



Instituto Politécnico Nacional

**UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA
DE INGENIERÍA CAMPUS ZACATECAS**

***“EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE
CONCENTRACIÓN TOTAL DE ARSÉNICO Y SU RELACIÓN
CON PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS EN LA ZONA
MINERA EL BOTE”***

TESIS INDIVIDUAL

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO EN
INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA

MARÍA JOCELYN ACOSTA FLORES

DIRECTORES

**Dr. Marcos Loredo Tovías
M. en C. Laura Alejandra Pinedo Torres**



Julio del 2019



Instituto Politécnico Nacional
Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas
Formato 01. Selección de la Opción de Titulación.



Zacatecas, Zac., a 01 de Julio del 2019

Asunto: Solicitud de registro de la opción de titulación.

Attn. Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico.

SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA

Presente

La presente es para solicitar a usted con base en el Artículo 17 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el registro de la opción por la cual deseo obtener el título profesional del Programa Académico de Ingeniería Ambiental.

Opción de titulación seleccionada: TESIS
Alumno: MARÍA JOCELYN ACOSTA FLORES

No. de Boleta: 2012670001

Título del proyecto: "EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CONCENTRACIÓN TOTAL DE ARSÉNICO Y SU RELACIÓN CON PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS EN LA ZONA MINERA EL BOTE".

Lo anterior para dar continuidad a la gestión administrativa para desarrollar y dar cumplimiento satisfactorio a las actividades propias de la opción de titulación elegida de forma previa al Acto Protocolario de Titulación.

Atentamente


MARÍA JOCELYN ACOSTA FLORES



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Unidad Profesional Interdisciplinaria de
Ingeniería Campus Zacatecas

UPIIZ/ESA/0126/2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapala"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Asunto

DIRECTORA DE TESIS

Zacatecas, 21 de junio de 2019

A la C. Pasante	Boleta	Carrera	Generación
María Jocelyn Acosta Flores	2012670001	AM	2011-2016

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la **M. en C. Laura Alejandra Pinedo Torres** sea **Directora Interna** en el tema que propone usted a desarrollar como prueba escrita de la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Evaluación de la distribución espacial de concentración total de arsénico y su relación con propiedades fisicoquímicas en la zona Minera El Bote"

- I. Resumen
- II. Abstract
- III. Índice de cuadros
- IV. Índice de figuras
- V. Introducción
- VI. Justificación
- VII. Objetivos
- VIII. Revisión de Literatura
- IX. Material y Métodos
- X. Resultados y análisis
- XI. Conclusiones
- XII. Referencias
- XIII. Anexos

Se le concede un plazo máximo de 1 año a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el jurado asignado


M. EN C. LUIS MARIO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
Presidente de la Academia de
Bioingeniería




M. EN C. LAURA ALEJANDRA PINEDO TORRES
Directora Interna de Tesis
Ced. Prof. 5769399


M. EN C. JULIA JANETH ROSALES MARES
Jefa del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico

ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
S E P
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA
DE INGENIERÍA CAMPUS ZACATECAS
SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA


M. EN AE. MARIO CÉSAR ORDOÑEZ GUTIÉRREZ
Subdirector Académico



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Unidad Profesional Interdisciplinaria de
Ingeniería Campus Zacatecas

UPIIZ/ESA/0127/2019

Asunto
DIRECTOR DE TESIS

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Zacatecas, 21 de junio de 2019

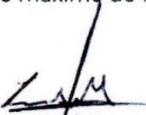
A la C. Pasante	Boleta	Carrera	Generación
María Jocelyn Acosta Flores	2012670001	AM	2011-2016

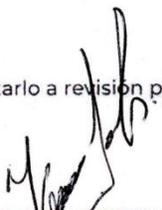
Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el **Dr. Marcos Loredo Tovias** sea **Director Externo** en el tema que propone usted a desarrollar como prueba escrita de la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Evaluación de la distribución espacial de concentración total de arsénico y su relación con propiedades fisicoquímicas en la zona Minera El Bote"

- I. Resumen
- II. Abstract
- III. Índice de cuadros
- IV. Índice de figuras
- V. Introducción
- VI. Justificación
- VII. Objetivos
- VIII. Revisión de Literatura
- IX. Material y Métodos
- X. Resultados y análisis
- XI. Conclusiones
- XII. Referencias
- XIII. Anexos

Se le concede un plazo máximo de 1 año a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el jurado asignado


M. EN C. LUIS MARIO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
Presidente de la Academia de
Bioingeniería


DR. MARCOS LOREDO TOVIAS
Director Externo de Tesis
Ced. Prof. 11179090


M. EN C. JULIA JANETH ROSALES MARES
Jefa del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


M. EN AÉ. MARIO CÉSAR ORDÓÑEZ GUTIÉRREZ
Subdirector Académico



SEP
SECRETARÍA
DE EDUCACIÓN
PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Unidad Profesional Interdisciplinaria de
Ingeniería Campus Zacatecas

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgulloosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Zacatecas, 24 de junio del 2019

Al C. Pasante:	Boleta	Carrera	Generación
María Jocelyn Acosta Flores	2012670001	AM	2011-2016

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la tesis individual que presenta con fines de titulación denominada:

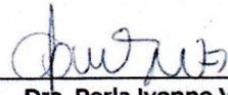
"Evaluación de la distribución espacial de concentración total de arsénico y su relación con propiedades fisicoquímicas en la zona Minera El Bote"

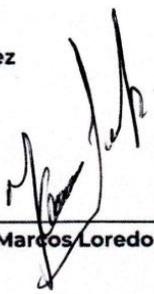
Encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar** la impresión y proceder a la presentación del Examen Profesional debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se hicieron


M. en C. Laura Alejandra Pinedo Torres


QFB. Paola Karen Mejía Márquez


Dra. en C. Vianey Aseret Hernández Ramírez


Dra. Perla Ivonne Velasco Amaro


Dr. Marcos Loredo Tovias



Autorización de uso de obra

**Instituto Politécnico Nacional
P r e s e n t e**

Bajo protesta de decir verdad *la* que suscribe **María Jocelyn Acosta Flores**, estudiante del programa de **Ingeniería Ambiental**, con número de boleta **2012670001**, adscrito a la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería campus Zacatecas; manifiesto ser autora y titular de los derechos morales y patrimoniales de la obra titulada **“EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CONCENTRACIÓN TOTAL DE ARSÉNICO Y SU RELACIÓN CON PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS EN LA ZONA MINERA EL BOTE”**, en adelante “La Tesis” y de la cual se adjunta copia, por lo que por medio del presente y con fundamento en el artículo 27 fracción II, inciso b) de la Ley Federal del Derecho de Autor, otorgo a el Instituto Politécnico Nacional, en adelante El IPN, autorización no exclusiva para comunicar y exhibir públicamente total o parcialmente en medios digitales “La Tesis” por un periodo indefinido contado a partir de la fecha de la presente autorización, dicho periodo se renovará automáticamente en caso de no dar aviso expreso a “El IPN” de su terminación.

En virtud de lo anterior, “El IPN” deberá reconocer en todo momento mi calidad de autor de “La Tesis”.

Adicionalmente, y en mi calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales de “La Tesis”, manifiesto que la misma es original y que la presente autorización no contraviene ninguna otorgada por el suscrito respecto de “La Tesis”, por lo que deslindo de toda responsabilidad a El IPN en caso de que el contenido de “La Tesis” o la autorización concedida afecte o viole derechos autorales, industriales, secretos industriales, convenios o contratos de confidencialidad o en general cualquier derecho de propiedad intelectual de terceros y asumo las consecuencias legales y económicas de cualquier demanda o reclamación que puedan derivarse del caso.

Zacatecas, Zac., a 01 de Julio del 2019.

Atentamente


María Jocelyn Acosta Flores.

Nombre y firma del alumno



AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)

Por el financiamiento otorgado en la convocatoria: “Atención a Problemas Nacionales 2015”, con el proyecto denominado “Evaluación de suelo urbano contaminado con jales de la mina el Bote en la ciudad de Zacatecas y una propuesta de remediación”

Con número de proyecto:

2015-01-1616



A Dios, por permitirme la vida para concluir con esta etapa tan importante.

A mis padres Ma. de Jesús y J. Manuel, por su ejemplo y apoyo incondicional, por confiar y creer en mí siempre.

A Carlos y Ania, por impulsarme y motivarme a ser mejor cada día.

A mis hermanos y amigos, por brindarme su cariño y acompañarme siempre.

A la M. en C. Laura Alejandra Pinedo, por su gran apoyo, confianza y paciencia.

A la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas y al Instituto de Geología de la Universidad Autónoma de San Luis, por haber sido parte fundamental en el desarrollo del proyecto.



RESUMEN

En las actividades minero-metalúrgicas, la contaminación del suelo por elementos potencialmente tóxicos (EPT) presentes en los residuos generados, es uno de los impactos ambientales más significativos, por lo que la caracterización del suelo en sitios donde se han desarrollado actual o antiguamente estas actividades es de especial interés. El presente estudio se realizó en jales abandonados y suelos contiguos de la mina inactiva “El Bote” en la ciudad de Zacatecas, con el objetivo de evaluar la distribución espacial de la concentración total de arsénico, pH y conductividad eléctrica a través del método de interpolación espacial por kriging ordinario; así como la relación entre estas variables, el tamaño de partícula y densidad real. Además de determinar el grado de contaminación por As mediante el índice de geoacumulación. Todo esto partiendo de un muestreo exploratorio zonificado con base en lo establecido en la NMX-AA-132-SCFI-2006. La zona de estudio abarcó una extensión de 86 hectáreas, con 45 puntos de muestreo superficiales (0-5 cm) distribuidos en 6 zonas: jales A, B y C, zona aledaña a jales, UPIIZ y Quantum.

La determinación del tamaño de partícula se realizó por tamizado, la densidad real de las muestras se obtuvo siguiendo el método AS-04 descrito en la NOM-021-SEMARNAT-2000 y se realizó la medición del pH y conductividad eléctrica del suelo medio en agua (1:1), siguiendo el método de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. La concentración total de As fue determinada mediante espectrofotometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), luego de una digestión ácida en microondas (método EPA 3051A). El método analítico proporcionó la precisión y exactitud necesaria para garantizar la confiabilidad de los resultados, logrando valores de repetibilidad %RPD <20% y recuperación >89%. Obteniendo que la concentración total de arsénico en las muestras analizadas presenta un rango de 14.0659 mg kg⁻¹ a 1569.8421 mg kg⁻¹, con las concentraciones más altas en los jales B, con un promedio de 692.4919 mg kg⁻¹, mientras que la concentración promedio más baja se obtuvo en la zona de la UPIIZ con 21.8391 mg kg⁻¹.



Se encontró que en las zonas clasificadas como residenciales (zona aledaña a jales, UPIIZ, Quantum) el 73.1% de las muestras sobrepasa el valor de referencia establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 con concentraciones hasta 7 veces mayores para ese uso de suelo (22 mg kg^{-1}), y obteniendo un pH moderadamente ácido en Quantum y zona aledaña a jales, y medianamente alcalino en UPIIZ. Por su parte en la zona clasificada como industrial (jales A, B y C) el 31.6% de las muestras sobrepasa el valor de referencia de 260 mg kg^{-1} , presentando valores hasta 6 veces mayores, con pH neutro en jales A, moderadamente ácido en jales C y fuertemente alcalino en jales B. El pH obtenido indica que en las zonas moderadamente ácidas/neutras, se favorece la inmovilidad o baja movilidad del As, mientras que en UPIIZ y jales B, el pH alto favorece la movilidad o solubilidad del contaminante.

Por su parte el índice de geoacumulación refleja la influencia antropogénica sobre la concentración total de As en la zona estudiada, resultando que el suelo aledaño a los jales mineros, la UPIIZ y Quantum presentan de moderada a alta contaminación.

Los mapas de predicción se generaron luego de la comparación de tres modelos teóricos, eligiendo el que presentó mejor ajuste, permitiendo evaluar la distribución espacial del pH, CE y As. Estos mapas y el conjunto de resultados obtenidos en el estudio evidenciaron que los jales son una fuente potencial de contaminación de los suelos colindantes, y representan un riesgo para la salud pública.



ABSTRACT

In the mining-metallurgical activities, the contamination of the soil by potentially toxic elements present in the generated debris and waste is one of the most significant environmental impacts, that is why the characterization of the soil in places where these activities are or have been developed is of special interest. The present study was conducted on abandoned mine tailings and contiguous soils of the inactive mine “El Bote” in the city of Zacatecas, with the objective of evaluating the spatial distribution of the total concentration of arsenic, pH and electrical conductivity through the spatial interpolation method by ordinary kriging; as well as the relationship between these variables, the particle size and real density. In addition, determine the degree of arsenic contamination by the geoaccumulation index. All this based on an exploratory sampling zoned based on what is established in the NMX-AA-132-SCFI-2006. The study area covered a surface of 86 hectares, with 24 sampling points (0-5cm) distributed in 6 zones; mine tailings A, B and C, surrounding areas of mine tailings, UPIIZ and Quantum.

The determination of the particle size was made by sieving, the real density was obtained following the S-04 method described in NOM-021-SEMARNAT-2000 and the measurement of the pH and electrical conductivity of the soil was made in water (1:1), following the method of NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. The total concentration of As was determined by emission spectrophotometer with inductively coupled plasma, after acidic microwave digestion (EPA method 3051A).

The analytical method provided the precision and accuracy necessary to guarantee the reliability of the results, achieving values of repeatability %RPD<20%, and %Recovery>89%. Obtaining that the total concentration of arsenic in the samples analyzed presents a range of 14.0659 mg kg⁻¹ to 1569.8421 mg kg⁻¹, with the highest concentration in the B-mine tailings, with an average concentration of 692.4919 mgkg⁻¹ while the lowest average concentration was obtained in the UPIIZ area with 21.8391 mg kg⁻¹.



It was found that in zones classified as residential (mine tailings surroundings, UPIIZ, Quantum) 73.1% of the samples exceed the reference value established in NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 with concentrations up to 7 times greater than the recommended for the use of that soil (22 mg kg^{-1}), and obtaining moderately acidic pH in Quantum and the area adjacent to the mine tailings, and moderately alkaline in UPIIZ. In the area classified as industrial (mine tailings A, B and C) 31.6% of the samples exceed the value reference of 260 mg kg^{-1} , presenting values up to 6 times greater, with a moderately neutral pH in mine tailings A, moderately acid in mine tailings C and strongly alkaline in mine tailings B. The pH obtained indicates that in zones where it is moderately acid/neutral, the immobility or low mobility of As is favored, while in UPIIZ and mine tailing B, the high pH favors the mobility or solubility of the pollutant.

On the other hand, the geoaccumulation index reflects the anthropogenic influence on the total concentration of As in the studied area, resulting in the soil adjacent to the mine tailings, the UPIIZ and Quantum presenting moderate to high contamination.

The prediction maps where generated after the comparison of three theoretical models, it was chosen the one with best adjustment, allowing to evaluate the spatial distribution of pH, electrical conductivity and As concentration. These maps and the set of results obtained in the study showed that the mine tailings are a potential source of contamination of adjoining soils, and a risk to the public health.



ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	VII
RESUMEN	IX
ABSTRACT	XI
ÍNDICE DE CUADROS	XV
ÍNDICE DE FIGURAS	16
SIMBOLOGÍA Y/O NOTACIÓN UTILIZADA.....	17
INTRODUCCIÓN	18
JUSTIFICACIÓN	20
OBJETIVOS	22
Objetivo general.....	22
Objetivos específicos.....	22
1. MARCO TEÓRICO	23
1.1 La industria minera en México	23
1.1.1 Impacto socio ambiental de la minería en México.....	24
1.2 La industria minera en Zacatecas	26
1.2.1 Unidad minera “El Bote”	28
1.3 Residuos de la industria minera	29
1.4 El suelo y su contaminación con residuos mineros.....	30
1.5 Elementos Potencialmente Tóxicos	33
1.6 Arsénico en suelos y residuos mineros.....	36
1.6.1 Efectos del Arsénico en la salud.....	40
1.7 Estudio de suelos contaminados con EPT	41
1.7.1 Geoestadística y uso de SIG’s.....	42
2. MATERIALES Y MÉTODOS	45
2.1 Sitio de estudio y muestreo	45
2.2 Análisis de muestras	48
2.2.1 Determinación de tamaño de partícula.....	48



2.2.2	Determinación de densidad real	49
2.2.3	Medición de pH y CE	49
2.2.4	Preparación de muestras y determinación de As total.....	50
2.3	Control de calidad	53
2.4	Geoestadística y uso de SIG.....	54
2.4.1	Análisis exploratorio del conjunto de datos.....	54
2.4.2	Análisis estructural y comprobación	55
2.4.3	Selección y resultado de la estimación.....	56
2.5	Obtención del Índice de geoacumulación.....	56
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	57
3.1	Características generales del sitio de estudio	57
3.2	Tamaño de partícula	62
3.3	Densidad.....	64
3.4	Conductividad eléctrica y pH.....	65
3.5	Concentración de As total	67
3.6	Control de calidad	69
3.7	Geoestadística y uso de SIG.....	71
3.7.1	Análisis exploratorio del conjunto de datos.....	71
3.7.2	Ajuste y comparación de modelos	75
3.7.3	Distribución espacial de variables.....	77
3.8	Índice de Geoacumulación.....	86
4.	CONCLUSIONES	88
5.	RECOMENDACIONES	91
	REFERENCIAS.....	92
	ANEXO A	I
	ANEXO B	II



ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Participación por estado en la producción minera de México 2017.....	24
Cuadro 2. Principales minas en operación en Zacatecas.	27
Cuadro 3. Minerales de As más frecuentes en suelos	37
Cuadro 4. Clasificación y grado de contaminación del suelo por I_{geo}	42
Cuadro 5. Tamaño de partícula en zonas estudiadas.	62
Cuadro 6. Densidad real por zona de estudio.	64
Cuadro 7. Conductividad eléctrica y pH en zonas de estudio.	66
Cuadro 8. Concentración total de As en muestras analizadas.	68
Cuadro 9. Exactitud del método.	70
Cuadro 10. Repetibilidad del método.	71
Cuadro 11. Estadística descriptiva de las variables analizadas.	72
Cuadro 12. Coeficientes de correlación entre variables estudiadas.....	75
Cuadro 13. Parámetros de modelos teóricos ajustados al variograma experimental de las variables analizadas.	76
Cuadro 14. Variables meteorológicas de Zacatecas. Promedios de 2017 y promedios históricos.	86
Cuadro 15. Índice de geoacumulación por zona estudiada.....	87



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Regiones mineras de Zacatecas (Fuente: SGM, 2017).	27
Figura 2. Clasificación de residuos provenientes del beneficio de minerales (Fuente: DOF, 2011).....	29
Figura 3. Parámetros de semivariograma (Cely, 2002).....	45
Figura 4. Localización de la mina "El Bote".....	47
Figura 5. Toma de muestra compuesta.....	48
Figura 6. Viales de alta presión y sistema de digestión de microondas.	50
Figura 7. Tubos de centrifuga con muestra sedimentada.	51
Figura 8. Equipo analítico que utiliza el método ICP-OES con plasma de argón marca Thermo Scientific.....	52
Figura 9. Diagrama general de un proceso geoestadístico (Modificado de Siabato y Yudego, 2004).....	54
Figura 10. Zona de jales A, vista aérea y lateral.	57
Figura 11. Área de estudio y puntos de muestreo.....	58
Figura 12. Zona de jales B, vista aérea y lateral.	59
Figura 13. Zona de jales C: vista aérea y a nivel del suelo	59
Figura 14. Zona aledaña a los jales: vista aérea y a nivel del suelo.....	60
Figura 15. Zona UPIIZ: vista aérea y a nivel del suelo.	60
Figura 16. Zona Quantum: vista aérea, lateral y detalle de escurrimiento.	61
Figura 17. Distribución de tamaño de partícula por zona estudiada.....	63
Figura 18. Histogramas del conjunto de valores de pH, CE y concentración de As (A) e histogramas de valores normalizados de CE y concentración de As (B).	73
Figura 19. Tendencia mostrada por los datos de lnCE (A), pH (B) y lnAs (C).....	74
Figura 20. Variogramas obtenidos para valores de pH, CE y concentración de As. Se presenta el variograma experimental (puntos) y el modelo teórico ajustado (líneas).76	
Figura 21. Mapa de predicción de conductividad eléctrica en la zona de estudio	78
Figura 22. Mapa de predicción de pH en la zona de estudio.	79
Figura 23. Mapa de predicción de concentración de As total en la zona de estudio.	83



SIMBOLOGÍA Y/O NOTACIÓN UTILIZADA

σ	Desviación estándar
°C	Grados Celsius
%	Por ciento
\bar{X}	Promedio
As	Arsénico
I_{geo}	Índice de geoacumulación
%RPD	Desviación promedio relativa
dS m ⁻¹	Deci-Siemens por metro
mg kg ⁻¹	Miligramo por kilogramo
g/cm ³	Gramo por centímetro cúbico
t/día	Toneladas por día
Ha	Hectárea
km	Kilómetro
m s. n. m.	Metro sobre el nivel del mar
EPT	Elementos Potencialmente Tóxicos
CE	Conductividad eléctrica
UPIIZ	Unidad Interdisciplinaria de Ingeniería campus Zacatecas
CECyT 18	Centro de Estudios Científicos y Tecnológicos No. 18



INTRODUCCIÓN

El suelo constituye un recurso natural de gran importancia, que desempeña funciones como reactor natural y hábitat de organismos, así como soporte de infraestructura y fuente de materiales no renovables (Montanarella *et al.*, 2016), su importancia es tal, que se considera crítica para cuestiones globales como la seguridad alimentaria y del agua y la regulación del clima (Koch *et al.*, 2013; McBratney, Field y Koch, 2014), y cada vez son más reconocidos como principales contribuyentes para el buen funcionamiento de una amplia gama de ecosistemas. (Dominati *et al.*, 2010). Es uno de los principales depósitos de residuos, que pueden ser nocivos o tóxicos para los organismos vivos (Rodríguez *et al.*, 2017), teniendo una capacidad limitada para actuar como filtro de contaminantes, de ahí que la degradación de este recurso se ha convertido en una preocupación importante.

La minería es una de las actividades industriales más antiguas y de mayor tradición ejercida en México, además de tener una gran importancia económica siendo considerada como un sector transversal porque provee a todos los sectores de la economía, dado que los minerales son materia prima de muchos productos de uso cotidiano (DOF, 2016). Sin embargo, esta actividad tiene un alto impacto ambiental, afectando desde el subsuelo hasta la atmósfera. En particular los residuos de las actividades minero-metalúrgicas, que son una fuente importante de elementos potencialmente tóxicos (EPT) y que al estar sujetos a la dispersión eólica e hídrica pueden ser una fuente de contaminación de cuerpos de agua y suelo en grandes superficies (García-Arreola *et al.*, 2018).

Diversos estudios enfocados a la contaminación de suelos por los residuos de la industria minera se han llevado a cabo en el territorio nacional, especialmente en los estados con mayor actividad minera como San Luis Potosí, Durango, Chihuahua y Zacatecas. En este último, se han estudiado suelos afectados por jales mineros en algunos municipios como Concepción del Oro, Zacatecas, Guadalupe y Vetagrande, reportando concentraciones elevadas de EPT como arsénico, plomo, cadmio y zinc,



entre otros (Manzanares *et al.*, 2005; Ramírez *et al.*, 2010; Mireles *et al.*, 2012; Garay-Hernández, Paredes-Lara y Hernández-Martínez, 2012).

Este proyecto de investigación se centra en el estudio de los jales históricos de la antigua mina "El Bote", ubicada entre los municipios de Zacatecas y Morelos, al NO de la ciudad de Zacatecas. Estos residuos están dispuestos sin ninguna medida que evite su dispersión hacia los alrededores, por lo que el objetivo principal de este trabajo es evaluar la distribución espacial de As en los jales y en suelos colindantes, determinando cómo se afecta la concentración de As de acuerdo con la distancia entre los puntos muestreados, y su relación con otras variables fisicoquímicas como pH, CE y tamaño de partícula. Además de evaluar si las zonas de estudio cumplen o no con los límites máximos permisibles de As establecidos en la normatividad mexicana.

La evaluación de la distribución espacial de As, CE y pH se realizó mediante el análisis de mapas temáticos, que fueron obtenidos con una de las herramientas más útiles y ampliamente utilizadas para estudios en ecología y ciencias ambientales, que es la geoestadística, en conjunto con los sistemas de información geográfica (SIG) (Moral, 2004), pues facilitan la evaluación del nivel de contaminación en suelos, identificación de patrones en la distribución de contaminantes, etc. Con esta herramienta fue posible estimar valores desconocidos a partir de la información suministrada por los puntos muestreados, usando el método kriging, que es el método por excelencia para llevar a cabo la estimación (Cely, Siabato, Sánchez, & Rangel, 2002).



JUSTIFICACIÓN

El ámbito geográfico donde se enmarca la zona de estudio se trata de un área tradicionalmente dedicada a la minería debido a la presencia de numerosos yacimientos metálicos de gran valor comercial como el oro, la plata, el cobre, plomo, zinc o el estaño. En estos sitios mineros resulta por tanto habitual, encontrar antiguas minas abandonadas en las que los residuos aún permanecen en su ubicación original, debido a las formas de producción utilizadas en el pasado y la escasez de especificaciones ambientales, que fue lo ocurrido con la mina "El Bote", que operó por más de 100 años, y cuyos jales representan actualmente uno de los pasivos ambientales en Zacatecas, por lo que los EPT presentes probablemente han estado dispersándose a los alrededores, siendo un riesgo para la salud de la población.

