



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
INSTITUTO DE GEOFÍSICA
QUÍMICA ACUÁTICA

MOVILIDAD DE ELEMENTOS TRAZA EN ZONAS DE ACTIVIDAD
GEOTÉRMICA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA:
SCARLETH PATRICIA GARAY GONZÁLEZ

TUTORA PRINCIPAL:
DRA. MARIA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

COMITÉ TUTOR:
DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM
FACULTAD DE QUÍMICA
DR. JOHN SELVAMONY ARMSTRONG-ALTRIN
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
DRA. FLOR ELISA ARCEGA CABRERA
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
DR. MARTIN FEDERICO SOTO JIMÉNEZ
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

MÉXICO, D. F. (ABRIL) 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

MOVILIDAD DE ELEMENTOS TRAZA EN ZONAS DE ACTIVIDAD GEOTÉRMICA

RECONOCIMIENTOS

Esta tesis de Maestría del Posgrado en Ciencias del mar y Limnología se realizó bajo la dirección de la Dra. María Aurora Armienta Hernández en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El Comité Tutorial que asesoró el desarrollo de esta tesis estuvo formado por:

Dra. María Aurora Armienta H.	Instituto de Geofísica, UNAM
Dra. Silvia Elena Castillo Blum	Facultad de Química, UNAM
Dr. John S. Armstrong-Altrin	Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM
Dra. Flor Elisa Árcega C.	Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM
Dr. Martín F. Soto Jiménez	Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

Se reconoce la colaboración de las Químicas Alejandra Aguayo, Olivia Cruz, Nora Ceniceros en la realización de los análisis de la presente tesis.

Se reconoce el apoyo al Programa Universitario del Medio Ambiente y a la Comisión Federal de Electricidad para la realización del muestreo.

El jurado del examen de maestría estuvo constituido por:

Dra. Silvia Castillo Blum	Presidente	Facultad de Química, UNAM
Dra. María Aurora Armienta Hernández	Secretario	Instituto de Geofísica, UNAM
Dr. Martín F. Soto Jiménez	Vocal	Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM
Dra. Flor Árcega Cabrera	Suplente	Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM
John S. Armstrong-Altrin	Suplente	Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

DEDICATORIA

A mi Dios padre, mi fuerza, mi guía y mi refugio, al espíritu divino que ilumina mi vida.

A mi madre Amelia, mi querida: por tu sabio y generoso amor, gracias por estar presente de todo corazón e incondicionalmente en mi vida.

A mi padre Fernando, por la esperanza de reencontrarnos.

A mi esposo Mario, por llenar mi vida de nuevos motivos y estar a mi lado para lograrlos juntos. Por todo su amor, comprensión y el apoyo recibido para seguir adelante con mis estudios.

A mis hijas Helena e Isabel, por que llenan mi vida de una alegría infinita, Siempre serán mi inspiración más grande.

A mis hermanas Alexandra y Vanessa, por seguir compartiendo nuestros recuerdos, logros y alegrías, sé que nuestros corazones siempre se mantendrán unidos.

A mi sobrino favorito Samuel Alejandro, porque quiero verte alcanzar muchas metas en tu vida y para eso podrás contar conmigo.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María Aurora Armienta, por brindarme la oportunidad de compartir conmigo sus conocimientos y experiencia, por su apoyo y orientación en la realización de este trabajo.

A los Doctores Silvia Castillo, Flor Arcega, Martín Soto y John Selvamony Armstrong-Altrin, a todos ellos, por sus valiosos comentarios que enriquecieron y mejoraron esta tesis.

A la UNAM por acogerme generosamente.

Al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología por los conocimientos aprendidos en el programa de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de esta maestría.

Al Programa Universitario del Medio Ambiente y a la Comisión Federal de Electricidad por su apoyo para la realización del muestreo.

A las Químicas Alejandra Aguayo, Olivia Cruz, Nora Ceniceros y Aurelia Juárez por su colaboración durante mi estancia en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM.

A azucena Dótor y Esther Ruiz por su amistad y orientación en la realización de la tesis.

A Todos los integrantes del Laboratorio de Química Analítica por su compañía y colaboración en especial a Omar, Israel y Gonzalo.

A las secretarías del posgrado Diana Juárez, Guadalupe Godoy, Chantal Ruiz y Gabriela Almaraz por su disposición.

A la familia Lizarazo Moreno por su compañía, apoyo y motivación, gracias por su amistad.

Y a toda mi familia, amigos y maestros que me motivaron a concluir este proyecto.



(Pariendo utopías, Alejandro Costas)

Ininteligible y sombrío el planeta que habitamos.
Sin luces, luciendo mal y, aun así, va a dar a luz un nuevo mundo.
Va por el milagro del amor. Va hacia el hallazgo de la utopía.
Invierte el rumbo. Tuerce el triste destino.
Se esfuerza para dejar de ser lo que es.
Lo consigue. Y estamos a salvo...

Alejandro Costas.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1. Manifestaciones hidrotermales	1
1.2. Energía geotérmica	2
1.2.1. Generación de electricidad e impacto ambiental	3
1.3. Hidrogeoquímica y contaminación del agua en zonas geotérmicas	4
1.3.1. Arsénico	5
1.3.2. Plomo	7
1.3.3. Boro	7
1.3.4. Manganeseo	7
1.3.5. Otros elementos	8
1.4. Movilidad y biodisponibilidad	8
2. JUSTIFICACION	10
3. HIPÓTESIS	11
4. OBJETIVOS	11
4.1. Objetivo general	11
4.2. Objetivos específicos	11
5. AREA DE ESTUDIO	12
5.1. Sistema Geotérmico de Cerro Prieto	12
5.2. Sistema acuífero	13
6. METODOLOGÍA	15
6.1. Toma y almacenamiento de muestras	15

6.2. Preparación de las muestras	17
6.3. Determinación de contenido de agua	18
6.4. Determinación de la concentración total y soluble	19
6.5. Extracción secuencial	19
6.6. Determinación de metales	20
6.7. Determinación de azufre total	21
6.8. Determinación de boro soluble	21
6.9. Control de calidad	21
6.10. Procesamiento y análisis estadísticos de los datos	22
6.11. Evaluación del factor de movilidad (FM)	23
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
7.1. Contenido de humedad	23
7.2. Concentración total	24
7.3. Concentración soluble	29
7.4. Análisis mineralógico	36
7.5. Extracción secuencial	36
7.5.1. Fraccionamiento plomo	37
7.5.2. Fraccionamiento arsénico	38
7.5.3. Fraccionamiento manganeso	39
7.6. Factor de movilidad	41
8. CONCLUSIONES	43
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
10. ANEXOS	51

ÍNDICE DE FIGURAS

No.		Pág.
1	Localización de los principales sistemas geotérmicos	1
2	Relación entre movilidad de los metales en las distintas fases y la fuerza extractante de los reactivos comúnmente empleados en los SES	9
3	Mapa de la ubicación de Cerro Prieto, Lippmann et al., (2004)	12
4	Flujo de agua subterránea en el CGCP	14
5	Ubicación de la zona de estudio	15
6	Muestras tomadas a diferentes profundidades	16
7	Toma de muestra y recolección	16
8	Ubicación de los puntos de muestreo en el CGCP y alrededores	17
9	Muestras durante el secado	18
10	Extracción secuencial propuesto por BCR SM&T-SES. Sinche M. (2007)	20
11	Contenido de agua de las muestras colectadas en la zona de CGCP	24
12	Iso-concentración de K total (mg/Kg) en suelos de la zona norte	25
13	Iso-concentración de K total (mg/Kg) en suelos de la zona sur	25
14	Iso-concentración de Mn total (mg/Kg) en suelos de la zona norte	25
15	Iso-concentración de Mn total (mg/Kg) en suelos de la zona sur	26
16	Iso-concentración de Pb total (mg/Kg) en suelos de la zona norte	26
17	Iso-concentración de Pb total (mg/Kg) en suelos de la zona sur	26
18	Iso-concentración de As total (mg/Kg) en suelos de la zona norte	27
19	Iso-concentración de As total (mg/Kg) en suelos de la zona sur	27
20	Iso-concentración de S total (%) en suelos de la zona norte	27
21	Iso-concentración de S total (%) en suelos de la zona sur	28
22	Gráfica de cajas y bigotes para el Arsénico total	29

23	Iso-concentración de As soluble (mg/Kg) en suelo de la zona norte	31
24	Iso-concentración de As soluble (mg/Kg) en suelos de la zona sur	31
25	Iso-concentración de B soluble (mg/Kg) en suelos de la zona norte	31
26	Iso-concentración de B soluble (mg/Kg) en suelos de la zona sur	32
27	Iso-concentración de Cd soluble (mg/Kg) en suelos de la zona norte	32
28	Iso-concentración de Cd soluble (mg/Kg) en suelos de la zona sur	32
29	Iso-concentración de Cl ⁻ soluble (mg/Kg) en suelos de la zona norte	33
30	Iso-concentración de Cl ⁻ soluble (mg/Kg) en suelos de la Zona sur	33
31	Iso-concentración de K ⁺ soluble (mg/Kg) en suelos de la zona norte	34
32	Iso-concentración de K ⁺ soluble (mg/Kg) en suelos de la zona sur	34
33	Iso-concentración de SO ₄ ²⁻ soluble (mg/Kg) en suelos de la zona norte	34
34	Iso-concentración de SO ₄ ²⁻ soluble (mg/Kg) en suelos de la zona sur	35
35	Fraccionamiento de Pb en suelos	38
36	Fraccionamiento de As en suelos	39
37	Fraccionamiento de Mn en suelos	41

ÍNDICE DE TABLAS

No.		Pág.
1	Concentración del material de referencia certificado NIST SRM 2709 San Joaquin soil	22
2	Concentración de Cd, Pb, As, Mn, K y S totales en muestras de suelos y sedimentos	28
3	Concentración de especies mayores en fracción soluble de suelos y sedimentos	30
4	Concentración de elementos menores en Lixiviados Acuosos de suelos y sedimentos	30
5	Concentración soluble en dos sitios de muestreo de suelos a diferente profundidad	35
6	Contenido Pb presente en cada una de las fracciones	37
7	Contenido As presente en cada una de las fracciones	38
8	Contenido Mn presente en cada una de las fracciones	40
9	Factor de Movilidad del Pb, As y Mn presente en cada una de las fracciones	42

Movilidad de elementos traza en zonas de actividad geotérmica

Resumen

Existen aportes de elementos potencialmente tóxicos hacia el medio ambiente debidos a procesos naturales y aquellos desarrollados por un amplio grupo de actividades antrópicas. En ciertas zonas mineralizadas, volcánicas y geotérmicas se pueden presentar naturalmente concentraciones elevadas de estos elementos.

En la zona geotérmica de Cerro Prieto se posee poco conocimiento sobre los procesos que dominan en general la captación de metales y elementos traza en sedimentos y suelos, por lo que se investigó la presencia y movilidad de arsénico (As), manganeso (Mn), cadmio (Cd) y plomo (Pb), que han sido detectados en el agua geotérmica de la zona en dichas matrices.

Se tomaron 30 muestras de suelos y sedimentos en el campo geotérmico de cerro prieto CGCP y zona aledaña; estas se secaron, cuartearon, tamizaron y se analizaron por el procedimiento de extracción secuencial propuesto por la Community Bureau of Reference (BCR) de la comisión de las Comunidades Europeas. En las muestras se determinaron las concentraciones de Pb, As y Mn para cada una de las fracciones.

Las lecturas de las concentraciones totales de los metales fueron realizadas por espectrometría de absorción atómica por flama, las concentraciones solubles por horno de grafito y para las de las fracciones se utilizaron ambos métodos.

El orden de concentración total de los elementos mayoritarios y traza en los suelos y sedimentos fue el siguiente: $K > S > Mn > Pb > As$; de estos valores sólo el As presenta un valor que supera el intervalo de concentraciones normales (<5-40 ppm) en CP-1 cerca del volcán de Cerro Prieto, asociado a procesos naturales de mineralización y evaporación en la zona.

El orden de concentración de los lixiviados acuosos de las especies mayoritarias y elementos menores en los suelos y sedimentos fue: $Cl^- > SO_4^{2-} > K^+ > B > As > Cd > Pb$.

El fraccionamiento geoquímico dejó ver que el Mn está principalmente asociado con la fracción extractable, el Pb con la fracción reducible y el As con la residual: las mayores concentraciones de manganeso están en las fracciones fácilmente intercambiables (F1) y reducibles (F2), con más del 50% de la concentración total del Mn en todas las zonas de estudio; indicando una

entrada del metal de origen antropogénico. Las fracciones más importantes del plomo son las enlazadas a óxidos de Fe-Mn (F2) de un 36-60% y a la fase residual (F4) de un 24-60%. El origen de este metal en la zona puede ser por causas naturales como antropogénicas. Se observó para cada una de las fracciones de Arsénico que las concentraciones más representativas de este elemento se encuentran en la fase residual (F4) con valores que fluctúan entre 65-88% en el CGCP y zonas aledañas, pudiéndose decir que el principal origen de este metal en estas zonas es litogénico.

Se estableció que el manganeso es el elemento con mayor movilidad, es decir, que puede redistribuirse más fácilmente en la solución del suelo; seguido del Pb, mientras que el As se puede considerar prácticamente inmóvil. El manganeso es entonces el metal con mayor probabilidad de llegar al acuífero a partir de los suelos y sedimentos.

1. ANTECEDENTES

1.1. Manifestaciones hidrotermales

Las manifestaciones termales superficiales son la prueba visual del calor existente en el interior de la Tierra, y son: manantiales, géiseres, fumarolas, pozas de lodo, terrazas de sílice, pozas calientes, suelos vaporizantes entre otros. A estas manifestaciones se les denomina hidrotermales, puesto que implican la descarga de agua o vapor (Prol-Ledesma, 2002).

La distribución de manifestaciones termales en la superficie de la Tierra no es uniforme y obviamente está relacionada con zonas de actividad tectono-volcánica reciente en términos geológicos. Esta actividad provee la fuente de calor indispensable para que se tengan manifestaciones termales. En la actualidad, las principales zonas donde el calor del interior se manifiesta en la superficie están circunscritas a las fronteras entre placas que pueden ser constructivas o destructivas (Fig. 1).



Figura 1. Localización de los principales sistemas geotérmicos: 1. Meager Mt.; 2. Los Geysers; 3. Yellowstone; 4. Salton Sea; 5. Cerro Prieto; 6. Los Humeros; 7. La Primavera; 8. Los Azufres; 9. Ahuachapan; 10. Momotombo; 11. Bouillante; 12. El Tatío; 13. Krafla; 14. Namafjal; 15. Svartsengi; 16. Larderello; 17. Makhshcala; 18. Kizildere; 19. Puga; 20. Aluto; 21. Langano; 22. Olkaria; 23. Pauzhetskiy; 24. Matzukawa; 25. Otake; 26. Tatun; 27. Makban; 28. Tiwi/Bacman; 29. Tongonan/Palinpinon; 30. Dieng; 31. Kawah Kamodjang; 32. Broadlands; 33. Wairakei. (Prol-Ledesma, 2002).

Estas fronteras se caracterizan por contener áreas en las que el material del manto se desplaza hacia la superficie y como se encuentra a mayor

temperatura que en la corteza, da origen a zonas anómalas y por lo tanto a manifestaciones superficiales.

Las manifestaciones del calor terrestre han sido utilizadas desde hace siglos con fines recreacionales y medicinales y para la extracción de los minerales que los fluidos termales arrastran y acumulan en la superficie o a profundidades someras. Pero sólo a principios de este siglo la explotación de los recursos geotérmicos se ha extendido y desarrollado en forma significativa, especialmente en regiones de actividad tectónica, donde la alta temperatura de los fluidos descargados permite su utilización en la producción de energía eléctrica, calefacción y algunos otros usos industriales (Fridleifsson, 2001).

