguez, G & Fuentes, J, 1989; Velandia *et al.*, 2001). Cabe señalar que este nivel superior es explotado por minas de cielo abierto con el propósito de extraer roca fosfórica utilizado en la producción de fertilizantes. Finalmente, esta unidad se remonta al Cretácico Superior, más concretamente entre el Santoniano-Campaniano tardío (Vergara, 1994) y suele asociarse con las formaciones liditas inferior y superior de Cáceres & Etayo (1969), Martínez (1990). Además, este grupo también se relaciona con la parte inferior de la Formación Guadalupe descrita por Rodríguez & Fuquen (1989).

Capítulo II

4. Marco conceptual

El marco conceptual se basó en tener una contextualización global de la problemática del Cadmio (Cd) en el cacao y como este puede estar relacionado con la producción de roca fosfórica en el país. Esta parte del proyecto además trata los aspectos más importantes de cada temática de manera

separada, como es el caso de las propiedades del Cd, las rocas fosfóricas, fenómenos de solubilidad, entre otros.

4.1. Generalidades del cadmio y sus efectos en la salud y la economía cacaotera.

Las rocas fosfóricas son unidades litológicas o agregados minerales con altas concentraciones de minerales fosfatados, formada a partir de procesos naturales, mediante la serie Apatito–Francolita (Gobernación del Huila y Zeolitas AFL Ltda, 2008; Martínez, 2013). Este material es utilizado como materia prima en la producción de fertilizantes, sin embargo, se ha visto envuelto en una serie de controversias derivadas de la relación que tienen estas rocas o insumos con la posible adición de ciertas cantidades de Cd a diversas especies de plantas. Este elemento es acumulado en el ambiente por medio de fuentes naturales o antropogénicas, pero además “presenta propiedades intermedias con el zinc metálico en soluciones ácidas de sulfatos, se caracteriza por su alta toxicidad, larga vida media y capacidad para ser acumulado por los seres vivos” (Capó, 2007).

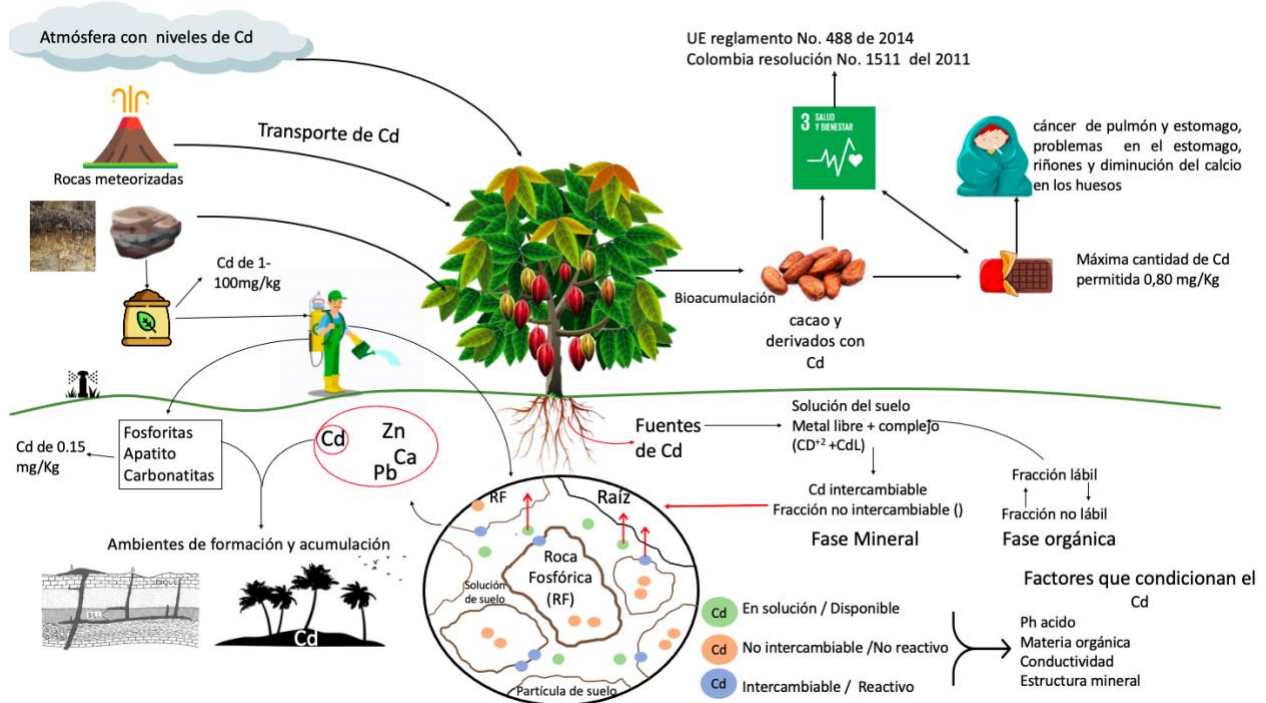


Figura 1 Relación del Cd con la industria del cacao y los fertilizantes fosfatados. Elaborado por el autor.

El Cd no se encuentra de forma natural en la corteza terrestre, pero por asociación química puede hacer parte de menas de zinc, plomo y cobre; también está controlado por varios factores como el

pH, materia orgánica, salinidad, fertilización con macro-micronutrientes, especies de cultivos, entre otros (Roberts, 2014). En la naturaleza este elemento se encuentra como un constituyente natural del agua del océano, con una concentración media entre 5-110 ng/l, con mayores concentraciones cerca de las zonas de costa (fosfatos y fosforitas marinas) (Díaz, 2007; Sánchez, 2016). Además, las principales emisiones naturales de Cd pueden ocurrir por incendios forestales y erupciones volcánicas, siendo este último el principal factor de emisión de Cd en la atmósfera conocido en la actualidad (Díaz, 2007; Sánchez, 2016; Kubier, 2019) (Figura 1). Asimismo, el Cd puede estar acumulado en rocas ígneas y sedimentarias asociadas a depósitos de zinc, las cuales son el resultado de diversos procesos de meteorización, erosión, transporte y acumulación en los océanos. (Sánchez, 2016; Kubier, 2019) (Figura 1).

Autores como Thornton (1986) y Gnanidi & Tobschall (2002), proponen la existencia de niveles de Cd en diversos minerales sedimentarios en cantidades trazas, como el apatito (0.14 -0.15 mg/Kg de Cd), siendo este el principal contribuyente de fósforo y calcio en los fertilizantes a base de roca fosfórica (Figura 1). En este mismo orden de ideas, Gnanidi y Tobschall (2002) infirieron que el Ca presente en diversos cristales de apatito podrían ser reemplazados por iones de Cd debido a su radio iónico similar, carga idéntica y comportamiento químico, logrando que este tipo de minerales presenten cantidades mínimas de este material de manera soluble y en consecuencia las rocas fosfóricas puedan presentar este tipo de impurezas de manera habitual. Roberts (2014) menciona que el tipo de fertilizante fosfatado (SSP, TSP...) y la fuente del material, hacen que varíen las cantidades de Cd dentro de su estructura, las cuales están en un rango de 1-100mg/kg.

En adición a la idea anterior, la hidrólisis, la formación de pares de iones, la solubilidad de materia orgánica, la carga superficial de los oxihidróxidos y el pH de la solución afectan la movilidad del Cd, lo que genera que el pH sea un regulador de este elemento. “Los altos valores generan una disposición a tener una mayor retención de metales en la superficie del mineral a través de la adsorción y la precipitación” (Kubier, 2019).

Por otro lado, las fuentes antropogénicas son consideradas como el principal aportante de este elemento en los suelos, razón por la cual se ha venido estudiando y hablando de este tema desde mediados del siglo XX (Sánchez, 2016) (Figura 1). Otras fuentes de aporte pueden estar asociadas

a las actividades de minería y metalurgia, causantes de contaminaciones fluviales en la extracción de zinc, del mismo modo en la fabricación de baterías, cables, cemento y fertilizantes fosfatados

Finalmente, una de las fuentes activas de adicción de Cd en el cuerpo humano son las plantas de cacao, razón por la cual su economía se ha visto afectada en los últimos años ya que se ha visto que es un potencial causante de cáncer, que tiene efectos establecidos en los riñones, los huesos, los pulmones (Nordberg, *et al.*, 2007). Entidades como la Unión Europea (UE), preocupadas por esta situación, se vieron obligadas a implementar regulaciones en los niveles máximos de este elemento en productos derivados del cacao, las cuales se ven reflejadas en el reglamento No. 488 de 2014 (Jiménez, 2015; Charrupi & Martínez, 2017). Colombia se ha visto afectada por las regulaciones mencionadas anteriormente, a pesar de que se cuenta con la resolución No. 1511 del 2011 (Invima, 2017), la cual se cree que es obsoleta, puesto que los niveles de Cd permitidos están muy por encima de los niveles autorizados en otros lugares como la UE. Esta entidad acepta niveles de Cd para chocolate de 0,80 mg/Kg, en cambio, Colombia admite cantidades de 2,5 mg/Kg, haciendo notar dichas regulaciones no sea útiles al momento de exportar el cacao a otros países (Invima, 2017; Charrupi & Martínez, 2017).

4.2. Disponibilidad del Cd en suelo y rocas fosfóricas.

“Las acumulaciones de Cd encontradas en el suelo son producto de la combinación de diversos medios de acumulación natural o antropogénico” (Kubier, 2019). Como se dijo anteriormente, las fuentes antropogénicas son el principal ente de acumulación de este elemento, pero en suelos rurales, los niveles de Cd pueden verse afectados por diversos factores como la roca madre, transporte de ríos, entre otros (Figura 1) (He *et al.*, 2015). Este autor sugiere que dicho material puede o no estar dispuesto a incorporar niveles de Cd en su estructura, ya que esto se ve condicionado a la composición de la roca madre presente. “Derivados de rocas ígneas suelen contener bajas cantidades de Cd, mientras que los derivados de rocas metamórficas son intermedios y los suelos derivados de rocas sedimentarias contienen cantidades altas” (He *et al.*, 2015). Esta predisposición de acumulación en rocas sedimentarias favorece el hecho de poder caracterizar niveles de Cd soluble en las rocas fosfóricas halladas en la Cordillera Oriental.

“Entre los aportes antropogénicos de Cd se encuentran la irrigación de agua y sedimentos, la depositación atmosférica, actividades humanas y la aplicación de fertilizantes (Figura 1). Una parte relevante del aporte antrópico de este elemento en cualquier suelo se ve influenciado por la aplicación de materiales ricos en nutrientes como lodos, compostaje, estiércol y fertilizantes fosfatados con niveles de Cd” (Adriano, 2001; Alloway *et al.*, 1999; Roberts, 2014).

“Este último insumo, es considerado como una fuente dudosa de contaminación por Cd en suelos agrícolas en el mundo, a pesar de reportar cantidades representativas en productos derivados como los fertilizantes” (Figura 2) (Smolder & Six, 2013). “Este material se obtiene en su mayoría, por medio de rocas sedimentarias, las cuales pueden presentar concentraciones menores a 1 mg/kg hasta 300 mg/kg” (Fergusson, 1990; Chaney, 2012; Meter, 2019).

Límites de Cd en fertilizantes a base de roca fosfórica	
País de origen	Cd Conc. (mg kg ⁻¹)
USA	3,0-186
Marruecos	3,0-165
Perú	2,0-186
Rusia	0,1-< 13
Norte de África	60
Sudáfrica	2,0-<13
Israel (Arad)	12,0-32
Pakistan	7,2
Brasil	4,0
Jordán, Amman	6,0-<30
Tunisia	38-173
Argelia	22,5-62,6
Senegal	31,7-221
Siria	6.1-52
China (Yunam)	4,0
Australia (Christmas Island)	7,0-43
México	8,0
Egipto (Quseir)	8,0-74

■ principales Exportadores ■ Referentes latinoamericanos

Figura 2 Límites de Cd en fertilizantes fosfatados alrededor del mundo. Swe, 2012.