Es importante evaluar la concentración de EPT en sitios que se presumen contaminados, especialmente en zonas donde debido al crecimiento urbano se han ido ubicando poblaciones cercanas a la fuente de contaminación. Este es el caso de la mina "El Bote", donde actualmente cercanos a los jales se encuentran: Ciudad Gobierno, con más de 4000 empleados; palacio de convenciones, en donde se realizan anualmente gran cantidad de eventos; centro comercial Galerías, con una alta afluencia de visitantes diariamente; la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas (UPIIZ) y el Centro de Estudios Científicos y Tecnológicos (CECyT) No.18, con una comunidad constituida por más de 2000 personas; y Quantum ciudad del conocimiento, que es un proyecto en construcción constituido por 22 lotes a desarrollar para la instalación de empresas, centros de investigación y desarrollo tecnológico. Además, en terrenos de la mina "El Bote" se ubica el complejo inmobiliario Ciudad Argentum, que contempla la construcción de zonas habitacionales y recreativas al pie de los montículos de jales.

A pesar de lo anterior existen muy pocas investigaciones relacionadas con los jales de la mina "El Bote". Una de ellas es la realizada por Garay-Hernández *et al.* (2012), quienes comprobaron la presencia de As, Pb y Cd en cultivos y suelos agrícolas de comunidades cercanas que fueron afectadas por un derrame de la presa de jales de



esta mina ocurrido en 1956. Otro estudio fue el realizado por Gómez-García (2017) quien evaluó la distribución de la fracción soluble de Ni, Cr, Cd y As, conforme a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-20014, encontrando concentraciones de Cd 3 veces mayores a los valores de referencia establecidos por la norma. De igual forma García-García-Chaires (2017) evaluó la fracción soluble de Hg, Ba, V y Pb encontrando que el plomo se encuentra por arriba del límite máximo permisible indicado en la misma norma.

Sin embargo, no se ha determinado la concentración total de EPT en los jales o suelos que pudieran estar afectados por la dispersión eólica e hídrica de estos, a pesar de que la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 marca como obligatorio este análisis para zonas contaminadas donde existan personas potencialmente expuestas.

Por lo anterior, se consideró conveniente evaluar la distribución de As en la zona de los montículos de jales hasta abarcar parte del terreno de la UPIIZ y Quantum, determinando si se cumple o no con los valores de referencia según la normatividad aplicable. Se considera la determinación de As debido a que es de los EPT comúnmente presente en suelos contaminados con jales, además de ser uno de los elementos más tóxicos, asociado con cáncer en pulmón, vejiga y piel, y problemas en el sistema circulatorio (Jiménez, 2017).

Para la evaluación de la distribución del As se contempla el uso de SIG y un análisis geoestadístico para la generación de mapas de isoconcentración, además de evaluar parámetros como pH, conductividad y tamaño de partícula. Los mapas obtenidos permitirán analizar la distribución espacial de estas variables en toda la zona, y aunado a la determinación del índice de geoacumulación, se podrá evaluar los depósitos de residuos de la mina “El Bote” como fuente de contaminación en la zona de estudio.

Este estudio permitirá generar un panorama para la formulación de futuros proyectos enfocados en la evaluación del riesgo e impacto ambiental, identificación del área de influencia de la erosión eólica e hídrica, control de la dispersión de EPT con una visión a mediano y largo plazo, y la remediación de la zona de estudio.



OBJETIVOS

Objetivo general

- Evaluar la distribución espacial de la concentración de arsénico en jales y suelo de zonas aledañas a la mina “El Bote” a través de un análisis geoestadístico, y su relación con propiedades fisicoquímicas.

Objetivos específicos

- Determinar el pH, conductividad eléctrica, densidad real y tamaño de partícula en muestras de jales y suelo de zonas aledañas a la unidad minera “El Bote”, así como su coeficiente de correlación.
- Realizar mapas temáticos de la variación de pH y conductividad eléctrica en jales y zonas aledañas a la mina “El Bote” a través del método de interpolación espacial por kriging.
- Determinar la concentración total de arsénico en muestras de jales y suelo de zonas aledañas a la mina “El Bote” por espectrofotometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), posterior a una digestión ácida asistida por microondas (método EPA 3051A).
- Comparar los valores de concentración total de arsénico con los valores de referencia establecidos por la normatividad mexicana.
- Realizar mapas de isoconcentración de arsénico en jales y zonas aledañas a la mina “El Bote” a través del método de interpolación espacial por kriging.
- Evaluar la distribución espacial de la concentración total de arsénico en jales y suelo aledaño a la mina “El Bote” relacionándola con las variables fisicoquímicas de interés.
- Determinar el grado de contaminación por arsénico en muestras de jales y suelo de zonas aledañas a la mina “El Bote” usando el índice de geoacumulación.



1. MARCO TEÓRICO

1.1 La industria minera en México

La industria minera tiene un papel fundamental en la economía de numerosos países desarrollados y en vías de desarrollo, siendo un factor decisivo para el surgimiento y posterior crecimiento de importantes ciudades y pueblos en el mundo. En México la minería es una de las actividades económicas de mayor tradición, constituyéndose en polo de desarrollo desde el periodo de la colonia, época en la que se establecieron centros mineros, y en torno de los cuales florecieron algunas de las ciudades más importantes, de tal suerte que el país se forjó, en muchos aspectos, como resultado de la minería. Sus ciudades y centros poblacionales, así como las rutas de enlace entre ellos, se explica en gran parte por la concentración de sus recursos minerales y su aprovechamiento por parte de quienes han habitado su territorio (Gaytán & Benita, 2014).

La explotación minera en México se realiza básicamente en dos modalidades: la explotación y beneficio de metales (preciosos e industriales), y la explotación de piedras preciosas y minerales industriales (Volke et al., 2005), y se realiza principalmente en los estados del norte, con clima predominantemente árido y en menor proporción en el centro del país (Hernández-Acosta, Mondragón-Romero, Cristobal-Acevedo, Rubiños-Panta, & Robledo-Santoyo, 2009), llegando a convertirse en un sector económico de gran importancia para estados como Sonora, Zacatecas y Chihuahua, que en 2017 destacaron con una participación del 67.19% dentro de la producción minera nacional (Cuadro 1).

En la actualidad el sector minero-metalúrgico contribuye con el 4% del Producto Interno Bruto Nacional (SE, 2019), generando más de 2.2 millones de empleos directos e indirectos y posicionando a México dentro de los 14 principales productores a nivel mundial de 22 minerales, siendo líder mundial en la producción de plata, encontrándose además en segundo lugar en la producción de fluorita, tercero en la producción de bismuto, celestita y wollastonita; quinto sitio en la producción mundial de molibdeno; sexto en la producción de plomo, selenio, zinc y

barita; séptimo en la producción de cadmio y sal; octavo en cobre, oro y diatomita; noveno en yeso; décimo primer sitio en manganeso y caolín; duodécimo sitio en fierro y feldespato y décimo cuarto sitio en fosforita y grafito (Servicio Geológico Mexicano, 2018).

Cuadro 1. Participación por estado en la producción minera de México 2017.

Estado	Posición a nivel nacional	Participación en el valor total nacional (%)	Principales minerales concesibles producidos
Sonora	1	34.67	Oro, plata, cobre, molibdeno, grafito, barita, dolomita, arena sílica, yeso, wollastonita, sal
Zacatecas	2	21.61	Oro, plata, cobre, plomo, zinc
Chihuahua	3	10.91	Oro, plata, plomo, cobre, zinc, fierro, barita, caolín, dolomita, yeso
Durango	4	6.95	Oro, plata, plomo, cobre, zinc, fluorita, caolín
Coahuila	5	5.63	Barita, dolomita, fluorita, arena sílica, yeso, celestita, sulfato de sodio, sulfato de magnesio
Guerrero	6	3.60	Oro, plata, sal, yeso
San Luis Potosí	7	3.25	Oro, plata, plomo, cobre, zinc, dolomita, fluorita, yeso
Baja California Sur	8	2.05	Cobre, yeso, fosforita, sal
Oaxaca	9	1.95	Oro plata, plomo, cobre, zinc, sal
México	10	1.57	Oro plata, plomo, cobre, zinc

Fuente: (Servicio Geológico Mexicano, 2018)

1.1.1 Impacto socio ambiental de la minería en México

Durante los últimos años la minería ha sido motivo de debate en México y en otros países, generando contrasentidos debido a que a nivel macro crea buenos dividendos, aportando recursos para impulsar el crecimiento económico y el desarrollo de las comunidades, y llegando a considerarse como una actividad prioritaria para el desarrollo de algunos estados, e incluso a nivel nacional. Pero, por otro lado, esta industria genera un importante impacto social, debido a la falta de consulta previa a las comunidades, disputas territoriales, desplazamiento de pueblos originarios, cambios de uso de suelo, violaciones de derechos humanos, privilegios fiscales de las empresas y la inequitativa repartición de ingresos provenientes de las actividades mineras (Martínez, 2016; González, 2013).



Es conocido que la industria minera conlleva, además, altos impactos negativos en el medio ambiente, afectando el agua, suelo y la atmósfera, e incluso, en muchos casos, los impactos producidos pueden llegar a ser catalogados como un desastre ambiental. Además, las actividades de extracción y fundición de minerales consumen cerca de un décimo de la energía consumida en el mundo, y la cantidad de desechos que genera rebasa por mucho a los de otras industrias (Cortinas, 2006). En México a pesar de que no existe suficiente información para apreciar el impacto ambiental que ha causado la minería, sí se reconoce que es significativo y mayor que el de otras industrias (Monroy *et al.*, 2004).

En la atmósfera se tienen efectos como la contaminación por partículas sólidas, aerosoles y gases tóxicos, y la generación de ruido excesivo. Con respecto al agua, se tiene escasez por el alto consumo de este recurso, además de pérdida o modificación de las propiedades fisicoquímicas y la contaminación por EPT, afectando a cuerpos de agua superficiales y subterráneos. Mientras que, en el suelo los impactos que destacan son: la destrucción de vegetación, desestabilización del suelo, alteración o pérdida de propiedades fisicoquímicas y contaminación por metales y otros EPT (Volke *et al.*, 2005).

Por todas las afectaciones ecológicas y socio-territoriales que genera la industria minera, en diversos lugares del mundo surgen conflictos y se elevan voces de grupos organizados que reclaman por los daños ya presentes, o que se oponen a la instalación en su territorio de este tipo de industria (Martínez, 2016). Hasta el año 2013 la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), consideraba a México y Argentina en segundo lugar, dentro de una veintena de naciones mineras en esta región, que afrontan problemas socioambientales provocados por la minería (González, 2013). Actualmente el Observatorio de Conflictos Mineros en América Latina registra en México un total de 45 conflictos mineros, considerándolo como el país con más problemas de este tipo en América Latina (OCMAL, s. f.).

La CEPAL atribuye esta situación a la falta de una legislación minera que incluya leyes ambientales, sociales, laborales y territoriales, entre otras, que sean firmes al



monitorear y sancionar la falta de cumplimiento de las políticas de desarrollo sostenible de los países (González, 2013).

1.2 La industria minera en Zacatecas

Una de las zonas mineras más importantes de México desde la época de la colonia es el estado de Zacatecas, donde actualmente es la principal actividad económica y contribuye con casi un tercio de su producto interno bruto (SE, 2017) con elementos metálicos y no metálicos que presentan un valor de producción importante, ocupando el segundo sitio, sólo después de Sonora, con un 21.61% de participación en la producción minera nacional. Destacando además por ser el estado con el mayor volumen de producción de plata, plomo y zinc de nuestro país, y ocupando el segundo sitio en la producción de oro y cobre (Servicio Geológico Mexicano SGM, 2018).

El territorio zacatecano se puede enmarcar en 17 regiones mineras (Figura 1), agrupadas de acuerdo con el tipo de mineralización y su ubicación. Además, dentro de estas regiones mineras se encuentran áreas donde los eventos metalogénicos se encuentran con mayor intensidad formando algún distrito o zona minera, de los cuales destacan por sus importantes minas los distritos de Concepción del Oro, Mazapil, Fresnillo, Miguel Auza, Ojocaliente, Sombrerete y Zacatecas (SGM, 2017).

Hasta el año 2017 el SGM reportó 48 minas principales en explotación de minerales metálicos, no metálicos y bancos de materiales dentro del estado. En el Cuadro 2 se enlistan las 10 minas principales considerando su volumen de producción, donde podemos observar que encabezan la lista las empresas: Mexicana de Cales S.A. de C.V. en Pánuco, Grupo Gold Corp. en Mazapil, Minera Real de Ángeles S.A. de C.V. en Luis Moya y Ojocaliente e Industrias Peñoles S.A. de C.V. en Fresnillo y Morelos.

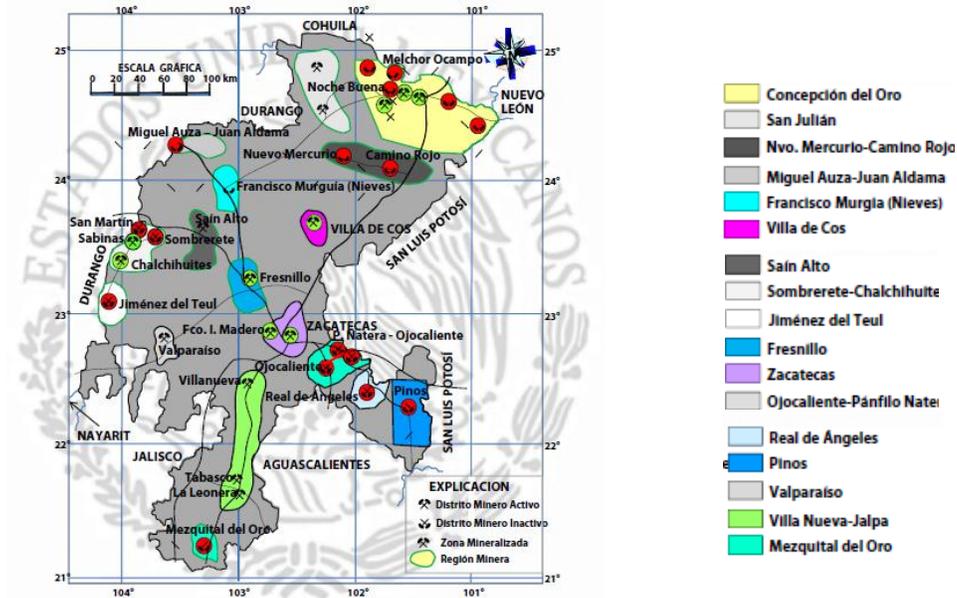


Figura 1. Regiones mineras de Zacatecas (Fuente: SGM, 2017).

Cuadro 2. Principales minas en operación en Zacatecas.

Número	Nombre	Empresa	Municipio	Producción (t/día)	Sustancia
1	Cerro Las Pintas	Mexicana de cales, S.A. de C.V.	Panuco	206,300	Agregados pétreos
2	Minera Peñasquito	Grupo Gold Corp., Ing.	Mazapil	90,000–110,000	Au, Ag
3	Unidad El Coronel	Minera Real de Ángeles, S.A. de C.V.	Luis Moya y Ojocaliente	55,000	Au, Ag
4	Fresnillo PLC	Industrias Peñoles, S.A. de C.V.	Fresnillo	8,300	Ag, Au, Pb
5	Francisco I. Madero	Industrias Peñoles, S.A. de C.V.	Morelos	8,000	Pb, Zn
6	Minera Saucito	Industrias Peñoles, S.A. de C.V.	Fresnillo	8,000	Au, Ag
7	Minera Tayahua	Minera Frisco, S.A. de C.V.	Mazapil	5,000	Ag, Pb, Zn, Cu
8	Cozamin	Capstone Gold	Morelos	4,000	Cu, Zn, Pb
9	Unidad Sabinas	Industrias Peñoles, S.A. de C.V.	Sombrerete	3,300	Cu, Ag, Zn, Pb
10	Cebada	Negocios Mineros y Materiales, S.A. de C.V.	Guadalupe	2,443	Caolín

FUENTE: SGM (2017).



1.2.1 Unidad minera “El Bote”

Esta investigación comprende el estudio de un área perteneciente a uno de los principales depósitos del distrito minero Zacatecas, conocido como “El Bote”. Esta propiedad se constituía por cerca de 203 hectáreas, situada a 5 km al NO de la ciudad de Zacatecas, dentro de la región minera con el mismo nombre y actualmente se encuentra inactiva (Núñez *et al.*, 2002; SGM, 2017). Se estima que la explotación de “El Bote” data de fines del siglo XIX, estando formado inicialmente por varias pequeñas pertenencias mineras de distintos propietarios. Sin embargo, fue hasta 1912 que comienza su explotación formal, al constituirse la primera compañía bajo el nombre de “Bote Mining Co.” (Mapes-Vázquez, 1949).

Con el transcurso del tiempo sucedieron varios cambios en el dominio de propiedad, siendo explotada por algunas empresas privadas como “Pittsburg Mining Co.” en 1924 y “Carnegie Bote Mining Co. S. A.” en 1935, además de una sociedad cooperativa formada por obreros llamada “Sociedad Cooperativa de Producción Minera El Bote, S. C. L.” en 1940, pasando por periodos de inactividad hasta 1972 cuando pasa totalmente a poder de la Comisión de Fomento Minero, que la trabaja hasta 1993 con el nombre de “Unidad Minera Metalúrgica El Bote” (DOF, 1993; Obregón, 1992).

En el primer periodo de vida el beneficio se hacía por el procedimiento de “patio”, o amalgamación con mercurio para el beneficio de plata y la explotación únicamente se localizó en la zona de óxidos. Posteriormente se estableció una planta concentradora por el sistema de flotación, para el beneficio del plomo, zinc y cobre de la zona de los sulfuros (Mapes-Vázquez, 1949). El tipo de mineralización es de veta y disseminación, y el génesis del yacimiento hidrotermal (epitermal) (Núñez *et al.*, 2002). Los minerales que se explotaban se dividían en dos grupos: Zona de óxidos, donde se explotaba oro nativo, plata nativa y plomo oxidado; y zona de sulfuros, con minerales como esfalerita, galena, argentita, polibasita, calcopirita, piritita y pirrotina (Castrellón, 1979). Se estima que entre los años de 1912 y 1943 se extrajeron 1'317,600 ton de minerales oxidados con una ley media de 100 g de plata por ton, 1.1 g de oro por ton, 3.4% de plomo y 7.5% de zinc. Mientras que de 1943 a 1949 se tenía una producción irregular, llegando a ser casi nula en algún momento (Obregón, 1992).

1.3 Residuos de la industria minera

La minería, es una de las actividades humanas que tienen un impacto importante en el ambiente, generando millones de toneladas de residuos durante todas sus etapas, cuyas características fisicoquímicas y volumen, y por lo tanto el impacto sobre el ambiente y la salud de las personas, dependerán del tipo y composición de mineral, del tipo de explotación realizada (a cielo abierto o subterránea), de los métodos de concentración utilizados y de la escala de operaciones.

Durante el proceso de explotación de minerales se generan residuos llamados tepetates, que es el material sin valor económico y/o el descapote apilado, los cuales pueden llegar a tener una relación desperdicio/mineral hasta de 6:1, de acuerdo con el tipo de explotación; además de los llamados terreros, residuos conformados por apilamiento de material mineral de baja ley. Mientras que para el beneficio de los minerales pueden implementarse diferentes procesos, cuyos residuos pueden clasificarse conforme al esquema mostrado en la Figura 2, denominando jales (conocidos también como colas o relaves) a los residuos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales (DOF, 2011).

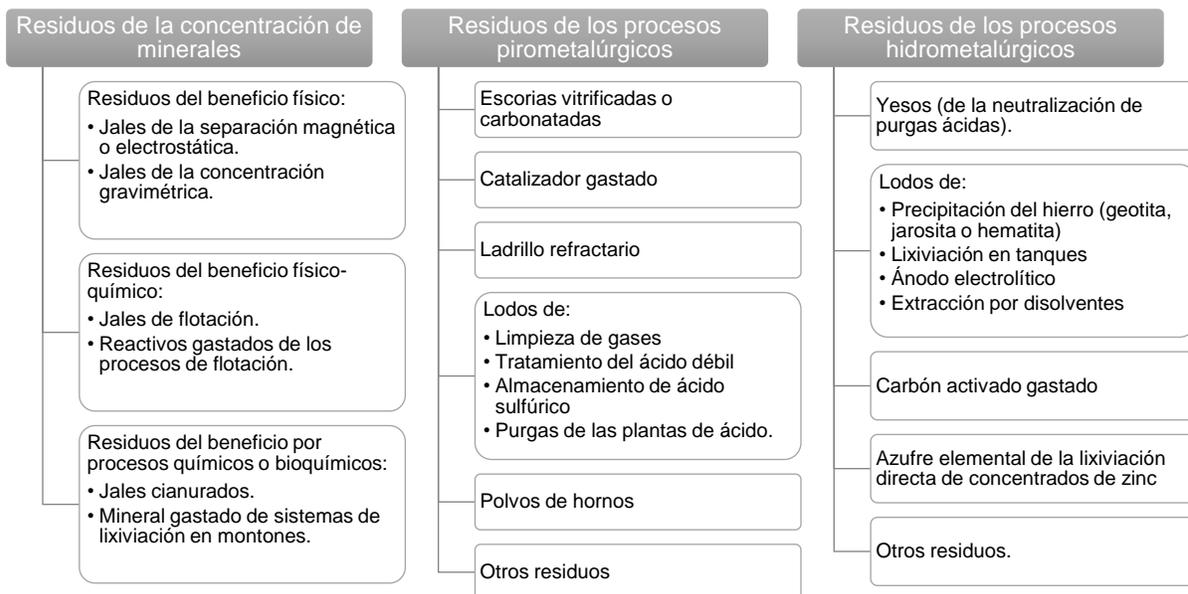


Figura 2. Clasificación de residuos provenientes del beneficio de minerales (Fuente: DOF, 2011).



Actualmente el principal proceso para la concentración de minerales es la flotación, que es una de las técnicas más antiguas, basada en la adición de reactivos químicos para favorecer la flotación de algunos minerales. Con esta técnica se generan jales en forma de pasta o hidromezcla, cuyo tamaño de grano generalmente está entre arena y limo, con una composición química y mineralógica muy diversa, de acuerdo con las condiciones particulares de cada mina (Jiménez, 2017).

Debido a que en ningún proceso de concentración de minerales se logra la recuperación total, los jales contienen una parte del mineral y/o de los compuestos adicionados, que pueden ser potencialmente tóxicos. De esto deriva su peligrosidad, misma que aumenta con el incremento del uso de reactivos durante el proceso (Volke et al., 2005).

1.4 El suelo y su contaminación con residuos mineros

El suelo constituye uno de los recursos naturales más importantes, dado que desempeña múltiples funciones, entre las que destacan la producción de alimentos, hábitat de organismos, soporte de infraestructura y fuente de materiales no renovables, además de actuar como reactor natural, siendo un elemento filtrante, amortiguador y transformador, que regula los ciclos del agua y biogeoquímicos, teniendo la propiedad de retener sustancias, contribuyendo a la protección de aguas subterráneas y superficiales contra la penetración de contaminantes (Jiménez, 2017; Volke *et al.*, 2005).

La formación del suelo se inicia a partir de un material parental, que progresivamente se va alterando física y químicamente, y en función de una serie de procesos se van conformando los horizontes o capas verticales, que se diferencian entre sí en sus propiedades, constituyendo así el denominado perfil del suelo. Galán & Romero (2008) mencionan que una vez que el suelo alcanza un estado de madurez y equilibrio puede permanecer de forma dinámica en este estado. Sin embargo, este equilibrio puede romperse fácilmente por la variación de alguno de los parámetros del sistema.



Al suelo pueden adicionarse una gran variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas, cuya concentración y/o naturaleza puede sobrepasar la capacidad autodepurante del suelo, resultando entonces en un suelo contaminado. Estas sustancias contaminantes pueden ser provenientes de fuentes naturales o directamente de las actividades humanas (agricultura, industria, minería, ganadería, etc.), siendo los contaminantes más comunes los siguientes: EPT, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados y bromados (PCB), aceites minerales, fenoles, cianuros, entre otros (Jiménez, 2017).

Como se mencionó anteriormente, la industria minero-metalúrgica es una de las principales generadoras de residuos que pueden llegar a causar un gran problema de contaminación de suelos por EPT. Actualmente los jales generados durante el proceso de beneficio de minerales son depositados en presas que suelen construirse a partir de suelos naturales, de los materiales que se generan durante las actividades de extracción, e incluso con jales de depósitos preexistentes o los materiales gruesos y/o arenosos de jales que se estén generando en operaciones en curso (Cortinas, 2006).

Sin embargo, en México la mayoría de los residuos fueron depositados en ríos o en grandes pilas a la intemperie durante cientos de años, pues las leyes y normas que regulan los aspectos ambientales del país son relativamente nuevas, pues fue hasta 2004 que entró en vigor la NOM-141-SEMARNAT-2003 que regula el manejo de los jales (DOF, 2004).

Un peligro asociado a las presas de jales es la posibilidad de ruptura y fuga de los residuos, los cuales pueden fluir a distancias considerables. Tal es el caso de la unidad minera “El bote”, que presentó un derrame de la presa de jales en 1956, en donde los azolves se depositaron hasta las tierras agrícolas de comunidades cercanas, debido al acarreo del material por medio de los arroyos que confluyen en el área (Garay-Hernández *et al.*, 2012).