1.2. Energía geotérmica

La energía geotérmica es el calor proveniente de las rocas y fluidos almacenado en la corteza terrestre. Este calor proporciona un modo de generación de electricidad o puede ser usado directamente.

La temperatura dentro de la Tierra aumenta con la profundidad y por lo tanto el calor puede ser utilizado a través de la perforación de pozos y tuberías de vapor o agua caliente que salen a la superficie (Phillips, 2010). Hay dos enfoques fundamentales en la utilización de energía geotérmica:

- **Hidrogeotermal:** Depósitos subterráneos de agua caliente. El agua puede ser utilizada para calefacción y si la temperatura es lo suficientemente alta se genera electricidad. En la actualidad los pozos geotérmicos de producción son generalmente de dos Km de profundidad, aunque rara vez son de más de tres Km, con una pendiente media térmica de 25-30°C/Km (Fridleifsson y Freeston, 1994). En el campo geotérmico de Cerro Prieto los líquidos se extraen de profundidades entre 800 y 3000 m con un espesor promedio del yacimiento de 1900 m y temperaturas superiores a 260°C.
- **Roca seca caliente:** El agua se bombea hacia una roca plutónica caliente bajo alta presión. El agua se calienta bajo tierra y retorna a

través de una segunda perforación. Esto permite que el agua caliente sea utilizada para la electricidad (Phillips, 2010).

1.2.1. Generación de electricidad e impacto ambiental

La transformación de la energía geotérmica en eléctrica es tal vez la mayor aplicación práctica (casi la tercera parte) y la que atrajo la atención en el nivel mundial hacia este recurso, ya que de las fuentes alternas de energía, es una de las que han demostrado ser económicamente factibles debido al costo tan bajo del calor obtenido (en comparación con los combustibles fósiles) (Prol-Ledesma, 2002). Aunque sólo representa aproximadamente el 0,5% del suministro global de energía primaria, tiene el potencial para contribuir significativamente a la energía sostenible a nivel mundial, sin embargo, la energía geotérmica implica también algún impacto ambiental (Phillips, 2010).

- **Contaminación del aire.** El vapor de los principales fluidos geotérmicos contiene entre 1,0 y 50 g/kg de gases emitidos no condensables. Estos gases son el CO₂, H₂S, NH₃, CH₄, N₂ e H₂. Las emisiones de CO₂ están en el intervalo entre 13 y 380 g/kWh, frente a emisiones de gas natural que están entre 453 g/kWh, 906 g/kWh para el petróleo y 1.042 g/kWh para el carbón. El H₂S es de cierta preocupación, dado su papel en la formación de lluvia ácida. Además, el vapor geotérmico puede contener alguna traza de mercurio (Hg), vapores de boro (B), y radón (Rn). Los gases de B, NH₃ y en menor medida Hg se filtran de la atmósfera por precipitaciones, y pueden provocar la contaminación de los suelos y la vegetación. El boro es de particular interés, ya que puede tener graves consecuencias para la vegetación, las aguas superficiales y los organismos acuáticos (Phillips, 2010).

- **Contaminación del agua:** La extracción y uso del agua en energía geotérmica plantea interrogantes sobre los posibles problemas al medio ambiente.
Esto está relacionado con la calidad o la disponibilidad de agua, o el uso de los recursos hídricos. La contaminación del agua puede ser mitigada pero pueden ocurrir los siguientes incidentes potenciales:

- ❖ Los accidentes que resultan en los derrames de fluidos geotérmicos en la superficie.
- ❖ Los derrames de sustancias tóxicas o peligrosas que se usan durante exploración, construcción o producción de las fases.
- ❖ La falta de estructuras de drenaje para tormenta de escorrentía u otro flujo de agua.
- ❖ Fugas de embalses de almacenamiento, por ejemplo, de perforación o estanques de retención.

El tipo de planta de energía geotérmica puede determinar la naturaleza de la contaminación emitida. En el caso de pozos dominados por vapor, el agua y el condensado contienen diversas sustancias químicas tóxicas en suspensión y solución: As, Hg, Pb, Zn, B y S, junto con carbonatos, sílice, sulfatos y cloruros.

En pozos dominados por agua, el agua caliente y el vapor de agua (si existen) se separan en la superficie. El vapor es utilizado para la generación de electricidad, mientras que el agua eliminada equivale aproximadamente a 70 kg/kWh de energía. El agua eliminada puede contener cantidades significativas de sales, que puede superar 300 gkg⁻¹ de líquido extraído (Phillips, 2010).

- **Ecología:** La energía geotérmica puede tener impactos sobre los hábitats terrestres, ribereños y acuáticos. Esto sería de importancia donde la pérdida de hábitat amenace las especies raras o en peligro de extinción debido a la construcción de instalaciones tales como carreteras, los cojines de perforación, tuberías y plantas de energía.

1.3. Hidrogeoquímica y contaminación del agua en zonas geotérmicas

Existen aportes de elementos potencialmente tóxicos debidos a procesos naturales y aquellos originados por la actividad humana. Esto es especialmente importante en áreas que naturalmente pueden presentar concentraciones anómalas de dichos elementos como son las zonas mineralizadas, volcánicas y geotérmicas. A continuación se presentan algunas características químicas

comunes de los fluidos geotérmicos en relación a la presencia de elementos potencialmente tóxicos.

La mayoría de los fluidos geotérmicos se derivan de las aguas meteóricas con alguna contribución magmática en ciertos campos (Webster y Nordstrom, 2003). Las características químicas de estos fluidos están en función de su temperatura y de la composición de la roca encajonante. En sistemas geotérmicos se presentan principalmente aguas de tipo cloruradas alcalinas, sulfatadas ácidas, y cloruradas ácidas sulfatadas. Además, se han encontrado diversos elementos tóxicos principalmente F, B, As, así como cantidades menores de metales pesados. Experimentos desarrollados a temperaturas entre 150 y 600°C han mostrado que el Cl, F, y B pueden ser rápidamente lixiviados a la solución antes de que ocurra una alteración significativa de las rocas. Otros elementos como Li, Rb y Cs son también aportados al agua caliente durante la alteración mineral. Sulfuros, amoníaco, Hg y B pueden ingresar a los cuerpos de agua a partir de los condensados geotérmicos (Ellis y Mahon, 1977; Ellis, 1978; Webster y Norstrom, 2003). Por otro lado, el hecho de que la composición de los fluidos dependa de la roca indica que la presencia y concentración de dichos elementos, algunos de ellos con propiedades tóxicas, será distinta para diferentes tipos de rocas encajonantes.

Otras especies químicas cuyas concentraciones pueden llegar a ser muy altas principalmente en aguas con valores de pH cercanos al neutro y de tipo clorurada sódica son el calcio y el sílice. Elementos formadores de roca como el Mg, Al, Fe y Mn generalmente están presentes en bajas concentraciones excepto en aguas con muy alta salinidad o acidez (Ellis y Mahon, 1977).

1.3.1. Arsénico

Entre los contaminantes más peligrosos que pueden alcanzar concentraciones tóxicas en fluidos geotérmicos se encuentra el arsénico. Este elemento se encuentra comúnmente en concentraciones entre menos de 0.1 a 10 mg kg⁻¹, y puede alcanzar hasta cerca de 50 mg kg⁻¹. Sin embargo, en Islandia y Hawai los contenidos de As son en su mayoría menores a 0.10 mg kg⁻¹ debido al predominio de rocas basálticas frescas en los reservorios geotérmicos con

bajos contenidos de este elemento (Ballantyne and Moore, 1987; Webster y Norstrom, 2003). En general las aguas con predominio de cloruros contendrán mayor cantidad de As, mientras que las aguas sulfatadas y bicarbonatadas tendrán menores concentraciones (Ellis, 1968). Se ha determinado que los contenidos de As se incrementan con la ebullición pero decrecen con la dilución por otros fluidos (Herdianita y Priadi, 2008). Además, los análisis publicados de fluidos en sistemas geotérmicos indican que el contenido de As en los reservorios termales varía inversamente con la presión parcial de H_2S y directamente con la temperatura. Las especies acuosas de As están presentes en dos estados de oxidación As (III) y As (V). El As (III) predomina en los fluidos del reservorio, donde H_3AsO_3 es la especie dominante. Por otro lado, los manantiales termales contienen As (III) y As (V). Distintas condiciones redox pueden producir fluctuaciones erráticas locales en las concentraciones de As. La arsenopirita y otros minerales de As están insaturados en los fluidos de alta temperatura que se encuentran en la mayoría de los reservorios. En contraste, oropimento, realgar, estibinita rica en As y marcasita, así como óxidos de hierro controlan el depósito de As en los manantiales termales. Estos minerales se estabilizan al decrecer la temperatura, el pH e incrementarse la presión parcial del oxígeno (Ballantyne y Moore, 1987).

Además de los efectos sobre la salud humana, las altas concentraciones de As en las aguas utilizadas para riego son también tóxicas para las plantas y los cultivos, ya que se tiende a acumular en los tejidos de las plantas (Badruk, 2003; Zhang et al, 2002).

Se han encontrado concentraciones elevadas de arsénico en fluidos geotérmicos entre entre $164 \mu g L^{-1}$ y $1420 \mu g L^{-1}$ en el campo geotérmico de Balcova, en Turquía (Niyazi et al, 2009), concentraciones similares (es decir, de $1471 \mu g L^{-1}$) se observan en otros campos geotérmicos en Turquía (Gemici y Tarcan, 2004). Es importante tener en cuenta que todos estos valores están por encima del valor estandar para agua potable de $10 \mu g L^{-1}$ según la EPA (ITASHY, 2005) y por lo tanto implican riesgos para la salud de los seres humanos.

1.3.2. Plomo

Los niveles de Pb en el suelo pueden tener una influencia importante sobre la salud humana y la animal (Thornton et al. 1990). Sin embargo, no todo el Pb del suelo presenta el mismo grado de movilidad o biodisponibilidad. La distribución química del plomo en el suelo depende del pH del suelo, de la mineralogía, de la textura, del contenido en materia orgánica así como de la naturaleza de los compuestos de plomo contaminantes (Ruby et al, 1996).

Existen reportes de concentraciones de plomo en fluidos geotérmicos en el intervalo de 0-650 mg Kg⁻¹, fluidos geotérmicos con alta salinidad encontrados principalmente en las cuencas sedimentarias presentan concentraciones significativas de este elemento (Gallup, 1998).

1.3.3. Boro

El boro no es un elemento crítico desde el punto de vista de salud, sin embargo concentraciones elevadas pueden ocasionar daños en humanos, animales y plantas (Mastromatteo y Sullivan, 1994; Col y Col, 2003). Las dietas normales incluyen 10-20 mg de boro al día y en el agua potable se permiten hasta 20 ppm (Waggott, 1969). La organización mundial de la salud ha definido un valor de referencia provisional de 0.05 mg L⁻¹ en las guías de calidad del agua potable (WHO, 2006), este valor de referencia se designa como provisional porque con las técnicas de tratamiento disponibles será difícil alcanzarlo en zonas con concentraciones naturales de boro elevadas.

En los fluidos del campo geotérmico de Balcova, en Turquía las concentraciones de boro se encuentran entre 7.8 mg L⁻¹ y 21.3 mg L⁻¹ y valores de boro en el intervalo entre 0 mg L⁻¹ y 9.5 mg L⁻¹ en aguas superficiales (Aksoy et al., 2009).

1.3.4. Manganeseo

Las concentraciones de Mn en aguas geotérmicas del campo de Balcova, van desde 15.01 a 83.28 µg L⁻¹, mientras que en aguas frías llegan a 2382 µg L⁻¹, se cree que estas altas concentraciones en aguas superficiales están relacionadas con la litología local (ITASHY, 2005).

En investigaciones recientes realizadas a fluidos geotérmicos en manantiales calientes, pozos de barro y fumarolas superficiales en Islandia con temperaturas que van de 4 a 100° C y pH entre 2.01 y 9.10; se encontraron concentraciones de Mn en estos fluidos en el intervalo de 0.1 a 220 $\mu\text{g L}^{-1}$ en aguas del tipo cloruras sódicas con pH > 8 y de 44 a 4231 $\mu\text{g L}^{-1}$ en aguas sulfatadas ácidas calentadas por vapor con pH < 4 (Kaasalainen y Stefánsson, 2012).

1.3.5. Otros Elementos

Se espera contaminación por Fe, Mn, Cd y Pb en aguas con salinidad mayor a 10 000 ppm (Ellis, 1978). Este autor recomienda la dilución de las aguas geotérmicas entre 30 y 100 veces para evitar la contaminación de los cuerpos de agua locales. Por otro lado, se han efectuado diversos estudios para eliminar los elementos más tóxicos de este tipo de fluidos mediante diversos tratamientos como la adición de soluciones de sulfato ferroso.

1.4. Movilidad y biodisponibilidad

La distribución, movilidad, disponibilidad y toxicidad de los metales pesados dependerá no sólo de sus concentraciones sino también de las formas en las que se encuentran presentes y en gran medida, de las características de la superficie de la partícula, la fuerza de unión y de las propiedades de la disolución que está en contacto con la fase sólida. Los iones metálicos forman diferentes especies dependiendo del tipo de asociación que presentan con respecto a los diferentes componentes del suelo, estos se encuentran distribuidos en las diferentes fases presentes en el suelo como son, la materia orgánica, los oxihidróxidos de hierro, aluminio y manganeso, los minerales filosilicatados, los carbonatos y los sulfuros.

Las especies químicas presentes en el material sólido son determinadas tras someter la muestra a una serie de procesos físicos o químicos para aislar o solubilizar dichas especies. La metodología de aislamiento está basada fundamentalmente en la utilización de procesos de extracción química selectiva en el caso de suelos o sedimentos; el fraccionamiento busca la liberación selectiva de los metales asociados a las diferentes fases mineralógicas presentes en los materiales de origen geológico. Estas fracciones son: i) la

fracción soluble, ii) la fracción intercambiable, iii) la fracción asociada a los carbonatos, iv) la fracción asociada a los óxidos de hierro y manganeso, v) la fracción asociada a la materia orgánica y vi) la fracción residual (Pérez, 2005). Las fracciones obtenidas y aisladas en los sistemas de extracción selectiva (SES) corresponden a formas de los metales progresivamente menos disponibles tal y como se observa en la Fig. 2. Dentro de dicha serie de extractantes por lo general, se utilizan sales no hidrolizables, ácidos débiles, agentes reductores, agentes oxidantes y ácidos fuertes (Rauret, 1998).

<u>Fracción</u>	<u>Reactivo selectivo</u>
Intercambiable	CaCl ₂ , MgCl ₂ , NH ₄ OAc, BaCl ₂
Carbonatos	HAcO, NaOAc
Fácilmente reducible	NH ₂ OH·HCl
Orgánicos fácilmente extraíbles (ácidos húmico y fúlvico)	K ₄ P ₂ O ₇ , NaOCl
Moderadamente reducible	NH ₄ Ox/HOx, NH ₂ OH·HCl·HAcO
Óxidos y sulfuros oxidables	H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc
Óxidos cristalinos de Fe	DCB, NH ₄ Ox/Ac. Ascórbico
Residual	HF, HF+HNO ₃

Figura 2. Relación entre movilidad de los metales en las distintas fases y la fuerza extractante de los reactivos comúnmente empleados en los SES. (Rauret, 1998).

Los SES principalmente utilizados son el de Tessier implementado desde 1979 y el desarrollado por el Community Bureau of Reference (BCR) en 1999 conocido actualmente como Standards, Measurements and Testing Program (SM&T) (López y Mandado, 2002).