Como se mencionó en el inciso 4.1, existen iones de Cd soluble podrían estar remplazando pequeñas cantidades de Ca, debido a su radio iónico similar, carga idéntica y comportamiento químico. A pesar de esto, otros autores sugieren que el Cd puede sustituir a otros elementos como el zinc (Zn), por medio de minerales como la esfalerita, puesto que dicho elemento puede presentar un radio iónico similar (Kubier, 2019; Merkel & Sperling, 1998; Tabelin *et al.*, 2018; Wen *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2013). Ambos grupos minerales pueden presentar cantidades mínimas de este elemento de manera soluble, lo que podría verse traducido en posibles inferencias de acumulación en las rocas fosfóricas, las cuales tendrían una mayor predisposición de remplazar el Ca debido a que este presenta mayores cantidades que el Zn.

4.3. Rocas fosfóricas y su papel en la industria de los fertilizantes fosfóricos.

Se denomina fosfático a las rocas o sedimentos cuyo contenido de P_2O_5 , es inferior al 10%, pero si concentraciones son superiores al 20% reciben el nombre de fosforita (Gobernación del Huila y Zeolita LTDA, 2008; Martínez, 2013). Estos materiales pueden ser agrupados en agregados minerales con alta concentración de apatito, las cuales “Presentan gránulos de fosfatos con concreciones, envueltas en cemento débilmente fosfatado de calizas o margas, que tienen núcleos de fragmentos de roca, minerales o de fósiles” (UPME, 2005).

Son utilizadas principalmente como materia prima, con el propósito de producir ácido fosfórico empleado en la producción de fertilizantes fosfatados, “representando casi el 80% de la demanda mundial de roca fosfórica, junto con otros productos derivados de este material” (CRU Strategies, 2013). Existen otros fertilizantes fosfatados no derivados del ácido fosfórico como el DAPR, NPK, PN y el SSP. Este último es el más relevante en el mercado mundial, el cual contiene una mezcla de roca fosfórica con fosfato monocálcico (16-24% de P_2O_5) (Sostaric, 2007).

Por último, está la roca fosfórica para aplicación directa DAPR (direct application phosphate rock) es el fertilizante natural más producido en Colombia y es conocido por su lenta liberación de fósforo en suelos con pHs ácidos; se compone microcristales ampliamente abiertos y débilmente consolidados, presentan una proporción considerable de sustitución isomórfica en la red cristalina

y contienen minerales accesorios e impurezas en cantidades y proporciones variables (Zapata & Roy, 2007).

4.4. Génesis, Ocurrencia y Mineralogía de la roca fosfórica.

El fósforo se encuentra disponible en diversas cantidades de nuestro planeta. En rocas ígneas está presente como mineral accesorio en Carbonatitas y piroxenitas biotititas (Castro & Melgar, 2005). Pueden estar asociados a algunas pegmatitas hidrotermales con fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), pero también se pueden encontrar cristales de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) y cloroapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$)” (Nesse, 2013; Cornelius, *et al.*, 1982).

“Las rocas fosfóricas son el principal agente de acumulación de fósforo y se le atribuye un origen sedimentario marino (Figura 3), se componen de minerales como el cuarzo, glauconita, calcita, arcillas y fosfatos como el apatito” (Gobernación del Huila y Zeolitas AFL Ltda., 2008). “Diversos minerales del grupo del apatito presentan diferencias con las rocas fosfóricas, debido a las sustituciones de CO_3 por PO_4 , como es el caso de la sustitución de estos elementos en las francolitas” (Castro & Melgar, 2005). “Las rocas fosfóricas de un mismo depósito sedimentario pueden contener apatitos con propiedades ampliamente diferentes debido a las condiciones geológicas de su formación y sus alteraciones posteriores.

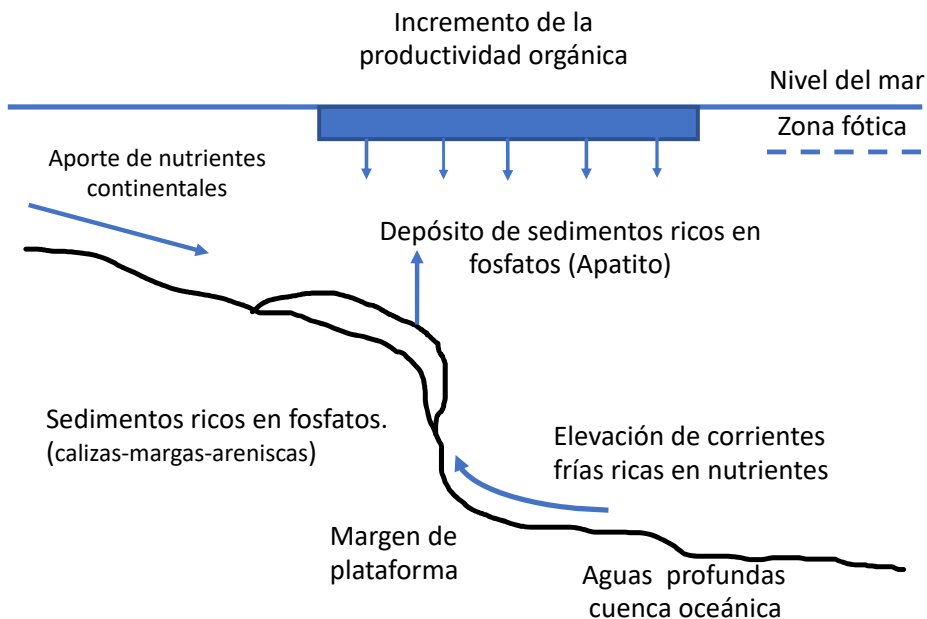


Figura 3 Ambientes de formación de las fosforitas. Tomado y modificado de DGDM de México, 2018. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/419270/Perfil_Fosforita_2018_T.pdf

El apatito se puede encontrar en calizas, margas y areniscas, las cuales, por procesos residuales como la infiltración, generan las condiciones de formación ideales para la generación de rocas fosfáticas en zonas continentales. Existen otros procesos como la lixiviación de carbonatos de calcio, los cuales pueden causar meteorizaciones químicas de rocas fosfáticas carbonatadas” (UPME, 2005).

Los depósitos de roca fosfórica se encuentran localizados en diferentes áreas del mundo, los cuales responden a distintos modelos genéticos. Se cree que las acumulaciones de este material se pudieron dar en aguas relativamente someras (Figura 3) sobre márgenes continentales, convergentes, pasivos o mares epicontinentales, los cuales a menudo se encuentran en cuerpos estratificados formando horizontes condensados (Glenn *et al.*, 1994; Martínez, 2013). Normalmente estos ambientes se caracterizan por presentar altos niveles de CO₂, un gran aporte de materiales ácidos por parte de los márgenes continentales y la poca cantidad de microorganismos reguladores pH, generando unas condiciones acido-anóxicas propicias para la formación y acumulación de materiales fosfáticos.

Se debe resaltar que los yacimientos de alto potencial económico se caracterizan por ser depósitos granulares compuestos por conglomerados fosfáticos o peloides tamaño arena, procedentes de ambientes exógenos, resaltando Los depósitos marino-bioquímico, los cuales presentan una amplia distribución y se caracterizan por presentar los mayores volúmenes de producción, además de concentrar las mayores reservas de dicho material en el planeta (Castro & Melgar, 2005).

Finalmente, las principales reservas de roca fosfórica del mundo se encuentran en países como China, Estados Unidos y Marruecos (Land and wáter División, 2007; CRU Strategies, 2013; Roberts, 2014). La producción de roca fosfórica en Colombia para el año 2016 fue de 66.324 toneladas, destacándose el departamento de Boyacá como uno de los mayores productores, seguido por el Huila y Norte de Santander, condición que lo ha llevado a ser considerado el sexto país de América Latina con mayor producción de este material” (CRU Strategies, 2013; Terraza, 2016).

4.5. Fenómenos de solubilidad.

4.5.1. Solubilidad de la Roca fosfórica.

Los fertilizantes son considerados como una sustancia o una fuente de nutrientes natural, encargado de brindar ciertos componentes nutricionales-químicos saludables para el crecimiento de las plantas. Insumos minerales como la roca fosfórica son de origen inorgánico, con al menos un elemento base para las plantas como el fósforo, potasio o calcio. Su característica más relevante, se relaciona con la solubilidad que este presenta al momento de estar en contacto con el agua, lo cual es de suma importancia cuando este es aplicado en diversos cultivos, el cual puede estar de forma pasiva o activa en las plantas; conllevando a un mejor balance nutricional del suelo (Martínez, 2013; Gobernación del Huila y Zeolitas AFL Ltda, 2008). El balance nutricional que tienen estos productos al momento de ser aplicados puede ser dividido en dos grupos: 1) macronutrientes (elementos químicos como el N, P, K, Ca, Mg y S) y 2) micronutrientes (elementos de bajo porcentaje como Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, B, Cl).

Para determinar la solubilidad (reactividad) de una roca fosfórica, usualmente se utilizan tres soluciones: (1) citrato de amonio neutro, (2) ácido cítrico (2%) y (3) ácido fórmico (2%) (Gobernación del Huila y Zeolitas AFL Ltda, 2008; Zapata, 2007). “Diversos investigadores han empleado los mismos métodos sobre las mismas fuentes de roca fosfórica y han concluido que pueden presentar discrepancias considerables si no se realizan de manera adecuada” (Hammond *et al.*, 1986b, citado por Zapata, 2007). Por otro lado, “Pruebas en citrato de amonio neutro han arrojado que las francolitas pueden presentar sustitución del 7% en la relación $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,67$, pero este puede disminuir si existe una sustitución de carbonato a cerca del 1-2% de P_2O_5 en francolitas sedimentarias con baja sustitución ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,33$)” (Zapata, 2007). Este autor menciona que las rocas fosfóricas con carbonatos-apatitos de bajo contenido de flúor y sustitución de OH^- , pueden llegar a tener solubilidades en distintos medios que conllevarían a tener una sustitución de francolitas.

4.5.2. Solubilidad del cadmio (Cd)

El Cd es uno de muchos elementos traza que se puede encontrar estable en diversas formas físicas y químicas, pero esto no quiere decir que dichos elementos puedan estar en una fase disponible o

biodisponible para ser absorbido por cualquier organismo (Adriano 2001; Singh & McLaughlin, 1999). Para meter (2019), Los niveles de Cd en el suelo pueden ser divididos en tres grupos según la biodisponibilidad del medio: El primer grupo corresponde al componente total del Cd, es decir, el Cd reactivo, disponible y el no reactivo, el cual es poco probable que tenga una reacción de disponibilidad en décadas, cientos o miles de años. El grupo reactivo corresponde al segundo grupo y se fundamenta en la absorción de iones de Cd en superficies reactivas de materia orgánica, óxidos metálicos hidratados de corto alcance y partículas de arcilla, los cuales pueden generar una disponibilidad en superficie. El último grupo corresponde a la capacidad de estar en un medio disponible y se compone de iones de Cd disueltos o disponibles” (Shahid *et al.*, 2016; Pan *et al.*, 2016) (Figura 1).

“La solubilidad en suelos o materiales determina la disponibilidad del Cd, el cual esta condiciona por las propiedades físicas y químicas de los mismos, las cuales pueden variar con el tiempo y la profundidad y se ven reflejadas en el pH, el contenido de materia orgánica, el tipo de material, la mineralogía, capacidad de intercambio de cationes, conductividad eléctrica, presencia de hidróxidos metálicos, entre otros” (Meter, 2019; Adriano 2001; He *et al.*, 2015; Shahid *et al.*, 2016).