Otra forma en que los residuos mineros pueden alcanzar suelos relativamente lejanos es por deposición atmosférica, debido a la erosión, transporte y sedimentación de partículas por la acción del viento. Las partículas que presentan

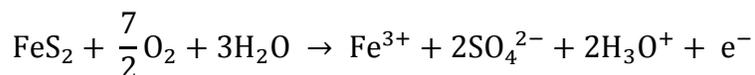


mayor riesgo son las que tienen un tamaño menor a 10 micras, pues son fácilmente transportadas a largas distancias. Además, las partículas menores de 2.5 micras representan un riesgo especial, pues son inhaladas por los seres humanos y animales, pudiendo provocar enfermedades respiratorias (Cortinas, 2006).

Los restos del material geológico, luego de la explotación, no son estables a condiciones de superficie, por lo que estas alteraciones en los residuos mineros expuestos al oxígeno y al agua pueden derivar en algunos fenómenos, como la formación de capas cementadas, que ha sido atribuida a la oxidación del Fe^{2+} a oxihidratos de hierro, y que debido a los procesos de coprecipitación y adsorción tienen un alto contenido de metaloides. Otro fenómeno que puede darse en los jales es la formación de eflorescencias salinas a partir de la meteorización de los minerales de sulfuro, y que durante su formación retienen en sus estructuras cristalinas muchos metales (Jiménez, 2017). Jiménez (2017) menciona que estos fenómenos pueden ejercer un control sobre la movilidad de metales y metaloides, pero la disolución de las capas cementadas o las eflorescencias salinas puede contribuir con la contaminación del suelo.

Las consecuencias se agravan cuando los residuos mineros presentan un alto contenido de sulfuros, que en presencia de oxígeno y agua dan lugar a procesos de oxidación, generando hidruros (H^+) y sulfatos (SO_4^-) de acuerdo con la siguiente reacción generalizada, y tomando como ejemplo a la pirita (FeS_2) (Cortinas, 2006; Duarte, 2013; Jiménez, 2017; Worldwide, 2010).

Sulfuro metálico + oxígeno + agua \rightarrow metal soluble + sulfato + H^+ en agua



En el caso del proceso de beneficio de yacimientos minerales sulfurados, se producen residuos mineros de granulometría fina que contienen sulfuros metálicos residuales como la pirita (FeS_2) principalmente, además de la galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS) que, expuestos al aire, agua y a los procesos microbianos puede derivar en la generación de soluciones muy ácidas, de acuerdo con la reacción general vista anteriormente. A estas soluciones se les



denomina drenajes ácidos de mina (DAM) y se caracterizan por un bajo pH, alta conductividad eléctrica y altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT) disueltos (Johnson *et al.*, 2000; Lin, 1997; Moncur *et al.*, 2004; Roussel *et al.*, 2000).

Los EPT al transportarse, aunado a las condiciones de acidez y salinidad de los DAM, pueden causar grandes problemas en el ambiente. En la literatura científica se ha reportado la contaminación de suelos, ríos y acuíferos como consecuencia del DAM (Filipek *et al.*, 1987; Gray, 1998; Groudev *et al.*, 2008; Heikkinen y Räisänen, 2009; Reglero *et al.*, 2008). Además de esto, no solamente en condiciones de acidez pueden derivarse problemas ambientales, ya que también se ha reportado que el drenaje neutro puede ser peligroso por la presencia de As, Mo, Mn, U (Corrales-Pérez y Martín-Romero, 2018; Nordstrom, 2011).

1.5 Elementos Potencialmente Tóxicos

El impacto ambiental ocasionado por la minería, generalmente se relaciona con la presencia de metales pesados, un término usado comúnmente en materia de contaminación ambiental para referirse a algunos elementos tóxicos. En este contexto ha causado confusión, pues una de las definiciones más comunes del término es con base en su densidad, que debe ser por lo menos cinco o seis veces mayor a la del agua (>5 o 6 g/cm^3) (Tchounwou *et al.*, 2012; Yuan *et al.*, 2016). Sin embargo, esta definición excluye a metales más ligeros que también pueden ser contaminantes como el Be, y a otros elementos que realmente no son metales como As, Sb y Se.

Es por lo que se emplea el término general de “elementos potencialmente tóxicos (EPT)”, que incluye a todos aquellos elementos (metales pesados, elementos esenciales, etc.) que debido a sus características y cantidades pudieran ser tóxicos para la biota (Bautista, 1999; Volke *et al.*, 2005).

De manera natural en la corteza de la tierra, suelos y plantas, están presentes algunos EPT en relativamente bajas concentraciones ($<1000 \text{ mg kg}^{-1}$), variando el rango normal de concentración de un elemento a otro. Estos elementos se



distribuyen a partir de interacciones geológicas como erosión y sedimentación o por medio de procesos biogeoquímicos (Acosta *et al.*, 2010; Duarte, 2013; Galán & Romero, 2008; Venkatramanan *et al.*, 2015). De todos los elementos traza encontrados en suelos, el Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y Zn se consideran como contaminantes prioritarios y pueden aparecer en una o más de las siguientes formas químicas: cationes, metales nativos, oxianiones, halogenuros y organocomplejos (Galán & Romero, 2008).

Muchos de los elementos mencionados son considerados como micronutrientes, siendo esenciales para el crecimiento y desarrollo de los seres vivos, por ejemplo, los cationes de varios metales como el Ca, Fe, Cu, Na, K, Mg, Zn, Mn y Cr, que juegan un papel importante como elementos traza en reacciones bioquímicas y en el metabolismo humano (Volke *et al.*, 2005). Sin embargo, también pueden causar serios efectos tóxicos si se superan ciertos umbrales, llegando a ser incluso carcinogénicos (Benselhoub *et al.*, 2015; Khalilova y Mammadov, 2016; Latif *et al.*, 2014; Osunkiyesi *et al.*, 2014).

Los cationes metálicos divalentes (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}) son estructuralmente muy similares entre sí. De esta manera, por su semejanza, ciertos cationes metálicos divalentes pueden desplazar a otros con funciones fisiológicas importantes, lo que puede ocasionar que las enzimas se desactiven y pierdan su función, o que ocurran desórdenes funcionales al alterarse las proteínas de la membrana. Otros elementos (Hg^{2+} , Cd^{2+} y Ag^{+}) tienen la capacidad de formar complejos en la célula produciendo efectos tóxicos para cualquier función biológica. Además, algunos otros (Hg, As, Sn, Tl y Pb), pueden formar iones liposolubles capaces de penetrar membranas y acumularse en las células (Volke *et al.*, 2005).

En general el efecto tóxico, o la capacidad intrínseca de estos elementos de causar daño en los organismos, se debe a que producen una desactivación enzimática, reemplazan otros elementos centrales en la estructura de las biomoléculas, bloquean el sitio activo, descoordinan a los ligantes, o los precipitan, lo cual evita su funcionamiento normal, además de ser bioacumulables (Bautista, 1999).



Si bien el origen de los EPT en suelos puede ser natural, la geodisponibilidad de los elementos de las rocas y su aportación al suelo es insignificante comparada con las derivadas de las acciones antropogénicas. Aún si estos elementos de origen geogénico rebasan los umbrales de toxicidad, se encuentran en formas estables y poco disponibles (Galán & Romero, 2008).

Sin embargo, gracias a las diversas actividades humanas se han acumulado en los suelos diversos compuestos de estos elementos en grandes cantidades y/o en formas solubles, causando contaminación y la introducción de esos elementos en la red trófica (Bautista, 1999). Las principales concentraciones anómalas de EPT en suelos provienen fundamentalmente de la explotación y extracción de metales, que genera una gran cantidad de residuos, que pueden terminar liberando grandes cantidades de EPT al ambiente (Galán & Romero, 2008).

Por ser elementos de la corteza terrestre, no se pueden destruir ni degradar, y su biodisponibilidad y toxicidad dependen en general de las propiedades del suelo, de la dosis o cantidad del EPT y sobre todo de su especie o comportamiento químico (Bulgariu y Bulgariu, 2012; Duarte, 2013; Pretorius *et al.*, 2001), ya que, por ejemplo, al tratarse de compuestos que contienen algún EPT la toxicidad puede no estar relacionada con ese elemento, sino con el compuesto en sí (Gutiérrez y Moreno, 1995).

Debido a la problemática que representa la presencia de desechos mineros y otros residuos peligrosos en los suelos de México, entre 2006 y 2011 se realizó un registro de los sitios contaminados en cada entidad federativa, arrojando 21 sitios contaminados (ya caracterizados), además de 333 sitios potencialmente contaminados. En el caso de Zacatecas no se registró ningún sitio con contaminación ya comprobada, sin embargo, se tienen sitios potencialmente contaminados con residuos a causa de la actividad minera (SEMARNAT, 2016). Además del inventario de sitios contaminados con residuos peligrosos, se han realizado diversos estudios, reportándose casos de contaminación de suelo por EPT en varios sitios mineros en San Luis Potosí, Guanajuato (García-Arreola, *et al.*, 2018) Hidalgo, Chihuahua y Zacatecas (Ramírez *et al.*, 2010), entre otros.



Uno de los EPT que provoca mayores estragos a nivel mundial es el arsénico, debido a la alta toxicidad que representa su acumulación en agua, aire y suelo (Han *et al.*, 2003). En países como Chile, Taiwan, India y Bangladesh los niveles de arsénico en agua potable superan los $300 \mu\text{g L}^{-1}$, una cifra alarmante si consideramos que debería oscilar entre los $0.26\text{-}0.83 \mu\text{g L}^{-1}$ (Jochem *et al.*, 2016). La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 solo permite $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y el valor guía de la OMS establecido en 1993 indica $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ali y Tarafdar, 2003; Ferdosi *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2016). La problemática resulta igual de preocupante en el suelo, ya que éste es el principal proveedor de nutrientes para los organismos vivos y es la base de la producción humana (Deng *et al.*, 2015).

1.6 Arsénico en suelos y residuos mineros

Químicamente el arsénico (As) es un metaloide que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, constituyendo aproximadamente el $5 \times 10^{-4}\%$ de la corteza terrestre y proviene de procesos geológicos como la meteorización a partir de rocas parentales o las emisiones volcánicas (IBEROARSEN, 2008).

Las mayores concentraciones de arsénico en la naturaleza se presentan en asociación con diversos minerales, siendo constituyente principal de más de 200 tipos, cuyas formas más frecuentes se presentan en el Cuadro 3. Además, se encuentra en concentraciones variables asociados a otros minerales, principalmente sulfuros (p. ej., galena, esfalerita, calcopirita, piritita), óxidos y oxihidróxidos de hierro, fosfatos (p. ej., apatita), silicatos, entre otros, e incluso en mineralizaciones de estaño, plata y oro (Lázaro *et al.*, 1997). En general el As puede obtenerse del procesamiento de minerales que contienen Cu, Pb, Zn, Ag y Au (Volke *et al.*, 2005).

El As tiene una química bastante compleja y sus niveles en el ambiente son variables ya que puede unirse a partículas y cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, agua o suelo, o por la acción de microorganismos. El As está presente en el suelo en especies inorgánicas y en menor medida orgánicas, y están sujetas a procesos de oxidación-reducción, precipitación-disolución, adsorción-desorción y metilación bioquímica y orgánica. La

forma del As presente depende del pH, del tipo y cantidad de adsorbentes, del potencial redox y de la actividad microbiana. Puede encontrarse con valencias -3, +3 y +5, y su toxicidad depende de la especie química, considerándose al As (III) unas 60 veces más tóxico que el As(V) (IBEROARSEN, 2008).

Cuadro 3. Minerales de As más frecuentes en suelos

Mineral	Composición	Ocurrencia
Arsénico nativo	As	Venas hidrotermales
Nicolita	NiAs	Filones y noritas
Rejalgar	AsS	Generalmente asociado con oropimente, arcillas y carbonatos
Oropimente	As ₂ S ₃	Venas hidrotermales y producto de sublimación de emanaciones volcánicas
Cobaltita	CoAsS	Depósitos de rocas metamórficas
Arsenopirita	FeAsS	Mineral de As más abundante
Tennantita	(Cu, Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Venas hidrotermales
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	Venas hidrotermales
Arsenolita	As ₂ O ₃	Mineral secundario de oxidación de arsenopirita, As nativo y otros minerales de As
Claudetita	As ₂ O ₃	Mineral secundario de oxidación de rejalgar, arsenopirita y otros minerales de As

Fuente: Adaptado de IBEROARSEN (2008).

Los compuestos orgánicos arsenicales, donde el As puede estar en su forma trivalente o pentavalente, son compuestos metilados de toxicidad moderada que provienen de reacciones de metilación de arsenito y arseniato inorgánico mediadas biológicamente. Estos son compuestos volátiles de arsina, como la dimetil-arsina (HAs(CH₃)₂) y la trimetil-arsina As(CH₃)₃ (Volke et al., 2005).

En ambientes aerobios, como en la zona superficial del suelo, el As(V) es la forma dominante, que, además se ha demostrado ser la más estable. El As(V) se encuentra usualmente como arseniato (AsO₄³⁻), en varios estados de protonación: H₃AsO₄, H₂AsO₄¹⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻; también puede coprecipitar o adsorberse en oxi-hidróxidos de hierro bajo condiciones moderadamente reductoras o ácidas. Mientras que el As (III) es la forma dominante en condiciones reductoras, en forma de arsenita (AsO₃³⁻) y sus formas protonadas (H₃AsO₃, H₂AsO₃¹⁻, HAsO₃²⁻). Sin embargo, ambos



estados de oxidación pueden hallarse en el suelo debido a que las cinéticas de oxidación-reducción son relativamente lentas (IBEROARSEN, 2008; Volke et al., 2005).

En general los compuestos de As (III) son 4 a 10 veces más móviles que los de As(V), hecho que aumenta su biodisponibilidad. El mecanismo de adsorción es afectado por el pH y por las condiciones redox del suelo. Ante un alto potencial redox, predomina el As(V), y la movilidad del As es baja; a medida que aumenta el pH y el potencial redox disminuye, predomina el As (III). La forma reducida de As está más sujeta a la lixiviación porque tiene mayor movilidad. Además, el tamaño de partícula del suelo también es importante en la movilidad y distribución del As, pues partículas más pequeñas pueden adsorber más cantidad de As, como es el caso de las arcillas y los oxihidróxidos de Fe, Al o Mn, cuyo mecanismo de adsorción de As es el más efectivo para retener As en la fase sólida. La biodisponibilidad está determinada, además por las propiedades del suelo, principalmente por la composición mineral, el contenido de materia orgánica, el pH, el potencial redox y la concentración de fosfatos (IBEROARSEN, 2008).

La presencia de As en la naturaleza se ve amplificada por la actividad humana, como la extracción y el procesamiento de metales, la fundición, el uso de pesticidas y fertilizantes, así como otras actividades industriales (Moore y Luoma, 1990; Wuana y Okieimen, 2011).

El escaso valor económico que en el pasado se otorgaba a los minerales de arsénico encontrados, es responsable de que en la actualidad y a lo largo de todo el mundo, existan grandes cantidades de residuos de mina. Y si estos residuos quedan expuestos durante el suficiente tiempo a las condiciones ambientales, el mineral se torna inestable y se produce su oxidación, con la consiguiente liberación de arsénico y contaminación del medio próximo (Filippi, 2004). Este proceso constituye la principal fuente antropogénica de arsénico en el suelo y su impacto puede resultar especialmente problemático, no sólo desde el punto de vista ambiental, sino también por sus repercusiones sobre la salud humana (Flynn *et al.*, 2003; Lee et al., 2006; Liu



et al., 2010; Peplow & Edmonds, 2004; Rapant *et al.*, 2006; Salvarredy-Aranguren *et al.*, 2008).

Para conocer hasta qué punto un suelo puede estar contaminado por un EPT es necesario disponer de información sobre su concentración natural. Sin embargo, esto resulta muy complicado, ya que la concentración del As en suelo varía ampliamente, aunque en general se sitúa entre 0.1 y 40 mg kg⁻¹ aproximadamente, con un promedio de 3 a 4 mg kg⁻¹ para suelos no contaminados (IBEROARSEN, 2008). No obstante, estos valores varían en función del área geográfica en el que nos encontremos: en las regiones sometidas a procesos de vulcanismo reciente el promedio de concentración de arsénico se encuentra en torno a 20 mg·kg⁻¹; los suelos derivados de rocas sedimentarias ricas en arsénico, pueden presentar un valor de 20–30 mg kg⁻¹; y los suelos desarrollados sobre material granítico o esquistoso con mineralizaciones de arsénico importantes pueden llegar a contener concentraciones muy elevadas e incluso superiores a los 250 mg kg⁻¹ (Wang y Mulligan, 2008).

Si bien la movilidad, biodisponibilidad, toxicidad y por ende el grado de contaminación de un suelo dependen de varios factores, como la especie química del contaminante, muy frecuentemente se utilizan los valores totales para definir los umbrales de contaminación presente. Además, para dar seguimiento a los trabajos de remediación de suelos contaminados es necesario considerar estos valores de referencia, que indiquen que el suelo ha sido remediado o que ya no supone un riesgo ambiental y/o para la salud de la población.

En México los valores de referencia a los cuales debe llegar un suelo para considerarse como remediado, están establecidos en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, la cual maneja tres situaciones: cuando en el sitio no existe población humana potencialmente expuesta, cuando si existen personas potencialmente expuestas y cuando además de esto exista un acuífero vulnerable. La diferencia radica en que si existe un acuífero vulnerable hay que determinar la concentración de la fracción soluble de los contaminantes, para evaluar su movilidad y posible contaminación del acuífero (DOF, 2007).



Esta misma normativa establece los valores de referencia para concentración total de EPT, la cual estipula que un suelo puede representar un riesgo para la salud de las personas cuando al menos una de las concentraciones de los elementos normados se encuentre por arriba de las concentraciones de referencia. La norma establece dos categorías: uso agrícola/residencial/comercial y uso industrial, cuyas concentraciones de referencia para el Arsénico son 22 y 260 mg kg⁻¹ respectivamente (DOF, 2007).

En México se han encontrado altas concentraciones de As en algunos estados como Chihuahua y Zacatecas, y por el peligro que representa, la necesidad de encontrar alternativas para la remediación de sitios contaminados con arsénico es de suma importancia. (Rodríguez *et al.*, 2017).

1.6.1 Efectos del Arsénico en la salud

Desde la antigüedad se sabe que el arsénico es un veneno para el ser humano. Los compuestos de arsénico, y en especial los inorgánicos, se consideran venenos muy potentes. La toxicidad varía según el compuesto, dependiendo de su valencia y solubilidad en los medios biológicos, pero generalmente los compuestos trivalentes solubles son los más tóxicos (IBEROARSEN, 2008).

La exposición puede producirse por inhalación, ingestión o contacto con la piel, con la consiguiente absorción. Cuando ocurre la ingesta de arsénico en agua, tierra o alimentos, la mayor parte del arsénico puede pasar rápidamente al torrente sanguíneo. La cantidad que pasa a la sangre dependerá de la concentración y del tipo de especie química de arsénico que se ingiere. Si se respira aire que contiene polvos de arsénico, muchas de las partículas se depositarán en el interior de los pulmones y posteriormente pasa a la sangre. Por su parte si la piel entra en contacto con suelo o agua contaminada con arsénico, solamente una pequeña cantidad entrará al cuerpo por eso, este tipo de exposición no es de alto riesgo (ATSDR, 2007).

Con la exposición a dosis elevadas de compuestos de arsénico, se pueden presentar diversos síntomas de intoxicación aguda, llegando a ser fatal dependiendo de la



dosis. Los síntomas pueden ser conjuntivitis, bronquitis, dermatitis, síntomas cardiacos, entre otros (Nordberg, 1998). Mientras que una intoxicación crónica puede darse por ejemplo cerca de un sitio de residuos sin ninguna protección, permitiendo la suspensión aérea del As, o si se trabaja con suelo o productos que contienen arsénico. En este caso los efectos pueden ser en el aparato respiratorio, el hígado y la piel, además de afectar al sistema nervioso y circulatorio (Nordberg, 1998).

Tal vez el efecto más característico de la exposición oral prolongada al arsénico inorgánico es un cuadro de alteraciones de la piel. Estas incluyen un oscurecimiento de la piel y la aparición de pequeños callos o verrugas en la palma de las manos, la planta de los pies y el torso, a menudo asociados con alteraciones en los vasos sanguíneos de la piel (ASTDR, 2007). Además de esto el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, 2012), han clasificado a los compuestos de arsénico inorgánico como cancerígenos pulmonares y cutáneos. Además, se ha observado que aumentan el riesgo de desarrollar cáncer del hígado, la vejiga y estómago (ATSDR, 2007; Nordberg, 1998).

Tanto la forma inorgánica como la forma orgánica de arsénico son excretados del cuerpo en la orina. La mayoría del arsénico abandona el cuerpo en pocos días, pero una cantidad permanecerá en el cuerpo durante meses o más tiempo. Si se expone a arsénico orgánico, la mayor parte abandonará el cuerpo en pocos días (ASTDR, 2007).

1.7 Estudio de suelos contaminados con EPT

Existen herramientas que se emplean para evaluar el riesgo que implican los EPT en el suelo, dentro de estas se encuentra el uso y aplicación de modelos matemáticos, para predecir la movilidad y/o la cantidad de metal absorbido por plantas o ingerido por personas. También se han desarrollado algunos índices para aproximar el grado de contaminación con EPT en el suelo, con base en sus valores naturales o de referencia establecidos (Duarte, 2013).

El índice de geoacumulación (I_{geo}) está entre los más utilizados, y mide el grado de contaminación de un suelo. Permite informar un valor presentado en un intervalo del grado de contaminación del suelo. Los diferentes grados de contaminación se muestra en el Cuadro 4 (Müller, 1969).

Cuadro 4. Clasificación y grado de contaminación del suelo por I_{geo}

Clasificación	Valor	Grado de contaminación del suelo
0	$I_{geo} \leq 0$	Prácticamente no contaminado
1	$0 < I_{geo} < 1$	No contaminado a moderadamente contaminado
2	$1 < I_{geo} < 2$	Moderadamente contaminado
3	$2 < I_{geo} < 3$	Moderadamente a altamente contaminado
4	$3 < I_{geo} < 4$	Altamente contaminado
5	$4 < I_{geo} < 5$	Altamente a extremadamente contaminado
6	$5 < I_{geo}$	Extremadamente contaminado

Para el buen desarrollo de una investigación en un suelo que se presume contaminado, es necesario, en primer lugar, llevar a cabo su caracterización. Esto implica actividades de muestreo y análisis que tienen como finalidad determinar la extensión y naturaleza de la contaminación; asimismo, provee las bases para adquirir la información técnica necesaria para desarrollar, proyectar, analizar y seleccionar las técnicas de limpieza más apropiadas. La geoestadística y los SIG's son herramientas que facilitan el diagnóstico de suelos contaminados, especialmente en áreas extensas, donde el muestreo es de difícil acceso o existen recursos limitados (Duarte, 2013; Volke *et al.*, 2005).

1.7.1 Geoestadística y uso de SIG's

Geoestadística se define como la aplicación de la teoría de funciones aleatorias al reconocimiento y estimación de fenómenos naturales (Jiménez, 2017), y es una rama de la estadística aplicada originada en los años 60, y orientada en un principio hacia la explotación minera y fines geológicos en general (Siabato y Yudego, 2004).



Actualmente la geoestadística ofrece un conjunto de métodos y herramientas que pueden usarse para interpolar la información “puntual” (es decir, los datos tomados en algunos puntos de muestreo) y convertirla en mapas de estimación, basándose en la propiedad de la autocorrelación espacial, que es la propiedad por la cual los valores que una variable pueda tomar en dos puntos de muestreo serán más semejantes cuanto más cercanos en el espacio se encuentran (Jiménez, 2017).

Su importancia radica en que permite describir la continuidad espacial de las variables y estimar valores muy cercanos a los reales en puntos desconocidos. Por lo que las aplicaciones son ilimitadas, e incluyen el análisis de datos atmosféricos, uso en la industria minera y petrolera, y el tratamiento de la información geográfica originada en estudios territoriales. Esta herramienta, en conjunto con los sistemas de información geográfica (SIG), es ampliamente utilizada para evaluar el nivel de contaminación del suelo y determinar el riesgo en zonas contaminadas, facilita identificar patrones espaciales de la distribución de los contaminantes, permitiendo, además, generar mapas temáticos (Duarte, 2013; Siabato y Yudego, 2004).

Por lo que varios estudios recientes se han centrado en la evaluación de las tendencias de comportamiento en determinadas variables medioambientales utilizando este tipo de métodos (Duarte, 2013; Galindo *et al.*, 2010; Henríquez *et al.*, 2013; Siabato y Yudego, 2004). Tal es el caso de diversas investigaciones realizadas en México, enfocados al estudio de suelos contaminados por EPT en sitios mineros como San Luis Potosí, Hidalgo, Chihuahua y Zacatecas.

Monroy *et al.* (2002) realizaron una evaluación de la contaminación por EPT en suelos de Villa de la Paz-Matehuala, San Luis Potosí, obteniendo mapas de isoconcentración de los compuestos, que les ayudaron a identificar como fuentes de contaminación los desechos mineros presentes en la zona. Un estudio similar en Zimapán, Hidalgo, reporta concentraciones elevadas de metales pesados debido a la presencia de desechos mineros, y evaluando su distribución mediante mapas de isoconcentración encontraron que éstos pueden dispersarse a partir de las zonas de desechos hacia zonas aledañas, teniendo una concentración elevada en un radio de 2 hasta 4 km (Duarte, 2013).