2. JUSTIFICACION

Los fluidos geotérmicos pueden contener de forma natural concentraciones altas de elementos tóxicos como: flúor, cadmio, plomo, boro, arsénico, manganeso, mercurio, entre otros. Estos fluidos al depositarse sobre el suelo pueden infiltrarse y contaminar aguas subterráneas, sin embargo debido a interacciones con el suelo y subsuelo es posible su retención.

Se han efectuado numerosos estudios sobre las características y procesos hidrogeoquímicos en el agua subterránea de la zona geotérmica de Cerro Prieto, sin embargo, existen pocas publicaciones en revistas arbitradas o libros que incluyan las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en los fluidos geotérmicos, en los sedimentos y suelos donde se depositen estos.

En el campo geotérmico La Primavera, México, el arsénico total en sedimentos disponible al ambiente, está en el intervalo de 3 a 16 mg L⁻¹ y es mayor en la fracción arcilla-limo. El arsénico está presente principalmente en formas inorgánicas que representan más del 90% del total.

La concentración de arsénico en los sedimentos no mostró ninguna correlación con la concentración en las aguas superficiales. Esto indica que la concentración de arsénico en sedimentos no depende de la concentración de arsénico en las aguas superficiales y probablemente esté relacionada con la cantidad de materia orgánica, hierro y óxidos e hidróxidos de manganeso presente (Welch, 1999).

En investigaciones realizadas en otros sistemas geotérmicos en México, se ha encontrado concentración de arsénico en aguas geotérmicas entre 1 y 100 mg L⁻¹. En base a modelos de especiación se ha encontrado que el comportamiento del arsénico es bastante conservador, existe una tendencia de mayor abundancia a mayor profundidad, con algunas excepciones (Birkle et al., 2010).

Debido al escaso conocimiento que se posee sobre los procesos que dominan la captación de metales y elementos traza en general por parte de los sedimentos como su liberación a los medios hídricos que se encuentran en contacto con ellos, se investigará la presencia de estos elementos traza (boro,

arsénico, manganeso, cadmio, plomo,) en los sedimentos y suelos así como su movilidad en un zona con un componente natural fuertemente geotérmico como el Campo Geotérmico de Cerro Prieto (CGCP) y sus alrededores.

3. HIPÓTESIS

Los elementos, en forma total o fraccionada, reflejarán el componente geotérmico e indicarán el origen de los elementos en los sedimentos.

Se encontrarán diferencias significativas en la movilidad de los elementos en los sedimentos indicadas por el fraccionamiento y asociadas al origen y características biogeoquímicas de cada elemento.

Los elementos presentes en las fracciones intercambiables y de óxidos e oxihidróxidos metálicos pueden ser incorporados a los acuíferos aledaños bajo condiciones fisicoquímicas adecuadas.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general:

- Determinar la concentración de elementos tóxicos depositados en el suelo debido a la actividad geotérmica y su transporte hacia las aguas subterráneas someras.

4.2. Objetivos Específicos:

- Conocer la concentración total de los elementos indicadores de alteraciones (EIA: B, As, Mn, Cd, Pb) en núcleos de suelos.
- Determinar la movilidad de los elementos indicadores de alteraciones con base en los contenidos solubles en agua y en extracciones selectivas.
- Indicar si existe un posible transporte de dichos elementos hacia el acuífero.

5. AREA DE ESTUDIO

5.1. Sistema Geotérmico de Cerro Prieto

El sistema geotérmico de Cerro Prieto (SGCP) se encuentra en el noroeste de México, aproximadamente a 30 km de la frontera con California en EE.UU. (Fig. 3).

Es un gran sistema caliente ($>300^{\circ}\text{C}$) alojado en rocas sedimentarias y metasedimentarias, pero es un campo típicamente dominado por agua (Lippmann et al, 2004).



Figura 3. Mapa de la ubicación de Cerro Prieto, Lippmann et al, 2004.

El SGCP ubicado en el valle de Mexicali, se caracteriza por paquetes sedimentarios de gran espesor. Se desconoce la edad de los primeros depósitos sedimentarios, aunque diversos autores citan que la sedimentación del río Colorado se inició hace 6 Ma en Laguna Salada (González y barajas, 2001). Los registros sedimentarios indican que la inundación generalizada en el Alto Golfo ocurrió entre los 6 Ma y los 7 Ma (Mioceno Superior) y alcanzó la actual depresión del Salton (Cuenca del Salton) y la cuenca baja del río Colorado (Winker y Kidwell, 1996). La fuente de aporte más importante para el relleno de la cuenca han sido los sedimentos acarreados por el río Colorado.

La acumulación progresiva de los sedimentos transportados por el río en el frente del delta y posiblemente, un mayor hundimiento hacia el sur, separó la zona deltaica en dos cuencas. Una cuenca lacustre al norte (la depresión del Salton) y una cuenca fluviodeltaica en el valle de Mexicali (Winker y Kidwell, 1996).

Con relación a los sedimentos más superficiales (120 a 200 m), se identifican tres tipos principales de ambientes sedimentarios: (1) ambiente fluviodeltaico dominado por zonas de inundación con posible influencia de mareas, que comprende desde la entrada del río a México hasta la parte media del valle, (2) ambiente lagunar o de estuario que se ubica desde la parte media del valle hasta la zona de la laguna de evaporación del campo geotérmico de Cerro Prieto y (3) ambiente de abanicos aluviales y depósitos eólicos que se localizan entre las sierras Cucapá y Mayor y parte oeste de Cerro Prieto.

Litología: se compone de un basamento del Paleozoico de calizas, areniscas, conglomerados y unidades metamórficas, que afloran en la Sierra Cucapá, intrusiones graníticas del Cretácico Superior, forman parte del batolito de Baja California, y constituyen gran parte de la Sierra Cucapá, una secuencia sedimentaria del terciario de areniscas intercaladas, limolitas y pizarras, y del Pleistoceno reciente sedimentos aluviales no consolidados formados por arena, arcilla, limo, grava, así como riodacitas asociadas con el volcán de Cerro Prieto (Portugal et al, 2005).

5.2. Sistema Acuífero

Las características del acuífero no se conocen a detalle aunque en pruebas de bombeo se ha encontrado que la transmisividad en la zona en las inmediaciones del campo geotérmico es del orden $10^{-1} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Los valores reportados para todo el acuífero varían entre 35×10^{-2} y $5 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ (Ariel, 1968). Los valores máximos se reportan hacia el noreste del valle y en la parte centro occidental. Los valores mínimos se localizan hacia el sur y oeste. Las características hidráulicas de esta unidad varían dependiendo de la granulometría y espesor de los sedimentos y en general los valores de la transmisividad y coeficiente de almacenamiento son más altos en la porción nororiental del valle, donde predominan los materiales no consolidados de

grano grueso y decrecen gradualmente hacia el poniente y sur, conforme aumenta la porción de sedimentos finos en el relleno (CNA, 2005).

El agua subterránea fluye en el Valle de Mexicali (VM) de noreste a suroeste (Fig. 4), excepto en la parte noroeste (fuera del área de estudio) donde fluye hacia la depresión del Saltón ya que hay una elevación mas baja en esta zona (Makdisi et al., 1982).

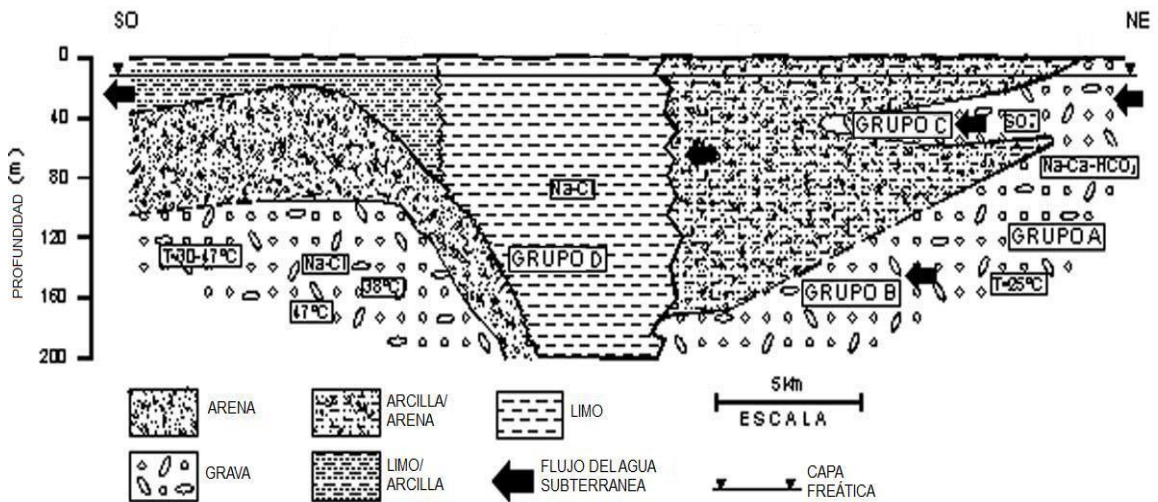


Figura 4. Flujo de agua subterránea en el CGCP.

El VM se caracteriza por un clima árido (según la estación meteorológica del Delta, con datos registrados durante un período de 38 años desde 1949 a 1987). La temperatura promedio es de 42° C en verano y 6° C en el invierno. Las precipitaciones y la evaporación superficial son 55.4 mm y 2205 mm para períodos de 25 y 14 años, respectivamente (ERIC, 1999). El Valle tiene una compleja red de canales de agua para la agricultura que es alimentada por aguas del Río Colorado a partir de la Presa Morelos así como por las aguas subterráneas de pozos perforados. La infiltración del agua de estas fuentes representa la principal recarga de las aguas subterráneas (Makdisi et al, 1982; Payne et al, 1979). Además de las bajas precipitaciones, hay fuentes de recarga de menor importancia tales como aportes desde el río Gila, entrampamientos de agua de mar y agua de lluvia (Portugal, 2005).

6. METODOLOGIA

6.1. Toma y almacenamiento de muestras

Se realizó un único muestreo con puntos ubicados dentro de la zona del CGCP (Fig. 5) y en los alrededores. Se tomaron 30 muestras algunas a diferentes profundidades dependiendo de las características del punto de muestreo, utilizando un muestreador manual y palas de acero inoxidable. Por último, las muestras se almacenaron en bolsas plásticas correctamente identificadas (Fig. 6 y 7). A todas las muestras se les llevó una hoja de datos de campo debidamente llenada con clave de muestra, fecha, hora, posición geográfica por GPS.

El anexo 10.1 contiene la descripción de cada una de las muestras obtenidas y la Fig. 8 su ubicación en el aérea de estudio.



Figura 5. Ubicación de la zona de estudio.



Figura 6. Muestras tomadas a diferentes profundidades.



Figura 7. Toma de muestra y recolección.

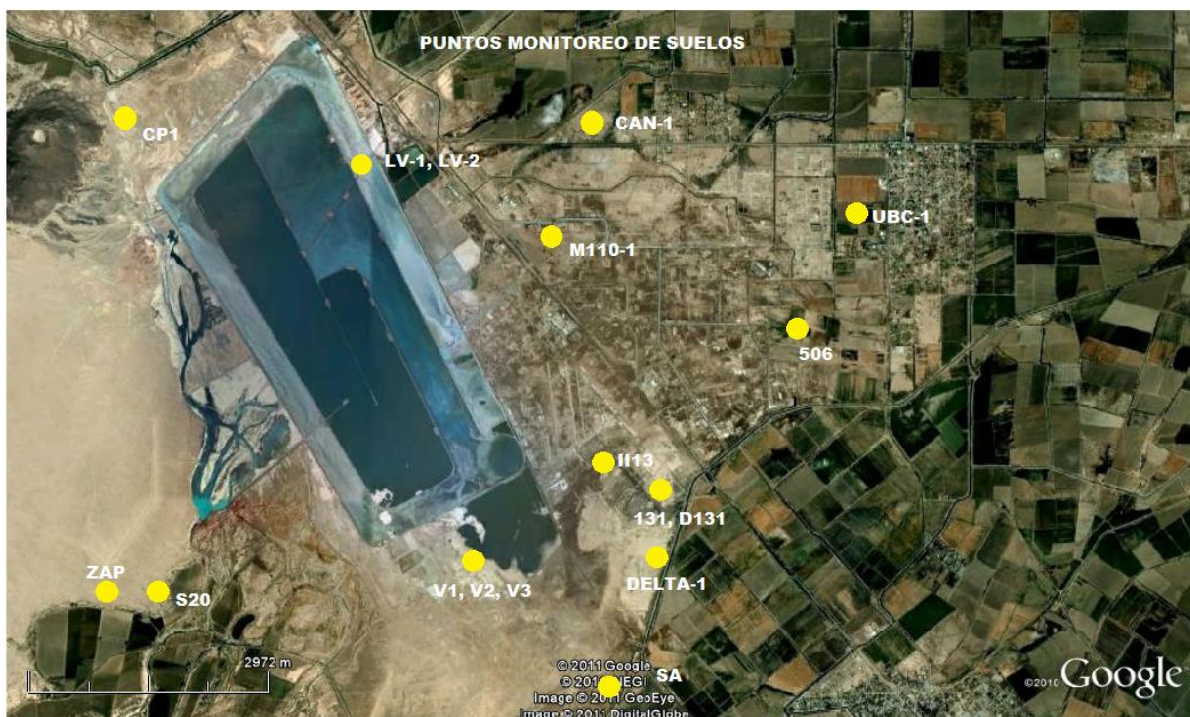


Figura 8. Ubicación de los puntos de muestreo en el CGCP y alrededores.

6.2. Preparación de las muestras

En el laboratorio las muestras se secaron a temperatura ambiente, extendidas sobre bandejas plásticas (lavadas con agua acidulada y enseguida con agua desionizada, secadas y marcadas) en un lugar cálido y bien aireado cuidando que no se fueran a mezclar (Fig. 9). Después de secas las muestras se cuartearon y tamizaron con un juego de mallas en acero inoxidable ASTM N° 10, 50 y por último la N° 230 para trabajar con un tamaño de partícula aproximado de 0.063 mm (Loring et al, 1992). Las muestras fueron almacenadas en bolsas plásticas para su análisis posterior.



Figura 9. Muestras durante el secado.

6.3. Determinación de contenido de agua

El contenido de agua en el suelo se determinó gravimétricamente a una porción de la muestra original sin secar, tomando el peso inicial con una balanza analítica Ohaus (modelo No AP2105 con capacidad de 210 gramos) y posteriormente sometiendo la muestra a calentamiento durante 24 horas en un horno a 105°C, luego se volvió a pesar nuevamente.

Para calcular el porcentaje de contenido de agua se aplicó la siguiente ecuación:

$$H = \frac{M - Y}{M} \times 100$$

Donde:

H = Contenido de agua (%)

M = Peso de la muestra húmeda (g)

Y = Peso de muestra seca (g)

La diferencia máxima permisible entre determinaciones efectuadas por duplicado no debe ser mayor al 1% en caso contrario es necesario repetir la determinación (Loring et al., 1992).

6.4. Determinación de la concentración total y soluble

La concentración total de los metales se analizó mediante digestión ácida de acuerdo con Loring y Rantala (1992). Se tomaron 0.5 g de la muestra seca y se agregaron lentamente 20 mL de agua regia (HNO_3 :HCl 1:3 V/V) posteriormente se introdujeron al equipo de digestión (horno de microondas marca CEM) por 45 min o hasta su digestión completa (USEPA, 1988; Karadede *et al.*, 2007). La solución se dejó enfriar finalmente se filtró utilizando filtro Whatman N° 44 y se aforó a 50 mL con agua desionizada.

Para la fracción soluble se pesaron 5 g de las muestras tamizadas, se agregaron 100 mL de agua desionizada y se colocaron en un agitador orbital durante 18 horas a 200 rpm, luego se filtraron con filtros de 0.45 μm de tamaño de poro.