Roberts (2014) y Meter (2019) sugieren que el aumento del pH también ayudara a la capacidad de intercambio catiónico (CIC), es por esto que, en materiales ácidos, el Cd tiende a estar biodisponible, ya que este tendrá unos enlaces débiles con las partículas del suelo. “La conductividad eléctrica (CE) es una medida de la capacidad del suelo para conducir corriente eléctrica; una alta CE se debe a la gran cantidad de cationes retenidos en los sitios de intercambio catiónico del suelo, lo que indica que el suelo es fértil” (Meter, 2019); sin embargo, “altos valores de CE por exceso de iones de sodio y magnesio, pueden ser perjudiciales para las plantas y aumentar la biodisponibilidad del Cd” (Khoshgoftar *et al.*, 2004; Ahmad 2017).

5. Metodología

La metodología del proyecto consta de tres etapas que incluyen la utilización de diversas bases de datos, análisis de laboratorio y finalmente una interpretación del proyecto en general, explicadas a continuación (Anexo #1).

5.1. Etapa 1.

Se realizó una búsqueda exhaustiva en organizaciones como la UNEP, Fedecacao, ministerio de agricultura, entre otros, con el propósito de conocer la problemática que agobia dicho cultivo con respecto a los niveles de Cd hallados en el país. A partir de dicha búsqueda, se conocieron diversas fuentes de Cd presentes en el medio, como los fertilizantes. Posteriormente, se utilizaron diversas bases de datos del Servicio Geológico Colombiano (SGC), La UPME, Ingeominas, entre otros, con el propósito de conocer diversas características físicas, químicas, geológicas e industriales de las rocas fosfóricas, haciendo énfasis en su uso agronómico. También se emplearon otros medios de información como la página de la organización mundial de la salud y artículos científicos que mencionaban los problemas que estos pueden tener en diversos cultivos y los seres humanos (Anexo #1).

El concepto de esta búsqueda de información tuvo el propósito de hacer notar la poca información relacionada con la temática a tratar desde el punto de vista geológico, haciendo que esta sea atractiva para este sector de la economía. A partir de dicha búsqueda, se procedió a escoger diversas zonas potenciales de estudio en Cd en roca fosfórica empleada como fertilizante en el país, las cuales se encuentran distribuidas en diversos proyectos mineros localizados en los departamentos de Boyacá, Norte de Santander y Huila.

5.2. Etapa 2.

Las muestras seleccionadas, procedentes de los departamentos anteriormente mencionados, son fertilizantes triturados y empacados que se constituyen como una roca fresca en la industria. El análisis de muestras, tuvo como referencia las fichas técnicas “FOSFORITA 28P” y “FOSFOABONO 25%”, las cuales mencionan características generales de cada material, incluyendo propiedades físicas, químicas y mineralógicas, así como otros datos relevantes (Anexo #1). La comparación de datos teóricos y datos obtenidos es importante al momento de conocer la calidad que tienen estos insumos al momento de ser utilizados como fertilizantes.

Se utilizaron métodos de análisis físicos, químicos y mineralógicos, con propósito de establecer ciertos parámetros de caracterización para este material, los cuales se enfocaron en saber la composición y la calidad como fertilizante, pero además comprobar la existencia de cantidades de Cd total y soluble. Para llevar a cabo esta caracterización, se ejecutaron procesos de preparación de muestras como cuarteo, además de las siguientes pruebas de laboratorio, descritas con mayor detalle en el Anexo_#2_Metodología de laboratorio.

5.2.1. Determinación de Propiedades Físicas

Inicialmente se realizó una descripción macroscópica de las muestras seleccionadas, mencionado su procedencia, presentación, proveedor, información técnica, color, contenido mineral, tipo de grano, entre otros. Cada muestra tiene un código de referencia dependiendo de su procedencia; PRFNS (Norte de Santander), PRFH (Huila) y PRFB (Boyacá). Posteriormente se procedió a conocer la distribución del tamaño de grano retenido, por medio de procesos de tamizaje del cual se podría distinguir partículas de diversos tamaños. Se utilizaron las mallas ASTM #20 y #100 sugeridas por las fichas técnicas mencionadas, debido a la similitud que estas podían presentar.

5.2.2. Determinación de propiedades Químicas

La determinación de propiedades químicas comprende varios ensayos que tienen el propósito de conocer la composición química por óxidos, iones solubles, pH y conductividad de cada una de las muestras. La composición química por óxidos Empleo la técnica de Fluorescencia de Rayos X, el cual utiliza diferentes sistemas de dispersión que ayudan a separar la radiación procedente de la muestra en diferentes elementos de la tabla periódica (Na-U), representadas en concentraciones cuantitativas que van hasta los 20 mg/kg (Cecoltec, 2020; Salazar *et al.*, 2004). Este proyecto empleó un espectrómetro ED-XRF modelo épsilon 1, perteneciente a los laboratorios de Cecoltec-Envigado. En cuanto a la composición química de iones solubles, fue necesario el uso de ensayos ICP-Plasma, capaz de cuantificar en diversos órdenes de magnitud, cantidades inorgánicas de la mayoría de los elementos de la tabla periódica, las cuales pueden llegar a cantidades isotópicas y de elementos traza. Dicho ensayo fue realizado por la empresa Tecnimicro-Medellin, utilizando la norma “Standard Methods 3120 A, B Ed 23”. Modificado”. El pH del suelo “Usualmente evalúa la acides-alcalinidad de los materiales, los cuales están condicionados por protones (H⁺) o

hidrogeniones (H_3O^+), haciendo que los materiales puedan tener pHs menores a 7(suelos ácidos) o mayores a 7(suelos alcalinos)” (Andrades *et al.*, 2015). Finalmente, la conductividad eléctrica (CE), es la capacidad que tiene un material para transmitir la corriente eléctrica proporcionalmente al contenido de iones solubles (Andrades *et al.*, 2015). Valores altos se traducen en un alto intercambio de cationes, elementos y nutrientes vistos en un gran aporte nutricional. Cationes de Na, Ca, Mg y K contribuyen a este intercambio de iones en soluciones agua + suelo. Los aniones presentes son sulfatos, cloruros, carbonatos y bicarbonatos, expresados en rangos de muy salino a no salino. Los ensayos de pH y conductividad tuvieron como referencia la guía metodológica “Prácticas de edafología”, métodos didácticos para el análisis de suelos de la universidad de rioja (Anexo_#3), dentro de los laboratorios de química de la Universidad EAFIT.

5.2.3. Determinación de propiedades mineralógicas.

Para determinar el contenido mineral se empleó un análisis de Difracción de Rayos X (DRX), el cual utiliza un “Método de análisis estructural, que permite identificar la estructura cristalina de los minerales. Además, permite hacer una estimación indirecta de la composición química de los elementos mayoritarios” (Castañeda, 2016). Dicha prueba utilizó un difractómetro de rayos x, Modelo Aeris, perteneciente a los laboratorios de Cocoltec-Envigado.

5.3. Etapa 3.

Esta etapa se concentró en la discusión de resultados asociados a los resultados encontrados en la fase 1 y 2, donde se analizó información sobre las características de ocurrencia del Cd en los fertilizantes encontrando relaciones mineralógicas, litológicas y geoquímicas, que permitieron detectar la presencia de Cd total y soluble en las muestras de estudio seleccionadas, con el propósito de inferir mecanismos por los cuales se puede presentar este elemento, fenómenos asociados a la “liberación y aporte de Cd soluble al medio (Efectos de solubilidad del Cd) y establecer patrones de comportamiento que serán correlacionados, para poder inferir críticamente una explicación a esta problemática dentro del territorio colombiano (Anexo #1).

Capítulo III.

6. Resultados.

Teniendo en cuenta los lugares definidos en el contexto geológico y la metodología planteada, se presentan los siguientes resultados obtenidos para las muestras de roca fosfórica PRFB (Boyacá), PRFNS (Norte de Santander) y PRFH (Huila) (Figuras 5 A, B y C).

6.1. Resultados asociados a los patrones de comportamiento teóricos.

Este numeral responde a la primera fase metodológica propuesta, la cual busco abordar ciertas características relevantes en la producción de fertilizantes y el Cd, con el propósito de encontrar una relación entre este material y los niveles de Cd presentes.

Los fertilizantes a base de roca fosfórica para aplicación directa DAPR, es uno de los fertilizantes de mayor producción en Colombia, se caracteriza por tener una lenta liberación de fosfato en suelos con pHs ácidos, contiene elementos como el fósforo, calcio y sílice, presentes en minerales como el apatito y el cuarzo, pero también puede contener elementos trazas e impurezas en diversas proporciones. Su característica más relevante se relaciona con la solubilidad que este presenta al momento de estar en contacto con el agua, debido a que este condiciona si el producto se encuentra de forma pasiva o activa en las plantas; conllevando a un aporte nutricional de las plantas variable en diversos entornos.

El fósforo presente en nuestro planeta varía dependiendo del mecanismo de acumulación, pero el más relevante corresponde a las rocas fosfóricas, las cuales son de procedencia sedimentaria y son denominadas fosforitas. Se componen de minerales como cuarzo, variaciones de apatito, calcita y arcillas. Los depósitos conocidos se caracterizan por haberse formado bajo condiciones someras del nivel del mar, en un margen continental, convergente, pasivo o en mares epicontinentales en horizontes condensados, los cuales presentan altos niveles de CO₂, grandes aportes de materiales ácidos y poca oxigenación.

Los ambientes mencionados anteriormente, pueden condicionar la biodisponibilidad del Cd soluble, ya que estos lugares se caracterizan por ser capaces de acumular grandes masas de Cd total procedente de otros lugares. Se requiere tener condiciones anóxicas ácidas que puedan generar un

alto intercambio iónico entre diferentes elementos presentes en minerales con una capacidad de poca preservación como el apatito. Este mineral bajo las condiciones mencionadas puede incorporar al Cd-soluble dentro de su estructura, haciendo que este se encuentre disponible para ser tomado por las plantas. En cambio, si se tienen minerales resistentes a la meteorización y con alta capacidad de preservación como el cuarzo, se tendrá un mineral que pueda tener pequeñas cantidades de Cd incorporado, pero este por su estructura mineral y resistencia a condiciones atmosféricas no se encontrará disponible para ser tomado por las plantas.

Las características expuestas y el contexto geológico encontrado en la Cordillera Oriental, contribuyeron con la selección de las zonas de mayor producción de rocas fosfórica en el país, de las cuales se tiene el propósito de investigar bajo qué circunstancias se pudo encontrar el Cd en este material. Todo esto con el fin de dar un primer paso en la identificación del impacto de la producción de fertilizantes a base de roca fosfórica con posibles niveles de Cd soluble dentro de su estructura, que puedan estar contribuyendo al problema de producción de cacao del país.

6.2. Resultados de caracterización mineral.

6.2.1. Preparación de muestras.

La preparación de las Muestras PRFB (donada por Sumicol a la Universidad EAFIT), PRFNS (Fosfonorte) y PRFH (Fosfatos del Huila), se realizó por medio del método manual de Cuarteo, con el fin de “separar” una cantidad representativa (1kg) útil para los ensayos propuestos. El peso inicial de las muestras PRFB es de 4kg, PRFNS de 10kg y PRFH 50kg respectivamente, justificando el uso de dicho método de descarte estadístico. Es de destacar que cada muestra presenta una contra muestra del mismo peso localizada en la Litoteca de la Universidad EAFIT.