En Zacatecas, Manzanares *et al.* (2005), realizaron una evaluación de la presencia y la distribución de plomo en Vetagrande, mediante la generación de mapas de isoconcentración, encontrando que el 71.9% de las muestras de suelo tienen niveles elevados por encima del nivel máximo recomendable. Mientras que Ramírez *et al.* (2010), evaluaron la presencia y distribución de As en áreas urbanas y rurales de Concepción del Oro, Zacatecas, realizando un mapa de isoconcentración del As, permitiendo comprobar que la fuente principal de contaminación corresponde a los depósitos de jales, además de permitir identificar la dispersión por transporte fluvial y eólico hacia zonas aledañas.

La función básica en geoestadística y que describe la variabilidad espacial de un fenómeno de interés se conoce como semivariograma, que es la representación gráfica de qué tan parecidos son los puntos donde el valor de la variable estudiada es conocido, a medida que estos se encuentran más alejados. El semivariograma se construye graficando el intervalo de distancia (h) con la semivarianza (γ), que es la varianza entre pares de puntos separados por intervalos de distancia y se estima mediante la Ecuación 1 (Gallardo, 2006).

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} N_{(h)} \sum [Z_{(x)} - Z_{(x+h)}]^2 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde, $\gamma(h)$ es la semivarianza para todas las muestras separadas por el intervalo de distancia (h), $N_{(h)}$ es el número total de pares de muestras separados por h . $Z_{(x)}$ es el valor de la muestra en una localización x y $Z_{(x+h)}$ es el valor de la muestra a la distancia h desde x .

Para poder cuantificar el grado y escala de la variación espacial de alguna variable es necesario ajustar una función teórica al semivariograma. Entre las más conocidas están el modelo exponencial, esférico, gaussiano y potencial, cuyas diferencias radican en la forma de crecimiento de la función a lo largo del rango (Cely *et al.*, 2002) Este ajuste permite conocer una serie de parámetros que son usados en la interpolación geoestadística, los cuales se representan en la Figura 3, y son:

- Nugget o pepita, que es la varianza no explicada por el modelo, siendo el valor del semivariograma que intercepta al eje “y”, y puede ser atribuido a errores de

medida o variabilidad a una escala inferior a la muestreada ya que la varianza de dos puntos separados por 0 metros debería ser 0 (Gallardo, 2006).

- Sill o meseta, es el límite superior del semivariograma o máxima semivarianza encontrada, valor donde se alcanza el rango. Este parámetro está asociado al grado de incertidumbre a la hora de interpolar puntos (Cely, 2002).
- Rango, es la distancia en la cual la función del semivariograma deja de crecer, y a partir de donde los pares de puntos no se consideran autocorrelacionados (Gallardo, 2006)

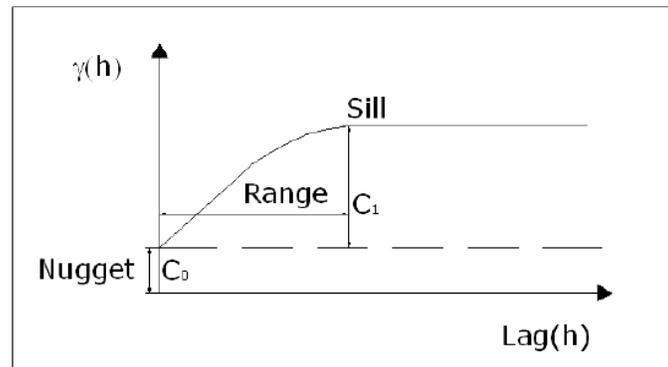


Figura 3. Parámetros de semivariograma (Cely, 2002)

Una vez que es construido el modelo del semivariograma, se aplica un método de interpolación geoestadística, y el método por excelencia es kriging, que cuantifica la estructura espacial de los datos y su autocorrelación, mediante variogramas para realizar las predicciones correspondientes (Henríquez *et al.*, 2013). El resultado final del kriging es un mapa con los valores interpolados de la variable, teniendo como ventaja sobre otros métodos que cada interpolación lleva asociado un grado de incertidumbre, permitiendo la verificación de la validez de la interpolación realizada.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Sitio de estudio y muestreo

Los jales de la antigua mina “El Bote” se encuentran dentro del ejido La Escondida, localizado entre los municipios de Zacatecas y Morelos, a 2 km en línea recta al NO



del centro de la ciudad de Zacatecas, con coordenadas 22.785592 latitud norte y -102.605261 longitud oeste, a 2490 m s. n. m, con clima seco/semiseco caracterizado por una temperatura media de 14°C, precipitación pluvial anual de 500mm (INEGI, 2017)

El polígono del sitio de estudio (marcado en rojo en la Figura 4) corresponde al área donde se localizan los montículos de jales y abarca además terrenos de la UPIIZ y Quantum ciudad del conocimiento. Esta área de estudio se definió de esta manera considerando las zonas cercanas a los jales en donde existe un mayor riesgo, debido a la presencia continua de personas. Además de tomar en cuenta los terrenos a los cuales se tuvo acceso para el muestreo, resultando en un polígono de 86 hectáreas.

El muestreo fue realizado conforme lo marca la NMX-AA-132-SCFI-2006, que establece las especificaciones generales para el muestreo de suelos cuando se quiere cuantificar metales y metaloides. El muestreo realizado fue de tipo exploratorio, que tiene como objetivo obtener las muestras de suelo representativas para establecer la presencia de contaminación y poder evaluar su distribución horizontal (DOF, 2006).

Considerando el área del polígono de estudio de 86 hectáreas, se determinó el número de puntos de muestreo aplicando la Ecuación 2, establecida en la misma norma (DOF, 2006), dando como resultado un requerimiento mínimo de 45 puntos.

$$Y = (X^{0.3})(11.71) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde, Y es el número mínimo de puntos de muestreo y X es la superficie del suelo de la zona de estudio expresada en hectáreas.

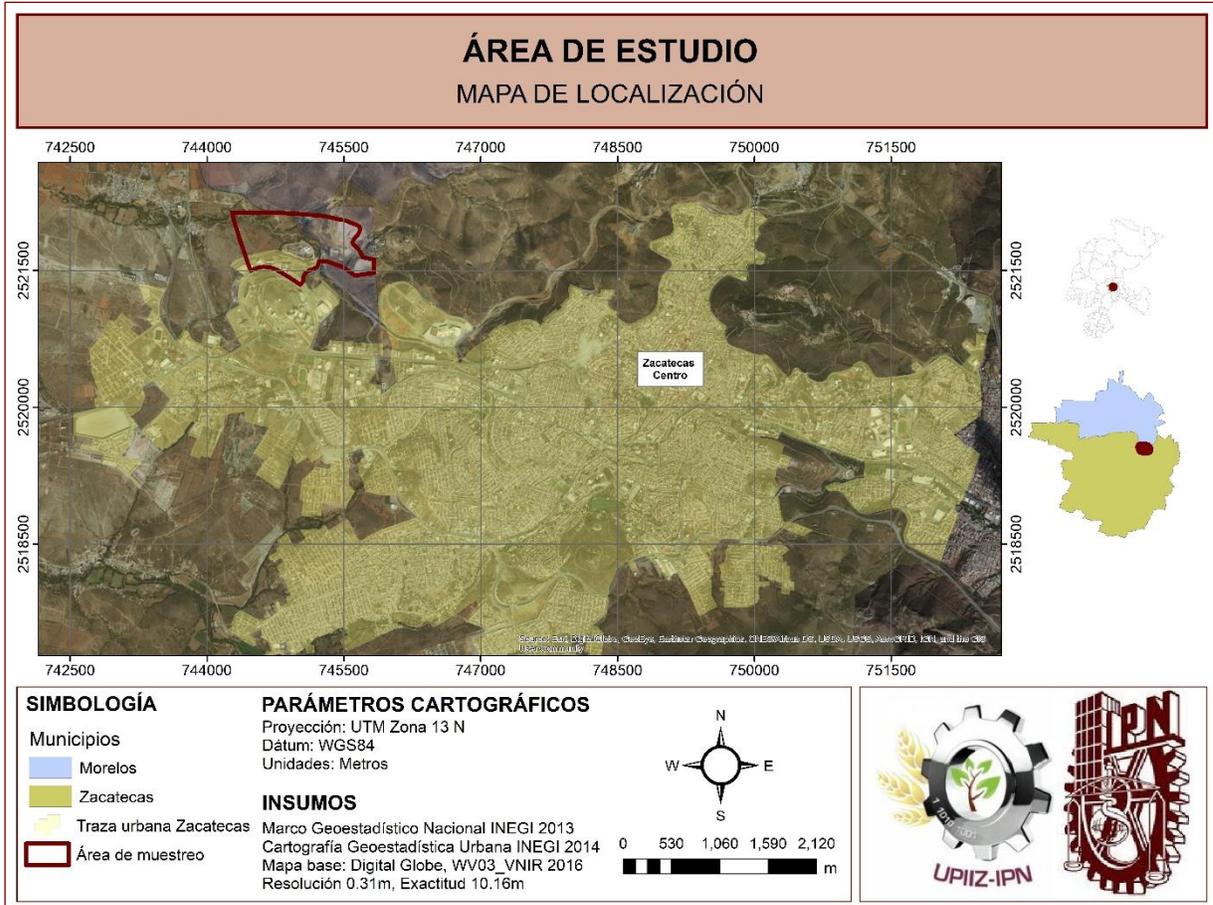


Figura 4. Localización de la mina "El Bote".

Para determinar la localización y distribución de los 45 puntos de muestreo se seleccionó el método estratificado o zonificado. Esto debido a que en el sitio de muestreo se incluían áreas con características muy diferentes entre sí, separando el sitio en 6 zonas: jales A, jales B, jales C, zona aladaña a jales, UPIIZ y Quantum.

Durante el muestreo se contó con libreta de campo, donde se registraron los datos de la muestra, además de realizar observaciones acerca de las características de la zona. Estos registros, además de la utilización del software de Google Earth Pro, permitieron obtener como resultado una descripción general de cada zona (ver sección resultados y discusión).

En cada uno de los puntos de muestreo se tomaron muestras compuestas, lo que consistió en realizar un cuadro de 1m x 1m, tomar una muestra simple superficial (0-5 cm de profundidad) en cada extremo y una del centro, para finalmente mezclar todo el material obtenido (Figura 5).



Figura 5. Toma de muestra compuesta

Las muestras tomadas se identificaron con una numeración arábica consecutiva, quedando de la siguiente manera, de acuerdo con la zona muestreada: jales A (muestras 1-5), jales B (muestras 6-12), jales C (muestras 13-19), zona aledaña a jales (muestras 20-26), UPIIZ (Muestras 27-34) y Quantum (muestras 35-45).

2.2 Análisis de muestras

Las muestras recolectadas se trasladaron al laboratorio de química de la UPIIZ, donde se secaron a temperatura ambiente, evitando corrientes de aire para evitar la dispersión y contaminación de muestras. Después del secado, las muestras se homogenizaron y se tamizaron 50 gramos de cada muestra por 15 minutos a través de una apertura de malla de 2 mm de diámetro, de acuerdo con la norma NMX-AA-132-SCFI-2006 (DOF, 2006), utilizando un tamiz de acero inoxidable para evitar contaminación de la muestra por metales. Todas las muestras se almacenaron en bolsas de polietileno herméticas, hasta su posterior análisis.

2.2.1 Determinación de tamaño de partícula

Para determinar las fracciones granulométricas se utilizó la técnica de tamizado, que es la más usada para tal fin. Para esto se utilizaron las muestras secas y homogeneizadas, se tomaron 500g de cada una y se hicieron pasar por 5 mallas con diferentes tamaños de abertura de malla: 2000 μm , 250 μm , 125 μm , 53 μm y 2 μm ; los cuales fueron previamente pesados. La muestra se mantuvo en el equipo durante 15 min a 60 rpm, y posteriormente se pesó cada malla nuevamente, obteniendo el



peso de las fracciones de la muestra retenidas en cada uno. Este procedimiento se realizó con las muestras 5, 11, 15, 26, 29 y 43, siendo una muestra representativa de cada zona.

2.2.2 Determinación de densidad real

Se determinó la densidad real del suelo por duplicado considerando por lo menos, tres muestras representativas de cada zona, utilizando las muestras de suelo tamizadas (2mm) y siguiendo el método AS-04 descrito en la NOM-021-SEMARNAT-2000 (DOF, 2002). Este método consistió en registrar el peso del picnómetro limpio y seco y volver a pesarlo con 5 g de la muestra de suelo. Posteriormente se adicionó agua destilada hervida y fría y se colocó en el desecador, donde se hizo vacío paulatinamente para eliminar todo el aire en el suelo. Luego de esto se llenó hasta el aforo con agua destilada hervida y fría, y se registró su peso. Se registró la temperatura de la suspensión, se vació y enjuago el picnómetro y se llenó hasta el aforo solo con agua destilada hervida y fría, para registrar su peso nuevamente.

El cálculo de la densidad real se realizó a partir de los datos registrados, conociendo la cantidad de agua desplazada por el suelo, con base en la norma mencionada anteriormente y realizando las correcciones necesarias debido a la temperatura del agua.

2.2.3 Medición de pH y CE

Se realizó la determinación del pH y conductividad eléctrica (CE) del suelo medido en agua (1:1), con base en el método establecido en el apéndice normativo B.1 de la Norma Oficial Mexicana NOM-147–SEMARNAT/SSA1-2004, establecido específicamente para suelos presuntamente contaminados con algunos EPT (DOF, 2007). El procedimiento consistió en mezclar 15 g de la muestra de suelo, previamente tamizada con malla de 2 mm, y 15 mL de agua desionizada agitando con una varilla de vidrio durante 5 minutos, y posteriormente centrifugando a 3500 rpm durante 5 minutos, recuperando el sobrenadante y realizando las mediciones de pH y CE en el extracto, utilizando un potenciómetro Denver Instrument UP-25 y un

conductímetro Oakton Instruments pH/CON 300 series. Se registraron los valores obtenidos para cada muestra por duplicado, así como la temperatura de ésta.

2.2.4 Preparación de muestras y determinación de As total

La determinación de concentración total de As en las muestras se realizó por Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), para lo cual se requiere de soluciones homogéneas, por lo que se realizó una digestión previa de la muestra.

Digestión de las muestras

Se utilizó una digestión ácida asistida por microondas, mediante la cual en un sistema cerrado se consiguen altas temperaturas y presiones, que en presencia de mezclas ácidas descomponen la materia orgánica de las muestras e incrementando la solubilidad de los metales. El procedimiento seguido fue el establecido en el método EPA 3051A (USEPA, 1995), que consistió en la adición de 0.2 g de muestra en viales de alta presión de teflón EasyPrep (Figura 6), a los cuales se les adicionó 5 mL de HNO₃ ultra puro y posteriormente se introdujeron al sistema de microondas para su digestión, utilizando el equipo marca CEM, modelo One Touch Mars 6 (Figura 6).



Figura 6. Viales de alta presión y sistema de digestión de microondas.

El equipo utilizado tiene capacidad para 12 viales, haciendo en total 5 lotes para digestión. Se usó una rampa de 15 min para alcanzar la temperatura final de reacción de 175°C la cual se mantuvo por 5 min. La solución producto de la digestión se recuperó después de enfriarse los viales, transfiriéndola a tubos de centrifuga de 50 mL con agua desionizada, con la cual se aforó a 50 mL para posteriormente registrar su peso. Los tubos de centrifuga se dejaron 24 horas para permitir que las muestras de suelo presentes en la solución sedimentaran, y recuperar el sobrenadante, el cual fue utilizado para las determinaciones analíticas (Figura 7).

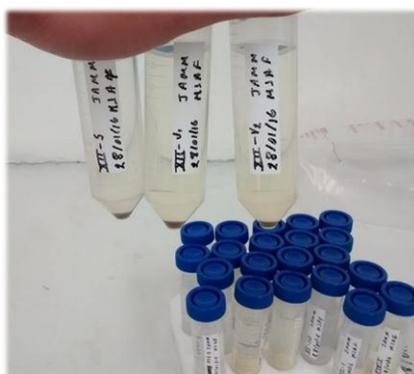


Figura 7. Tubos de centrifuga con muestra sedimentada.

Lavado del material

El material usado para la digestión se lavó entre cada corrida, agregando en cada uno de los viales 5 mL de HNO₃ ultra puro y aplicando posteriormente el mismo método de digestión ácida que a las muestras en el microondas (EPA 3051A). Al terminar la digestión se dejaron enfriar los viales por 30 min, y se recuperó el ácido de lavado para su posterior neutralización. Los viales se enjuagaron 3 veces consecutivas con agua desionizada, para luego dejarlos en agua por 30 min. Después se dejó escurrir el exceso de agua por 15 min y, por último, se secaron en la estufa a 90°C por 15 min. Realizando todo el proceso utilizando guantes de nitrilo y evitando tocar los viales de la boca y de la superficie interior.

Determinación de As total

Como ya se mencionó anteriormente, la determinación de la concentración total de As, después de la digestión ácida asistida por microondas, se realizó por medio de

ICP-OES con plasma de argón, utilizando el equipo marca Thermo Scientific Modelo iCap 7400 Duo, perteneciente, al igual que el equipo de microondas, al Laboratorio de Geoquímica del Instituto de Geología de la UASLP (Figura 8).



Figura 8. Equipo analítico que utiliza el método ICP-OES con plasma de argón marca Thermo Scientific.

Mediante ICP-OES es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de ppm, partiendo de muestras en disolución acuosa. El equipo utilizado cuenta con muestreador automático, donde toma la muestra y la transporta a un sistema nebulizador, donde es transformada en aerosol gracias a la acción del gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización, que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 °K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados y al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. Posteriormente un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra (Universidad de Alicante, 2019).

Este análisis se realizó en dos corridas diferentes, calibrando el equipo al iniciar, utilizando diluciones independientes de soluciones madre. La curva de calibración de



arsénico se realizó a partir de una solución patrón certificada marca High Purity Standards.

2.3 Control de calidad

Para obtener la confiabilidad en las mediciones, en primer lugar, se determinaron los límites inferiores de cuantificación (L.I.C.) y los límites superiores de cuantificación (L.S.C) para cada corrida. Además, en cada lote de muestras analizadas se empleó un blanco de reactivos, utilizando la solución extractante de HNO₃ ultra puro, buscando obtener una concentración menor al límite de detección del método.

El análisis de materiales de referencia certificados es una herramienta valiosa para asegurar la exactitud del método analítico. En este caso, los materiales de referencia utilizados durante la digestión y análisis de las muestras fueron de dos tipos: Montana I Soil- 2710a y Hard Rock Mine Waste-2780, a los cuales se les aplicó el mismo tratamiento que a las muestras problema usando 1 muestra de referencia en cada lote. La exactitud del método esta expresada como un porcentaje de recuperación tomando en cuenta la concentración teórica del material de referencia y la obtenida en el análisis, de acuerdo con la Ecuación 3 (INECC-CCA, 2010). El porcentaje de recuperación deberá estar entre 90-110% (Chirenje, Ma, & Hornsby, 2001).

$$\% \text{Recuperación} = \left[\frac{(\text{Valor de concentración medida})}{(\text{Valor de concentración certificada})} \right] * 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

En cuanto a la precisión del método, se determina por medio de pruebas de repetibilidad, mediante el uso de duplicados de muestras, de los cuales se analizó uno en cada lote. La repetibilidad se determina obteniendo el porcentaje de la desviación promedio relativa (%RPD) como se indica en la ecuación 4 (INECC-CCA, 2010). Este parámetro es un elemento de entrada para la determinación de la competencia técnica de los analistas y es aceptable con valores de ±20% (Chirenje, Ma, & Hornsby, 2001).

$$\% \text{RPD} = \left[\frac{(\text{Concentración muestra} - \text{Concentración duplicado})}{(\text{Promedio de las concentraciones duplicadas})} \right] * 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

2.4 Geoestadística y uso de SIG

El análisis geoestadístico se realizó siguiendo la metodología general descrita por Siabato y Yudego (2004) que se esquematiza en la Figura 9.

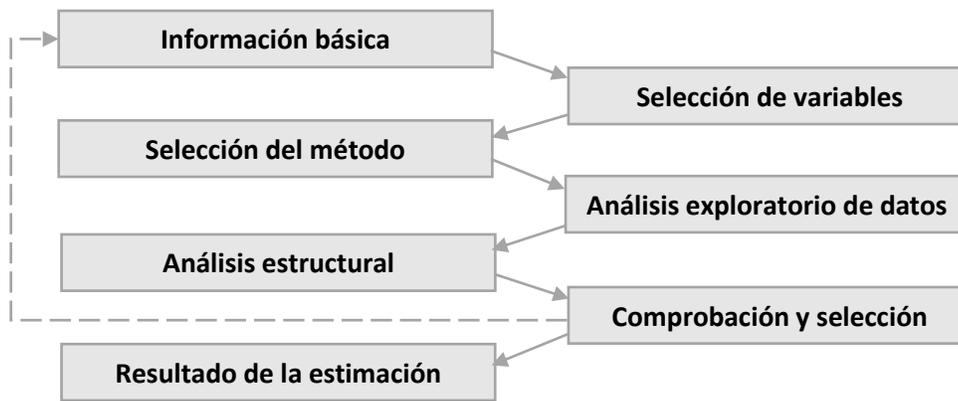


Figura 9. Diagrama general de un proceso geoestadístico (Modificado de Siabato y Yudego, 2004).

El método parte de la recopilación de información básica, la selección de variables y la selección del método. En el presente trabajo se definió como fenómeno a estudiar la variabilidad espacial del pH, CE y concentración de As en el suelo y jales presentes en el sitio de estudio, utilizando el método de interpolación estocástico kriging ordinario.

2.4.1 Análisis exploratorio del conjunto de datos

Se realizó un análisis inicial de los datos, evaluando la existencia de valores atípicos, su distribución y tendencia. En primer lugar, los valores de las variables a estudiar (pH, CE, concentración de As) se sometieron a un análisis de estadística descriptiva utilizando la herramienta de análisis de datos de Microsoft Excel, que incluyó la determinación de la media o promedio, la mediana y los valores mínimos y máximos del conjunto de datos. Además de la desviación estándar y el coeficiente de variación (CV).

La distribución de los datos se representó mediante histogramas. Para su elaboración se determinó el número de intervalos de clase mediante la regla de Sturges (Ecuación 5) y la amplitud del intervalo considerando el número de intervalos



y el rango de los datos (Ecuación 6) (USAC, 2011). Cuando la variable presentó una distribución normal se procedió a trabajar directamente con esos datos. En caso contrario se procedió con la normalización mediante la obtención del logaritmo natural de los datos.

$$k = 1 + 3.3(\log n) \quad \text{Ecuación 5}$$

$$A = \frac{R}{k} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde, “k” es el número de intervalos de clase, “n” es número de valores en el conjunto de datos, “A” es la amplitud de intervalo de clase y “R” es el rango, que es la diferencia entre el valor más pequeño y el más grande en el conjunto de datos.

Posteriormente se evaluó la tendencia de los datos con el software ArcGis 10.1, utilizando la herramienta Análisis de tendencias de la extensión Análisis geoestadístico. Para esto se generó una base de datos de los resultados georreferenciados de las variables a analizar (pH, CE y concentración de As), con proyección UTM, zona 13 N y sistema de referencia Datum WGS84. Además de esto se realizó una correlación de Pearson entre los datos de CE, pH, y concentración de As, incluyendo también porcentaje de arena, limo, arcilla y densidad real. Para esto se tomaron los datos promedios por zona, analizando su distribución, y aplicando logaritmo natural a aquellas variables que resultaron con un coeficiente de variación mayor a 1, mediante la herramienta de análisis de datos de Microsoft Excel.

2.4.2 Análisis estructural y comprobación

En primer lugar, utilizando la extensión de análisis geoestadístico de ArcGis 10.1, se generaron los variogramas experimentales de cada variable, y de acuerdo con la nube de puntos generada se ajustaron tres tipos de modelos teóricos (esférico, exponencial y gaussiano). Para el modelado del variograma de cada variable se tomó en cuenta la tendencia de los datos (1er, 2do o 3er orden) analizada anteriormente y se definió también la existencia de anisotropía, es decir si los valores de la variable estudiada dependen de la dirección, mediante el análisis del



variograma desde diferentes ángulos de referencia (Siabato y Yudego, 2004). Posteriormente se hace la verificación del error de predicción mediante validación cruzada.

2.4.3 Selección y resultado de la estimación

Como ya se mencionó de cada variable se realizó el modelado del variograma utilizando tres diferentes modelos teóricos, los cuales se compararon, permitiendo la selección del que mejor ajuste presentó, considerando que los errores de predicción fueran los menores. Con el modelo seleccionado para cada variable, y continuando con la utilización del software ArcGis 10.1, se generaron mapas de predicción de variación espacial de pH y CE, y variación de concentración total de As en el sitio de estudio.