6.5. Extracción secuencial

Las muestras de suelos se analizaron por el procedimiento de extracción secuencial propuesto por la Community Bureau of Reference (BCR) de la comisión de las Comunidades Europeas (Ure *et al.*, 1993) para determinar la disponibilidad relativa de los elementos para la biota y su efecto tóxico potencial. Este método de extracción química sucesiva comprendió cuatro fracciones de extracción: elemento en forma de iones intercambiables y carbonatos o fracción intercambiable (F1), metal asociado a los óxidos de hierro y manganeso o fracción reducible (F2), metal ligado a la materia orgánica o fracción oxidable (F3) y la fase residual o litogénica (F4).

La extracción de los metales se realizó a temperatura ambiente en un agitador orbital durante dieciséis horas. Posteriormente, las fracciones se almacenaron en recipientes plásticos de 50 mL y se refrigeraron a 4°C.

El procedimiento del método para la extracción secuencial se describe a continuación en la Fig. 10.

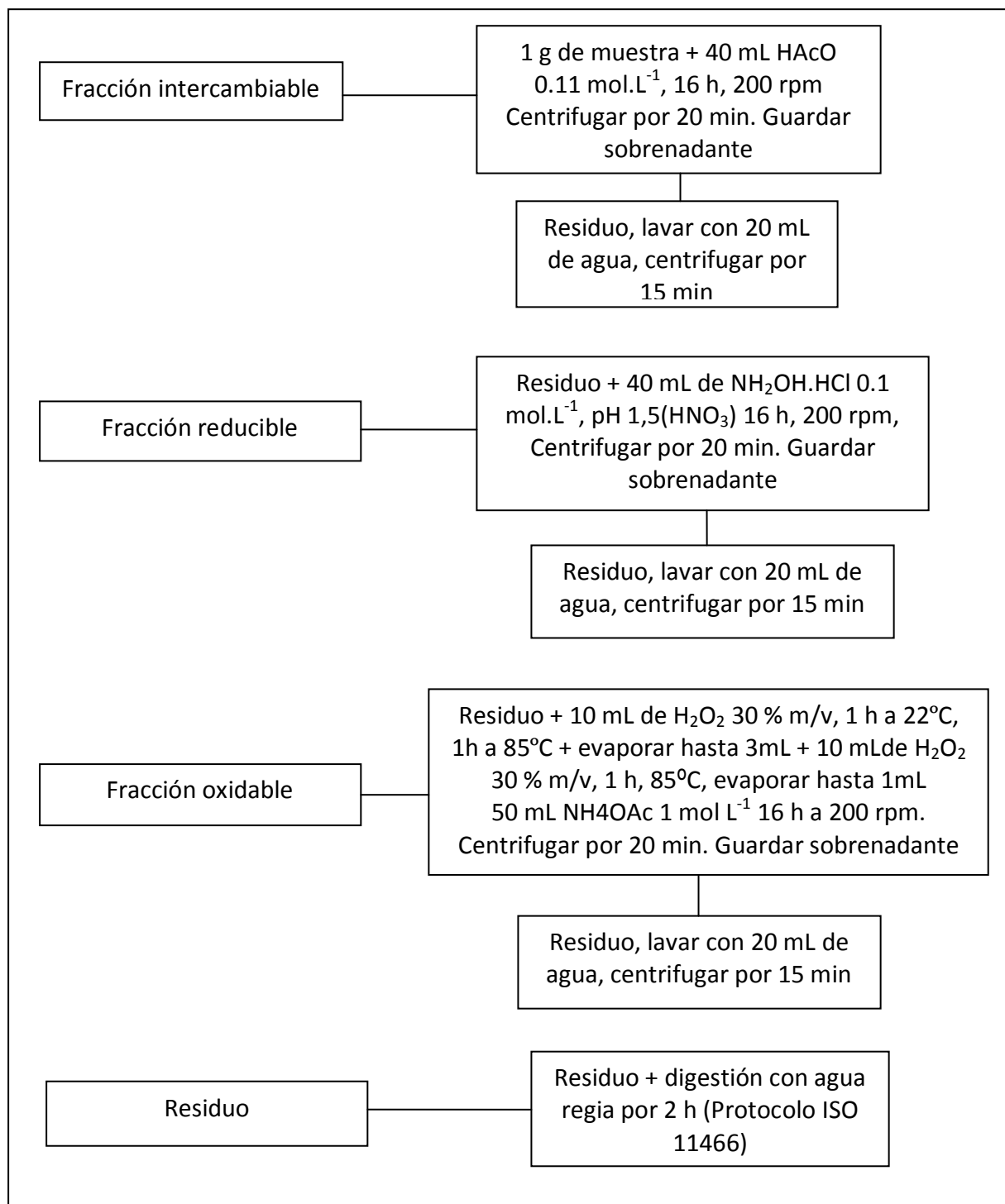


Figura 10. Extracción secuencial propuesto por BCR SM&T-SES. Sinche M. (2007)

6.6. Determinación de metales.

Las lecturas de la concentración total de los metales fueron realizadas en un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer por el método de flama (Standard methods 3111B, 1998). Las determinaciones de los metales en los lixiviados acuosos fueron realizadas en un espectrómetro de absorción

atómica acoplado a un horno de grafito, para mayor sensibilidad y menor límite de detección.

La concentración de las extracciones secuenciales se realizó utilizando ambos métodos; para las lecturas de manganeso se utilizó el método de flama y para el plomo y el arsénico el horno de grafito.

6.7. Determinación de azufre total

La concentración de azufre total (S) se realizó a través de la combustión de la muestra previamente seca y tamizada por malla No 230 (aproximadamente 0.1 g). El equipo (Horno LECO S-144 DR) se calibró con un estándar certificado con valor de $1.09 \pm 0.05\%$ de azufre en carbón, se realizó una curva de calibración de 0.08, 0.1, 0.15 y 0.2 gramos de peso del estándar. Las lecturas en % de azufre se realizaron a través de un detector infrarrojo.

6.8. Determinación de boro soluble

La concentración de boro soluble se analizó por el método del ácido carmínico, adicionando inicialmente dos gotas de HCl concentrado y 10 mL de H_2SO_4 , luego se agregó 10 mL del reactivo de ácido carmínico y luego se realizaron las lecturas por espectrofotómetro a una longitud de onda de 585 nm.

6.9. Control de calidad

Se realizó control de calidad durante los procedimientos y análisis de los metales totales de tal manera que las muestras estándares se trataron de la misma manera que las muestras de suelos y sedimentos.

Se seleccionó material de referencia certificado San Joaquin Soil (clase NIST No. 2709) de acuerdo a las concentraciones representativas de Pb, Mn, As y Cd en el campo geotérmico. En la tabla 1 se muestran las concentraciones certificadas para cada elemento del estándar.

Para el control de la calidad de los reactivos usados, se utilizaron tres blancos que se trataron bajo las mismas condiciones que las muestras. La precisión del método se determinó con tres muestras duplicadas de sedimentos correspondientes a cada lugar de muestreo cuyos coeficientes de variación fueron bastante bajos.

En el caso del fraccionamiento geoquímico se analizaron todas las muestras por duplicado, se procesó un blanco por cada lote de 10 muestras incluyendo duplicados y se analizaron cuatro muestras del estándar San Joaquin Soil (Ver anexo 10.2).

Estandar San Joaquin soil	
Elemento	Concentración (mg Kg ⁻¹)
Arsénico	17.7 ± 0.8
Cadmio	0.38 ± 0.01
Manganeso	538 ± 17
Plomo	18.9 ± 0.5

Tabla 1. Concentración del material de referencia certificado NIST SRM 2709 San Joaquin soil.

Para obtener un grado de confiabilidad de los resultados obtenidos, se establecieron distintos criterios de aseguramiento de la calidad, entre los cuales están:

- Cuando se realizó la curva de calibración, ésta fue aceptada si poseía un coeficiente de correlación mínimo de 0.999.
- Se analizaban blancos de calibración por cada lote de 10 muestras para determinar si la calidad del agua y de los reactivos era óptima.
- Verificación de estándares de control de la curva de calibración por cada lote de 10 muestras.

6.10. Procesamiento y análisis estadísticos de los datos

Los datos obtenidos se procesaron con ayuda del programa Microsoft® Excel® 2007 (Microsoft Corporation, Santa Rosa, CA, EUA) construyendo tablas y gráficos comparativos entre las diversas variables. Se utilizó el software GraphPad Prism® 5.00 (GraphPad Softwar, Inc, La Jolla, CA, EUA) para realizar el análisis estadístico de normalidad, aplicando pruebas como Kolmogorov-Smirnov y D'Agostino y Pearson así como diferentes pruebas de tipo no paramétricas. Para los grupos con distribución normal se aplicó la prueba de Tukey de comparación entre medias y para los grupos con un comportamiento no normal se aplicó la prueba Kruskal-Wallis y Dunn (Zar, 1996).

Para visualizar el comportamiento de los iones analizados, se graficaron isolíneas de concentración utilizando el programa Surfer® 10 (Golden Software, Inc, EUA) a través de la interpolación de los datos por el método krigeado. También se empleó el programa Google Earth 7.1 (Google Inc) para obtener las imágenes de la ubicación geográfica del área de estudio.

6.10. Evaluación del Factor de movilidad (FM)

El factor de movilidad (FM) de los metales pesados se calculó a través de la siguiente ecuación (Kabala y Singh, 2001; Narwal et al, 1999):

$$FM = \frac{(F_{sol} + F_{ext})}{(F_{sol} + F_{ext} + F_{red} + F_{oxi} + F_{res})} \times 100$$

Donde:

F_{sol} = Fracción soluble.

F_{ext} = Fracción extractable o intercambiable.

F_{red} = Fracción reducible.

F_{oxi} = Fracción oxidable.

F_{res} = Fracción residual.

A través de los valores del FM hallados se pudo determinar que metal está más biodisponible.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Contenido de humedad

La Figura 11 muestra los contenidos de agua de las muestras de suelos y sedimentos. Este parámetro varía entre 0.3 y 56%, el valor mínimo corresponde a la muestra MX22, ubicada a un lado del piezómetro S20 en la zona aledaña al CGCP y el máximo a la muestra MX9 correspondiente a sedimentos tomados en el margen de la laguna Vulcano. Con un valor promedio de 15.8 y una variación del 96.3 % estos resultados reflejan las diferencias en la composición de los suelos constituidos por mezclas de grava,

arena, arcillas, limos y materia orgánica en proporciones variables y de la ubicación de la muestra en zona de estudio; los mayores valores se dan en las muestras correspondientes a sedimentos y los menores a muestras de suelos ubicadas en el CGCP o en las zonas aledañas alejadas de los canales.

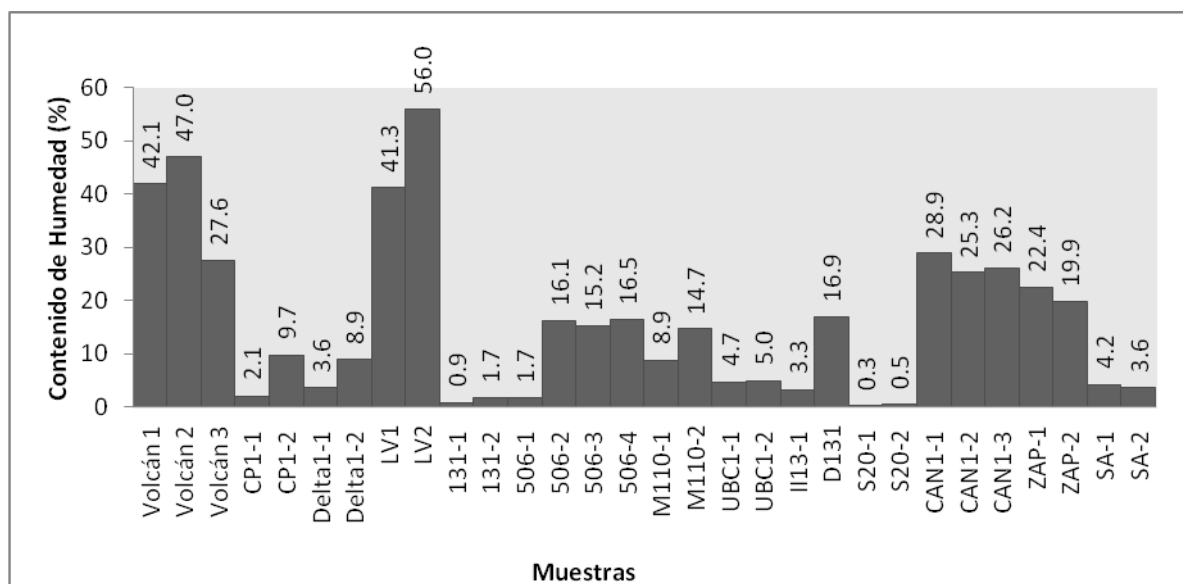


Figura 11. Contenido de agua de las muestras colectadas en la zona de CGCP.

7.2. Concentración total

En el anexo 10.3 se incluyen la concentración total de Pb, Cd, As, Mn, K (resultantes de la digestión ácida de las muestras) y de S (determinado por combustión) para las diferentes áreas de muestreo y tipo de muestras.

De acuerdo a las tendencias espaciales representadas en las figuras 12 a la 21 de iso-concentración de K, As, Mn, Pb y S en la zona norte, las mayores concentraciones se encuentran al N y NE del CGCP, sólo para el S la tendencia es aumentar hacia el SE.

En la zona sur el comportamiento del K y Mn es aumentar hacia el Sur y para el plomo, arsénico y azufre hay un sitio con la concentración más alta perteneciente a la muestra de un pequeño volcán ubicado al sur de la laguna Vulcano, por lo que la tendencia es a disminuir alrededor de este punto hacia la zona agrícola.



Figura 12. Iso-concentración de K total (mg kg^{-1}) en suelos de la zona norte.



Figura 13. Iso-concentración de K total (mg kg^{-1}) en suelos de la zona sur.



Figura 14. Iso-concentración de Mn total (mg kg^{-1}) en suelos de la zona norte.



Figura 15. Iso-concentración de Mn total (mg kg^{-1}) en suelos de la zona sur.



Figura 16. Iso-concentración de Pb total (mg kg^{-1}) en suelos de la zona norte.



Figura 17. Iso-concentración de Pb total (mg kg^{-1}) en suelos de la zona sur.



Figura 18. Iso-concentración de As total (mg kg^{-1}) en suelos de la zona norte.



Figura 19. Iso-concentración de As total (mg kg^{-1}) en suelos de la zona sur.



Figura 20. Iso-concentración de S total (%) en suelos de la zona norte.



Figura 21. Iso-concentración de S total (%) en suelos de la zona sur.

Las muestras se clasificaron en tres grupos: sedimentos y precipitados, CGCP, y Zona aledaña, según la ubicación y las características de la matriz. En la Tabla 2 se observa esta clasificación para cada elemento determinado. Para el Cd todos los resultados son inferiores al límite de detección (5 mg kg^{-1}). Luego de realizar el análisis de varianza de los grupos se puede afirmar que no hay diferencias significativas para el caso del Pb y el K. Para el S, As y Mn hay diferencias entre la zona del CGCP y la zona de sedimentos y precipitados, reportando mayores valores esta última y también un mayor valor de error estándar en sus datos. Ver anexo 10.4. Para el arsénico se presentan dos datos atípicos, lo cual se ve representado en la fig. 22; uno con una concentración muy alta en la zona aledaña, perteneciente a la muestra CP-1 con valor de 96.3 mg kg^{-1} y el otro en CGCP con un valor que sobresale de 11.1 mg kg^{-1} perteneciente al volcán 3.

Tabla 2. Concentración de Cd, Pb, As, Mn, K y S total en muestras de suelos y sedimentos.