6.2.2. Determinación de propiedades físicas de las muestras seleccionadas.

Muestra PRFB: Roca fosfórica asociada a la formación Plaeners, se encuentra pulverizada, con una humedad baja, tamaño de grano muy fino (125-62 μm), tonalidades grises-pardas con poca meteorización y materia orgánica, sin restos minerales apreciables (Figura 4A).

Muestra PRFNS: Fertilizante pulverizado a base de roca fosfórica de 10 kg, asociado a la formación La Luna, se caracteriza por estar bien seleccionada, tener tamaño fino (250-125 μm), humedad baja, color gris-claro, sin indicadores de oxidación, materia orgánica ni minerales de apreciables a simple vista. La ficha técnica “Fosfoabono 25%” presenta un material pulverizado de color grisáceo en presentación de 50kg muy fina (Figura 4B).

Muestra PRFH: Fertilizante a base de roca fosfórica de 50 kg, asociado al grupo Olini, se caracteriza por tener buena selección, tamaño fino (250-125 μm), tonalidades pardas, poca humedad, sin rastros de oxidación, materia orgánica ni minerales apreciables a simple vista. La ficha técnica “Fosforita 28p” la describe como una muestra molida color beige, de tamaño fino, con una humedad del 5% y empacada y sellada en sacos de 50 kg (Figura 4C).

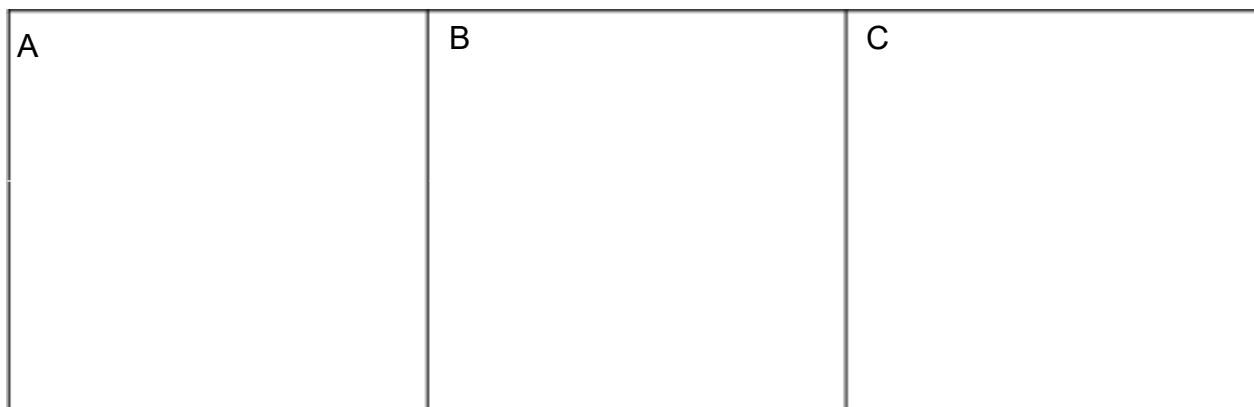


Figura 4 A) Muestra PRFB: Roca fosfórica pulverizada procedente del municipio de Sogamoso, Boyacá. B) Muestra PRFNS: Roca fosfórica procedente de Sardinata, Norte de Santander, C) Muestra PRFH: Roca fosfórica procedente de Aipe, Huila.

Realizadas las descripciones de las muestras, se procedió con el proceso de tamizado, el cual requirió 100 gr de cada muestra, mallas endecotts #20 y #100(sugeridas por Fosfonorte y Fosfatos del Huila) y un Ro-Tap por 60 minutos. Se debe tener en cuenta que se realizó una prueba y duplicado para cada muestra, con el objetivo de tener cierta veracidad en los datos obtenidos. Este ensayo sirvió como control de calidad en las muestras utilizadas, para más adelante continuar con los análisis químicos y mineralógicos mencionados.

Tabla 1 cantidad de retenidos por las mallas #20 y #100 para las muestras PRFB, PRFNS y PRFH.

No. de malla	Apertura (Mic)	PRFB (%)	PRFNS(%)	PRFH (%)
#20	850	0	0	0
#100	Mayor a 150	2,5	13	19
Menor a #100	menor a 150	97,5	87	81

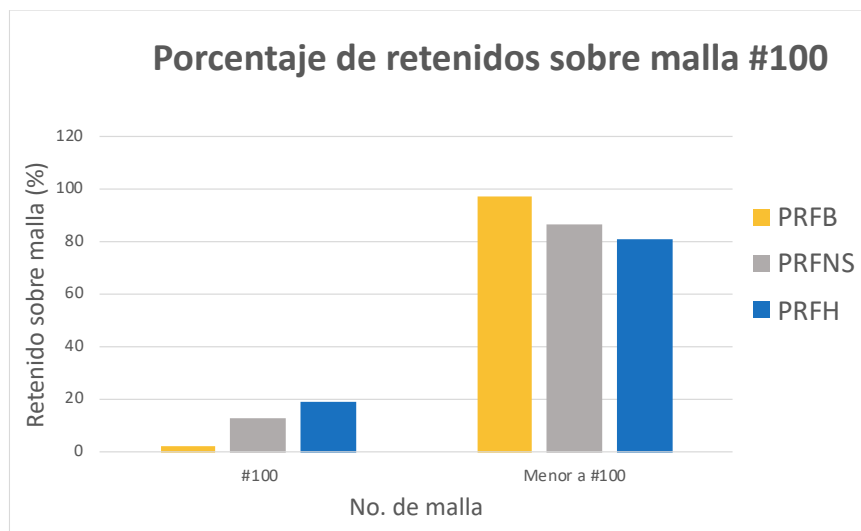


Figura 5 Porcentaje de retenidos sobre las mallas #20 y #100 para las muestras PRFB, PRFNS y PRFH.

Por un lado, la muestra PRFB arrojó el 100% del material pasa sobre la malla #20 y que el 97,5% del material pasa por la malla #100 (figura 5 y tabla 1). Por otro lado, la muestra PRFNS mostró que el 100% del material pasa por la malla #20 y el 87% por la malla #100 (Figura 5 y tabla 1). Es importante mencionar que la ficha técnica “Fosfoabono 25%” muestra un 80% de tamaños de grano que pasan por la malla #100 similar a los resultados obtenidos. En cuanto a la muestra PRFH evidencia que el 100% del material pasa por la malla # 20 y el 81% por la malla #100, (figura 5 y tabla 1). Es relevante mencionar que la ficha técnica “Fosforita 28P”, muestra un 40% de tamaños de grano que pasan por la malla #100 lo cual hace notar una diferencia entre los datos teóricos y los obtenidos en el ensayo.

6.2.3. Resultados asociados a la determinación de propiedades Químicas.

6.2.3.1. Composición química por óxidos.

Muestra PRFB: Se encontraron elementos mayoritarios como el CaO (58,1%), P₂O₅(26,76%) y SiO₂(10,47%), además se reportaron cantidades traza de Cr₂O₃(0,03%), ZnO (0,03%), NiO (0,01%), entre otros (tabla 2 y Anexo #4). Elementos como el CaO y ZnO están asociados al CdO, llegando a inferir que este elemento podría estar en dicha muestra; en cantidades inferiores al límite de detección del equipo utilizado.

Muestra PRFNS: Presenta elementos mayoritarios como el CaO (37,86%), P₂O₅(19,83%) y SiO₂(30,92%), además se reportaron elementos traza como el Cr₂O₃(0,03%), ZnO (0,05 %) y NiO (0,01%) (tabla 2 y Anexo #4). Los datos del proveedor, muestran 25% P₂O₅ y CaO de 30%, lo cual hace notar una pequeña variación en los datos obtenidos y reportados. Esto puede ser causado por variaciones composicionales de las muestras o por la utilización de otro método de determinación de composición química empleado por la empresa Fosfonorte.

Muestra PRFH: Presenta elementos mayoritarios como el CaO (41,58%), P₂O₅ (19,57%) y SiO₂(30,45%). Se han reportado elementos traza como el MnO (0,01 %), Cr₂O₃ (0,03%) y NiO (0,01%) (Tabla 2 y Anexo #4).

Tabla 2 Tabla 2 Análisis FRX- Cocoltec para las muestras PRFB, PRFNS, y PRFH.(N.D: No Detectable).

Cod referencia	PRFB	PRFNS	PRFH
Composición química %.	Cocoltec- EAFIT.	Cocoltec- EAFIT.	Cocoltec- EAFIT.
CaO	58,1	37,86	41,58
P₂O₅	26,76	19,83	19,57
SiO₂	10,47	30,92	30,45
Al ₂ O ₃	1,58	2,93	2,11
Fe ₂ O ₃	1,29	1,52	2,01
TiO ₂	0,17	0,36	0,27
SO ₃	0,81	0,2	3.35
SrO	0,29	0,28	0,27
K ₂ O	0,26	0,38	N.D
MnO	0,01	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,03	0,03	0,03
ZnO	0,03	0,05	0,24
ZrO ₂	N.D	N.D	N.D
ClO	N.D	0,27	N.D
CdO	N.D	N.D	N.D
MgO	N.D	5,28	N.D
CuO	N.D	N.D	N.D
MoO ₃	N.D	N.D	N.D
B ₂ O ₃	N.D	N.D	N.D
NiO	0,01	0,01	0,01

6.2.3.2. Composición química de iones solubles

Se utilizó el método ICP-PLASMA, capaz de reportar cantidades solubles de hasta 0,002 mg/kg, siendo un método más sensible si se compara con el análisis FRX. Este método fue hecho con 100gr de cada muestra y busco encontrar cantidades solubles de Cd y Ca (Anexo_#5).

Por un lado, la muestra PRFB, reporto cantidades solubles de 3,055mg/kg de Cd y 30,630g/100g de Ca, del cual este último corresponde a un 52,71% de la cantidad total reportada en el análisis FRX (58%) (Tabla 8). Por otro lado, La muestra PRFNS presenta cantidades solubles de 5,607mg/kg de Cd y 18,919g/100g de Ca (Tabla 8). El Ca soluble representa un 49,97% del total de este elemento reportado (37,86%) siendo este menos soluble que la muestra anterior. Finalmente, la muestra PRFH presenta un aumento en las cantidades solubles para ambos elementos analizados reportando 8,993mg/kg de Cd y un 21,539g/100g de Ca (Tabla 8). Este último corresponde a un 51,80% del total de la cantidad de CaO total reportada (41,58%).

Tabla 3 Ensayo ICP plasma en Cd y Ca para las muestras PRFB, PRFNS y PRFH.

Proveedor	EAFIT	Fosfonorte	Fosfatos del Huila
Código de muestra	PRFB	PRFNS	PRFH
Cd mg/kg	3,055	5,607	8,993
Ca g/100g	30,630	18,919	21,539

6.2.3.3. pH de los materiales

Se realizaron tres pruebas para las muestras PRFB, PRFNS Y PRFH, por medio de un pH-metro en condiciones de laboratorio a temperatura ambiente y la guía de “Edafología, métodos didácticos para el análisis de suelo de la universidad de Rioja”. No se utilizaron los electrodos en suspensión, debido a que no se contaba con este implemento.

Tabla 4 Valores pH obtenidos para las muestras PRFB, PRFNS y PRFH.

	PRFB	PRFH	PRFNS
pH	7,7	5,0	6,1
T (°C)	24,1	25,5	25,5

Los valores de pH encontrados en la muestra PRFB señalan que este material tiene un comportamiento neutro-alcalino, ya que se tienen valores promedios de 7,7 óptimo para ser utilizado en suelos ácidos que tengan un déficit de ácidos y poco aporte nutricional en las plantas (Tabla 4). En cuanto a la muestra PRFNS se demuestra una disminución en el pH hacia un rango más ácido 6,1 (tabla 4) causado quizá por la pérdida de cationes de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} y Na^{+} , largos eventos de precipitación, exposición y composiciones químicas ácidas. Finalmente, la muestra PRFH presenta los pHs más ácidos de 5 (tabla 4) en promedio, causado también por las mismas razones mencionadas anteriormente; siendo la muestra menos recomendable para disminuir la acidez del suelo.