2.5 Obtención del Índice de geoacumulación

La metodología cualitativa para determinar la contaminación de suelos por metales pesados fue establecida por Müller (1969) con el término de “Índice de Geoacumulación”. Se calculó el I_{geo} para cada muestra de suelo con base en el indicador propuesto por Müller (1969) mediante la Ecuación 7, considerando una concentración de As en la corteza terrestre de 3 mg kg^{-1} de acuerdo con IBEROARSEN (2008). El índice de Geoacumulación permite caracterizar el grado de contaminación de arsénico en los jales y en el suelo aledaño a los montículos, comparando los valores resultantes con 7 diferentes grados de contaminación que se presentan en el Cuadro 4 previamente presentado en la sección de marco teórico, obteniendo de esta manera el nivel de contaminación del suelo.

$$I_{geo} = \ln \left(\frac{C_n}{1.5 B_n} \right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde, I_{geo} es el índice de geoacumulación, C_n es la concentración medida del elemento en el sedimento o suelo, B_n es el valor del elemento en la corteza continental y el número 1.05 es una constante que permite analizar fluctuaciones naturales.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Características generales del sitio de estudio

El sitio de estudio se dividió en 6 zonas, con base en las características de cada una. La Figura 11 muestra la distribución de los puntos de muestreo, presentados en diferentes colores de acuerdo con la zona a las que pertenecen. La descripción general de las zonas, incluyendo las observaciones realizadas durante el muestreo, se muestran a continuación.

Zona de jales A (muestras 1-5)

Esta zona se encuentra ubicada en las coordenadas geográficas 22.787274, -102.608250, y corresponde al montículo de jales con mayor altura, con aproximadamente 60 m de alto, y una superficie aproximada de 80 m². Su consistencia es seca y quebradiza, desmoronándose al caminar sobre ellos. En la Figura 10 se puede observar la presencia de una fractura que recorre el montículo desde la base, y que lo atraviesa casi totalmente, además de algunas otras fracturas menos visibles en todo el montículo. Algo importante es que carece totalmente de cubierta vegetal y presenta un color amarillo característico de los jales oxidados debido al tiempo que han estado a la intemperie (Duarte, 2013). Además, en las paredes del montículo se observan algunas capas en color blanco, que posiblemente correspondan a formación de eflorescencias salinas (Ramos-Arroyo & Siebe-Grabach, 2006).



Figura 10. Zona de jales A, vista aérea y lateral.

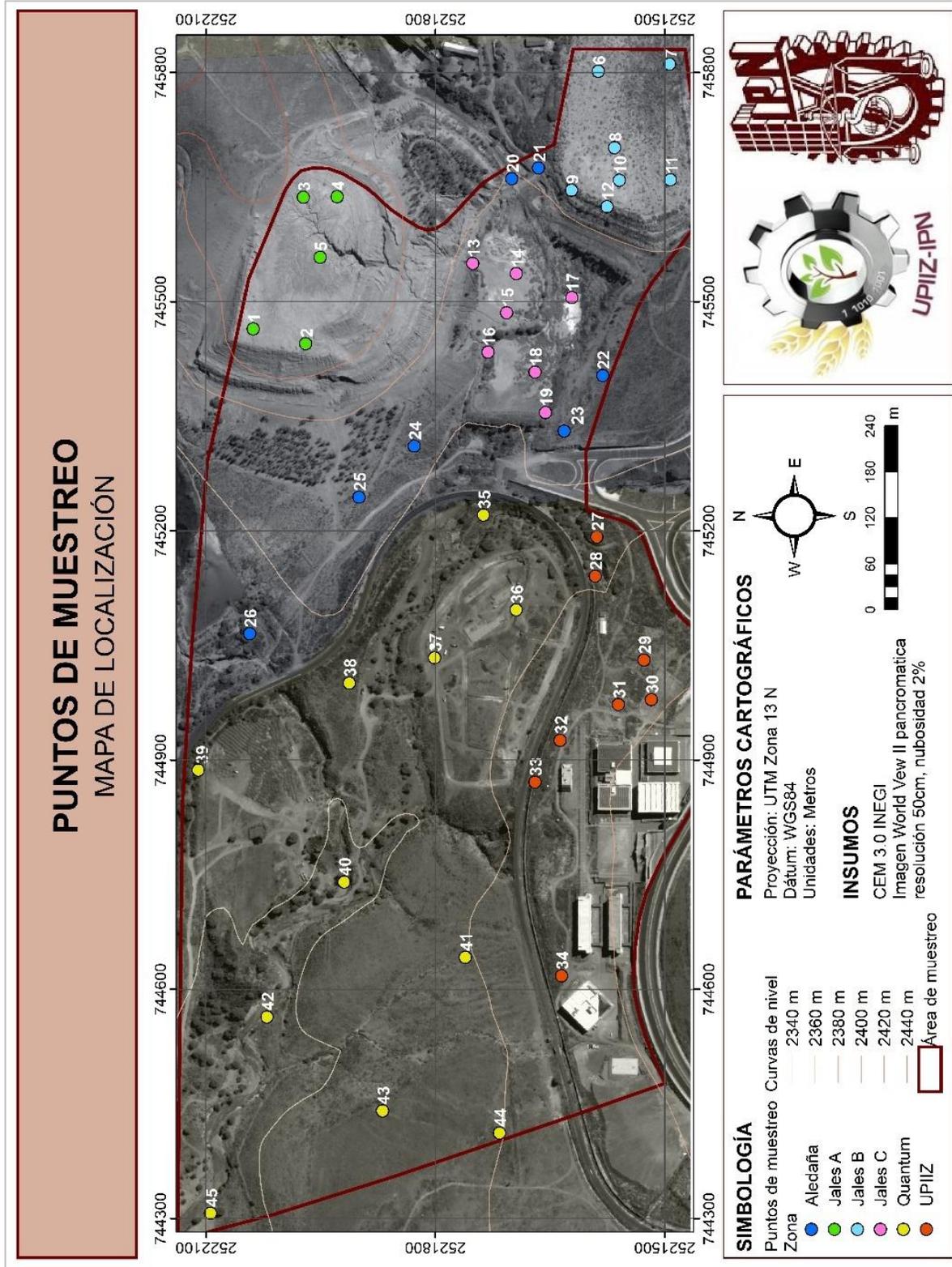


Figura 11. Área de estudio y puntos de muestreo

Zona de jales B (muestras 5-12)

Esta zona se encuentra ubicada en las coordenadas geográficas centrales 22.783572, -102.606467. Es el montículo de jales más chico, midiendo aproximadamente 20 m de altura y abarcando 40 m² de extensión, y a diferencia de los jales A, tiene presencia de vegetación, principalmente de tipo herbácea, en la parte superior y en los laterales del montículo (Figura 12). Presenta una coloración café claro/beige y su textura es arenosa, aunque se identificaron algunas capas superficiales endurecidas.



Figura 12. Zona de jales B, vista aérea y lateral.

Zona de jales C (muestras 13-19)

Se encuentra ubicada en las coordenadas geográficas 22.784772, -102.608961, y es una zona de aproximadamente 30 m², que tiene presencia evidente de jales, sin embargo, estos jales se encuentran ahí debido al transporte de material proveniente de los jales A y B. Como se observa en la Figura 13, esta zona cuenta con vegetación, principalmente pastizal. La coloración es café claro/beige con consistencia seca y con la superficie endurecida y compacta.



Figura 13. Zona de jales C: vista aérea y a nivel del suelo

Zona aledaña (muestras 20-26)

Corresponde a los puntos de muestreo que se ubicaron en el área intermedia entre las zonas de jales y los terrenos de la UPIIZ y Quantum, aproximadamente a una distancia de 100 m hacia el OSO de los montículos de los jales, es una zona con una elevación promedio de 2367 m. El suelo en esta zona no tiene presencia evidente de jales, es compacto y de coloración café, con cobertura vegetal de tipo herbácea y pastizales principalmente (Figura 14).



Figura 14. Zona aledaña a los jales: vista aérea y a nivel del suelo

Zona UPIIZ (muestras 27-34)

Se encuentra ubicada en las coordenadas geográficas 22.783874, -102.615812, con una elevación promedio de 2373 m. Incluye parte de las instalaciones de la UPIIZ, donde actualmente se tiene una comunidad conformada por 2000 personas aproximadamente. El suelo es compacto y de color café oscuro con mayor presencia de rocas, además la vegetación es más abundante, sobre todo hacia el NE de la zona, donde se pueden encontrar también algunos nopales (Figura 15).



Figura 15. Zona UPIIZ: vista aérea y a nivel del suelo.

Zona Quantum (muestra 35-45)

Se ubica en las coordenadas geográficas centrales 22.785714, -102.615592, e incluye parte del área destinada a la construcción de Quantum, ciudad del conocimiento, que se trata de un complejo científico tecnológico actualmente en construcción, por lo que es la zona con presencia continua de personas que se encuentra más cercana a los jales (700m hacia el OSO de los jales). Su elevación promedio es de 2350 m, siendo la zona menos elevada del área de estudio, por la cual atraviesa un escurrimiento con dirección al arroyo “El Bote” (Figura 16), que al momento del muestreo presentaba un nivel muy bajo de agua haciendo evidente la erosión hídrica en el suelo, y dejando el material rocoso expuesto. El suelo presenta coloraciones que van del café claro a oscuro, con una consistencia seca, y con una superficie endurecida en algunos puntos. Esta zona es la que presenta mayor cantidad de vegetación, encontrándose algunos árboles, nopales y vegetación de tipo arbustiva propia del sitio (Figura 16).



Figura 16. Zona Quantum: vista aérea, lateral y detalle de escurrimiento.

3.2 Tamaño de partícula

Los suelos se clasifican, en función de su tamaño de partícula, en cuatro principales componentes, según el Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA, 1999): arcilla (tamaño de partícula menor a 2 μm), limo (2-50 μm), arena (50-2000 μm) y grava (partículas mayores a 2000 μm). Las cantidades relativas de cada tipo de partícula mineral determinan la textura de un suelo y tienen un impacto directo sobre sus propiedades físicas, químicas y biológicas (Volke et al., 2005). Los resultados obtenidos para cada zona se muestran en el Cuadro 5, donde se observa que en las 6 zonas estudiadas se tiene una porción mayor de arena.

Cuadro 5. Tamaño de partícula en zonas estudiadas.

Componente	Tamaño de partícula (μm)	Jales A (%)	Jales B (%)	Jales C (%)	Aledaña (%)	UPIIZ (%)	Quantum (%)
Grava	>2000	7.9993	1.1680	0.4208	31.1816	37.3633	11.2988
Arena	50-2000	76.4204	61.1659	90.4076	59.3644	60.3586	77.3223
Limo	2-50	9.1017	15.4649	6.6198	7.6951	1.4788	7.9759
Arcilla	<2	6.4785	22.2011	2.5518	1.7589	0.7994	3.4030

El rango de tamaño de la arena es relativamente amplio, por lo que en la Figura 17 se dividió en tres rangos de tamaño, pudiéndose observar más claramente el tamaño de partícula que predomina en cada zona: en los montículos de jales A y B predominan las partículas de 53-125 μm , mientras que en la zona con jales C, predominan las partículas de 125-250 μm , y en la zona aledaña a jales, UPIIZ y Quantum predomina un tamaño de partícula mayor con 250-2000 μm .

En las zonas donde no se observó a simple vista la presencia de jales (zona aledaña a jales, UPIIZ y Quantum), se presentó un tamaño de partícula predominante correspondiente a arena gruesa, mientras que el tamaño de partícula predominante en los jales corresponde a arena fina (jales A y B) y media (jales C), lo que se pudo notar al realizar el muestreo, pues en estas zonas con jales se tiene una textura totalmente diferente al suelo circundante. El tamaño menor de partículas presentes en los jales se debe al origen de estos, pues en la antigua mina “El Bote” se tenía establecida una planta concentradora por el sistema de flotación (Mapes-Vázquez,

1949), cuyos jales se caracterizan por un tamaño de grano generalmente entre arena y limo (Jiménez, 2017).

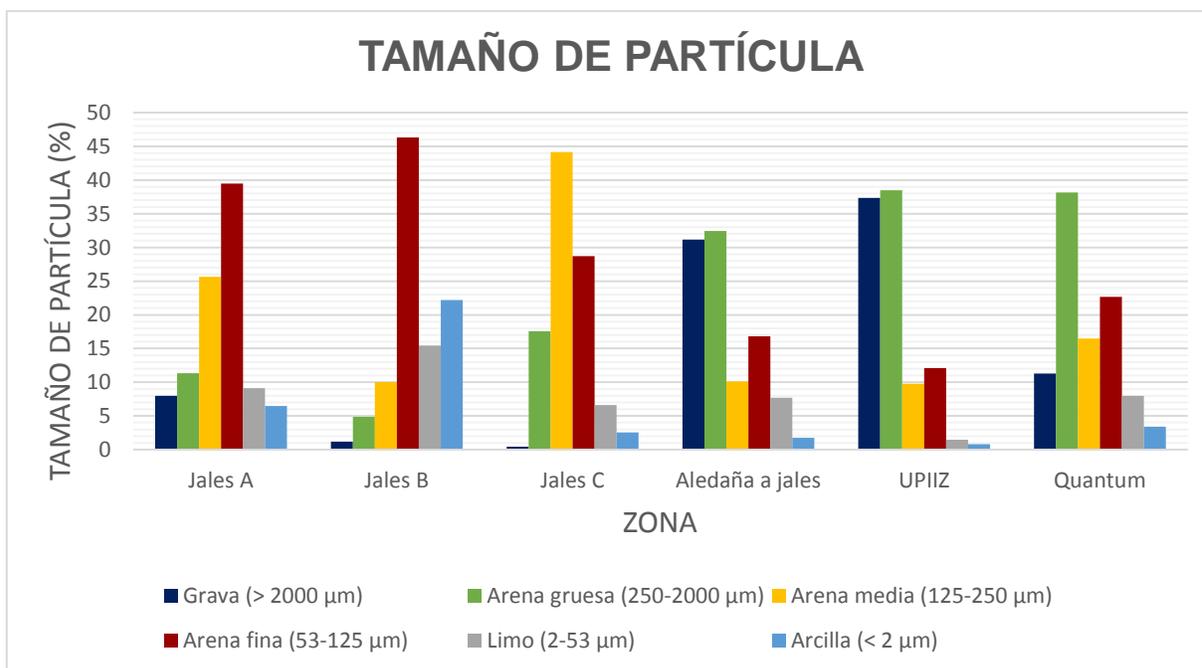


Figura 17. Distribución de tamaño de partícula por zona estudiada.

El tamaño de partícula del suelo es importante en la movilidad y distribución del As, pues partículas más pequeñas tienen una mayor área superficial, por lo que pueden adsorber más cantidad de As, como es el caso de las arcillas y los oxihidróxidos de Fe (IBEROARSEN, 2008). Esta característica de los residuos también afecta el proceso de generación de acidez, pues en partículas con mayor área superficial se puede tener mayor cantidad de sulfuro expuesto que puede reaccionar. Y aunque el material de grano grueso tiene menos superficie expuesta, permite un mayor paso de oxígeno y agua, al tener mayor porosidad, por lo que permite que partículas a mayor profundidad reaccionen (Jiménez, 2017). De las zonas estudiadas, la que tiene el mayor contenido de arcilla son los jales B con un 22.1%, por lo que se considera que estos residuos son los que tienen más potencial de retener EPT y de generar DAM.

Además de lo anterior, es importante determinar el tamaño de partícula, especialmente de los jales, ya que, junto con la velocidad del viento, condiciona el



grado de erosión eólica. Este fenómeno puede ocurrir de tres maneras: suspensión de partículas <0.1 mm, saltación de partículas de 0.1-0.5 mm y arrastre de partículas de 0.5-2 mm (Duarte, 2013). En el caso de los jales, su textura es muy suelta y sin agregados, similar a las dunas de arena, y aunado a su escasa o nula vegetación propicia que sean muy susceptibles a la erosión eólica. Con base en los resultados obtenidos y considerando que las partículas <0.1mm son fácilmente suspendidas en el aire, se puede indicar que al menos 55% de las partículas de los jales A, 84% de los jales B y 38% de los jales C, pueden ser fácilmente erosionables.

3.3 Densidad

El contenido de los distintos elementos que constituyen los suelos es el que determina las variaciones de su densidad real, por lo que la determinación de este parámetro junto con la caracterización permite estimar su composición mineralógica (Huang y Sumner, 2011). Los valores obtenidos fluctúan entre 2.26 (suelo Quantum) y 2.70 g/cm³ (jales B), Cuadro 6. los resultados completos de la densidad real se presentan en Anexo B, mientras que el Cuadro 6 muestra la densidad promedio por zona.

Cuadro 6. Densidad real por zona de estudio.

Zona	Densidad Promedio (g/cm ³)	Desviación estándar
Jales A	2.6228	0.0645
Jales B	2.7048	0.0361
Jales C	2.5585	0.1476
Aledaña	2.4310	0.2014
UPIIZ	2.3684	0.0845
Quantum	2.2592	0.0748

Los valores de la densidad real hacen referencia a la relación entre el volumen y la masa de las partículas del suelo, siendo un promedio ponderado sobre la distribución



de los minerales presentes en el suelo. Los suelos minerales tienen valores típicos que varían de 2.5 a 2.8 g/cm³ con un valor promedio de 2.65 g/cm³ (FAO, s. f). En el caso de los suelos superficiales se espera una densidad menor, pues la materia orgánica presente es menos densa que los minerales. Las muestras de los jales A, B y C se encuentran dentro de los valores típicos para suelos minerales, siendo los jales B los que presentaron una densidad mayor, superando el valor promedio de 2.65 g/cm³, lo que es característico de un residuo mineral. Mientras que las muestras de los suelos aledaños, UPIIZ y Quantum, presentan un valor menor, que disminuye en función de la distancia a los jales, lo cual es un indicador de su mayor contenido en materia orgánica, pues son estas zonas las que tienen mayor presencia de vegetación. La zona aledaña presentó la mayor desviación estándar, debido a la heterogeneidad entre las muestras.

3.4 Conductividad eléctrica y pH

El Cuadro 7 presenta los valores de CE y pH promedios por zona, mientras que los resultados de cada muestra se presentan en el Anexo B. Los resultados obtenidos de CE presentan una alta variabilidad entre las zonas e incluso entre muestras de una misma zona, con un valor mínimo de 1.35×10^{-4} dS m⁻¹ y un máximo de 12.25 dS m⁻¹. De manera general el 71% de muestras analizadas presentaron valores <1.0 dS m⁻¹ característicos de suelos con efectos despreciables de salinidad, el 13% valores de 1-2 dS m⁻¹ (suelos muy ligeramente salinos), el 9% valores de 2-4 dS m⁻¹ (suelos moderadamente salinos) y el 6% valores de 4-12 dSm⁻¹ (suelos salinos o fuertemente salinos), según la clasificación dada en la norma NOM-021-RECNAT-2000 (DOF, 2002).

Se puede observar que, los jales B y la UPIIZ presentaron los valores de CE más bajos, además de presentar menos variación en sus resultados. Mientras que los jales C presentaron la CE promedio más elevada, al igual que la mayor heterogeneidad entre sus muestras, pues en esta misma zona se tiene uno de los valores más bajos obtenidos (muestra 15 con 4.4×10^{-4} dS m⁻¹) y además el valor

más alto de todas las muestras (muestra 17 con 12.25 dS m⁻¹), lo que se ve reflejado en la alta desviación estándar obtenida.

En cuanto a las muestras de suelo analizadas, las de la UPIIZ se pueden clasificar como un suelo con efectos despreciables de salinidad (<1 dS m⁻¹). Mientras que tanto la zona aledaña a jales y Quantum presentaron en su mayoría valores despreciables de salinidad, sin embargo, en tres puntos de cada zona se presentaron valores superiores característicos de suelos muy ligeramente salinos (1-2 dS m⁻¹) o salinos (4-8 dS m⁻¹) (DOF, 2002).

Cuadro 7. Conductividad eléctrica y pH en zonas de estudio.

Zona	CE promedio (dS/m)	Desviación estándar	pH promedio	Desviación estándar
Jales A	1.7024	0.9132	7.15	0.8572
Jales B	0.1053	0.0731	8.54	0.7647
Jales C	3.4891	4.3130	6.54	0.5322
Aledaña	1.2995	1.3214	5.92	1.2074
UPIIZ	0.3777	0.2002	7.81	0.2722
Quantum	0.7125	0.8684	6.48	0.9669

Por su parte la determinación de pH en las 45 muestras (Anexo B) arrojó un valor mínimo de 4.48 en una muestra de la zona aledaña y un valor máximo de 9.93 en la zona de jales B, presentando la mayor desviación estándar en la zona aledaña. Las muestras de suelo analizadas presentaron un rango de pH de 4.48 a 8.08: la zona aledaña a los jales presentó los valores menores de pH, seguido de Quantum, considerándose estas dos zonas como un suelo moderadamente ácido (pH 5.1 - 6.5), de acuerdo con la clasificación dada por NOM-021-RECNAT-2000 (DOF, 2002) y la zona UPIIZ se trata de un suelo medianamente alcalino (pH 7.4 – 8.5). En cuanto a las muestras de jales, presentaron un rango de pH de 5.45 - 9.93: los valores de pH más bajos se encontraron en los jales A y C, cuyos promedios están cercanos a la neutralidad. Mientras que en los jales B se presentaron en su mayoría valores de pH arriba de 8.5, por lo que estos residuos son fuertemente alcalinos. Más adelante se analiza la variación espacial de CE y pH mediante la generación de mapas temáticos.



3.5 Concentración de As total

El Cuadro 8 muestra los resultados obtenidos de concentración de As total en las 45 muestras analizadas, presentando un valor mínimo de $14.0659 \text{ mg kg}^{-1}$ (muestra 28) y un máximo de $1569.8421 \text{ mg kg}^{-1}$ (muestra 9) con un promedio general de $182.7531 \text{ mg kg}^{-1}$, rebasando el contenido medio típico de As en suelos, que oscila entre 2 y 3 mg kg^{-1} (IBEROARSEN, 2008). Se incluye también la desviación estándar relativa (%RSD) que arroja el equipo analítico después de hacer tres mediciones de la misma muestra, retomando su análisis más adelante en la sección de control de calidad.

Para comparar los resultados obtenidos se tomaron como referencia las concentraciones de remediación establecidas en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que estipula que, para considerar que un suelo no representa un riesgo potencial para la salud de las personas se debe contar con concentraciones específicas para una variedad de contaminantes, estableciendo dos concentraciones de referencia para As total, con base en el uso del suelo: uso agrícola/residencial/comercial y uso industrial, cuyas concentraciones de referencia son 22 y 260 mg kg^{-1} respectivamente (DOF, 2007).

De estas categorías, el valor para suelos industriales se puede tomar como referencia para las muestras analizadas de las zonas con jales (A, B y C), mientras que las zonas de UPIIZ y Quantum corresponden a un suelo residencial. Por su parte las muestras de la zona aledaña a los jales, debido a que no tienen un uso de suelo establecido, se considera el valor para suelos residenciales, de acuerdo con lo establecido por la misma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

En el Cuadro 8 se observa que los valores de concentración de As, considerando las 3 zonas de jales, van desde los $70.7508 \text{ mg kg}^{-1}$ en los jales A, hasta $1569.8421 \text{ mg kg}^{-1}$ en jales B; con promedios de $164.9840 \text{ mg kg}^{-1}$ en la zona de jales A, $692.4919 \text{ mg kg}^{-1}$ en jales B y $167.0230 \text{ mg kg}^{-1}$ en jales C. De las 19 muestras correspondientes a estas zonas, el 31.6% superó los valores de referencia establecidos en la normatividad para suelos industriales, con 5 muestras de los jales B (muestra 6, 9, 10, 11 y 12), y 1 muestra de los jales C (muestra 17).



Cuadro 8. Concentración total de As en muestras analizadas.

Zona	Muestra	Concentración total de As (mg/kg)	%RSD*
Jales A	1	70.7508	2.2384
	2	240.3257	0.4613
	3	190.4928	1.2315
	4	175.9669	0.4166
	5	147.3838	1.1177
Jales B	6	1292.3018	0.9366
	7	257.2446	0.2196
	8	157.1549	0.8344
	9	1569.8421	0.3885
	10	707.2472	3.2700
	11	272.2970	0.4402
	12	591.3553	0.7384
Jales C	13	79.8066	0.4683
	14	156.2773	0.9726
	15	130.4803	2.5431
	16	109.5768	1.0579
	17	396.5370	0.9660
	18	122.1792	13.4744
	19	174.3038	0.3737
Aledaña	20	145.2650	0.8433
	21	134.7848	1.0356
	22	58.1892	11.3803
	23	41.3121	2.1515
	24	160.3824	2.4056
	25	109.2516	0.8006
	26	84.3282	0.1060
UPIIZ	27	42.8456	3.5387
	28	14.0659	1.7072
	29	22.1492	4.4445
	30	18.5398	8.9641
	31	16.7384	10.1479
	32	18.8657	8.4201
	33	20.2818	0.1776
	34	21.2264	0.2659
Quantum	35	36.8278	2.5025
	36	22.3719	4.1610
	37	52.7197	2.4360
	38	36.7724	1.6662
	39	70.7789	1.8106
	40	46.6604	9.3917
	41	29.0406	1.7040
	42	41.0295	1.6095
	43	16.9387	12.5603
	44	32.85654	1.4555
	45	88.1409	4.3104

*Desviación estándar relativa



En cuanto a las tres zonas de suelos de uso residencial, arrojaron valores de concentración de As menores que en las presas de jales, con un rango de 14.0659 mg kg⁻¹ (muestra 28) a 160.3824 mg kg⁻¹ (muestra 24), siendo la UPIIZ la zona con menor concentración promedio de As, con 21.8391 mg kg⁻¹; seguida de Quantum (promedio de 43.1034 mg kg⁻¹) y la zona aledaña a los jales, que resultó con un promedio de 104.7876 mg kg⁻¹. De las 26 muestras de suelo correspondientes a estas zonas, el 73.1% presentó valores por encima de la concentración total de referencia para suelos residenciales, de las cuales solo 2 muestras corresponden a la UPIIZ (muestra 27 y 29), 7 muestras a la zona aledaña a jales (todas las muestras de la zona) y 10 muestras en Quantum (todas, excepto la muestra 43).