Zona de Muestreo	Cd (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	As (mg kg^{-1})	S (%)	Mn (mg kg^{-1})	K (mg kg^{-1})
CGCP	Nd	17-37	3.1-11.1	0.11- 1.42	500-762.5	4500-9900
Zonas Aledañas	Nd	21-51	3.2-96.3	nd-1.83	500-1012.5	3200-16100
Sedimentos y Precipitados	Nd	9-152	2.9-22.7	nd-3.48	512.5-2075	3220-15840

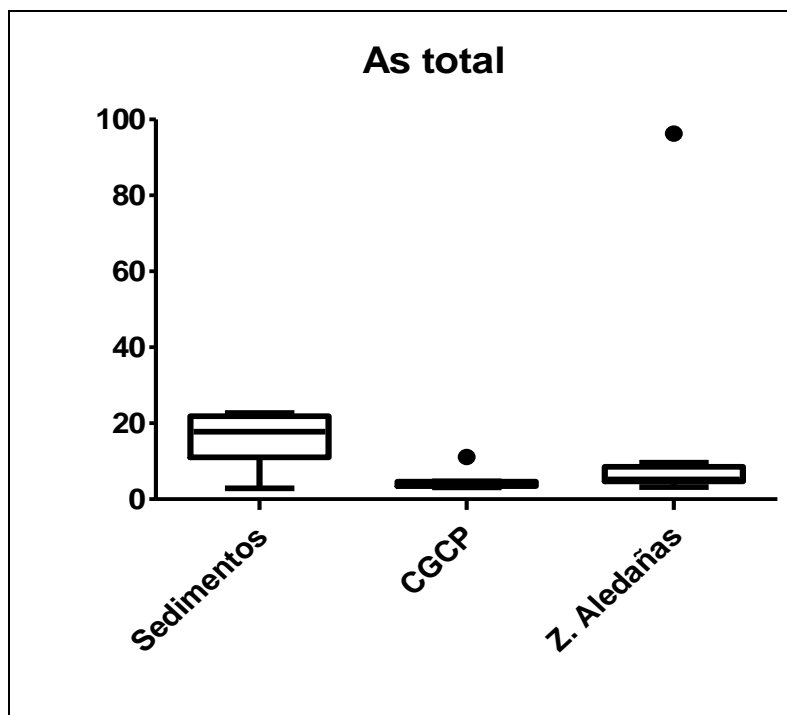


Figura 22. Grafica de cajas y bigotes para el arsénico total.

De los elementos traza analizados sólo el As presenta un valor que supera el intervalo de concentraciones geoquímicas normales de elementos traza en suelos (<5-40 ppm) reportado por Bowie & Thornton 1985, correspondiente a la muestra CP-1 con una concentración de 96.3 mg kg⁻¹ de arsénico, éste también sobrepasa el valor de concentración de referencia total para arsénico en suelos para uso agrícola, residencial y comercial establecido por la norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, ver anexo 10.5. Este dato se puede asociar a procesos naturales de mineralización de este elemento debido a que los resultados del fraccionamiento geoquímico nos muestran que las concentraciones de arsénico mayormente extraídas pertenecen a la fracción residual.

7.3. Concentración soluble

En el anexo 10.6 se encuentra la concentración de las especies mayores (Cl⁻, K⁺, SO₄²⁻) y de los elementos traza solubles (Pb, Cd, As, B).

En la Tabla 3 se presentan amplios intervalos de concentración en las especies mayores (Cl⁻, K⁺, SO₄²⁻) analizadas en los lixiviados acuosos de las muestras de suelo. Sin embargo, los intervalos fueron menores para los elementos traza (Cd, Pb, As) con valores bajos en los suelos del CGCP y zonas aledañas (ver

Tabla 4). Por otro lado, se midieron mayores contenidos de estos elementos en los lixiviados de sedimentos y precipitados (en lagunas desecadas, costras de sales y lodos volcánicos) formados a partir de procesos de evaporación los cuales son dominantes en el área de estudio (Portugal, 2005). Las concentraciones de boro alcanzaron también los mayores valores en este último tipo de muestras.

Haciendo el análisis estadístico de las concentraciones solubles por zona de muestreo resultó que tienen un comportamiento no normal por lo que se realizaron pruebas no paramétricas (test Kruskal-Wallis y test de Dunn) para observar diferencias entre las zonas. En el caso del K, As y Cd sólo hay diferencias significativas entre las zonas aledañas y la zona de sedimentos y precipitados (ver anexo 10.7)

Tabla 3. Concentración de especies mayores en fracción soluble de suelos y sedimentos.

Zona de Muestreo	K ⁺ (mg kg ⁻¹)	Cl ⁻ (mg kg ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg kg ⁻¹)
CGCP	160-700	1810-72000	2660-12720
Zonas Aledañas	62-2000	104-35700	ND-25700
Sedimentos y Precipitados	152-16140	122-208400	182-103600

Tabla 4. Concentración de elementos menores en lixiviados acuosos de suelos y sedimentos.

Zona de Muestreo	Cd(mg kg ⁻¹)	Pb(mg kg ⁻¹)	As(mg kg ⁻¹)	B(mg kg ⁻¹)
CGCP	0.02-0.40	ND-0.06	0.32-0.58	ND-5
Zonas Aledañas	ND-0.18	ND	ND-0.68	ND-1
Sedimentos y Precipitados	0.12-3.14	nd-0.08	1-14.52	1.1-18.9

Se presentaron las siguientes tendencias en las figuras de iso-concentración de As, B, Cd en la zona norte donde las mayores concentraciones se presentan al Sur y SE en el caso de As y B respectivamente y al E en el caso del Cd. En la zona sur se observa una tendencia a disminuir al SO donde empiezan los campos agrícolas (Fig 23-28).



Figura 23. Iso-concentración de As soluble (mg kg^{-1}) en suelos de la zona norte.



Figura 24. Iso-concentración de As soluble (mg kg^{-1}) en suelos de la zona sur.



Figura 25. Iso-concentración de B soluble (mg kg^{-1}) en suelos de la zona norte.



Figura 26. Iso-concentración de B soluble (mg kg^{-1}) en suelos de la zona sur.



Figura 27. Iso-concentración de Cd soluble (mg kg^{-1}) en suelos de la zona norte.



Figura 28. Iso-concentración de Cd soluble (mg kg^{-1}) en suelos de la zona sur.

La concentración de las especies mayoritarias Cl^- y K^+ aumentan hacia SO y el SO_4^{2-} aumenta hacia SE en la zona norte.

En la parte Sur del CGCP no hay una tendencia definida, aunque se puede observar una disminución hacia el SO donde se encuentran la zona agrícola (Fig 29-34).



Figura 29. Iso-concentración de Cl^- soluble (mg kg^{-1}) en suelos de la zona norte.



Figura 30. Iso-concentración de Cl^- soluble (mg kg^{-1}) en suelos de la Zona sur.



Figura 31. Iso-concentración de K^+ soluble ($mg\ kg^{-1}$) en suelos de la zona norte.



Figura 32. Iso-concentración de K^+ soluble ($mg\ kg^{-1}$) en suelos de la zona sur.



Figura 33. Iso-concentración de SO_4^{2-} soluble ($mg\ kg^{-1}$) en suelos de la zona norte.



Figura 34. Iso-concentración de SO_4^{2-} soluble (mg kg^{-1}) en suelos de la zona sur.

Se presentaron algunas tendencias con la profundidad en la concentración soluble. En la Tabla 5 se incluyen dos ejemplos de un punto dentro del CGCP y otro a un lado de un canal ubicado al NE del CGCP en una zona de cultivo.

Tabla 5. Concentración soluble en dos sitios de muestreo de suelos a diferente profundidad.

Zona de muestreo/ Muestra	K^+ (mg kg^{-1})	Cl^- (mg kg^{-1})	SO_4^{2-} (mg kg^{-1})	B (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	As (mg kg^{-1})
Dentro del CGCP/ 506							
506-2 Superficial	20.3	527	1458	0.9	0.1	Nd	1
506-3 25 cm	9.8	184.5	724.5	nd	0.02	Nd	0.54
506-4 35 cm	8	181.5	636	nd	0.02	Nd	0.5
A una lado de Canal en campo de cultivo/ CAN1							
CAN1-1 Superficial	5.3	19	26.2	0.4	nd	Nd	0.18
CAN1-2 25 cm	5.0	44	172.4	0.4	0.02	Nd	0.18
CAN1-3 35 cm	5.2	44.6	194.8	0.4	0.02	Nd	Nd

Se observa en esta tabla que además de intervalos de concentración superiores en el CGCP respecto al campo de cultivo se presentan tendencias distintas en los iones mayores entre los dos sitios. Las concentraciones de K^+ , Cl^- y SO_4^{2-} disminuyen con la profundidad en el CGCP, mientras que las de K^+ se mantienen prácticamente constantes en el campo de cultivo y las de Cl^- y SO_4^{2-} se incrementan indicando procesos de infiltración y evaporación. Los contenidos de B disminuyen a no detectable en el CGCP, mientras que no cambian en el campo de cultivo. Las concentraciones de As, Pb y Cd son bajas

en los dos sitios, las de Pb no cambian de no detectables, las de As decrecen en ambos puntos, mientras que las de Cd disminuyen en el CGCP y pasan de no detectable a valores en el límite de detección en el campo de cultivo.

7.4. Análisis Mineralógico

Los análisis químicos de suelos se complementaron con determinaciones de la mineralogía en muestras seleccionadas (22 muestras). Los resultados se presentan en el anexo 10.8.

Cuarzo, calcita y biotita son los principales minerales en los sedimentos, como era de esperarse por la presencia de material volcánico en todos los sitios se presentan cuarzo y feldespatos sódicos y potásicos. Sin embargo, se observan diferencias en la mineralogía de las muestras colectadas en el CGCP respecto a las de las zonas aledañas. Algunas muestras tomadas en la zona de volcanes de lodo y de la Laguna Vulcano (Volcán 1, Volcán 3, LV1) en el CGCP contienen también pirita; mineral que no se identifica en los suelos de la zona agrícola. En estos últimos se distingue la presencia de calcita, arcillas e hidróxidos de hierro. La presencia de halita en las muestras LV1, M110-1 Sup, I113-1 Sup y D131 corresponde a las altas concentraciones de cloruro determinadas en los lixiviados acuosos y al desarrollo de procesos de evaporación.

7.5. Extracción secuencial

Del procedimiento establecido por BCR, se hallaron las fracciones F1, F2, F3 correspondiente a la fracción de metal intercambiable soluble en ácido y agua, la fracción de metal ligado a oxihidróxidos de hierro y manganeso y la fracción unida a la materia orgánica respectivamente. En la fracción 1 (F1) se liberan los metales intercambiables y aquellos solubles en agua o en condiciones débilmente ácidas. Esta fracción contiene los elementos más móviles, siendo la más biodisponible y por tanto la más peligrosa para el medio ambiente. La fracción 2 (F2), también puede suponer un riesgo, dependiendo de las condiciones ambientales, así, los elementos asociados a óxidos de Fe y Mn y a los sulfuros y materia orgánica pueden liberarse por cambios en las condiciones redox (Delgado *et al.*, 2007).

Se analizaron los resultados, metal por metal, priorizando su disponibilidad en cada uno de los sitios de muestreo.

7.5.1. Fraccionamiento de plomo.

La concentración obtenida de plomo en cada una de las fracciones expresada mg kg^{-1} se muestran a continuación (Tabla 6).

Tabla 6. Contenido de plomo presente en cada una de las fracciones.

CLAVE DE MUESTRA	MUESTRA	Pb (mg kg^{-1})			
		F1	F2	F3	F4
VOLCAN 2	MX2	1,83	7,55	0,20	10,95
VOLCAN 3	MX3	0,80	8,25	0,15	14,78
CP1-1 SUP	MX4	0,88	7,75	0,18	8,48
LV1	MX8	3,73	3,77	0,23	2,48
131 SUP	MX10	1,00	11,98	0,63	8,23
506-2 SUP	MX13	1,40	12,60	0,63	8,98
506-3 25 cm	MX14	1,15	14,53	1,00	10,03
506-4 35 cm	MX15	1,13	14,60	0,53	8,23
UBC 1-1 SUP	MX18	1,68	20,78	1,65	13,85
UBC1-2 25 cm	MX19	0,98	30,78	0,98	18,95
CAN 1-1 SUP	MX24	1,13	18,45	0,65	14,68
CAN 1-2 PRO	MX25	1,33	25,38	0,75	15,40
CAN 1-3 +PRO	MX26	1,00	24,84	1,65	13,90
ZAP-1 SUP	MX27	0,90	12,50	1,25	17,45
ZAP-2 PRO	MX28	1,38	19,13	1,28	11,53

Los porcentajes de Pb en cada una de las fracciones de los sedimentos quedan reflejados en la figura 35. En esta observamos que las fracciones más importantes del metal son las enlazadas a óxidos de Fe-Mn (F2) de un 36- 60% y a la fase residual (F4) de un 24-60%. Mientras que las concentraciones de Pb unidas a la materia orgánica (F3) y a los iones intercambiables y carbonatos (F1) son muy bajas, exceptuando la de muestra LV1 correspondiente a la Laguna Vulcano, para este caso en especial los valores de la F1 y F2 suman 73.5 % teniendo Pb mayor biodisponibilidad. Para la fracción asociada a la materia orgánica los resultados no superan al 5% en las muestras de mayor concentración. En la fracción intercambiable (F1) no se observan porcentajes mayores al 10%. Estos resultados indican que el plomo en general posee poca movilidad en la zona de estudio.

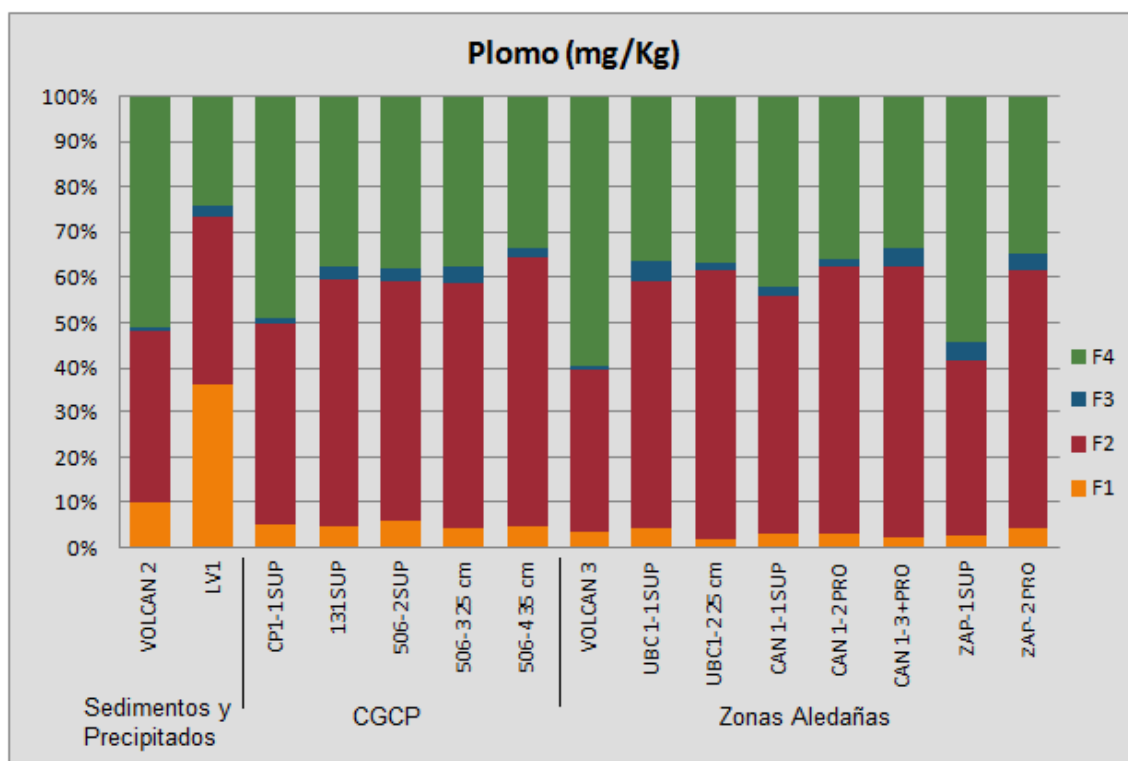


Figura 35. Fraccionamiento de Pb en suelos.