6.2.3.4. Conductividad Eléctrica de los materiales

Este ensayo se realizó por triplicado para cada muestra, reportando el valor promedio y siguiendo la guía de la universidad de Rioja, las cuales revelaron valores menores a 0,35 ds/m (35 $\mu\text{S}/\text{cm}$), catalogándolos como suelos “No salinos” o con poca capacidad de intercambio iónico y catiónico, dicho en otras palabras, estos materiales tienen una capacidad baja de asimilar nutrientes, pero pueden transmitirlo con mayor facilidad. En este mismo orden de ideas, las muestras PRFB y PRFNS presentan valores similares si los comparamos con los valores reportados para la muestra PRFH la cual duplica o triplica los valores reportados.

Tabla 5 Valores de conductividad para las muestras PRFB, PRFNS y PRFH.

Muestra	temperatura °C	CE en $\mu\text{S}/\text{m}$	CE en $\mu\text{S}/\text{cm}$
PRFB	25,53	366,877	3,669
PRFNS	24,93	412,333	4,123
PRFH	25,53	976,473	9,765

6.2.4. Resultados asociados a la determinación de propiedades mineralógicas

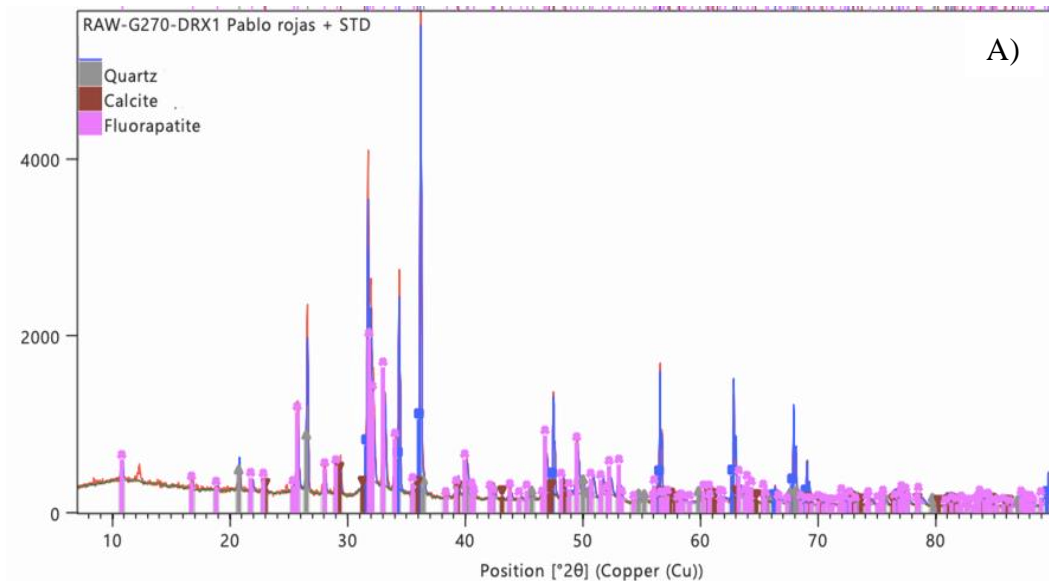
Se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), capaz de detectar cantidades de hasta 0,002%, correspondientes a la composición química y mineralógica de las muestras analizadas.

Usualmente se realizan 2 mediciones por ensayo, con el objetivo de obtener modelos espectros de difracción de rayos X, evidenciando estructuras mineralógicas, vistas desde un análisis cuantitativo, a partir de un difractómetro de rayos X (Modelo Aeris) del laboratorio de Cecoltec Medellín. A continuación, se presentan los resultados por cada muestra (Anexo_#6).

Muestra PRFB: El ensayo DRX figura 6A) mostro unos picos de color rosado asociados a fluorapatito 69,7%, mientras que el color gris se asocia a cuarzo 12,48% y los picos de color vino tinto a calcitas (14,84%); además reportan un 2,98% asociado a minerales amorfos.

Muestra PRFNS: El espectrómetro (figura 6B) resalto unos picos azules y verdes, correspondientes a fluorapatito 57% y cuarzo 43%. Estos resultados concuerdan con los datos reportados en la literatura, pero no se tiene registro cuantitativo de dicha composición.

Muestra PRFH: El espectrómetro (figura 6C) arrojo picos de colores verdes representados por fluorapatito (47,6%), Azules asociados a cuarzo (50,1%) y grises de yeso (2,2%). Los resultados obtenidos concuerdan con los datos hallados en la literatura, pero la ficha técnica de” Fosforita 28P”, reporta hidroxapatita y Sílice amorfa, lo cual hace dudar la confiabilidad de los datos del proveedor debido a que este tipo de mineral es asociado a ambientes ígneos, por lo que se cree que se trata de fluorapatito.



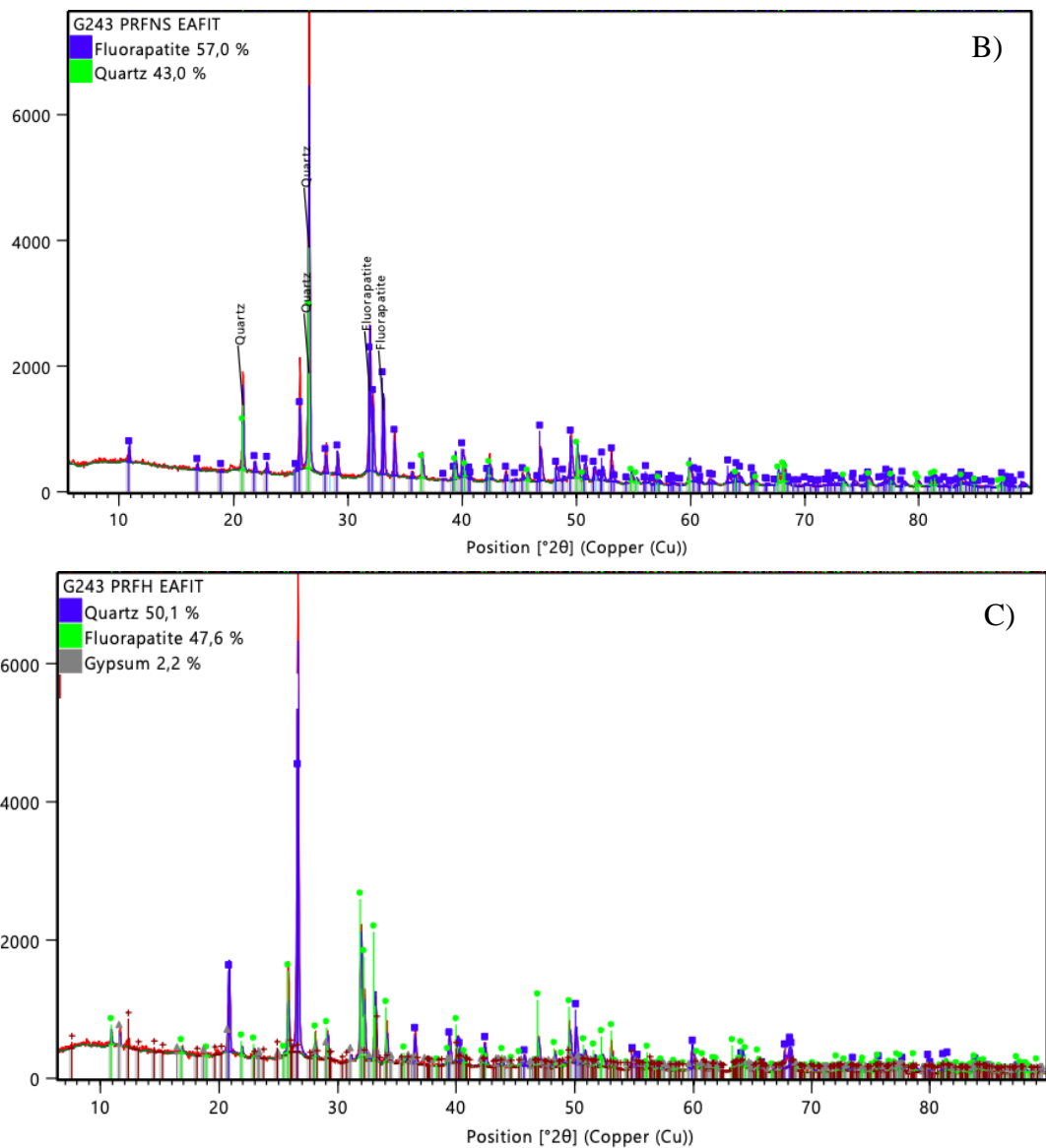


Figura 6 Espectrómetro de Difracción de Rayos X para las Muestras PRFB, PRFNS y PRFH. A) Muestra PRFB se compone de fluorapatito, cuarzo y calcita. B) Muestra PRFNS presenta fluorapatito y cuarzo. C) Muestra PRFH tiene cuarzo, fluorapatito y yeso.

7. Discusión de resultados de laboratorio

A partir de los resultados obtenidos para las muestras PRFB, PRFNS y PRFH y las fichas técnicas se logra ver de manera general, la ausencia de información en relación con la presencia de Cd en las muestras, incluyendo datos de composición química total, índices de pH y conductividad, así como otros métodos que ayuden a conocer la composición soluble de cada una de las muestras. La

estandarización y regulación de pruebas de calidad en fertilizantes ayudaría a aumentar la calidad de dichos productos, generando mayores controles de calidad y por ende un mayor valor comercial. (Anexo #7).

Por un lado, la muestra PRFB se caracteriza por presentar tamaños de partículas muy finos, de los cuales un 98% está por debajo de las 150 micras, entre tanto la muestra PRFH presenta partículas más gruesas, arrojando un 80% de partículas menores a 150 micras.

La composición química por óxidos, destaca la muestra PRFNS, debido al balance nutricional en el crecimiento de las plantas, mostrando CaO (37,8%), SiO₂(30,9%) y P₂O₅(19,8%). La muestra PRFB se caracterizó por tener altos valores de CaO (58,1%), valores medios P₂O₅(26,7%) y bajos valores de SiO₂(10,47%). En cuanto a la presencia de Cd total, ninguna reveló cantidades representativas de dicho elemento, pero se especula que pueda tener cantidades trazas ya que se reportaron cantidades solubles inferiores al límite de detección empleado para este análisis total (20ppm).

El análisis ICP-plasma arrojó que los mayores niveles solubles de Cd fueron hallados en la muestra PRFH(8,993mg/kg) y los niveles más bajos de este elemento corresponden a la muestra PRFB (3,055mg/kg). En cuanto a los niveles solubles de Ca, la muestra PRFB presenta la mayor cantidad soluble(30,63mg/kg), mientras que la muestra PRFNS presenta 18,919mg/kg siendo la muestra con menos iones solubles de las tres analizadas. Los niveles de Cd reportados (Tabla 3), podrían estar presentes gracias a un remplazamiento de iones de Ca solubles, puesto que estos elementos presentan afinidad química, ocasionando una posible incorporación de dicho elemento sobre la composición de las rocas fosfóricas estudiadas de manera soluble.