Con base solamente en los resultados y el análisis previo, se puede decir que la zona de estudio, especialmente los jales y los suelos aledaños a estos, representan un riesgo potencial para la salud de las personas expuestas por el alto contenido de As, por lo que según la normativa nacional, se debe realizar un estudio (modelo conceptual) que permita identificar la presencia de población humana potencialmente expuesta, la(s) fuente(s) de contaminación, los mecanismos de liberación y de transporte de los contaminantes, las rutas y vías de exposición, además de establecer si existe un riesgo potencial de contaminación de los cuerpos de agua presentes. Todo esto para tener suficiente información y establecer la concentración de los contaminantes a los cuales se buscará llegar con una remediación del sitio (DOF, 2007).

3.6 Control de calidad

Control de blancos

La determinación de As total se realizó en dos corridas, cuyos Límite Inferior de cuantificación (L.I.C.) y Límite Superior de cuantificación (L.S.C.) fueron 13.8278 mg kg⁻¹ y 6463.9497 mg kg⁻¹ respectivamente, para la primera corrida. Mientras que para la segunda se tuvo un L.I.C. de 30.2188 mg kg⁻¹ y un L.S.C. de 51321.4962 mg kg⁻¹.



En total fueron 5 blancos analizados, correspondientes a cada lote de digestión, y durante la determinación de As todos arrojaron resultados < L.I.C., lo cual es esperado para asegurar la calidad de los resultados.

Exactitud y precisión del método

Se analizaron 5 muestras con material de referencia, usando dos tipos: Montana I Soil (MIS-2710a), que representa suelos altamente contaminados y Hard Rock Mine Waste (HRMW-2780), que corresponden a residuos de mina. Estos materiales contienen una concentración conocida y certificada de varios elementos, incluyendo el As, lo que nos permite evaluar la exactitud del método empleado. La concentración de As en MIS-2710a es de $1540 \pm 10 \text{ mg kg}^{-1}$ y para HRMW-2780 es de $48.8 \pm 3.3 \text{ mg kg}^{-1}$, de acuerdo con el certificado de análisis de cada uno (NIST, 2010; NIST, 2012).

El Cuadro 9 muestra el porcentaje de recuperación para cada material de referencia utilizado. Se puede observar que todas las muestras están por debajo del 100%, sin embargo, hay dos muestras (lote 2 y 4) que tuvieron un porcentaje de recuperación menor al 90%, lo que indica algunos errores durante el procedimiento, como puede ser la pérdida de material para la digestión, un error al pesar la muestra o al medir el volumen del HNO_3 , o la pérdida de As durante el manejo de la muestra, especialmente durante el transvase de la solución digerida.

Cuadro 9. Exactitud del método.

Lote de muestras	Material de referencia	Concentración certificada de As (mg/kg)	Concentración medida de As (mg/kg)	Recuperación (%)
1	HRMW-2780	48.8 ± 3.3	48.1921	98.7544
2	MIS-2710a	1540 ± 10	1352.1088	87.7993
3	MIS-2710a	1540 ± 10	1503.5411	97.6325
4	HRMW-2780	48.8 ± 3.3	43.2647	88.6572
5	HRMW-2780	48.8 ± 3.3	48.7883	99.9761

La repetibilidad del análisis se evaluó mediante el porcentaje de la desviación promedio relativa (%RPD) entre las muestras estudiadas y sus duplicados. En el presente estudio se analizó una muestra duplicada por cada lote de digestión,



resultando todas con una RPD aceptable <20% (Cuadro 10), considerando el criterio establecido por Chirenje, Ma, & Hornsby (2001) por lo que se puede decir que el procedimiento seguido fue preciso, con buenos resultados para su repetibilidad. Cabe señalar que el promedio de estas muestras duplicadas fue el valor utilizado en el análisis de la variación de As total.

Cuadro 10. Repetibilidad del método.

Lote	Muestra	Concentración de As (mg/kg)	Promedio (mg/kg)	RPD* (%)
1	10	730.3740	707.2472	6.5399
	10-D	684.1205		
2	27	44.3618	42.8456	7.0774
	27-D	41.3294		
3	40	42.2782	46.6604	18.7833
	40-D	51.0426		
4	44	33.3348	32.8565	2.9110
	44-D	32.3783		
5	4	176.7000	175.9669	0.8332
	4-D	175.2338		

* Desviación promedio relativa

Por otro lado, al analizar las muestras por ICP-OES, el equipo utilizado arrojó las concentraciones de As total, su desviación estándar y desviación estándar relativa (%RSD) luego de realizar tres mediciones de la misma muestra, lo que permite evaluar la precisión del equipo. Como se muestra en el Cuadro 8, anteriormente presentado, se obtuvo un valor mínimo de 0.1060% y un máximo de 13.4744%, resultando todas las determinaciones con una RSD aceptable <20%.

3.7 Geoestadística y uso de SIG

3.7.1 Análisis exploratorio del conjunto de datos

Con la finalidad de describir la continuidad espacial de las variables pH, CE y concentración total de As, se sometieron a un análisis geoestadístico los resultados correspondientes a las 45 muestras de suelo superficial.

Conocer la distribución de los datos es importante en el proceso de exploración de esos datos, por lo que los resultados correspondientes a las 45 muestras se sometieron a un análisis estadístico con la finalidad de examinar su distribución. El resumen estadístico representativo del conjunto de datos para cada variable está dado en el Cuadro 11. Además, dicha distribución se representó visualmente mediante histogramas (Figura 18), que presentan la frecuencia con la que determinados valores aparecen en el conjunto de datos.

Para el caso del pH se observa que los valores de mediana y media aritmética son muy cercanos, además el coeficiente de variación es menor a 1 (Cuadro 11), por lo que se considera que es un conjunto de datos con distribución normal, lo que se puede corroborar al observar su histograma (Figura 18). Mientras que para los datos de concentración de As y CE se observa un comportamiento diferente, el valor de la mediana es casi tres veces menor que la media aritmética, debido a la alta variabilidad en los resultados que para la CE van de 13.5 a 1225000 $\mu\text{S m}^{-1}$ y para la concentración de As de 14.0659 a 1569.8421 mg kg^{-1} . Lo anterior se ve reflejado directamente en el coeficiente de variación mayor a 1 en ambos casos (Cuadro 11), lo que es característico de una distribución sesgada positivamente (Dayani y Mohammadi, 2010).

Cuadro 11. Estadística descriptiva de las variables analizadas.

Variable	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Desviación estándar	CV* (%)
pH	7.03	7.21	4.48	9.93	1.22	0.17
CE ($\mu\text{S m}^{-1}$)	119174.29	41050.00	13.50	1225000.00	218295.83	1.83
lnCE ($\mu\text{S m}^{-1}$)	10.22	10.62	2.60	14.02	2.54	0.25
As (mg kg^{-1})	182.75	84.33	14.07	1569.84	308.18	1.69
lnAs (mg kg^{-1})	4.45	4.43	2.64	7.36	1.17	0.26

*Coeficiente de variación

En los histogramas de CE y concentración de As mostrados en la Figura 18 se puede notar un alto sesgo a la derecha, representado por una cola en la distribución, que indica la presencia de un número relativamente pequeño de muestras con

concentraciones elevadas de As y valores altos de CE dentro del conjunto de datos, debido a las características no homogéneas de las diferentes zonas de estudio. En geoestadística una violación de la normalidad en el conjunto de datos puede poner en peligro la estructura del variograma y por lo tanto los resultados de kriging, por lo que fue necesaria la normalización de los resultados de CE y concentración de As (Dayani y Mohammadi, 2010). Tomando el logaritmo natural de los datos fue posible la eliminación de la mayor parte del sesgo, disminuyendo el valor de CV de conductividad eléctrica de 1.83 a 0.25 % y de la concentración de As de 1.69 a 0.26 % (Cuadro 11), y notándose el cambio en los histogramas (Figura 18). Cabe mencionar que, para la normalización de los valores de CE, fue necesario un cambio de unidades de dS m^{-1} a $\mu\text{S m}^{-1}$.

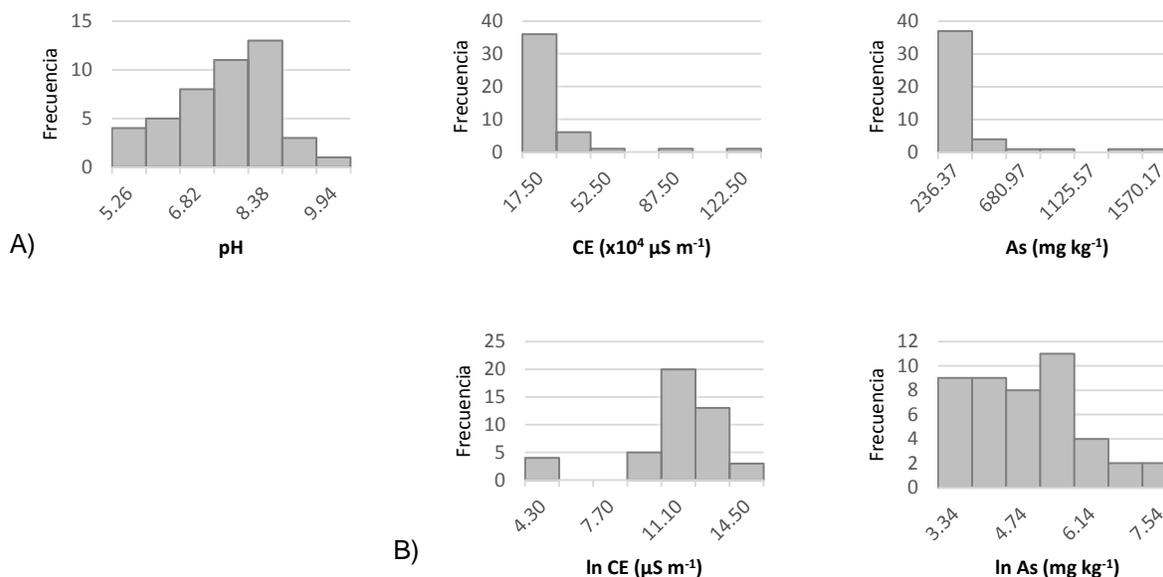


Figura 18. Histogramas del conjunto de valores de pH, CE y concentración de As (A) e histogramas de valores normalizados de CE y concentración de As (B).

Con estos datos ya normalizados se analizó la tendencia de cada variable, al graficar los datos y observar su proyección en los planos yz y xz (Figura 19), con lo que se identificó el orden de polinomio que se ajustó mejor a la tendencia, obteniendo un polinomio de primer orden para los datos de pH y As, y de segundo orden para CE.

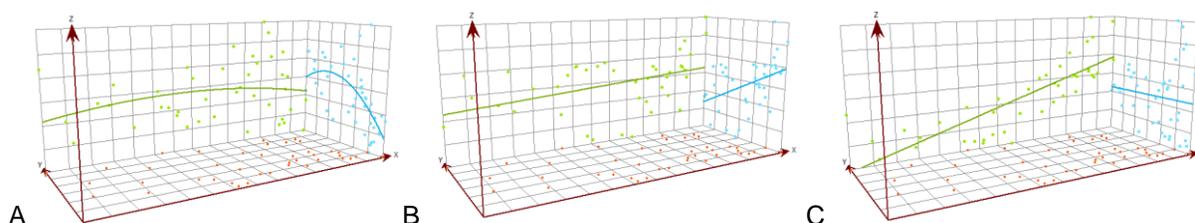


Figura 19. Tendencia mostrada por los datos de InCE (A), pH (B) y InAs (C).

Por otra parte, se realizó una correlación de Pearson, que es una medida de la relación lineal entre las variables estudiadas: pH, CE y concentración total de As, además del porcentaje de arena, limo, arcilla y densidad real. Para esto se utilizaron los valores promedio para cada zona, aplicando una transformación con logaritmo natural a la concentración de As, CE y porcentaje de arcilla, pues presentan una distribución sesgada.

El Cuadro 12 muestra los coeficientes de correlación (r) entre las variables, donde los valores varían entre -1 y 1, considerándose una mayor relación entre las variables que resultan con un r cercano a 1 o -1, mientras que cuando r es 0 o cercano a 0 indica que no existe una relación lineal entre las variables. Los resultados arrojan que la concentración de arsénico tiene una alta relación positiva con la densidad real ($r=0.89$) y el porcentaje de limo ($r=0.89$) y arcilla ($r=0.87$), mientras que con el pH tuvo una relación ligeramente positiva ($r=0.33$), lo que indica que a medida que aumentan el valor de estas variables, también lo hace la concentración de As. Mientras que con el porcentaje de arena la correlación es directa pero muy baja, por lo que existe una relación nula o muy débil entre estas variables. Además, la concentración de As y el pH presentan una relación negativa con la CE, lo que indica que, a mayor concentración de As y pH, menor CE se presenta, y lo mismo sucede entre el pH y el contenido de arena.

Cuadro 12. Coeficientes de correlación entre variables estudiadas.

	<i>Ln As</i>	<i>pH</i>	<i>Ln CE</i>	<i>Densidad real</i>	<i>Arena</i>	<i>Limo</i>	<i>Ln Arcilla</i>
<i>Ln As</i>	1.00						
<i>pH</i>	0.33	1.00					
<i>Ln CE</i>	-0.20	-0.79	1.00				
<i>Densidad real</i>	0.89	0.50	-0.14	1.00			
<i>Arena</i>	0.05	-0.37	0.70	0.04	1.00		
<i>Limo</i>	0.89	0.34	-0.42	0.66	-0.08	1.00	
<i>Ln Arcilla</i>	0.87	0.48	-0.42	0.71	0.04	0.96	1.00

3.7.2 Ajuste y comparación de modelos

Se obtuvieron variogramas que nos permitieron examinar las relaciones espaciales entre los datos de cada variable, utilizando los resultados obtenidos de pH, y los datos normalizados de CE y concentración de As; y tomando en cuenta la tendencia mostrada por cada variable (identificada anteriormente), además de considerar que existe anisotropía en las tres variables. Se ajustaron tres modelos al semivariograma empírico de cada variable: exponencial, gaussiano y esférico, los cuales se muestran en la Figura 20. Además, los parámetros que describen cada modelo se muestran en el Cuadro 13.

El modelo seleccionado influye en la predicción de los valores desconocidos, y para seleccionar el mejor se realizó una predicción con cada modelo para las tres variables utilizando el método de Kriging ordinario. Posteriormente se hizo una comprobación de la predicción usando la validación cruzada, que compara el valor predicho con el valor observado en cada punto, obteniendo así el grado de error para cada modelo, el cual se muestra también en el Cuadro 13. Y tomando en cuenta el menor valor de error medio cuadrático se eligieron el modelo gaussiano para pH y concentración de As, mientras que para conductividad eléctrica se eligió el modelo esférico, al considerar su mejor ajuste al conjunto de datos.

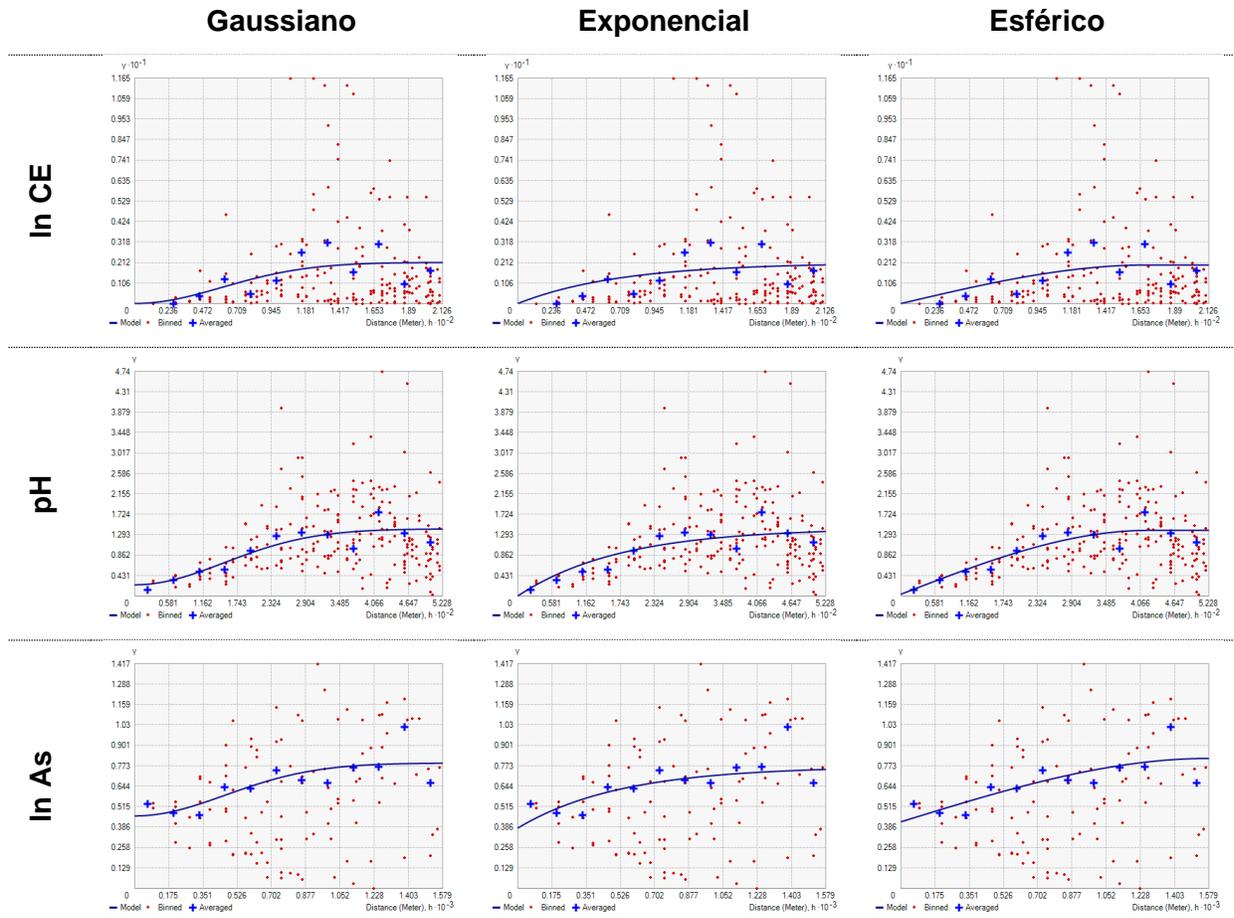


Figura 20. Variogramas obtenidos para valores de pH, CE y concentración de As. Se presenta el variograma experimental (puntos) y el modelo teórico ajustado (líneas).

Cuadro 13. Parámetros de modelos teóricos ajustados al variograma experimental de las variables analizadas.

Variable	Modelo	Nugget (pepita)	Meseta	Rango	Error medio cuadrático
pH	Gaussiano	0.2355	1.4627	498.1690	0.7937
	Exponencial	0.0000	1.3683	522.7940	0.8094
	Esférico	0.0000	0.3895	522.7940	0.8038
In As	Gaussiano	0.3563	0.7512	1578.6998	0.6616
	Exponencial	0.3595	0.6628	1578.6998	0.6747
	Esférico	0.3245	0.7011	1578.6998	0.6781
In CE	Gaussiano	0.0070	2.3666	212.5746	1.3407
	Exponencial	0.0000	2.0115	212.5746	1.3569
	Esférico	0.0000	1.9975	212.5746	1.3279



3.7.3 Distribución espacial de variables

Con el modelo teórico seleccionado anteriormente para cada variable, se generaron mapas temáticos (Figuras 21, 22 y 23), los cuales permitieron evaluar las variables en toda el área muestreada, incluso en puntos donde no se tomó muestra. De esta manera se puede analizar el comportamiento y las tendencias mostradas por los parámetros de pH, CE y As total, además de relacionarlos entre sí y con las características de la zona, como son la topografía, hidrología, etc.

Conductividad eléctrica y pH

En la Figura 21 se observa que la CE presenta una alta variabilidad, resultando valores elevados en ciertos puntos distribuidos en toda la zona, siendo particularmente alta en los jales C (puntos 14, 15 y 17). Esto puede ser atribuido a las características de este material, pues esta área contiene jales provenientes del arrastre hídrico de los jales B y A principalmente (zona con el segundo valor más alto de CE). Es debido a esto que en esta área se tiene una mayor concentración de sales solubles o iones, y por lo tanto una mayor conductividad eléctrica. Estos resultados concuerdan con la literatura, pues en residuos de mina valores hasta de 20 dS m^{-1} se han reportado por varios autores (Duarte, 2013).

Por su parte la Figura 22 muestra la variación espacial de pH, donde se puede observar que los valores menores de pH se encuentran en la zona de jales C, en los suelos aledaños (p. ej. 24, 15, 26) y algunos puntos dentro de Quantum (p. ej. 35, 37, 38), mientras que el pH más alto se encuentra en los jales B, además de algunos puntos de la UPIIZ. Esto muestra una tendencia general inversamente proporcional a la salinidad, que es evidenciada también por el coeficiente de correlación del pH y la CE ($r = -0.79$) que indicó que entre estas dos variables existe una relación significativa e inversa.

Los puntos con valores de acidez y alta salinidad (p, ej. 15, 16, 18, 24, 25, 26) pueden ser causados por los procesos de oxidación de sulfuros presentes, que en contacto con aire y agua originan hidruros $[\text{H}^+]$ y sulfatos (SO_4^-) . El pH bajo resultante promueve la movilidad de algunos metales, generando una alta carga de metales

solubles, como por ejemplo Al^{3+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} y aniones como el SO_4^{2-} y Cl^- , estos últimos responsables de la alta CE (Jiménez, 2017).