7.5.2. Fraccionamiento de arsénico.

En la tabla 7 se presentan los resultados obtenidos de la concentración de arsénico en cada una de las fracciones expresadas en mg/Kg.

Tabla 7. Contenido de arsénico presente en cada una de las fracciones.

CLAVE DE MUESTRA	MUESTRA	F1	F2	F3	F4
As (mg/Kg)					
VOLCAN 2	MX-2	3.19	7.50	0.14	7.58
VOLCAN 3	MX-3	0.84	3.00	0.26	8.54
CP1-1 SUP	MX-4	2.88	7.25	0.19	74.00
LV1	MX-8	3.79	8.99	1.53	2.17
131 SUP	MX-10	0.47	0.83	0.08	4.22
506-2 SUP	MX13	0.74	1.09	0.08	4.86
506-3 25 cm	MX14	0.58	0.86	0.08	4.96
506-4 35 cm	MX15	0.48	0.88	0.08	4.39
UBC 1-1 SUP	MX18	0.71	1.76	0.08	9.44
UBC1-2 25 cm	MX19	0.66	1.69	0.08	9.89
CAN 1-1 SUP	MX24	0.59	1.10	0.06	8.08
CAN 1-2 PRO	MX25	0.47	1.27	0.06	10.25
CAN 1-3 +PRO	MX-26	0.57	1.53	0.19	8.97
ZAP-1 SUP	MX-27	0.72	1.06	0.26	7.67
ZAP-2 PRO	MX-28	0.79	1.28	0.21	8.36

Los resultados obtenidos en cada una de las fracciones para As se representan en la figura 36, en ella se puede observar que las concentraciones más

representativas de este elemento se encuentra en la fase residual (F4) con valores que fluctúan entre 65- 88% correspondiente al CGCP y zonas aledañas, pudiéndose decir que el principal origen de este metal en estas zonas es litogénico y no de origen antrópico. La otra fracción en importancia para las zonas antes mencionadas es la ligada a óxidos de Fe-Mn (F2) cuyas concentraciones oscilan entre 9 y 24%, las fracciones F1 y F3 no pasan del 13% en la muestra con mayor concentración. Esto indica poca movilidad.

Por otra parte en la zona de sedimentos y precipitados los porcentajes de las fracciones 1 y 2 sobrepasan el 58% para las concentraciones de arsénico pueden ser fácilmente removidos por cambios en las condiciones ambientales tales como pH, potencial redox, salinidad, etc.

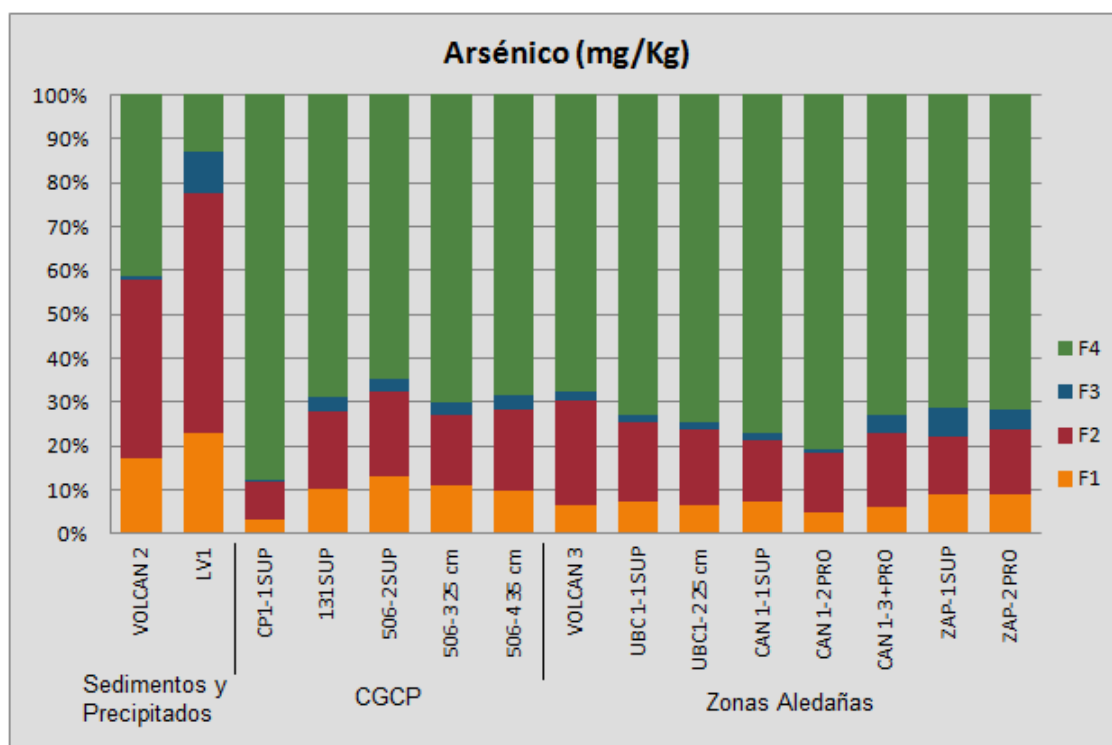


Figura 36. Fraccionamiento de As en suelos.

7.5.3. Fraccionamiento de manganeso.

En la tabla 8 se encuentran los valores de la concentración de cada una de las fracciones para el manganeso.

Tabla 8. Contenido de manganeso presente en cada una de las fracciones.

CLAVE DE MUESTRA	MUESTRA	F1	F2	F3	F4
Mn (mg kg ⁻¹)					
VOLCAN 2	MX-2	217,50	90,75	27,00	223,50
VOLCAN 3	MX-3	183,75	71,50	45,50	204,50
CP1-1 SUP	MX-4	272,50	68,25	8,75	193,00
LV1	MX-8	393,75	1115,00	11,25	61,00
131 SUP	MX-10	242,50	44,25	13,75	182,50
506-2 SUP	MX13	250,00	47,50	15,75	200,50
506-3 25 cm	MX14	255,00	48,50	14,25	198,50
506-4 35 cm	MX15	251,25	55,50	13,50	192,50
UBC 1-1 SUP	MX18	248,75	326,25	27,50	207,00
UBC1-2 25 cm	MX19	222,50	290,00	23,75	200,00
CAN 1-1 SUP	MX24	278,75	752,50	15,50	209,50
CAN 1-2 PRO	MX25	275,00	237,50	15,00	202,00
CAN 1-3 +PRO	MX-26	323,75	205,50	18,00	174,50
ZAP-1 SUP	MX-27	323,75	100,25	16,25	181,50
ZAP-2 PRO	MX-28	330,00	148,00	20,00	182,50

En la figura 37 se representan los porcentajes de Mn en cada una de las fracciones para las diferentes muestras. Las mayores concentraciones de Mn están en las fracciones fácilmente reducibles e intercambiables (F1) y reducibles (F2), con más del 50% de la concentración total del Mn en todas las zonas de estudio, incluso llegando a ser del 95% de la concentración total del Mn en la muestra LV2 (Laguna vulcano), la presencia y biodisponibilidad del Mn puede ser explicado si se tiene en cuenta en el caso de las zonas aledañas que éstas se encuentran cercanas a la zona agrícola donde el uso de fertilizantes es común, en especial, con contenidos de Mn por su calidad de oligoelementos (Wilcke *et al.*, 1996), que requieren características de fácil reducibilidad para ser aprovechado por las plantas. En general la proporción relativamente alta de las trazas asociadas con las fracciones extraíbles, es un indicativo importante de la entrada de metales pesados de origen antropogénico y con una movilidad potencialmente alta (Farkas *et al.*, 2007).

Los metales pesados de origen antropogénico generalmente se introducen en el medio ambiente en forma de complejos inorgánicos o iones hidratados, que son fácilmente adsorbidos en la superficie de las partículas de sedimentos a través de enlaces físicos y químicos relativamente débiles. Así los metales pesados de origen antropogénico se encuentran predominantemente en la fracción extraíble en los sedimentos (Pempkowiase *et al.*, 1999).

Las fracciones introducidas por las actividades humanas incluyen la adsorbida y la intercambiable, junto con los carbonatos, que se consideran pocos fijos y

pueden equilibrarse con la fase acuosa convirtiéndose en más biodisponibles (Jain *et al.*, 2008).

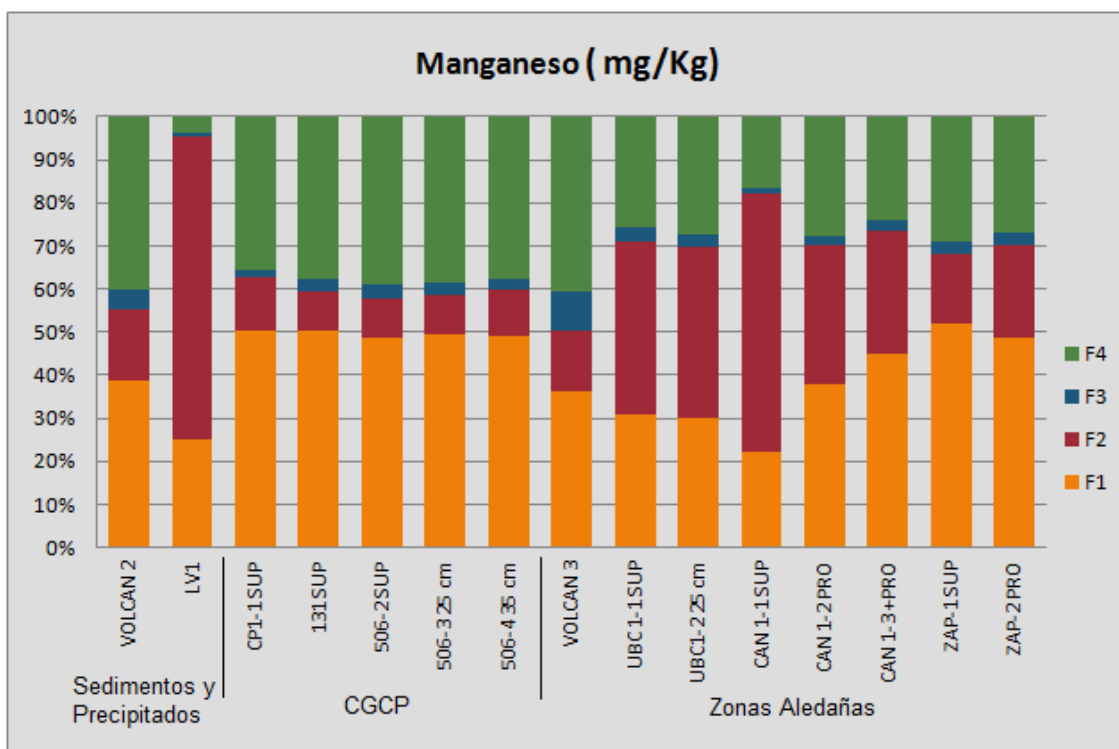


Figura 37. Fraccionamiento de Mn en suelos.

7.6. Factor de movilidad.

De acuerdo al factor de movilidad (FM) calculado para los suelos y sedimentos el orden de movilidad que se presenta en promedio es: Mn>As>Pb. La movilidad de los elementos fue mayor en sedimentos y precipitados respecto a los suelos del CGCP y las zonas aledañas para el Pb y el As; en el caso del Mn el promedio de la movilidad por zonas fue mayor en el CGCP con un porcentaje de 47% pero no muy alto comparándolo con los valores de la zona aledañas cuyo dato es del 40% (Ver tabla 9). Estos resultados evidencian mayores concentraciones de elementos traza en las zonas de sedimentos y precipitados que en las otras zonas y en consecuencia el incremento de su movilidad y potencial biodisponibilidad en estos suelos en el caso del Pb y el As.

En el campo geotérmico de Cerro Prieto el manganeso se puede considerar el elemento más móvil, con el 41% de su contenido total en la fracción extractable. La relación entre el manganeso extractable o intercambiable y el contenido de carbonatos sugieren que una porción sustancial del Mn extractable está contenido en minerales tales como la calcita (el Mn puede reemplazar el calcio) presente en el análisis mineralógico.

El Mn también forma un mineral de carbonato (rodocrosita, $MnCO_3$), aunque este no es el caso ya que la rodocrosita no se presenció en el análisis mineralógico. Alrededor de la mitad del Mn en el suelo está ligado a fases sensibles a variaciones redox del ambiente, tales como oxihidróxidos de Fe-Mn, materia orgánica y sulfuros.

La partición del Pb indica que éste es un elemento estable, ya que se asocia principalmente con la fracción reducible (aproximadamente el 50%). Esto se debe a la propiedad que tienen los oxihidróxidos de Fe-Mn para sorber los elementos traza en el suelo. (Burt et al, 2003; Tipping et al, 1986; Wong y Li, 2004). Hay que tener en cuenta que cualquier cambio en las condiciones anóxicas del suelo (por ejemplo causada por aguas de inundación) podrían movilizar las cantidades de Pb a través de la desestabilización de las redes de oxihidróxidos de Fe-Mn.

La mayoría del As se puede considerar inmóvil debido a que la mayor parte de este elemento está unida a la fracción mineral residual, en las zonas del CGCP y aledañas representan el 9 y 6% respectivamente de porcentaje de movilidad.

En la zona de sedimentos y precipitados tiene un porcentaje del 21% de movilidad esto puede ser debido a la presencia de minerales carbonatados en esas zonas.

Tabla 9. Factor de Movilidad del Pb, As y Mn presente en cada una de las fracciones.

CLAVE DE MUESTRA	MUESTRA	FM (%Pb)	FM (%As)	FM (%Mn)
VOLCAN 2	MX-2	10	18	39
VOLCAN 3	MX-3	3	7	36
CP1-1 SUP	MX-4	5	3	50
LV1	MX-8	37	25	25
131 SUP	MX-10	5	9	50
506-2 SUP	MX13	6	12	49
506-3 25 cm	MX14	4	9	49
506-4 35 cm	MX15	5	9	49
UBC 1-1 SUP	MX18	4	6	31
UBC1-2 25 cm	MX19	2	6	30
CAN 1-1 SUP	MX24	3	6	22
CAN 1-2 PRO	MX25	3	4	38
CAN 1-3 +PRO	MX-26	2	5	45
ZAP-1 SUP	MX-27	3	8	52
ZAP-2 PRO	MX-28	4	7	48

8. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados hallados el orden de concentración total de los elementos mayoritarios y traza en los suelos y sedimentos fue el siguiente: $K > S > Mn > Pb > As$.

No se encontraron diferencias significativas entre la concentración total de los elementos en las distintas zonas (Sedimentos y precipitados, CGCP y la zona aledaña) para el Pb y el K. Para el S, As y Mn hay diferencias entre la zona del CGCP y la zona de sedimentos y precipitados debido a procesos naturales.

El orden de concentración de los lixiviados acuosos de las especies mayoritarias y elementos menores en los suelos y sedimentos fue: $Cl^- > SO_4^{2-} > K^+ > B > As > Cd > Pb$. Sólo se encontraron diferencias significativas para K, As y Cd entre las zonas aledañas y la zona de sedimentos y precipitados

Al comparar la concentración total y soluble de todos los elementos entre la zona aledaña y la del CGCP no se encontraron diferencias significativas, esto nos indica que no existe una contaminación por procesos antropogénicos asociados específicamente a la actividad geotérmica en el área de estudio para los suelos. En el caso del manganeso donde hay indicios de contaminación de origen antropogénico puede ser debido a las actividades agrícolas en la zona.