Rocas fosfóricas procedentes del departamento del Huila podrían ser mas propensas a tener niveles de Cd total, debido a los niveles solubles reportados; pero esto no es un indicador de que esta muestra pueda estar mas disponible o soluble que otras muestras, debido a que la disponibilidad de elementos como el Cd están supeditados a otros factores como el pH, Conductividad, composición, etc.

Por otro lado, los análisis de pH (Tabla 4) destacan a las muestras PRFH y PRFNS como las más ácidas, con valores de 5 y 6; mientras que la muestra PRFB presenta un comportamiento neutro-alcalino, óptimo para reducir la acidez del suelo. Los pHs alcalinos condicionan la no disponibilidad de elementos como el Cd, razón por la cual las muestras PRFNS y PRFH sean más propensas a incorporar Cd soluble si lo comparamos con la muestra PRFB. Esta analogía no es absoluta, simplemente se reconoce la capacidad de mayor disponibilidad de Cd en suelos ácidos, pero en ambos casos (Suelos ácidos o alcalinos) pueden existir niveles representativos de este elemento. La conductividad del material es un análisis que mide la transmisión de energía o el intercambio de iones de los materiales en diversos medios, siendo la muestra PRFH de mayor transmisión y la PRFB la de menor (Tabla 5). Ambos ensayos son útiles y empleados en la agronomía, ya que el pH del suelo ayuda a conocer que elementos se encuentran solubles o disponibles para ser tomados por las plantas, mientras que la conductividad mide el grado de esfuerzos con que se puedan asimilar ciertos elementos químicos en el suelo.

Finalmente, las pruebas DRX (Tabla 6 y Anexo #7) arrojaron que el cuarzo y el apatito (fluorapatito) son los principales minerales encontrados en las muestras de roca fosfórica analizadas. Este último mineral, normalmente en este tipo de ensayos puede ser reportado como fluorapatito o hidroxiapatito, pero si se busca información en la literatura se llega a la conclusión de destacar al fluorapatito como dominante, aunque no se descarta la presencia de hidroxiapatito. Finalmente, la presencia de calcita en la muestra PRFB y el yeso en la muestra PRFNS, son tomados en cuenta, ya que estos minerales son asociados a ambientes sedimentarios someros, debido a que uno es un carbonato marino y el otro se forma a partir de la precipitación del mismo.

8. Discusión.

Se realizó un primer acercamiento en la identificación de cadmio (Cd) total y soluble en rocas fosfóricas, debido a que este es un agente activo al momento de ser utilizado como fertilizante en plantas. Estudios anteriores, han abordado investigaciones desde el punto de vista de la agronomía, pero estos no toman en cuenta el origen natural de este elemento desde el punto de vista de la geología del país, imposibilitando el hecho de conocer las condiciones de acumulación y disponibilidad a lo largo del tiempo. Conforme a los resultados expuestos en las fases 1 y 2 del

proyecto, se procedió a realizar una discusión de los patrones de comportamiento encontrados en dicha problemática.

Por un lado, la muestra PRFB correspondiente a la formación Plaeners, arroja pHs de 7,7 y conductividades de $4,123\mu\text{S}/\text{cm}$, con predominancia de minerales como cuarzo y fluorapatito; químicamente presenta elementos mayoritarios totales como CaO, P_2O_5 y SiO_2 ; pero además se reportaron cantidades solubles de Cd ($3,055\text{ mg}/\text{kg}$) y Ca ($30,630\text{mg}/\text{kg}$).

La muestra PRFNS originaria de la formación la luna, presenta pH 5 ácido y conductividades de $3,669\mu\text{S}/\text{cm}$. Mineralógicamente se compone de cuarzo y fluorapatito, los cuales químicamente aportan altos niveles de CaO y SiO_2 , además de una disminución en el contenido de fósforo. Se cree que esta muestra presenta Cd total, debido al hallazgo de cantidades solubles ($5,607\text{mg}/\text{kg}$).

La muestra PRFH perteneciente al Grupo Olini exhibe pH 6 ácido, conductividades de $9,765\mu\text{S}/\text{cm}$ mostró un aumento significativo en la capacidad de intercambio iónico. Mineralógicamente se compone de cuarzo, fluorapatito y yeso, los cuales presentan grandes niveles de CaO, SiO_2 y P_2O_5 , siendo este último el más pobre. Al igual que la muestra PRFNS, presenta cantidades totales de Cd no detectables por los métodos FRX, pero se tiene presente su existencia, debido al reporte de pequeñas cantidades solubles de este elemento al igual que se encontraron niveles solubles de CaO ($21,539\text{mg}/\text{kg}$).

Es importante tener en cuenta, que los depósitos de roca fosfórica estudiados, datan del cretácico superior concretamente entre el Turoniense - Maastrichtiense y se encuentran localizados sobre la Cordillera Oriental. En este periodo de tiempo, se tiene registro de la formación de una cuenca sedimentaria ubicada sobre la Cordillera Oriental, la cual en sus inicios presentó esfuerzos extensionales, generando una cuenca intra-arco beneficiada por el aporte de materiales continentales y volcánicos que se depositan y que con el tiempo sufren unos procesos de cabalgamiento, ocasionando la deformación y elevación de la Cordillera Oriental (Sarmiento, 2006; Gómez *et al.*, 1999). Además, esta cuenca “estuvo marcada por diversas transgresiones marinas, produciendo variedades de facies y como consecuencia diversos niveles estratigráficos (Cathcar & Zambrano, 1967). Estos autores, sugieren que, en este periodo de tiempo, las

direcciones de movimiento de las corrientes estuvieron en sentido noroeste y/o suroeste, transportando diversos materiales fosfáticos acumulados en las zonas profundas de los océanos. Estos materiales experimentaron procesos de *upwelling* generando un transporte y acumulación de materiales fosfatados en zonas próximas a las playas.

Estas condiciones geológicas marinas someras durante ese periodo de tiempo son comunes en muchas partes del mundo mostrando acumulaciones de P_2O_5 en minerales como el apatito. Sumado a esto, el Cd soluble se caracteriza por estar presente en estos ambientes en cantidades que pueden ir desde los 2mg/kg aproximadamente (Kubier *et al.*, 2019), generando un ambiente propicio para la interacción de este tipo de roca y dicho elemento en la zona de estudio.

A partir de los resultados y del contexto geológico presente, se puede ver que estas rocas se caracterizan por ser muy solubles cuando están en contacto con el agua, posibilitando la sustitución de elementos solubles como el Ca por otros como el Cd. Se debe tener en cuenta que los niveles solubles de Ca y Cd son los que serán intercambiados en estos ambientes, ya que estos son los que finalmente estarán disponibles en el entorno mas no los niveles totales, es por esto que las condiciones ácidas y los altos intercambios iónicos generarán una mayor probabilidad para que el Cd soluble se encuentre disponible o reactivo (Meter *et al.*, 2019). Se podría inferir que el comportamiento ácido y el alto intercambio iónico visto en la muestra PRFH condiciono los altos niveles de Cd soluble encontrados, los cuales pudieron ser causados por cambios en el nivel de CO_2 de los océanos, grandes aportes de materiales de composición acida y posibles disminuciones en la cantidad de organismos reguladores de pH y oxigenación del océano en el sector. Caso contrario se ve en la muestra PRFB, la cual pudo tener un menor aporte de CO_2 , acumulaciones de materiales más alcalinos y por consecuente una mayor actividad biótica en el sector, generando niveles más bajos de Cd soluble en el sector. La muestra PRFNS es un caso intermedio entre las muestras PRFH y PRFB, la cual presenta PH neutro, capacidad de intercambio medio y niveles de Cd soluble de nivel intermedio. Sumado a esto, la movilidad (Solubilidad) del Cd soluble aumenta cuando existen bajas concentraciones de P_2O_5 , debido a la disminución del pH y el aumento en la fuerza iónica (Gran, 2011; Kubier, 2019); confirmando el comportamiento visto en la muestra PRFH, la cual cumple con estas condiciones. En cuanto a las muestras PRFB y PRFNS se ven algunas variaciones en estas condiciones, generando cambios en las cantidades solubles reportadas.

Por otro lado, el Cd es asociado a elementos como el Zn y el Pb, pero cuando se trata de ambientes sedimentarios con rocas fosfóricas, existe un remplazamiento del Ca por el Cd; dicho en otras palabras, los iones de Ca soluble salen de la solución química y los iones de Cd soluble se incorporan en la estructura atómica de la roca fosfórica (Bolan *et al.*, 2003; Azzi *et al.*, 2017). Estos autores sugieren que esta sustitución química se da concretamente en minerales derivados del apatito como el fluorapatito e hidroxiapatito hallados en rocas fosfóricas, los cuales incorporan pequeñas cantidades de Cd soluble a su estructura atómica, como se muestra en la siguiente reacción química del fluorapatito: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2 + x\text{Cd}^{2+} \rightarrow (\text{Cd}_x, \text{Ca}_{10-x})(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2 + x\text{Ca}^{2+}$.

Es posible que durante el cretácico superior, el régimen marino somero presente en la Cordillera Oriental, facilitó las condiciones de depositación de materiales ricos en P_2O_5 , Al_2O_3 y SiO_2 , representados hoy en día en la formación la Luna, Grupo Olini y Guadalupe. Durante este periodo de tiempo dichos ambientes presentaron grandes aportes de materiales ácidos continentales y volcánicos, altos niveles de CO_2 , condiciones anóxicas y diversas trasgresiones-regresiones marinas que permitieron la migración y acumulación de cantidades trazas de Cd soluble. Es por esto que los ambientes sedimentarios someros sirven como:

1. Una reserva nutricional para ciertos organismos como el fitoplancton, que pueden generar una alta producción biogénica de materia orgánica y Cd (Piper & Calvert, 2009), que posteriormente se deposita en el fondo marino, donde es absorbido por los sedimentos oceánicos ricos en contenido orgánico y por minerales de sulfuro (Nathan *et al.*, 1996; Kubier *et al.*, 2019).
2. Medio de acumulación de fosforo y Cd primario procedente de vulcanismo, tectónica, afectado por procesos superficiales, los cuales son capaces de meteorizar, transportar y depositar el material a lo largo del tiempo.

Se debe tener en cuenta que los niveles de Cd solubles reportados son los que pueden ser intercambiados con los niveles Ca u otros elementos solubles presentes que puedan ser intercambiados, debido a que estos son los únicos que se encuentran disponibles para realizar un cambio en la estructura del apatito y por consecuente, son los que finalmente absorben las plantas

al momento de utilizar fertilizantes a base de roca fosfórica obtenida en dichos cuerpos geológicos. Es por esto que, los niveles solubles son los que finalmente este proyecto quiso estudiar, ya que estos son los que están afectando la producción de cacao y no los niveles totales.

Finalmente, esta investigación logró dar una aproximación inicial sobre el estado del Cd total y soluble dentro de las rocas fosfóricas encontradas en la Cordillera Oriental, además de generar una matriz sobre los análisis básicos necesarios para poder conocer, caracterizar, regular y de alguna mitigar el aporte de Cd soluble encontrado en los fertilizantes nacionales.