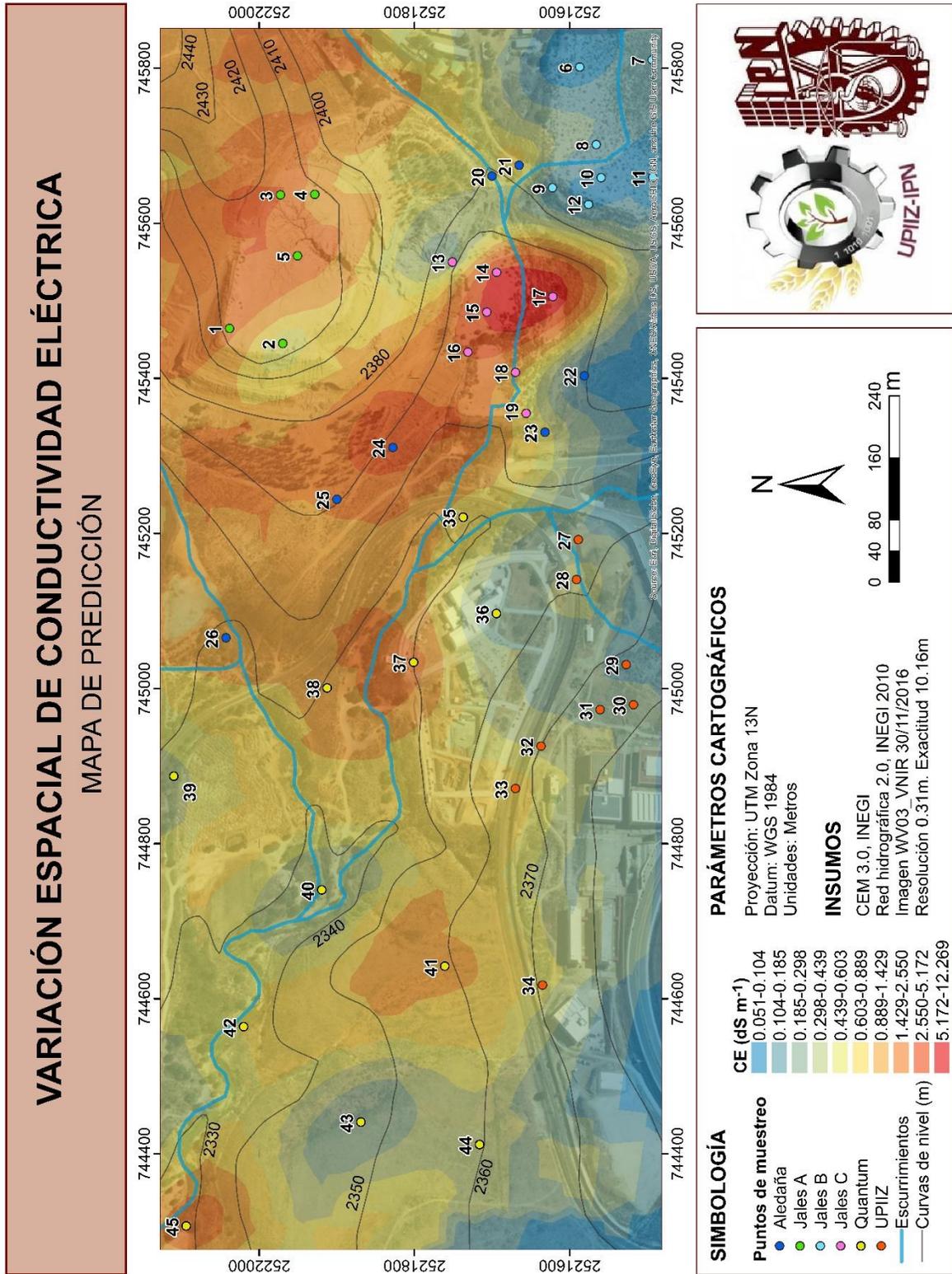


Figura 21. Mapa de predicción de conductividad eléctrica en la zona de estudio

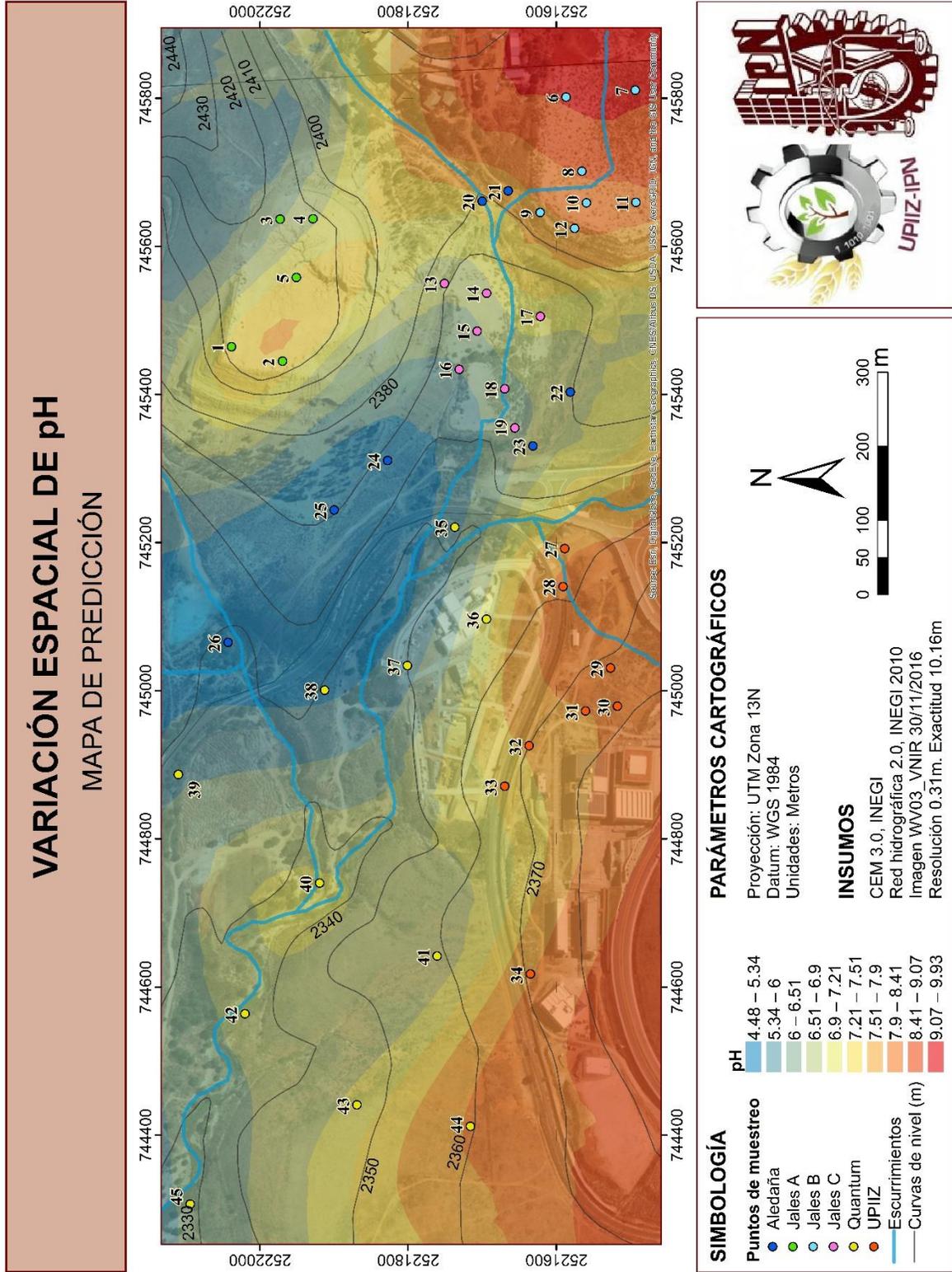


Figura 22. Mapa de predicción de pH en la zona de estudio.



Analizando las Figuras 21 y 22 podemos darnos cuenta de que existe una tendencia general seguida por las dos variables (CE y pH), y que además tiene que ver con la topografía del terreno, pues los valores bajos de pH y alta CE se ubican en los terrenos más bajos, incluso siguiendo la dirección de los escurrimientos intermitentes mostrados en los mismos mapas, cuya humedad puede favorecer la oxidación de los residuos ya dispersados sobre el suelo. Es en estas áreas con valores bajos de pH, que se puede tener presencia de iones metálicos libres, que pudieran representar un riesgo por su movilidad y biodisponibilidad. Sin embargo, los valores elevados de conductividad pueden favorecer la complejación de estos EPT, debido a que implica un elevado contenido salino, y por lo tanto de aniones complejantes como el cloruro y el sulfato (Ramos-Gómez *et al.*, 2012).

Aunque la mayoría de los EPT tienden a estar más disponibles a pH bajo, el As, Mo, Se y Cr son más móviles a pH alcalino (Galán & Romero, 2008; Huertos y Romero, 2008). En el caso particular del As, que se encuentra en el suelo en su mayor parte como arsenatos [As(V)], cuando está en ambientes muy ácidos (pH < de 2.5) pasa a estar completamente protonado, lo que hace que sea menos probable que se retenga en las partículas del suelo favoreciendo su movilidad (Pérez, 2015), pero en condiciones moderadamente ácidas puede adsorberse o coprecipitar en oxihidróxidos de hierro o arseniatos de Ca o Fe (Volke *et al.*, 2005).

En este estudio el pH más bajo registrado fue de 4.48 en el punto 24, que se ubica en la parte baja del terreno, en un área que se denota en la Figura 22 con tonalidades azules, y por las condiciones descritas anteriormente se esperaría que el As en esta área se encuentre adsorbido o precipitado, en un estado prácticamente inmóvil. Esta retención de As puede darse hasta en condiciones de pH entre 6 y 8 por adsorción en óxidos de hierro o calcita (García-Arreola *et al.*, 2018; Razo, *et al.*, 2004), lo que implica que, en prácticamente toda la zona aledaña a jales, los jales A y C y algunos puntos en Quantum el As se encuentre con una movilidad baja o limitada.

Sin embargo, al aumentar el pH estos precipitados se disuelven, provocando la liberación del arsénico favoreciendo su movilidad (Volke *et al.*, 2005). En la Figura 22



podemos observar que la zona que sobresale con un pH arriba de 8 y tonalidad más rojiza son los jales B, donde se registró el pH más elevado (9.93) en el punto 6, además de algunos puntos en la UPIIZ como el 28, 29, 30 y 31. Por lo tanto estas áreas tienen las condiciones de alcalinidad que favorecen la movilidad del As en el suelo, teniendo un mayor riesgo de biodisponibilidad o de infiltración al subsuelo.

Como se vio anteriormente, los jales B fueron la zona con el contenido más alto de arcilla (22.2%) que puede derivar en una mayor acidez, debido a la mayor área superficial que promueve la oxidación de los sulfuros presentes (IBEROARSEN, 2008), por lo que se esperaba encontrar un pH bajo. Sin embargo, como ya se mencionó, los jales B presentaron los valores más altos de pH, lo cual puede deberse a que el muestreo se realizó en invierno (enero del 2017), por lo que las bajas o nulas precipitaciones (INIFAP, 2017) no favorecieron el proceso de oxidación de sulfuros, y además el contenido de carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos presentes en el suelo pudo haber neutralizado la acidez que se genera. Y aunque esta alcalinidad del suelo se va consumiendo con el tiempo, esto está en función del tipo de minerales alcalinos presentes en la roca y alrededores (Jiménez, 2017).

Por su parte los jales A presentan un pH más bien cercano a la neutralidad. Estos jales presentan características muy diferentes a los jales B, y si se considera que estos residuos se encuentran bajo las mismas condiciones ambientales, y que posiblemente pertenecen a un mismo yacimiento, la alteración que estos presentan puede deberse entonces al tiempo que estos llevan expuestos y a los métodos de beneficio utilizados, datos que no se conocen con exactitud.

Concentración de arsénico

Con el mapa de predicción (Figura 23), se puede apreciar mejor la distribución de As en la superficie del área de estudio, además de la tendencia general que presenta, donde la mayor concentración de As se tiene en los jales, y va disminuyendo hacia las áreas más alejadas a ellos, en dirección OSO.



De las zonas de jales, los jales B son los que presentaron la mayor concentración total de As. Estos jales presentan el mayor porcentaje de arcilla, que es muy importante en la movilidad del As debido a los mecanismos de adsorción, pues las arcillas al tener una mayor área superficial pueden adsorber más cantidad de As (Kabata-Pendias, 2010). El coeficiente de correlación entre estas dos variables ($r = 0.87$) indica una fuerte relación positiva, lo cual sugiere que el As puede estar asociado a la arcilla.

Los jales B presentaron también el pH más alto (Figura 22), y como se mencionó anteriormente, esto favorece la movilidad del As. Los jales A y C, por su parte, contienen una menor cantidad de As total, además presentan un pH moderadamente ácido y cercano a la neutralidad, por lo que se considera que el As en estas zonas se encuentra inmóvil o con una movilidad limitada. Lo anterior se confirma con los resultados obtenidos por Gómez-García (2017), quien evaluó la concentración de la fracción soluble de As y otros EPT presentes en estos jales, reportando que efectivamente los jales B tienen una mayor concentración de As soluble que las otras zonas con un promedio de $51.91 \mu\text{g L}^{-1}$.

Si bien los valores de fracción soluble de As en los jales no superan las concentraciones de referencia de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ (Gómez-García, 2017). La concentración de As total sí lo hace, rebasándolas con concentraciones hasta 71 veces más elevadas para suelos residenciales, representando un riesgo potencial para la salud de las personas expuestas (DOF, 2007). Por lo que es importante evaluar el transporte hídrico y eólico del material, así como las rutas de exposición, especialmente por la presencia constante de personas en la UPIIZ y en Quantum.

Transporte hídrico y eólico de jales

En la Figura 23 se puede observar que, al igual que el pH y la conductividad eléctrica (Figuras 21 y 22), la concentración superficial de As muestra un patrón relacionado con las variaciones del terreno, evidenciando el transporte hídrico de material desde los jales hacia el NO, siguiendo la topografía de la zona, específicamente la dirección de los escurrimientos.



La ubicación de los jales B y C hace evidente que puede existir un transporte hídrico de estos, debido a que se encuentran en el paso de dos escorrentías, que aguas abajo confluyen en el arroyo “El Bote”. Por su parte, los jales A que es la zona de mayor altitud no se ubican directamente en el paso de algún escurrimiento, sin embargo, existen escurrimientos que parten de este montículo hacia los jales C.

El tamaño de partícula en el área estudiada influye en el comportamiento del agua en el suelo y en la movilidad de contaminantes, pues en zonas con suelos arenosos se tiene una alta permeabilidad, por lo que los contaminantes pueden ser más fácilmente lixiviados, mientras que, en suelos con partículas más pequeñas, donde se tiene una baja permeabilidad, se puede favorecer la erosión hídrica de los contaminantes. Los jales estudiados presentaron tamaños de partícula menores que el resto de las zonas colindantes, por lo que se pueden formar escorrentías que transporten el As aguas abajo. Este transporte por vía hídrica puede darse por el arrastre de material sólido que contenga el elemento adsorbido y por la disolución del As en el agua.

Por su ubicación, las tres zonas de jales son susceptibles a la erosión hídrica, y considerando los resultados de pH, se puede decir que el mecanismo predominante en los jales A y C sería el de arrastre de partículas, ya que no cuenta con las condiciones favorables para la disolución del As, a diferencia de los jales B que presentan una alta concentración de As que puede ser soluble por las condiciones alcalinas. Este transporte hídrico de los jales puede evidenciarse con la concentración de As total obtenida en el punto 45, que es el más lejano a los jales, ubicado a 1.2 km aproximadamente y que aun así presentó una concentración 4 veces más alta que el valor de referencia para un suelo residencial, a pesar de que el muestreo fue realizado en enero del 2017, mes en el que se presentaron casi nulas precipitaciones (Cuadro 14).

El estudio del transporte de As por erosión hídrica es muy importante, pues los escurrimientos que se observan en la zona de estudio confluyen en el arroyo “El Bote”, que atraviesa algunas tierras de cultivo y comunidades como La Pimienta, donde ya se reportaron concentraciones elevadas de As por Garay-Hernández



(2012), quien estudió algunas de estas tierras, encontrando una concentración promedio de 382mgkg^{-1} de As en suelo, superando hasta 17 veces el valor de referencia para suelos residenciales (DOF, 2007).

En cuanto a la dispersión eólica, se debe considerar también el tamaño de partícula, y con base en los resultados obtenidos (Cuadro 5), se puede indicar que al menos 55% de las partículas de los jales A, 84% de los jales B y 38% de los jales C, pueden ser fácilmente erosionables, considerando que las partículas de hasta $125\ \mu\text{m}$ pueden ser transportadas fácilmente a largas distancias, en función de la velocidad de los vientos (Duarte, 2013). Además, los jales presentan una textura muy suelta y sin agregados, similar a las dunas de arena, aunado al hecho de que prácticamente carecen de cobertura vegetal, lo cual los hace muy susceptibles a la erosión eólica. Esto se hace evidente cuando en temporadas de sequía y con vientos fuertes se puede observar la formación de polvaredas o nubes de polvo que se levantan desde los montículos de jales.

El Cuadro 14 muestra la dirección del viento predominante y la velocidad promedio en 2017, año en que se realizó el muestreo, además de los valores promedio históricos. Donde se puede observar que en la fecha del muestreo se registró una velocidad del viento de $19.1\ \text{km/h}$ hacia el SSO, lo que explica las concentraciones elevadas de As encontradas en la UPIIZ (Figura 23), que pueden atribuirse a la dispersión de jales A y C principalmente, pues en esta zona no tiene influencia el arrastre hídrico proveniente de los mismos.

Considerando el comportamiento del viento durante todo el año (Cuadro 14) se puede decir que la mayor área afectada por dispersión eólica sería hacia el SSO, S y SE de los jales, donde se encuentra la UPIIZ, el palacio de convenciones y el centro comercial Galerías, además de un nuevo desarrollo inmobiliario al SE de los jales. Es decir, la dispersión eólica de los jales se estaría dando hacia las zonas urbanizadas del lugar, lo que aumenta la importancia del estudio en estas áreas afectadas por la dispersión eólica, que quedaron fuera del presente estudio.

En los puntos altos de Quantum, donde no tiene influencia la erosión hídrica de los jales, se encontraron concentraciones altas de As, sin embargo, de acuerdo con el

Cuadro 14, no hay vientos predominantes hacia esa dirección, por lo que los resultados pueden deberse a vientos no predominantes y fuera del promedio que se presentan con dirección al O de los jales.

Cuadro 14. Variables meteorológicas de Zacatecas. Promedios de 2017 y promedios históricos.

	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Precipitación (mm)	0.1	0	14.8	1.4	6.2	28.9	127	118	114	14.6	14.6	25.4
Precipitación histórica* (mm)	18.4	6.8	3.4	7.4	18.9	64.6	104	102	73.1	35.3	12.3	15
Viento máx (km/h)	19.1	18.5	18.9	21.4	22.5	21.1	19.1	16.8	13.7	14.3	12.3	14.8
Viento máx histórico** (km/h)	18.3	20.1	21.4	21.5	21	20.8	19	17.5	14.7	13.9	15.1	17
Dirección dominante	SSO	SSO	S	S	SSO	SSE	SE	SE	SE	SSE	S	S

* Datos históricos de 1981 a 2010. **Datos históricos de 2002 a 2016. FUENTE: INIFAP, (2017).

3.8 Índice de Geoacumulación

La aplicación del índice de geoacumulación (I_{geo}) permite identificar el grado de contaminación del suelo por la acumulación de elementos como el As, considerando el fondo geoquímico. De acuerdo con los resultados obtenidos (Cuadro 15), el suelo en la UPIIZ se encuentra moderadamente contaminado (clasificación 3), y el suelo aledaño a los jales y de Quantum presenta un intervalo de moderadamente a altamente contaminado (clasificación 3). Los jales A y C presentan niveles de suelos altamente contaminados (clasificación 4) y los jales B tiene un nivel de altamente a extremadamente contaminado (clasificación 5). Cabe señalar que de todas las muestras analizadas no se tuvo ninguna que resultara como un suelo no contaminado.



Estos resultados reflejan que el As provino de una fuente antropogénica, y tomando en cuenta la tendencia mostrada en el mapa de isoconcentración de As, así como los valores elevados de As total, se puede decir que los montículos de jales de la antigua mina “El Bote” constituyen una fuente de contaminación para los suelos aledaños, además representan un riesgo alto para la salud pública, debido a su dispersión eólica e hídrica. Es importante entonces considerar alguna alternativa para evitar que estos jales sigan esparciéndose. La misma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, señala que, de existir posible erosión eólica o hídrica en el sitio contaminado, se deberán implementar medidas de prevención inmediatas.

Cuadro 15. Índice de geoacumulación por zona estudiada.

Zonas	Jales A	Jales B	Jales C	Aledaña	UPIIZ	Quantum
I_{geo} (Mín.)	2.7551	3.5532	2.8755	2.2171	1.1397	1.3255
I_{geo} (Máx.)	3.9779	5.8547	4.4787	3.5735	2.2535	2.9749
I_{geo} promedio	3.5267	4.7360	3.4885	3.0492	1.5258	2.1568
Clasificación	4	5	4	3	2	3



4. CONCLUSIONES

La densidad promedio de los jales (A, B y C) es de 2.63 g/cm^3 , encontrándose dentro de los valores típicos para suelos minerales (2.5 a 2.8 g/cm^3). Mientras que los suelos de UPIIZ, Quantum y los aledaños a los jales, presentan una densidad promedio de 2.35 g/cm^3 , lo cual se relaciona con su mayor contenido de materia orgánica en la superficie.

El rango de tamaño de partícula predominante en jales A y B es de $53\text{-}125 \mu\text{m}$ con 39.5% y 46.3% , mientras que en la zona de jales C, predominan las partículas de $125\text{-}250 \mu\text{m}$ con 44.1% y en la zona aledaña a jales, UPIIZ y Quantum predomina un rango de tamaño de partícula de $250\text{-}2000 \mu\text{m}$ con 32.4% , 38.5% y 38.2% respectivamente. De las zonas estudiadas, los jales B tienen el mayor contenido de arcilla (22.1%), por lo que se considera que tienen más potencial de retener EPT y de generar DAM.

El 71% de las muestras presentaron valores bajos de CE con efectos despreciables de salinidad, según la clasificación dada en la NOM-021-RECNAT-2000 (DOF, 2002). Considerando la CE promedio por zona, se pueden ordenar de la siguiente manera: Jales B < UPIIZ < Quantum < Aledaña < Jales A < Jales C.

El pH en las muestras analizadas se presentó en un rango de 4.48 a 9.93 , en el siguiente orden, de acuerdo con el promedio por zona: Aledaña (moderadamente ácido) < Quantum (moderadamente ácido) < Jales C (moderadamente ácido) < Jales A (neutro) < UPIIZ (medianamente alcalino) < Jales B (fuertemente alcalino (DOF, 2002).

En jales A y C se espera una baja movilidad del As, de acuerdo con el $\text{pH} < 8$. Mientras que en los jales B que presentan un pH fuertemente alcalino, la movilidad debe ser alta, lo cual coincide con las concentraciones de fracción soluble de As reportada en investigaciones previas.

Los resultados del control de la calidad indican que el método seguido para la digestión de las muestras y la determinación de As total por ICP-OES fue preciso,



con porcentajes de repetibilidad <20% y recuperación >89%. Obteniendo que la concentración total de arsénico en las muestras analizadas presenta un rango de 14.0659-1569.8421 mg kg⁻¹ con un promedio general de 182.7531 mg kg⁻¹.

En las zonas clasificadas como residenciales (zona aledaña a jales, UPIIZ, Quantum) el 73.1% de las muestras sobrepasa el valor de referencia establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, con concentraciones hasta 7 veces mayores a la referencia para ese uso de suelo (22 mg kg⁻¹), mientras que en la zona clasificada como industrial (jales A, B y C) el 31.6% de las muestras sobrepasa el valor de referencia de 260 mgkg⁻¹, presentando valores hasta 6 veces más elevados.

La concentración total de As tiene una alta relación positiva con la densidad real ($r=0.89$) y el porcentaje de arcilla ($r=0.87$), mientras que con el pH tuvo una relación ligeramente positiva ($r=0.33$), lo que indica que a medida que aumentan el valor de estas variables, también lo hace la concentración de As. Además, la concentración de As y el pH presentan una relación negativa con la CE, lo que indica que, a mayor concentración de As y pH, menor CE se presenta.

Los datos de pH y los normalizados de CE y concentración total de As tuvieron un mejor ajuste con los modelos teóricos gaussiano, esférico y gaussiano respectivamente, de acuerdo con el menor error medio cuadrático. Y los mapas generados mostraron que la variación espacial de pH, CE y As total sigue una tendencia marcada por la topografía del lugar. Donde algunos puntos ubicados en las zonas más bajas del terreno (p. ej. 15, 16, 18, 24, 25, 26) presentan un bajo pH y alta CE, que pueden ser atribuidos a procesos de oxidación de sulfuros y pueden ser indicio de generación de DAM, y también de una baja movilidad de As.

Los jales de la mina “El Bote” son susceptibles de contaminar suelos aledaños por erosión hídrica, hacia el NO, siguiendo los escurrimientos que confluyen en el arroyo “El Bote”. Las tres zonas lo hacen por arrastre de partículas, mientras que los jales B pueden hacerlo además por medio del As en solución.

Los tres jales son susceptibles a la erosión eólica, siendo los jales B los que tienen mayor porcentaje de partículas erosionables <0.1mm (84%). La dirección de esta dispersión de As es hacia el SSO, S y SE principalmente, afectando zonas



urbanizadas de Zacatecas. Además, las concentraciones altas de As en UPIIZ y algunas en Quantum pueden atribuirse a este tipo de dispersión por parte de los jales A y C principalmente.

El índice de geoacumulación refleja un origen antropogénico de la concentración total de As en la zona estudiada. El suelo aledaño a los jales mineros, como la UPIIZ y Quantum presentan de moderada a alta contaminación, mientras que los jales presentan niveles de altamente a extremadamente contaminados.

Considerando la tendencia mostrada en el mapa de variación espacial del As y el índice de geoacumulación, se considera que los jales de la mina “El Bote” constituyen una fuente importante de contaminación de suelos aledaños, además de presentar un alto riesgo para la salud pública.

Aunque en la mayoría de las zonas se presentaron condiciones para favorecer la inmovilización del As (bajo pH), estas zonas representan un depósito de altas concentraciones de As que pueden llegar a contaminar áreas extensas, pues cualquier cambio en los factores ambientales o alteraciones en el contenido mineral puede alterar su disponibilidad.



5. RECOMENDACIONES

Para la minimización del error en la generación de mapas de distribución espacial de variables, considerar un muestreo sistemático, tomando las muestras a intervalos regulares.

Continuar con la caracterización del sitio, determinando contenido de materia orgánica, carbonatos, óxidos e oxihidróxidos de hierro, pues tienen una influencia importante sobre la movilidad del As en el suelo.

Con base en los resultados de pH bajo en algunos puntos, se recomienda la evaluación de generación de drenaje ácido de mina, así como la capacidad de neutralización del suelo.

Ampliar la zona de estudio, con la finalidad de evaluar la posible contaminación de suelos por erosión hídrica y eólica de los jales en las áreas de influencia. Además de realizar estudios de la calidad del aire y de los cuerpos de agua superficiales y subterráneos presentes en la zona.

Es importante plantear propuestas para el control de la dispersión de los jales, además de propuestas para la remediación del sitio.



REFERENCIAS

- Acosta, J. A., A. Faz, and S. Martínez-Martínez. (2010). Identification of heavy metal sources by multivariable analysis in a typical Mediterranean city (SE Spain). *Environmental Monitoring and Assessment*, 169, 519-30.
- Ali, M. and S. A. Tarafdar. (2003). Arsenic in drinking water and in scalp hair by EDXRF: A major recent health hazard in Bangladesh. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256, 297-305.
- ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2007). Toxicological Profile for Arsenic. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Services.
- Bautista, F. (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. México: Universidad Autónoma de Yucatán.
- Benselhou, A., M. M. Kharytonov, S. Bouabdallah, M. Bounouala, A. Idres, and M. L. Boukelloul. (2015). Bioecological assessment of soil pollution with heavy metals in Annaba (Algeria). *Studia Universitatis "Vasile Goldis", Seria Stiintele Vietii*, 25, 77-22.
- Bulgariu, D. and L. Bulgariu. (2012). Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. *Bioresour. Technol*, 103, 489-493.
- Castrellón, J. G. (1979). *Proyecto para la preparación de rebajes superiores en la Mina "San Bartolo" de la Unidad Minero Metalúrgica "El Bote"*. Tesis de licenciatura no publicada. Universidad Autónoma de Zacatecas, Zacatecas, México.
- Cely, J. W., Siabato, W. L., Sánchez, A. H., & Rangel, A. P. (2002). Geoestadística aplicada a estudios de contaminación ambiental. *Ingeniería*, 7(2).