Las mayores concentraciones totales y solubles promedio de los elementos de interés se presentan en la zona correspondiente a sedimentos y precipitados en el área de estudio, evidenciando procesos de evaporación predominantes en la zona.

De acuerdo a las concentraciones totales encontradas sólo un valor del arsénico ubicado a un lado del volcán Cerro Prieto supera las concentraciones de referencia para datos anómalos para uso agrícola de suelos, NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Los demás elementos no superan el intervalo de concentraciones normales reportado por Bowie & Thornton, 1985.

En la distribución espacial de concentración total de los elementos menores y mayores (K, As, Mn, Pb y S): en la zona norte hubo una tendencia a aumentar

al N y NE, sólo el S aumenta hacia el SE relacionado con el CGCP. En la zona sur se observó un foco de mayor concentración correspondiente al sitio de muestreo Volcán 3, que puede estar influenciado por procesos evaporíticos, pero hay una tendencia a disminuir hacia el S donde se encuentran los campos de cultivos.

La distribución de las concentraciones solubles en la zona norte y sur para el As, B, Cd, Cl⁻, K⁺, SO₄²⁻ tienden a aumentar al S, SE y SO.

El fraccionamiento del suelo reveló patrones diferentes de partición para cada elemento considerado en este estudio: el Mn está principalmente asociado con la fracción extractable, el Pb con la fracción reducible y el As con la residual. Se estableció que el manganeso es el elemento más móvil, seguido del Pb, mientras que el As se puede considerar prácticamente inmóvil.

La movilidad relativa del Mn dependerá principalmente de las condiciones de pH que prevalecen en la zona.

La disponibilidad del Pb está controlada por las condiciones óxido-reductoras que se den en el CGCP.

El As se asocia mayoritariamente a la fracción residual dejando en claro que en el área existe de manera natural por mineralización de la zona. Esta falta de movilidad explica las relativamente bajas concentraciones de As reportadas para los depósitos de los fluidos geotérmicos en Cerro Prieto comparado con otros sistemas geotérmicos (Birkle et al., 2010) en México y respecto a otros del país. (Ballantyne y Moore, 1987).

Por lo anterior se puede considerar al Mn como el elemento que tendría mayor disponibilidad potencial para llegar al acuífero desde los suelos y sedimentos, aunque las concentraciones halladas de este elemento no representan un peligro de contaminación comparadas con concentraciones de referencia de Kabata-Pendias, 2001.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- Ariel (1968). Estudio hidrogeológico completo de los acuíferos del valle de Mexicali y de la Mesa Arenosa de San Luis Río Colorado, Sonora. Reporte Técnico, Tomo I. Incluye anexo 1 con distribución y aprovechamiento de los recursos hidráulicos superficiales, Fotografías de los pozos y Estudio fotogeohidrológico. Ariel Construcciones, S.A. Mexico.
- Armienta M.A., Segovia N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico, *Environmental Geochemistry and Health* 30: 345-353.
- Badruk M. (2003). Environmental problems in geothermal energy applications. *Proceedings of the Geothermal Energy Seminar-TESKON 2003*, 8- 11 October, Izmir, Turkey, pp. 345–358 (In Turkish).
- Ballantyne J.M., Moore J.N. (1987). Arsenic geochemistry in geothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52:475-483.
- Birkle P., Bundschuh J., Sracek O, (2010). Mechanisms of arsenic enrichment in geothermal and petroleum reservoirs fluids in Mexico. *Water research*. 19:5605-5617.
- Bowie S.H.U. & Thornton (1985). *Environmental Geochemistry and Health*. Kluwer Academic Publ., Hingham. MA.
- Burt R., Wilson M.A., Keck T.J., Dougherty B.D., Strom D.E., Lindahl J.A. (2003). Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana. USA. *Adv. Environ. Res.* 8, 51–67.
- Col M., Col C. (2003). Environmental boron contamination in waters of Hisarcik area in Kutahya province of Turkey. *Food and Chemical Toxicology* 41, 1417–1420.
- Ellis A.J. (1968). Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interaction: Reactions with NaCl solutions and trace metal extraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 32:1356-1363
- Ellis A.J. (1978). *Geothermal Fluid Chemistry and Human Health*. *Geothermics*. 6:175-182.

- Ellis A.J., Mahon, W.A.J. (1977). *Chemistry and Geothermal Systems*, Academic Press, New York.
- ERIC. (1999). *Extractor rápido de información climatológica*. IMTA, México.
- Farkas A., Erratico C., Vigano L. (2007). Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po. *Chemosphere*. Vol. 68. pp. 761–768.
- Fridleifsson I. B., freeston D. H. (1994). Geothermal energy research and development. *Geothermics*. Vol. 23, No. 2, 175-214.
- Fridleifsson I.B. (2001). Geothermal energy for the benefit of the people. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 5: 299–312.
- Gallup D. L. (1998). Geochemistry of geothermal fluids and well scales, and potential for mineral recovery. *Ore Geology Reviews* 12, 225–236.
- Gemici U., Tarcan G. (2004). Hydrogeological and hydrochemical feature of the Heybeli Spa, Afyon Turkey: arsenic and the other contaminants in the thermal waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 72, 1107–1114.
- González-León C. M., Barajas A. M. (2001). Foreword: special issue on the geology of Northwestern Mexico and adjacent areas. *Journal of South American Earth Sciences* 14(5):435–436.
- Herdianita N.R., Priadi B. (2008). Arsenic and Mercury Concentrations at Several Geothermal Systems in West Java, Indonesia. *ITB J. Sci.* Vol. 40 A, No. 1, 2008, 1-14.
- ISO 11466. (1995). *Soil quality. Extraction of trace elements soluble in aqua regia*. International Organization for Standarization.
- ITASHY, (2005). *Regulation on waters for human consumption*. Official Gazette dated 17/02/2005, No.25730.
- Jain C. K., Gupta H., Chakrapani G. J. (2008). Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of River Narmada, India. *Environmental Monitoring and Assessment*. Vol. 141. pp. 35–47.

- Kaasalainen H., Stefánsson A. (2012). The chemistry of trace elements in surface geothermal waters and steam, Iceland. *Chemical Geology* 330–331, 60–85.
- Kabala C., Singh B.R. (2001). Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.* 30, 485–492.
- Kabata- Pendias A. (2001). Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, p. 413.
- Karadede, AKIN H., ÜNLÜ E. (2007). Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, Fish and Some Benthic Organisms from Tigris River, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*. Vol. 131. pp. 323-337.
- Lippmanna M. J., Truesdell A. H., Rodríguez M. H., Perez A. (2004). Response of Cerro Prieto II and III (Mexico) exploitation. *Geothermics* 33: 229–256.
- López P. L., Mandado J. M. (2002). Extracciones químicas secuenciales de metales pesados aplicación en Ciencias Geológicas, *Estudios Geol.*, 58: 133-144.
- Loring D., Rantala, R. (1992) Manual for the Geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter, *Earth Sci Rev*; 32 p. 235-283.
- Makdisi R.S., Truesdell A.H., Thompson J.M., Coplen T.B., Sanchez J. (1982). Chemical evolution of Mexicali Valley groundwater. *Proc 4 Symp. Cerro Prieto Geothermal Field, Guadalajara, Jalisco, México*. CFE, 551–562.
- Martin-Barajas, A., Vásquez-Hernández, S., Carreño, A.L., Helenes, J., Suarez-Vidal, F., Alvares-Rosales, J. (2001). Late Neogene Stratigraphy and tectonic control on facies evolution in the Laguna Salada Basin, northern Baja California, Mexico. *Sedimentary Geology* 144:5-35.

- Mastromatteo, E., Sullivan, F. (1994). Summary: international symposium on the health effects of boron and its compounds. *Environmental Health Perspectives* 102, 139–141.
- Mercado, S. (1970). High Activity Hydrothermal Zones Detected by Na/K, Cerro Prieto, Mexico. *Geothermics. U. N. Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa 1970. Vol. 2, Part 2.*
- Narwal, R.P., Singh, B.R., Salbu, B. (1999). Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 1209–1230.
- Niyazi A., Celalettin, Orhan G. (2009). Groundwater contamination mechanism in a geothermal field: A case study of Balcova, Turkey. *Journal of Contaminant Hydrology* 103 (2009) 13–28.
- Ohgami H., Terao T., Shiotsuki, I., Ishii, N., Iwata, N. (2009). Lithium levels in drinking water and risk of suicide, *British Journal of Psychiatry*, 194: 464-465.
- Payne B.R., Quijano L., La Torre, D.C. (1979). Environmental isotopes in a study of the origin of salinity of groundwater in Mexicali Valley. *J. Hydrol.* 41, 201–215.
- Pempkowiase J. Sikora A., & Biemacka E. (1999). Speciation of heavy metals in marine sediments vs. their bioaccumulation by Mussels. *Chemosphere*, 39(2), 313–321
- Pérez G. (2005) Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Phillips J. (2010). Evaluating the level and nature of sustainable development for a geothermal power plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14:2414–2425.
- Portugal E., Izquierdo G., Truesdell A., Alvarez J. (2005) The geochemistry and isotope hydrology of the Southern Mexicali Valley in the area of the

Cerro Prieto, Baja California (Mexico) geothermal field. *Journal of Hydrology* 313: 132–148.

- Rauret, G. (1998) *Talanta* 46(3), 449-455.
- Ruby M.V., Davis A., Schoof R. y Sellstone C.M. (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ. Sci. Technol.* 30, 422-430.
- Sinche González M. (2007). Evaluación del comportamiento ambiental de los contaminantes en residuos sólidos mineros metalúrgicos (RSMM) por el método de extracciones secuenciales y aplicación de modelos de movilidad y transporte, *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG*. Vol. 10. No. 19. pp. 78-86.
- Schrauzer, G.N. (2002). Lithium, *Journal of the American College of Nutrition*, Vol. 21, No. 1:14-21.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. (1998). APHA, AWWA, WEF. 21 ed. Washington.
- Thornton I., Davies D.J.A., Watt J.M. y Quinn M.J. (1990). Lead exposure in young children from dust and soil in the United Kingdom. *Environ. Health Perspect.* 89, 55-60.
- Tipping E., Thompson D.W., Ohnstad M., Hetherington N.B. (1986). Effects of pH on the release of metals from naturally-occurring oxides of Mn and Fe. *Environ. Technol.* 7, 109–114.
- Ure A.M, Quevauviller Ph, Muntau H., Griepink B. (1993). *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135.
- USEPA (1988). Method Study 37 – SW – 846 Method 3052 Acid Digestion of sediments, sludges, and soils. EPA Contract No. 68 – 03 –3254, Nov. 1988.
- Webster J.G., Nordstrom D.K. (2003). Geothermal Arsenic, En: Welch, A.H., y Stollenwerk, K.G., eds., *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*: Boston, Kluwer Academic Publishers, pp. 101-126.

- Welch, D. (1999). Arsenic Geochemistry of stream sediments associated with Geothermal waters at La Primavera Geothermal field, Mexico. New Mexico Institute of Mining and Technology, pp. 59.
- Winker C.D., Kidwell S.M. (1996). Stratigraphy of a marine rift basin: Neogene of the western Salton Trough, California. En: Abbott P.L., and Cooper J.D., eds., Field Conference Guidebook and volume for the annual convention, San Diego, California, May: Bakersfield, California, Pacific Section, American Association of Petroleum Geologists, pp. 295-336.
- WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. (2006). Volume 1. Recommendations. World Health Organization.
- Wong, S.C., Li, X.D. (2004). Pb contamination and isotopic composition of urban soils in Hong Kong. *Sci. Total Environ.* 319, 185–195.
- Zar J.H. (1996). *Biostatistical Analysis*. Prentice-Hall, London.
- Zhang H., Ma D.S., Hu X.X. (2002). Arsenic pollution in groundwater from Hetao Area, China. *Environmental Geology* 41, 638–643.10.

10. ANEXOS.

Anexo 10.1. Descripción de las muestras de suelos obtenidas en la zona de estudio.

CLAVE DE MUESTRA	PROFUNDIDAD	UBICACIÓN		DESCRIPCIÓN
		X	Y	
Volcán 1	Superficial	664654	3582745	Lodo adentro de volcancito
Volcán 2	Superficial	664650	3582740	Suelo lado volcancito. Charco
Volcán 3	Profunda- 55 cm	664660	3582753	Agujero, zona volcancito
CP1-1	Superficial	660122	3588315	Balneario- a un lado del volcán Cerro Prieto
CP1-2	Profunda- 25 cm	660122	3588315	Balneario
Delta1-1	Superficial	667012	3582721	Cerca Canal Delta
Delta1-2	Profunda- 33 cm	667012	3582721	Cerca Canal Delta
LV1	Superficial	663371	3587764	Laguna Vulcano
LV2	Superficial	663373	3587768	Laguna Vulcano lado volcán CP
131-1	Superficial	666974	3583689	Cerca de pozo 131 y Canal Delta
131-2	Profundo- 25 cm	666974	3583689	Cerca de pozo 131 y Canal Delta
506-1	Superficial	668941	3585972	Cerca Pozo 506, antes uso agrícola, Sales
506-2	Abajo de sales	668941	3585972	Cerca Pozo 506, abajo de presencia de sales
506-3	Profunda - 25 cm	668941	3585972	Cerca Pozo 506
506-4	+Profunda-35 cm	668941	3585972	Cerca Pozo 506
M110-1	Superficial	665644	3586902	Centro de CGCP, junto a pozo M110
M110-2	Profunda- 25cm	665644	3586902	Centro de CGCP, junto a pozo M110
UBC1-1	Superficial	669390	3587778	Cerca UABC. Agrícola
UBC1-2	Profunda- 25 cm	669390	3587778	Cerca UABC. Agrícola
II13-1	Superficial	666239	3584018	Cerca Piezómetro
D131	Superficial	666975	3583695	Sedimento del canal, descarga del pozo 131
S20-1	Profunda- 20 cm	660886	3582338	Al lado Piezómetro S20
S20-2	Profunda- 52 cm	660886	3582338	Al lado Piezómetro S20
CAN1-1	Superficial	665987	3588736	Cerca Canal Delta. Cultivo
CAN1-2	Profunda- 25 cm	665987	3588736	Cerca Canal Delta. Cultivo
CAN1-3	+Profunda-35 cm	663825	3589900	Cerca Canal Delta. Cultivo
ZAP-1	Superficial	660128	3582071	Atrás de piezómetro. Campo trigo
ZAP-2	Profunda 25 cm	660128	3582071	Atrás de piezómetro. Campo trigo
SA-1	Superficial	666014	3581588	Cerca a pozos someros. Zona agrícola
SA-2	Profunda- 29 cm	666014	3581588	Cerca a pozos someros. Zona agrícola

Anexo 10.2. Resultados de estándares y blancos en la extracción secuencial.

Elemento	Concentración del estándar	Concentración obtenida	Desviación estándar	% ER	Blancos
Arsénico	17.7 ± 0.8	20.6	1.4	16.6	0.001
Manganeso	538 ± 17	468.0	15	-12.9	ND
Plomo	18.9 ± 0.5	18.8	2.6	-0.5	0.001

Anexo 10.3. Resultados de análisis de concentración total en muestras de suelos.