9. Conclusiones

- No se logró establecer la presencia de Cd total, pero si se confirmó la existencia de Cd soluble en rocas fosfóricas empleadas como fertilizantes dentro de la Cordillera Oriental. Esto puede estar influenciado por condiciones fisicoquímicas como el pH, el cual podría controlar la solubilidad presenten en diversos minerales parentales como el apatito.
- Los ambientes sedimentarios someros cercanos a las costas, son lugares propicios para la formación de rocas fosfóricas, interacción y acumulación de Cd total y soluble en dicho material. Condiciones del ambiente como la acides-anoxia, la actividad biótica cercana, migraciones constantes de diversos nutrientes (minerales-elementos), entre otros; condicionan los niveles solubles de Cd hallados.
- Los niveles de Cd en rocas fosfóricas y en plantaciones de cacao, presentan cantidades totales y solubles, pero los que finalmente representan un problema (salud, economía, etc.) son los niveles de Cd solubles, ya que estos son los que finalmente se van a encontrar en fases disponibles e intercambiables con otros elementos solubles como el CaO. No se tiene claro la cantidad de Cd soluble que es intercambiado por CaO soluble u otros elementos solubles en las rocas fosfóricas, pero si se conoce que estos presentan intercambios iónicos.
- No se encontraron cantidades totales de Cd en las muestras PRFB, PRFNS y PRFH, por lo que no es posible comparar dichos resultados con los niveles permitidos en diversas partes del mundo, consecuentemente tampoco se puede corroborar la contribución que tiene dicho material al aumento de los niveles de Cd soluble en las plantaciones de cacao.

- Se realizó un acercamiento al estudio de una problemática nacional, que involucra diferentes sectores de la economía del cacao colombiano desde el punto de vista geológico, introduciendo nuevas variables que ayudaran a abordar, estudiar y solucionar dicha problemática.
- Los ambientes sedimentarios someros estudiados, son considerados como medios de acumulación de Cd, pero no se tiene claro cuál podría ser el mecanismo generador de dicho elemento en las zonas de estudio, por lo que es necesario realizar otros estudios que ayuden a responder esta pregunta.
- Comparando los análisis de FRX e ICP-Plasma, se observó que este último es más sensible al momento de detectar cantidades trazas en las muestras analizadas. El ICP-Plasma ayudo a cerrar la brecha que tienen los análisis FRX proporcionando información de la química soluble, pero además aportó un medio de inferencia para la existencia de cantidades totales de Cd.

10. Recomendaciones

- Llevar a cabo estudios piloto, utilizando dichos fertilizantes en plantaciones de cacao, con el propósito de determinar el grado de contribución que este puede tener al momento de aumentar de niveles de Cd en las plantas de cacao. Esta recomendación es crucial, ya que a partir de este estudio, se podrá saber si dichos insumos, son una variable a tener en cuenta en la problemática del Cd en plantas de cacao.
- Ejecutar actividades de exploración detallada y/o campañas de campo en las diferentes áreas del estudio, con el propósito de complementar los resultados obtenidos en este proyecto. Estas actividades tendrán el propósito de encontrar aspectos cartográficos, geológicos y litológicos que puedan complementar este estudio de caracterización mineral de manera más precisa.
- Realizar Estudios complementarios en otros elementos solubles afines al cadmio en rocas fosfóricas como zinc y calcio soluble, con el propósito de conocer el grado de participación que estos elementos solubles pueden tener al momento de incorporar cadmio soluble en rocas fosfóricas estudiadas.

- Emplear Métodos de mitigación de Cd en rocas fosfóricas empleadas para fertilizantes, por medio de procesos de transformación del material fresco a ácidos fosfóricos, que luego tendrán tratamientos de acidulación, vías húmedas o por calcinación de vapores de fósforo que permitan separar iones solubles de elementos pesados como el Cd.

11. Bibliografía

- Adriano, D. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. 2nd Edition, Springer, New York, 867. <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>
- Ahmad, A. (2017). Salinity in soil increased cadmium uptake and accumulation potential of two terrestrial plants. *International Journal of Biosciences (IJB)*, 10, 132-142.
- Alloway, B.J., Steinnes, E. (1999). Anthropogenic Additions of Cadmium to Soils. In: McLaughlin, M.J., Singh, B.R. (eds) *Cadmium in Soils and Plants. Developments in Plant and Soil Sciences*, 85, 97-123. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4473-5_5
- Andrades, M., Moline, A., Masaguer, A. (2015). Prácticas de edafología: métodos didácticos para análisis de suelos. Material didáctico. Agricultura y alimentación. Universidad de Rioja, España. ISBN 978-84-608-5117-2.
- Aoshima, K., (2016). Itai-itai disease: renal tubular osteomalacia induced by environmental exposure to cadmium - historical review and perspectives. *Soil Sci. Plant Nutr.* 62, 319–326. <https://doi.org/10.1080/00380768.2016.1159116>
- Arain, M. B., Kazi, T. G., Baig, J. A., Afridi, H. I., Sarajuddin, Brehman, K. D., Panhwar, H., & Arain, S. S. (2015). Co-exposure of arsenic and cadmium through drinking water and tobacco smoking: risk assessment on kidney dysfunction. *Environmental science and pollution research international*, 22(1), 350–357. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3339-0>
- Azzi, V., Kazpard, V., Lartiges, B., Kobeissi, A., Kanso, A., El Samrani, A.G., (2017). Trace metals in phosphate fertilizers used in eastern mediterranean countries. *Clean. - Soil, Air, Water*, Wiley, 45(1). <https://doi.org/10.1002/clen.201500988>
- Bolan, N. S., Adriano, D. C., & Naidu, R. (2003). Role of phosphorus in (Im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 177, 1–44. https://doi.org/10.1007/0-387-21725-8_1
- Cáceres, C & Etayo, F. (1969). Bosquejo geológico de la región del Tequendama. 1 Congr. Col. Geol., guía de excursión precongreso, 23 p. Bogotá, Colombia: Sabana De Bogotá] [s.n.]
- Cerquera Araújo, A., Rodríguez Machado, C., Ruano Fonseca, D. (2017). Análisis mineralógico, químico y poro simétrico de los agregados pétreos de una cantera perteneciente a la formación geológica de la sabana en el municipio de Soacha - Cundinamarca. Trabajo de Grado. Universidad Católica de Colombia. Facultad de Ingeniería. Programa de Ingeniería Civil. Especialización en Ingeniería de Pavimentos. Bogotá, Colombia.
- Capó, M., (2007). Principios de ecotoxicología: diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente. ISBN: 978-84-7360-263-1, Editorial Tebar flores.
- Castro, L., Melgar, R. (2005). Rocas Fosfóricas, en: Nielson, H., Sarudiansky, R. (Eds.), *Minerales Para La Agricultura En Latinoamérica*. CYTED y CEPS, pp. 39–61. Buenos Aires, Argentina. ISBN 987-22647-0-8 CYTED y CEPS.
- Cediél, F., Shaw, R.P., Cáceres, C., (2003). Tectonic assembly of the Northern Andean Block. In: Bartolini, C., Buffer, R.T., Blickwede, J. (Eds.), *The Circum-gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon Habitats, Basin Formation, and Plate Tectonics*. AAPG memoir 79, pp. 815–848.
- Chaney, R. (2012). Food Safety Issues for Mineral and Organic Fertilizers. In *Advances in Agronomy*. Vol117, 51–116. 10.1016/B978-0-12-394278-4.00002-7.
- Cathcart, J. B., Zambrano, F., & Mojica G., P. E. (1967). Roca fosfática en Colombia, con una sección sobre fosfatos de Turmequé, Boyacá, Colombia. *Boletín Geológico*, 15(1-3), 65–162. Informe No. 1516. <https://doi.org/10.32685/0120-1425/bolgeol15.1-3.1967.210>
- Charrupi, N & Matrinez, D.,(2017). Estudio ambiental del cadmio y su relación con suelos destinados al cultivo de cacao en los departamentos de Arauca y Nariño. Retrieved from:https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/718
- Cooper, M.A., Addison, F.T., Alvarez, R., Coral, M., Graham, R.H., Hayward, A.B., Howe, S., Martinez, J., Naar, J., Pen as, R., Pulham, A.J., Taborda, A., (1995). Basin development and tectonic history of the Llanos Basin, Eastern Cordillera, and Middle Magdalena Valley, Colombia. *A.A.P.G. Bull.* 79 (10), 1421–1443.

- Cornelius, S., Hurlbut, Jr., Cornelis, K., (1982). *MANUAL DE MINERALOGIA DE DANA*. Editorial Reverté, Barcelona (pág. 564). Elsevier. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00002-0>
- CRU Strategies., (2013). Estudio para caracterizar el mercado nacional e internacional de los minerales estratégicos. Santiago de Chile. Reporte de la UPME Código de referencia: ST420686-13.
- Díaz, M., (2014). Concentración del cadmio en sangre en una población hospitalaria y su relación con factores asociados. Trabajo de grado, Universidad Complutense. Madrid, España.
- Etayo, F.,(1968^a). Sinopsis estratigráfica de la Región de Villa de Leiva y zonas próximas. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia .Boletín de Geología No. 21, 19- 32,
- Etayo, F., (2015). Estudios Paleontológicos y Bioestratigráficos de apoyo a la “Exploración de Fosfatos en la Cordillera Oriental, Bloque Boyacá. Proyecto de Investigación y Exploración de Recursos Minerales No Metálicos e Industriales”. Informe inédito. Servicio Geológico Colombiano, Bogotá, Colombia.
- Fergusson, J. E. (1990). *The heavy elements: chemistry, environmental impact, and health effects*. Pergamon Press, Maxwell House, Fairview Park, Elmsford, NY 10523. 614 p.45 (softcover). ISBN 008-0402755 <https://doi.org/10.2134/jeq1991.00472425002000040028x>
- Ferreira, V., Núñez, A &Rodríguez, M., (2002). Levantamiento Geológico de la Plancha 323 NEIVA, escala 1:100.000. Memoria explicativa.Ministerio de Minas y Energía, Instituto de Investigación e Información Geocientífica, Minero-Ambiental y Nuclear Ingeominas.
- Föllmi, K.B., Garrison, R.E., Ramirez, P.C., Zabran-Ortiz, Kennedy, W.J., Lehner, B.L., (1992). Cyclic phosphate-rich successions in the Upper Cretaceous of Colombia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 93, 151–182.
- Ford, A. & Houbolt, J., (1963). Las microfacies del Cretáceo de Venezuela Occidental. *International Sedimentary Petrographical Series*, E.J. Brill. Leiden, Holanda. vol 6.
- Garner, S. H. 1926. Suggested nomenclature and correlation of the geological formations of Venezuela. *Am. Inst. Min. Metall. Eng.*
- Glenn, C.R., Föllmi, K.B., Riggs, S.R., Baturin G.N., Grimm, K.A., Trappe, J., Abed, A.M., Galli -Olivier, C., Garrison, R.E., Ilyin, A.V., Jehl, C., Ronhrlich, V., Sadaqah, R.M., Schidlowski, M., Sheldon, R.E. y Siegmud, H., (1994). Phosphorous and phosphorites: sedimentology and environments of formation. *Journal of Swis Geological Society, Eclogae Geological Helvetica* 87:747-788. Zurich, Suiza.
- Gnandi, K., Tobschall, H., (2002). Heavy metals distribution of soils around mining sites of cadmium-rich marine sedimentary phosphorites of Kpogame and Hahotoe (southern Togo). *Environmental Geology*. 41. 593-600. [10.1007/s002540100425](https://doi.org/10.1007/s002540100425).
- Gobernación del Huila y Zeolitas AFL Ltda., (2008). Selección de la mejor alternativa para la industrialización de la roca fosfórica en el departamento del Huila. Contrato de consultoría No. 1364.
- Gómez, E., Jordan, T., Hegarty, K., Kelley, S., (1999). Diachronous deformation of the Central and Eastern Andean cordilleras of Colombia and syntectonic sedimentation in the Middle Magdalena Valley Basin. In: Fourth ISAG, 4–6 October, pp. 287–290. Göttingen, Germany.
- González, C., ITURRALDE, J., PICARD, X., (1980). *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrográficas*. Ediciones Foninves, Caracas, Venezuela.
- Guerrero, J., (2002). A Proposal on the Classification of Systems Tracts: Application the Allostratigraphy and Sequence Stratigraphy of the Colombian Basin. Part 2: Barremian to Maastrichtian. *Geologia Colombiana*. Bogotá, Colombia. Vol 27, 27-49.
- He, S., He, Z., Yang, X., Stoffella, P. J., & Baligar, V., (2015). Chapter Four - Soil Biogeochemistry, Plant Physiology, and Phytoremediation of Cadmium-Contaminated Soils (D. L. Sparks, Ed.). *journal Advances in Agronomy*. Zhejiang Gongshang University, Hangzhou, Zhejiang, China,135–225.
- Hettner, A., (1892). *La Cordillera de Bogotá, Resultado de Viajes y Estudios, Primera Versión Castellana de E. Guhl*. Edición del Banco de la República. Diciembre de 1966, 46p, Bogotá, Colombia. ISBN 13: 2100001267261.
- Hedberg, H & Sass, L., (1937). Synopsis of the Geologic Formations of the western part of the Maracaibo Basin, Venezuela: *Bol. Geol. y Min.*, 1, 73-112.
- INVIMA., (2016-2017). Programa nacional de vigilancia y control de cadmio en productos derivados del cacao (Licor de cacao, chocolate de mesa, cocoa en polvo y chocolatina de leche).INVIMA & Ministerio de agricultura. Bogotá, Colombia.
- Järup, L., & Akesson, A. (2009). Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and applied pharmacology*, 238(3), 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.04.020>.
- Jiménez, C., (2015). Estado legal mundial del cadmio en cacao (*Theobroma cacao*): fantasía o realidad. Estado legal mundial do cádmio em cacau (*Theobroma cacao*): fantasia ou realidade. Vol 10 (1), 89-104.