- Chirenje, T., Ma, L. Q., & Hornsby, A. G. (2001). Protocol development for assessing arsenic background concentrations in Florida Urban Soils. *Environmental Forensics*(2), 141-153.
- Corrales-Pérez, D., y Martín-Romero, F. (2018). Adecuaciones para mejorar la aplicación del método D3987-85 en la extracción de EPT de los antiguos residuos mineros El Fraile, Guerrero, México. *REVISTA MEXICANA DE CIENCIAS GEOLÓGICAS*, 35(1), 1-17.
- Cortinas, C. (2006). Manejo Ambiental de los Relaves o Jales Mineros. *Gaceta, Instituto Nacional de Ecología*. México.
- Dayani, M. and J. Mohammadi. (2010). Geostatistical assessment of Pb, Zn and Cd contamination in near surface soils of the urban-mining transitional region of Isfahan, Iran. *Pedosphere*. 20(5), 568–577.
- Deng, L., G. Zeng, C. Fan, L. Lu, X. Chen, M. Chen, H. Wu, X. He, and Y. He. (2015). Response of rhizosphere microbial community structure and diversity to heavy metal co-pollution in arable soil. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 99, 8259-8269.
- DOF Diario Oficial de la Federación (1993). Acuerdo por el que se desincorpora de las reservas mineras nacionales por las sustancias oro y plata el lote denominado El Bote, del Estado de Zacatecas, se acepta del Consejo de Recursos Minerales el desistimiento de sus derechos a la exploración del mismo, se cancela la asignación relativa y se declara libre el terreno correspondiente. Recuperado del sitio web de la Secretaria de Gobernación:
http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4766222&fecha=02%2F08%2F1993
- DOF Diario Oficial de la Federación. (2002). Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis: México, 31, 85



- DOF Diario Oficial de la Federación (2004). NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales
- DOF Diario Oficial de la Federación. (2006). Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Diario oficial de la Federación.
- DOF Diario Oficial de la Federación (2007). NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece criterios para determinar concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo , selenio, talio y/o vanadio.
- DOF Diario Oficial de la Federación (2011). NOM-157-SEMARNAT-2009. Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros.
- DOF Diario Oficial de la Federación. (2016). Acuerdo por el que se aprueba el Programa de Desarrollo Minero 2013-2018. Recuperado de: http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5344070&fecha=09/05/2014
- Dominati, E., Patterson, M., and Mackay, A. (2010). A framework for classifying and quantifying the natural capital and ecosystem services of soils. *Ecological Economics*, 69(9), 1858-1868.
- Duarte, V. M. (2013). *Origen y distribución espacial de metales pesados en suelos de Zimapán, Hidalgo*. Tesis doctoral no publicada. Texcoco, Edo. de México: Colegio de postgraduados.
- FAO (s.f.). Portal de suelos de la FAO. Propiedades del suelo. Recuperado del sitio web de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO): <http://www.fao.org/soils-portal/levantamiento-de-suelos/propiedades-del-suelo/propiedades-fisicas/es/>



- Ferdosi, H., E. K. Dissen, N. A. Afari-Dwamena, J. Li, R. Chen, M. Feinleib, and S. H. Lamm. (2016). Arsenic in drinking water and lung cancer mortality in the United States: An analysis based on US counties and 30 years of observation (1950-1979). *J. Environ. Pub. Health* 1-13.
- Filipek, L.H., Nordstrom, D.K., Fickin, W.H., (1987), Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California: *Environmental Science Technology*, 21, 388-396.
- Filippi, M., (2004). Oxidation of the arsenic-rich concentrate at the Prebuz abandoned mine (Erzgebirge Mts., CZ): Mineralogical evolution. *Sci. Total Environ.* 322, 271–282.
- Flynn, H.C., Meharg, A.A., Bowyer, P.K., Paton, G.I., (2003). Antimony bioavailability in mine soils. *Environ. Pollut.* 124, 93–100.
- Galán, E., & Romero, A. (2008). Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Revista de la sociedad española de mineralogía* (10), 48-60.
- Galindo, E., Otazo, E. M., Reyes, R., Arellano, S. M., Gordillo, A., González, C. A. (2010). Balance hídrico en el acuífero Cuautitlán-Pachuca, México: Proyecciones para 2021. *Revista Internacional de Ciencia y Tecnología de la Información Geográfica*, 10, 65-90.
- Gallardo, A. (2006). “Geoestadística”. *Revista Ecosistemas*, 15 (3), 48-58.
- García-Arreola (2014). “*Lixiviación a largo plazo de los principales elementos tóxicos en jales y estudio de una alternativa de reutilización de los residuos mineros*”. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- García-Arreola, M. E., Flores-Vélez, L. M., Loredó-Tovías, M., Aguillón-Robles, A., López-Doncel, R. A., Cano-Rodríguez, I., Soriano-Pérez, S. H. (2018). Assessment of the acid drainage neutralization capacity and the toxic metals lixiviation of tailing from Guanajuato mining district, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 77(9), 355



- García-Chaires D.O., (2017). *Evaluación de la Distribución de Concentración de Fracción Soluble de los Elementos Potencialmente Tóxicos Hg, Ba, V y Pb en jales de la Unidad Minera “El Bote” y Zonas Aledañas*. Tesis licenciatura. Ingeniero ambiental. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas (UPIIZ), Instituto Politécnico Nacional (IPN).
- Garay-Hernández, M. D. C., Paredes-Lara, M. D. R., & Hernández-Martínez, J. (2012). Acumulación de As-Cd-Pb en suelos y cultivos afectados por jales mineros. Memorias del V Congreso AMEQA.
- Gaytán, E., & Benita, F. (Enero-Junio de 2014). La industria minera en México: patrones de desempeño y determinantes de eficiencia. *Lecturas de Economía* (80), 103-131.
- González, S. (2013). México, uno de los países de AL con más problemas con mineras: Cepal. La jornada, 20
- Gómez-García, R., (2017). *Evaluación de la distribución de la fracción soluble de níquel de la Mina el Bote*. Tesis licenciatura. Ingeniero ambiental. Unidad Profesional interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas (UPIIZ), Instituto Politécnico Nacional (IPN).
- Gray, N.F., (1998). Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems: *Water Research*, 32, 2122-2134.
- Groudev, S., Georgiev, P., Spasova, I., Nicolova, M., (2008). Bioremediation of acid mine drainage in a uranium deposit: *Hydrometallurgy*, 94, 93-99.
- Gutiérrez Ruiz, M. E., y Moreno Turrent, M. (1995). Los residuos en la minería mexicana. Residuos Peligrosos en México. SEMARNAP-INE.
- Gutiérrez-Ruiz, M., Romero, F. M., y González-Hernández, G. (2007). Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 24(2), 170-184.



- Han, F., Y. Su, D. L. Monts, M. J. Plodinec, A. Banin, and G. E. Triplett. (2003). Assessment of global industrial-age anthropogenic arsenic contamination. *Naturwissenschaften*, 90: 395-401.
- Heikkinen, P.M., Räsänen, M.L., (2009). Trace metal and As solid-phase speciation in sulphide mine tailings – Indicators of spatial distribution of sulphide oxidation in active tailings impoundments: *Applied Geochemistry*, 24, 1224-1237.
- Henríquez, C., Méndez, J. C. y Masís, R. (2013). Interpolación de variables de fertilidad de suelo mediante el análisis kriging y su validación. *Agronomía Costarricense*, 37(2), 71-82.
- Hernández-Acosta, E., Mondragón-Romero, E., Cristobal-Acevedo, D., Rubiños-Panta, J. E., & Robledo-Santoyo, E. (2009). VEGETACIÓN, RESIDUOS DE MINA Y ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS DE UN JAL DE PACHUCA, HIDALGO, MÉXICO. *Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 15(2), 109-114.
- Huang, P. M., Li, Y., and Sumner, M. E. (2011). Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes, Second Edition. CRC Press.
- Huertos, E. G., & Romero-Baena, A. J. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla: revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, (10), 48-60.
- IARC, (2012) IARC Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. A Review of Human Carcinogens Vol. 100C, World Health Organization. International Agency for Research on Cancer. Lyon, France.
- IBEROARSEN. (2008). *Distribución del arsénico en las regiones inérica e iberoamericana*. (J. Bundschuh, A. Pérez, & M. Litter, Edits.) Argentina: CYTED.
- INEGI. (2017). *Conociendo Zacatecas*. Aguascalientes.



- INECC-CCA, (2010). Guía para la implantación, validación y verificación del desempeño continuo de un método analítico. México, p.27.
- INIFAP. (2017). *Reportes agrometeorológicos mensuales del 2017*. Red de monitoreo agroclimático del estado de Zacatecas. México.
- Jiménez, R. (2017). *Introducción a la contaminación de suelos*. Madrid, España: Mundi-Prensa.
- Jochem, W. C., Razzaque, A., and Root, E. D. (2016). Effects of health intervention programs and arsenic exposure on child mortality from acute lower respiratory infections in rural Bangladesh. *International journal of health geographics*, 15(1), 32.
- Johnson, R.H., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Jambor, J.L., (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario: *Journal of Contaminant Hydrology*, 41(1-2), 49-80.
- Kabata-Pendias, A. (2010). Trace elements in soils and plants. CRC press.315p.
- Khalilova, H. and V. Mammadov. (2016). Assessing the anthropogenic impact on heavy metal pollution of soils and sediments in urban areas of Azerbaijan's oil industrial region. *Pol. J. Environ. Stud.* 25: 159-166.
- Koch, A., McBratney, A., Adams, M., Field, D., Hill, R., Crawford, J., and Angers, D. (2013). Soil security: solving the global soil crisis. *Global Policy*, 4(4), 434-441.
- Kumar, A., M. S. Rahman, M. A. Iqbal, M. Ali, P. K. Niraj, G. Anand, P. Kumar, K. Abhinav, and A. K. Ghosh. (2016). Ground water arsenic contamination: A local survey in India. *Int. J. Prevent. Med.* 12-17.
- Latif, M. T., S. M. Yong, A. Saad, N. Mohamad, N. H. Baharudin, M. B. Mokhtar, and N. M. Tahir. (2014). Composition of heavy metals in indoor dust and their possible exposure: A case study of preschool children in Malaysia. *Air Qual. Atmos. Health* 7:181-193.



- Lázaro, I., Cruz, R., González, I., Monroy, M., (1997). Electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic media. *Int. J. Miner. Process.* 50, 63–75.
- Lee, S.W., Lee, B.T., Kim, J.Y., Kim, K.W., Lee, J.S., (2006). Human risk assessment for heavy metals and as contamination in the abandoned metal mine areas, Korea. *Environ. Monit. Assess.* 119, 233–244.
- Lin, Z., (1997). Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden: *Science of the Total Environment*, 198, 13-31.
- Liu, C.P., Luo, C.L., Gao, Y., Li, F.B., Lin, L.W., Wu, C.A., Li, X.D., (2010). Arsenic contamination and potential health risk implications at an abandoned tungsten mine, southern China. *Environ. Pollut.* 158, 820–826.
- Manzanares, E., Vega, H. R., Escobar, M. C., Lete chipia, C., Guzmán, L. J., Hernández, V. M., Salas, M. A. (2005). Evaluación de Riesgos ambientales por plomo en la población de Vetagrande, Zacatecas. Consultado el 26 de julio de 2018. Reporte Final: Unidad Académica de Estudios Nucleares, Universidad Autónoma de Zacatecas. UAEN/RI-02-PbVG/INE-02/03081204.
- Mapes-Vázquez, E. (1949). Los criaderos minerales de" El Bote", Zacatecas, Zac: Instituto Nacional para la Investigación de Recursos Minerales. *Boletín*, 24, 39.
- Martínez Barragán, H. (2016). Concesiones, explotación minera y conflicto en la frontera Jalisco-Colima. *Espiral (Guadalajara)*, 23(67), 45-90.
- McBratney, A., Field, D. J., Y Koch, A. (2014). The dimensions of soil security. *Geoderma*, 213, 203-213.
- Mireles, F., Davila, J. I., Pinedo, J. L., Reyes, E., Speakman, R. J., Glascock, M. D. (2012). Assessing urban soil pollution in the cities of Zacatecas and Guadalupe, México by instrumental neutron activation analysis. *Microchemical journal*, 103, 158-164.



- Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L., (2004), Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment: *Applied Geochemistry*, 20, 639-659.
- Monroy, M., Díaz-Barriga, F., Razo, I., Carrizales, L. (2002). Evaluación de la contaminación por Arsénico y metales pesados (Pb, Cu, Zn) y análisis de riesgo en salud en Villa de la Paz-Matehuala, S. L. P. Recuperado del sitio Web de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí:<http://ambiental.uaslp.mx/docs/FDBByMMF-020701-NotaContVPMat.pdf>
- Monroy, M., Razo, I., Téllez, J., Díaz-Barriga, F., Carrizales, L., & Castro, J. (2004). As and Pb bioaccessibility in polluted soils from a mining site under semiarid climate in México. London: Taylor & Francis Group.
- Montanarella, L., Pennock, D. J., Mckenzie , N., Badraoui, M., Chude, V., Baptista, I., . . . Vargas, R. (2016). World's soils are under threat. *SOIL*(2), 79-82. Obtenido de <https://www.soil-journal.net/2/79/2016/soil-2-79-2016.pdf>
- Moore, J.N., Luoma, S.N., (1990). Hazardous wastes from large-scale metal extraction. A case study. *Environ. Sci. Technol.* 24 (9), 1278–1285
- Moral, F. J. (2004). Aplicación de la geoestadística en las ciencias ambientales. *Ecosistemas*, 13(1), 78-88.
- Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108-118.
- NIST. (2010). Certification of Three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials for Element Content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II. Washington, DC.
- NIST. (2012). Certificate of Analysis Standard Reference Material 2780 Hard Rock Mine Waste. Las Vegas, NV.



- Nordberg, G. (1998). Metales: Propiedades químicas y toxicidad. En OIT, & J. M. Stellman (Ed.), *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*. España: Chantal Dufresne, BA.
- Nordstrom, D.K., 2011, Mine waters: acidic to circumneutral: *Elements*, 7(6), 393-398
- Núñez, J., Bustamante, J., Ruíz, A., Mendoza, J., Moya, E., Vieyra, I. (2002) Diagnóstico Integral sobre la Minería en el estado de Zacatecas. Gobierno del Estado de Zacatecas. México
- Obregón, F. E. (1992). *Análisis de costos para la exploración, preparación y explotación de la veta Valenciana en el nivel 200 y método para la óptima recuperación del Zinc, Unidad Minera Metalúrgica "El Bote"*. Tesis de licenciatura no publicada. Universidad Autónoma de Zacatecas, Zacatecas, México.
- OCMAL. (s.f.). Mapa de conflictos mineros. Obtenido de https://mapa.conflictosmineros.net/ocmal_db-v2/conflicto/lista/02024200?page=2
- Osunkiyesi, A. A., A. G. Taiwo, O. A. Olawunmi, O. I. Akindele, and A. A. Sobo. (2014). Environmental impact of heavy metal contaminants and micronutrients in soil samples of metal dumpsites in Abeokuta, Ogun State, Nigeria. *IOSR J. Appl. Chem.* 7: 52-55.
- Peplow, D., Edmonds, R., (2004). Health risks associated with contamination of groundwater by abandoned mines near Twisp in Okanogan County, Washington, USA. *Environ. Geochem. Hlth.* 26, 69–79.
- Pérez, M. Á. (2015). Ecotoxicología del arsénico en suelos de la comunidad de Madrid. *Trabajo de grado*. Madrid: Facultad de Farmacia.
- Pretorius, J., P. W. Linder, J. L. Slabbert, and P. W. Wade. (2001). The chemical behaviour of heavy metals and their bioavailability and toxicity to organisms: Implications for environmental quality criteria. *South Afri. J. Sci.* 97: 431-434.



- Ramírez, V., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., Razo, I. (2010). Distribución espacial de As en suelo superficial de áreas urbanas y rurales de Concepción del Oro, Zacatecas. En K. Pandarinath, E. Santoyo, I. S. Torres (Ed.), Acta del XX Congreso Nacional de Geoquímica (pp. 11-16). Morelos: Instituto Nacional de Geoquímica (INAGEQ)
- Ramos-Arroyo, Y., & Siebe-Grabach, C. D. (2006). Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: Estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23(1), 54-74.
- Rapant, S., Dietzova, Z., Cicmanova, S., (2006). Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlata Idka, Slovakia. *Environ. Geol.* 51, 387–397.
- Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., y Monroy, M. (2004). Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution*, 152(1-4), 129-152.
- Reglero, M.M., Monsalve-González, L., Taggart, M.A., Mateo, R., (2008). Transfer of metals to plants and red deer in an old lead mining area in Spain: *Science of The Total Environment*, 406, 287-297.
- Rodríguez Martínez, H. L., Peña Manjarrez, M., Gutiérrez Reyes, A. V., González Treviño, C. L., Montes Fonseca, S. L., y López Avalos, G. G. (2017). Biorremediación de arsénico mediada por microorganismos genéticamente modificados. *Terra Latinoamericana*, 35(4), 353-361
- Roussel, C., Bril, H., Fernandez, A., (2000). Arsenic speciation: Involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes: *Journal of Environmental Quality*, 29(1), 182-188
- Salvarredy-Aranguren, M. M., Probst, A., Roulet, M., and Isaure, M. P. (2008). Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *Applied Geochemistry*, 23(5), 1299-1324.



- SE Secretaría de Economía. (2017). Información económica y estatal Zacatecas.
- SE Secretaría de Economía (2019). Minería. Obtenido de: "<https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>"
- SEMARNAT. (2016). Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados. Obtenido de <https://www.gob.mx/semarnat/documentos/programa-nacional-de-remediacion-de-sitios-contaminados>
- Servicio Geológico Mexicano. (2018). *Anuario estadístico de la minería mexicana, 2017*. (T. A. López Méndez, Ed.) Pachuca.
- SGM. (2017). Panorama Minero del Estado de Zacatecas. México: Secretaria de Economía.
- Siabato, W., and Yudego, C. (2004). Geoestadística y medio ambiente. *Territorio y Medio Ambiente. Métodos cuantitativos y técnicas de información geográfica*, 11-25. Murcia: Universidad de Murcia.
- Tchounwou, P. B., C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, and D. J. Sutton. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. pp. 133164. In: A. Luch (ed.). *Molecular, clinical and environmental toxicology, volume 3: Environmental toxicology*. Springer. Dordrecht, Netherlands.
- Universidad de Alicante. (2019). *Servicios técnicos de investigación*. Obtenido de Espectroscopía de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/espectroscopia-de-emision-por-plasma-de-acoplamiento-inductivo.html>
- USAC. (2011). *Manual de Estadística Descriptiva*. Guatemala: Facultad de ingeniería, área de Estadística.
- USDA United States Department of Agriculture. (1999). Soil quality test kit guide
- USEPA, E. (1995). Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Test methods for evaluating solid waste, 1-30.



- USEPA, E. (2013). Regional screening level (RSL) summary table (TR= 1E- 6, HQ= 1).
- Venkatramanan, S., S. Y. Chung, T. Ramkumar, and S. Selvam. (2015). Environmental monitoring and assessment of heavy metals in surface sediments at coleroon river estuary in Tamil Nadu, India. *Environ. Monitor. Assess.* 187: 1-16.
- Volke et al. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación* (Primera ed.). (R. M. del Point Lalli, Ed.) México: Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT).
- Wang, S., Mulligan, C.N., (2008). Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *Environ. International* 34, 867–879.
- Worldwide, E. L. A. (2010). Guidebook for evaluating mining project EIAs. *Environmental Law Alliance Worldwide, Eugene, Oregon*.
- Wuana, R.A., Okieimen, F.E., (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. International Scholarly Research Network ISRN Ecology.
- Yuan, W., N. Yang, and X. Li. (2016). Advances in understanding how heavy metal pollution triggers gastric cancer. *BioMed Res. Int.* 1-10. ID 7825432. doi:10.1155/2016/7825432.



ANEXO A

Cuadro A.1. Coordenadas de los puntos de muestreo

Zona	Punto de muestreo	Coordenadas	
		X	Y
Jales A	1	745464.4979	2522038.1347
	2	745445.0617	2521969.4976
	3	745636.7765	2521972.5990
	4	745637.4935	2521928.2931
	5	745558.0900	2521950.6800
Jales B	6	745801.6000	2521586.8200
	7	745810.9200	2521493.4800
	8	745701.5794	2521565.5573
	9	745645.8762	2521621.8993
	10	745658.8744	2521559.3265
	11	745659.5900	2521492.6300
	12	745624.3698	2521575.3872
Jales C	13	745550.0000	2521751.0000
	14	745536.8397	2521693.9977
	15	745485.6000	2521706.7000
	16	745434.0000	2521731.0000
	17	745505.4805	2521621.4746
	18	745407.7600	2521669.6600
	19	745355.0000	2521656.0000
Aledaña	20	745661.0000	2521700.0000
	21	745675.0000	2521665.0000
	22	745403.4005	2521581.0463
	23	745330.6703	2521631.5744
	24	745310.9508	2521827.6065
	25	745244.1504	2521899.7739
	26	745065.4861	2522042.7661
UPIIZ	27	745192.1019	2521588.7114
	28	745140.6988	2521590.9588
	29	745031.0000	2521527.0000
	30	744979.2220	2521517.5675
	31	744972.8209	2521560.5505
	32	744925.9324	2521636.7336
	33	744871.1804	2521669.7038
	34	744617.7643	2521634.8422
Quantum	35	745221.0000	2521737.0000
	36	745096.7959	2521694.2726
	37	745034.0000	2521801.0000
	38	745000.8147	2521912.4632
	39	744887.0000	2522110.0000
	40	744740.4517	2521919.3421
	41	744641.9883	2521760.7980
	42	744564.0000	2522020.0000
	43	744441.0000	2521869.0000
	44	744412.0000	2521716.0000
	45	744307.0000	2522094.0000



ANEXO B

Cuadro B.1. Resultados completos de análisis fisicoquímicos

Zona	Muestra	Densidad promedio* (g/cm ³)	Desviación estándar	CE promedio (dS/m)	Desviación estándar	pH promedio	Desviación estándar
Jales A	1	2.5386	0.0175	1.8315	0.0265	7.58	0.0800
	2	-	-	0.4105	0.0025	7.72	0.0200
	3	-	-	2.9250	0.0550	5.45	0.0200
	4	2.6345	0.0637	0.9700	0.0200	7.63	0.0150
	5	2.6954	0.0149	2.3750	0.0050	7.37	0.0400
Jales B	6	-	-	0.0512	0.0002	9.93	0.0100
	7	2.6980	0.0377	0.2435	0.0015	9.15	0.0250
	8	2.6644	0.0365	0.1645	0.0020	8.14	0.0400
	9	2.7520	0.0011	0.1075	0.0004	7.58	0.1350
	10	-	-	0.0886	0.0015	8.82	0.0400
	11	-	-	0.0001	0.0000	7.76	0.0850
	12	-	-	0.0819	0.0006	8.45	0.0150
Jales C	13	-	-	0.2370	0.0010	6.25	0.0200
	14	2.5492	0.0020	7.5250	0.1750	7.14	0.0600
	15	2.3153	0.0531	0.0004	0.0000	6.70	0.0150
	16	2.5060	0.0526	2.6500	0.1000	5.53	0.0050
	17	2.6959	0.0729	12.2500	0.0700	6.68	0.0600
	18	-	-	1.1140	0.0130	7.18	0.0500
	19	2.7260	0.0087	0.6470	0.0020	6.31	0.0150
Aledaña	20	-	-	0.4700	0.0030	7.42	0.0300
	21	-	-	0.8485	0.0055	7.05	0.0150
	22	2.3060	0.3904	0.0737	0.0006	6.10	0.0650
	23	-	-	0.5210	0.0140	7.09	0.0150
	24	2.7151	0.0258	4.3150	0.0950	4.48	0.0150
	25	-	-	1.6490	0.1430	4.66	0.0350
	26	2.2719	0.0208	1.2190	0.0060	4.65	0.0500
	27	2.4781	0.0431	0.1885	0.0015	7.70	0.0250
UPIIZ	28	-	-	0.4405	0.0365	8.08	0.0250
	29	2.2625	0.0067	0.1398	0.0161	7.83	0.0050
	30	2.3322	0.0176	0.2910	0.0010	8.01	0.0150
	31	2.4275	0.0505	0.2535	0.0125	8.00	0.0100
	32	2.2702	0.0214	0.3695	0.0025	7.66	0.0200
	33	2.4399	0.0054	0.7940	0.0050	7.21	0.0650
	34	-	-	0.5450	0.0010	8.03	0.0050
	35	2.3358	0.0162	0.0004	0.0000	5.54	0.0700
Quantum	36	2.2860	0.0529	0.1671	0.0014	7.93	0.0450
	37	2.1009	0.1550	1.9950	0.0950	4.85	0.0000
	38	2.2798	0.0408	0.0002	0.0000	5.49	0.0850
	39	2.3315	0.0742	0.3910	0.0150	5.99	0.0150
	40	2.2648	0.0082	0.1890	0.0102	7.22	0.0300
	41	2.2159	0.0126	1.2320	0.1000	6.37	0.0500
	42	2.2838	0.0304	0.6215	0.0265	6.68	0.0050
	43	2.2654	0.0146	0.1392	0.0193	7.11	0.0050
	44	2.3301	0.0486	0.3375	0.0055	7.99	0.0700
	45	2.2697	0.0368	2.7650	0.1250	6.09	0.0500

*Se determinó densidad real considerando solamente muestras representativas en algunas zonas.