- Julivert, M., (1968). Lexique Stratigraphique International. Colombie (primiere partie). Centre Nat. Rech. Sci. Paris, Francia. Vol 5, Fascicule 4a.
- Khoshgoftar, A. H., Shariatmadari, H., Karimian, N., Kalbasi, M., Van Der Zee, S. E. A. T. M. Van Der, & Parker, D. R. (2004). Salinity and Zinc Application Effects on Phytoavailability of Cadmium and Zinc. *Soil Science Society of America Journal*, 68, 1885–1889.
- Kubier, A., Wilkin, R., Pichler, T., (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review, *Applied Geochemistry*. University of Bremen, Department of Geosciences, D-28359, Bremen, Germany, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Ada, OK, 74820, USA. Volume 108, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>.
- Land and water division., (2007). “Utilización de las rocas fosfóricas para una agricultura sostenible. Boletín fertilizantes y nutrición vegetal 13, FAO, Roma, Italia.
- Lozano, E & Zamora, N., (2014). Tectónica Geociencias Básicas, Anexo G: Copilación de la cuenca de la Cordillera Oriental. Servicio Geológico Colombiano. Bogotá, Colombia. pp 21.
- Martínez, J., (1990). Estratigrafía de la Plancha 227. Ingeominas, Informe inédito. Bogotá, Colombia. 162 p.
- Martínez, I., (2013). Yacimientos de fosfatos: origen, ubicaciones, aplicaciones de los derivados de fosfatos y diseño de una planta de tratamiento. Tesis, Escuela politécnica de minas y energía, Universidad de Cantabria.
- Merkel, B & Sperling, B. (1998). Hydrogeochemische Stoffsysteme Teil II, Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V. Wirtschafts- und Verl.-Ges. Gas und Wasser, Bonn.
- Meter, A.; Atkinson, R.J.; Laliberte, B. (2019) Cadmium in cacao from Latin America and the Caribbean: A review of Research and Potential Mitigation Solutions. *Bioversity International*, 73 p. Rome (Italy): I SBN: 978-92-9255-135-3.
- Mojica, J., Kammer, A., Ujueta, G., (1996). El Jurásico del sector noroccidental de Suramerica y guía de la excursión al Valle Superior del Magdalena (Nov. 1–4/95), Regiones de Payandé y Prado. Departamento del Tolima, Colombia. *Geología Colombiana*, Bogotá, 21p.
- Nathan, Y., Benalioulhaj, N., Prevot, L., Lucas, J., (1996). The geochemistry of cadmium in the phosphate-rich and organic-rich sediments of the Oulad-Abdoun and Timahdit basins (Morocco). *J. Afr. Earth Sci.* 22, 17–27. [https://doi.org/10.1016/0899-5362\(95\)00124-7](https://doi.org/10.1016/0899-5362(95)00124-7)
- Nesse, W., (2013). Introduction to optical mineralogy international (4th edition). Published by Oxford University Press. 198 Madison Avenue, New York. ISBN 978-0-19-984628-3.
- Nordberg, G.F. Fowler, B., Nordberg, M., Friberg, L., (2007). Handbook on the Toxicology of Metals. Edition 3, Salt Lake City, UT: Academic Press.
- Ochoa, A., García, G., Martínez, E., Lozano, L., Ríos, P., Oviedo, J., Cardozo, A., (2016). Cartografía Geológica de la Plancha 87 – Sardinata Norte de Santander. Servicio Geológico Colombiano-Dirección de Geociencias Básicas.
- PEREZ, G & SALAZAR, A., (1978). Estratigrafía y facies del Grupo Guadalupe. Universidad Nacional de Colombia, *Geología Colombiana*. Bogotá, Colombia. No.10, p. 1-87,
- Petters, V., (1954). Typical foraminiferal horizons in the Lower Cretaceous of Colombia, S.A., Contribution Cushman Foundation Foraminifera Research. Washington, USA. 5(1-99):37-41.
- Pindell, J & Dewey, J., (1982). Perm-Triassic reconstruction of western Pangaea and the evolution of the Gulf of Mexico-Caribbean region. *Mexico. Tectonics* 1, 179–211.
- Piper, D & Calvert, S.E., (2009). A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. *Earth Sci. Rev.* 95, 63–96.
- Renz, O., (1959). Estratigrafía del Cretáceo en Venezuela occidental.: Boletín Geológico. Vol 10. Venezuela.
- Richards, H., (1968). Cretaceous Section in Barco Area of Northeastern Colombia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, USA. V. 52, p. 2324-2336.
- Roberts, T., (2014). Cadmium and Phosphorous Fertilizers: The Issues and the Science. *International Plant Nutrition Institute*. Elsevier, *International Plant Nutrition Institute, Norcross, GA, USA*. vol 83, p 52-59.
- Rodriguez, G & Fuquen, J. (1989). Memoria explicativa levantamiento geológico de la Plancha 302 Aipe. Ingeominas. Bogotá, Colombia.
- Salazar, A., Lizcano, O., Alfaro, E., (2004). Composición de sedimentos en las zonas costeras de Costa Rica utilizando Fluorescencia de Rayos-X (FRX). *Aquatic Ecosystems of Costa Rica III*. VOL. 52, supplement 2.
- Sánchez, G., (2016). Ecotoxicología del cadmio. Riesgo para la salud de la utilización de suelos ricos en Cadmio. Trabajo de grado, Facultad de farmacia, Universidad Complutense, Madrid, España.
- Sarmiento, L., (2001). Mesozoic rifting and Cenozoic basin inversion history of the Eastern Cordillera, Colombian Andes. Inferences from tectonic models. Ph.D. Thesis Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 297p.

- Sarmiento, L., Van Wess, J & Cloetingh, S., (2006). Mesozoic transtensional basin history of the Eastern Cordillera, Colombian Andes: Inferences from tectonic models. *Journal of South American Earth Sciences*, 21(4), pp. 383-411. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2006.07.003>.
- Sarmiento, L. F. (2011). Eastern Cordillera Basins Vol. 7 (p. 141). Medellín, Colombia: ANH-University EAFIT. Department of Geology.
- Singh, B & McLaughlin, M., (1999). Cadmium in Soils and Plants (M. J. McLaughlin & B. R. Singh, Eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1-9. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-4473-5>
- Shahid, M., Dumat, C., Khalid, S., Niazi, N., & Antunes, P. M. C. (2016). Cadmium Bioavailability, Uptake, Toxicity and Detoxification in Soil-Plant System. In P. de Voogt (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Vol241,73–137.
- Smolders, E & Six, L. (2013). Revisiting and updating the effect of phosphate fertilizers to cadmium accumulation in European agricultural soils. Division Soil and Water Management Kasteelpark. Heverlee, Belgium.
- Sostaric, A., (2007). Planta para la producción de fertilizante super fosfato simple (SSP). Trabajo de grado. Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), Buenos Aires, Argentina.
- SUTTON, F. A., (1946). Geology of Maracaibo Basin, Venezuela: American Association of Petroleum Geologists. AAPG Bulletin.
- Tabelin, C.B., Igarashi, T., Villacorte-Tabelin, M., Park, I., Opiso, E.M., Ito, M., Hiroyoshi, N. (2018). Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: a review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. *Sci. Total Environ.* 645, 1522–1553.
- Terraza, R., Martin, C., Martinez, G., Rojas, R., Etayo, F., (2016). Exploración Geológica de fosfatos en el bloque Boyacá planchas 191 y 210. Informe técnico, Ministerio de minas, Bogotá Colombia.
- Thornton, I., (1986). Geochemistry of cadmium. In: Mislin, H., Ravera, O. (Eds.), *Cadmium in the Environment*. Birkhaeuser, Basel, Boston, Stuttgart, pp. 7–12.
- Toussaint, J.F., Restrepo, J.J., (1989). Acreciones sucesivas en Colombia; un nuevo modelo de evolución geológica. V Congr. Colombiano de Geología., Bucaramanga, Colombia. I, 127–146.
- UPME. (2005). “análisis de la estructura productiva y mercados de la roca fosfórica”. Informe final, contrato 1517-08-2005. Bogotá, Colombia.
- UPME., (2018). “ Caracterización y Análisis del Mercado internacional de minerales en el corto, mediano, y largo plazo con vigencia al año 2035 de la roca fosfórica“. Informe Final, Contrato 378359-003-2018, CRU consulting. Santiago de Chile, Chile.
- VELANDIA, F.; NUÑEZ, A. & MARQUINEZ, G. 2001. Mapa geológico del departamento del Huila. Memoria explicativa. Ministerio de Minas y Energía, Instituto de Investigación e Información Geocientífica, Minero-Ambiental y Nuclear Ingeominas.P-153. Bogotá, Colombia.
- Vergara, L.; Prossl, K. (1994). Dating the Yavi Formation (Aptian, Upper Magdalena Valley, Colombia.), Palynological results. En: *Estudios Geológicos del Valle Superior del Magdalena*. XVIII-1 - XVIII-14. Santa Fe de Bogotá Colombia.
- Wen, H.J., Zhang, Y.X., Cloquet, C., Zhu, C.W., Fan, H.F., Luo, C.G., 2015. Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes. *Appl. Geochem.* 52, 147–154.
- Zapata, F & Roy, R.,(2007). Utilización de las rocas fosfóricas para una agricultura sostenible. Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación(FAO) y Organismo Internacional de Energía Atómica. Roma, Italia.
- Zhu, C.W., Wen, H.J., Zhang, Y.X., Fan, H.F., Fu, S.H., Xu, J., Qin, T.R., 2013. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead- zinc deposits of SW China. *Sci. China Earth Sci.* 56, 2056–2065.

Anexos

- **Anexo #1_Diagrama_Metodológico_TDG**
- **Anexo #2_Metodología_de_laboratorio**
- **Anexo #3_Guía_de_pH_y_Conductividad**
- **Anexo #4_Informe_FRX_Cecoltec**
- **Anexo #5_análisis_ICP-Plasma_Tecnimicro**
- **Anexo #6_Informe_DRX_Cecoltec**
- **Anexo #7_Tabla_Comparativa_Laboratorios_Fichas_Tecnicas**