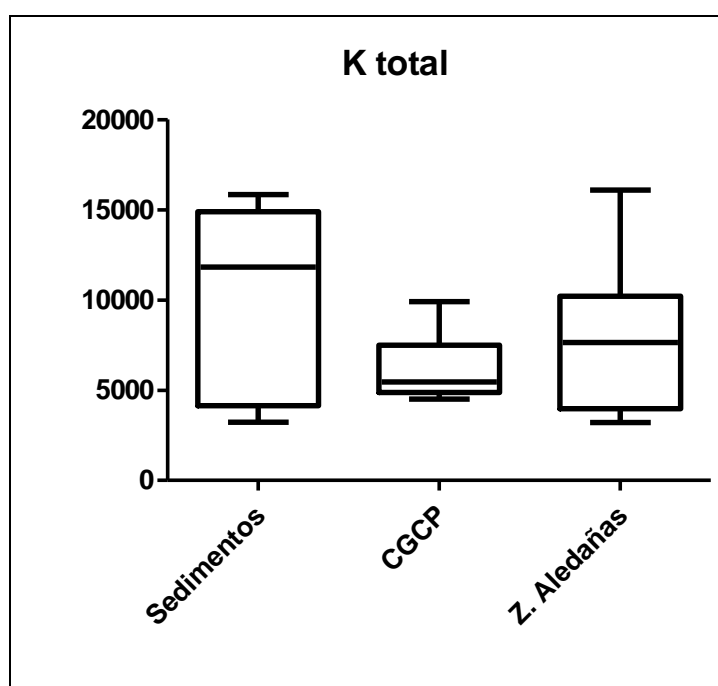
Campo	K (mg Kg ⁻¹)	S (%)	Pb (mg Kg ⁻¹)	Mn (mg Kg ⁻¹)	As (mg Kg ⁻¹)	Cd (mg Kg ⁻¹)
Volcán 1	8610	1,19	22,0	512,5	13,7	Nd
Volcán 2	11830	3,48	23,0	740,0	14,1	Nd
Volcán 3	5860	1,42	27,0	670,0	11,1	Nd
CP1-1 Sup	9680	0,43	21,0	687,5	96,3	Nd
CP1-2 Prof	16100	0,25	32,0	810,0	8,5	Nd
Delta1-1 Sup	3520	0,41	22,0	525,0	3,2	Nd
Delta1-2 Prof	4580	0,51	24,0	660,0	5,1	Nd
LV1	13950	0,07	12,0	2075,0	21,4	Nd
LV2	15840	Nd	9,0	1500,0	21,6	Nd
131-1 Sup	4830	0,65	24,0	562,5	3,3	Nd
131-2 25cm	5600	0,67	24,0	550,0	3,7	Nd
506-1 Sup	5060	2,41	25,0	562,5	2,9	Nd
506-2 Sup	6930	0,77	25,0	712,5	4,1	Nd
506-3 25cm	5020	0,43	27,0	637,5	3,6	Nd
506-4 35 cm	5320	0,40	26,0	620,0	3,8	Nd
M110-1 Sup	7690	0,19	37,0	762,5	4,7	Nd
M110-2	9900	0,16	31,0	712,5	4,6	Nd
UBC1-1 Sup	10480	0,58	51,0	937,5	5,2	Nd
UBC1-2 25cm	10130	0,83	49,0	900,0	5,1	Nd
II13-1 Sup	4500	0,11	17,0	500,0	3,1	Nd
D131	3220	0,07	152,0	787,5	22,7	Nd
S20-1 20cm	3940	0,34	16,0	500,0	4,7	Nd
S20-2 52cm	3980	Nd	19,0	625,0	4,9	Nd
CAN1-1 Sup	8100	Nd	38,0	912,5	8,3	Nd
CAN1-2 Prof	10460	Nd	40,0	962,5	9,1	Nd
CAN1-3 +Prof	9310	0,13	46,0	925,0	9,6	Nd
ZAP-1 Su	7190	0,05	31,0	762,5	7,1	Nd
ZAP-2 Prof	8570	0,10	35,0	1012,5	7,2	Nd
SA-1 Sup	6990	0,37	23,0	670,0	3,5	Nd
SA-2 29cm	3200	0,36	21,0	587,5	3,7	Nd

L.D. (Cd= 0.05, Pb= 0.2, As= 0.003) en mg/L y para S= 0.5%

Anexo 10.4. Análisis Estadístico para concentraciones totales.

Tabla I. Análisis estadístico para Potasio total y pruebas de normalidad.

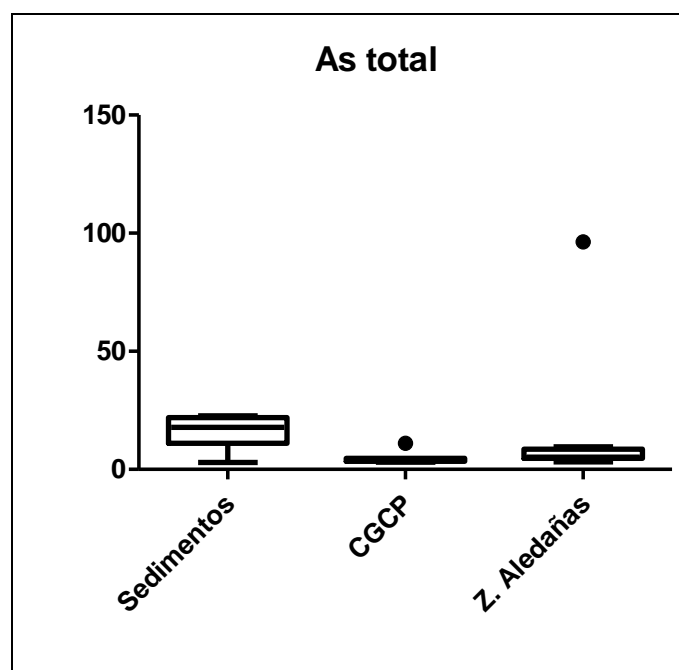
Potasio: Estadística descriptiva	Sedimentos	CGCP	Z. Aledañas
Número de datos (N)	5	8	14
Mínimo	3220	4500	3200
Percentil 25%	4140	4878	3970
Mediana	11830	5460	7645
Percentil 75%	14895	7500	10213
Máximo	15840	9900	16100
Media	9980	6224	7611
Desviación estándar	5555	1841	3631
Error estándar	2484	651	970.5
Test de normalidad KS			
Intervalo KS	0.2304	0.2576	0.1552
Valor P	P > 0.10	P > 0.10	P > 0.10
Pasó el test de Normalidad (alpha=0.05)?	Si	Si	Si



Grafica I. Diagrama de cajas y bigotes del potasio total

Tabla II. Análisis estadístico para Arsénico total y pruebas de normalidad.

Estadística descriptiva y test de normalidad	Sedimentos	CGCP	Z. Aledañas
Número de datos (N)	6	9	15
Mínimo	2.9	3.1	3.2
Percentil 25%	11	3.45	4.7
Mediana	17.75	3.8	5.2
Percentil 75%	21.88	4.65	8.5
Máximo	22.7	11.1	96.3
Media	16.07	4.667	12.1
Desviación estándar	7.562	2.471	23.39
Error estándar	3.087	0.8238	6.038
Test de normalidad KS			
Intervalo KS	0.2597	0.3835	0.4759
Valor P	P > 0.10	0.0004	P < 0.0001
Pasó el test de Normalidad (alpha=0.05)?	Si	No	No



Grafica II. Diagrama de cajas y bigotes del arsénico total.

Anexo 10.5. Tabla de la norma oficial mexicana nom-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

TABLA 1		
Concentraciones de referencia totales (CR_T) por tipo de uso de suelo.		
Contaminante	Uso agrícola/residencial /comercial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Arsénico	22	260
Bario	5 400	67 000
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo Hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1 600	20 000
Plata	390	5 100
Plomo	400	800
Selenio	390	5 100
Talio	5,2	67
Vanadio	78	1000

NOTA:

- En caso de que se presenten diversos usos del suelo en un sitio, debe considerarse el uso que predomine.
- Cuando en los programas de ordenamiento ecológico y de desarrollo urbano no estén establecidos los usos del suelo, se usará el valor residencial.

Anexo 10.6. Resultados de análisis de concentración soluble en muestras de suelos.

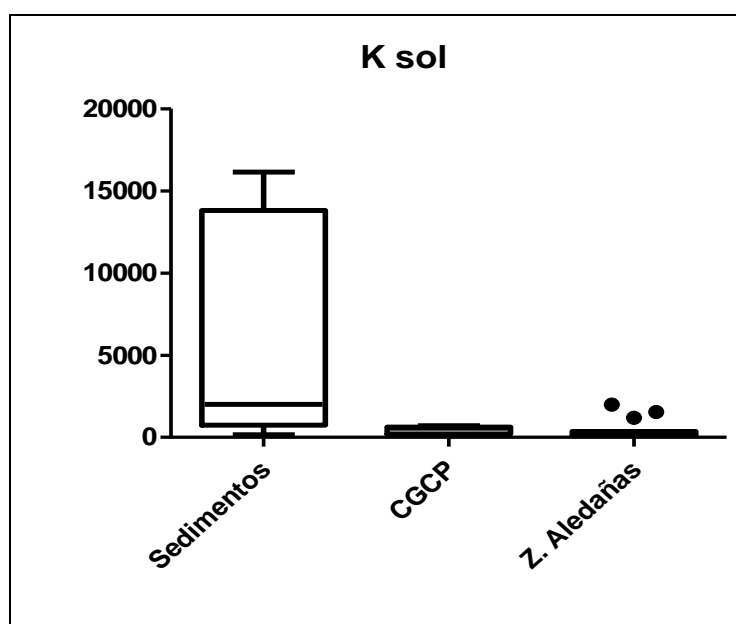
Campo	K (mg Kg ⁻¹)	Cl (mg Kg ⁻¹)	SO ₄ (mg Kg ⁻¹)	Pb (mg Kg ⁻¹)	Cd (mg Kg ⁻¹)	As (mg Kg ⁻¹)	B (mg Kg ⁻¹)
Volcán 1	152	122	9342	nd	nd	0,38	0.0
Volcán 2	2702	32300	43256	nd	0,14	2,44	77.2
Volcán 3	212	12700	9400	nd	0,02	0,58	7.4
CP1-1 Sup	2000	34400	4258	0,06	0,12	0,58	99.4
CP1-2 Prof	1540	15800	5344	nd	0,2	0,46	80.6
Delta1-1 Sup	110	19400	2924	nd	0,18	0,28	0.0
Delta1-2 Prof	96	7086	4814	nd	0,18	0,24	5.0
LV1	13036	159600	1674	nd	2,2	8,78	310.0
LV2	16140	208400	1496	nd	3,14	14,52	378.0
131-1 Sup	558	1810	8928	nd	0,02	0,36	12.8
131-2 25cm	204	3610	8868	nd	0,02	0,32	0.0
506-1 Sup	948	61300	103600	nd	0,5	1	23.8
506-2 Sup	406	10540	29160	nd	0,1	1	18.2
506-3 25cm	196	3690	14490	nd	0,02	0,54	0.0
506-4 35 cm	160	3630	12720	nd	0,02	0,5	0.0
M110-1 Sup	700	47750	6684	nd	0,1	0,58	0.0
M110-2	654	26250	5436	nd	0,08	0,52	0.0
UBC1-1 Sup	226	3350	17060	nd	0,5	0,54	9.6
UBC1-2 25cm	226	10500	25700	nd	0,06	0,68	0.0
II13-1 Sup	610	72000	2660	0,06	0,4	0,5	25.4
D131	1310	10400	182	0,08	0,12	1,72	22.0
S20-1 20cm	190	104	ND	nd	nd	0,38	0.0
S20-2 52cm	62	1444	382	nd	nd	0,18	0.0
CAN1-1 Sup	106	380	524	nd	nd	0,18	8.8
CAN1-2 Prof	100	880	3448	nd	0,02	0,18	7.4
CAN1-3 +Prof	104	892	3896	nd	0,02	Nd	7.2
ZAP-1 Su	170	3230	1440	nd	0,02	0,24	0.0
ZAP-2 Prof	178	5200	2976	nd	0,06	0,18	9.2
SA-1 Sup	1194	35700	1846	nd	0,14	0,42	19.4
SA-2 29cm	358	4860	1222	nd	nd	0,18	7.2

L.D.(Cd=0.001, Pb=0.003, As=0.010, B=0.3) en mg/L

Anexo 10.7. Análisis Estadístico para concentraciones solubles.

Tabla III. Análisis estadístico para potasio soluble y pruebas de normalidad.

Estadística descriptiva y test de normalidad	Sedimentos	CGCP	Z. Aledañas
Número de datos (N)	6	9	15
Mínimo	152	160	62
Percentil 25%	749	204	104
Mediana	2006	558	178
Percentil 75%	13812	632	358
Máximo	16140	700	2000
Media	5715	428.9	444
Desviación estándar	6992	226.6	610.9
Error estándar	2854	75.54	157.7
Test de normalidad KS			
Intervalo KS	0.3334	0.2752	0.3727
Valor P	0.0359	0.048	P<0.0001
Pasó el test de Normalidad (alpha=0.05)?	No	No	No
Test de normalidad de D'Agostino & Pearson			
K2	N muy pequeña	6.327	11.66
Valor P		0.0423	0.0029
Pasó el test de Normalidad (alpha=0.05)?		No	No



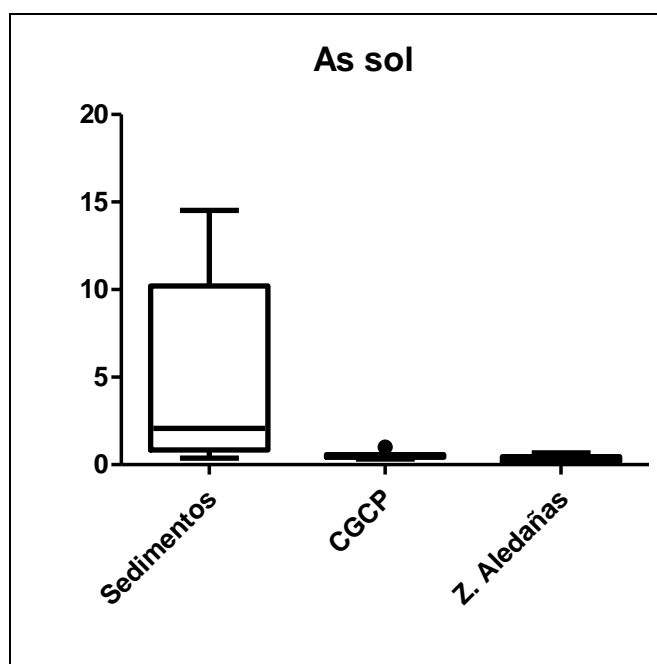
Grafica III. Diagrama de cajas y bigotes del Potasio soluble.

Tabla IV. Prueba de diferencias entre zonas para el potasio soluble.

Test de Kruskal-Wallis		
Valor P	0.0184	
Valor P exacto o Aproximado?	Aproximación Gaussiana	
Hay variaciones significativas entre las medias (P < 0.05)	Si	
Número de grupos	3	
Estadística de Kruskal-Wallis	7.995	
Test de comparación múltiple de Dunn	Diferencia en la suma de intervalos	Significativo? P < 0.05?
Sedimentos vs CGCP	7.333	No
Sedimentos vs Z. Aledañas	11.93	Si
CGCP vs Z. Aledañas	4.6	No

Tabla V. Análisis estadístico para arsénico soluble y pruebas de normalidad.

Estadística descriptiva y test de normalidad	Sedimentos	CGCP	Z. Aledañas
Número de datos (N)	6	9	15
Mínimo	0.38	0.32	0
Percentil 25%	0.845	0.43	0.18
Mediana	2.08	0.52	0.24
Percentil 75%	10.22	0.58	0.46
Máximo	14.52	1	0.68
Media	4.807	0.5444	0.3147
Desviación estándar	5.645	0.1933	0.1877
Error estándar	2.305	0.06444	0.04846
Test de normalidad KS			
Intervalo KS	0.3291	0.3159	0.1879
Valor P	0.0411	0.01	P > 0.10
Pasó el test de Normalidad (alpha=0.05)?	No	No	Si



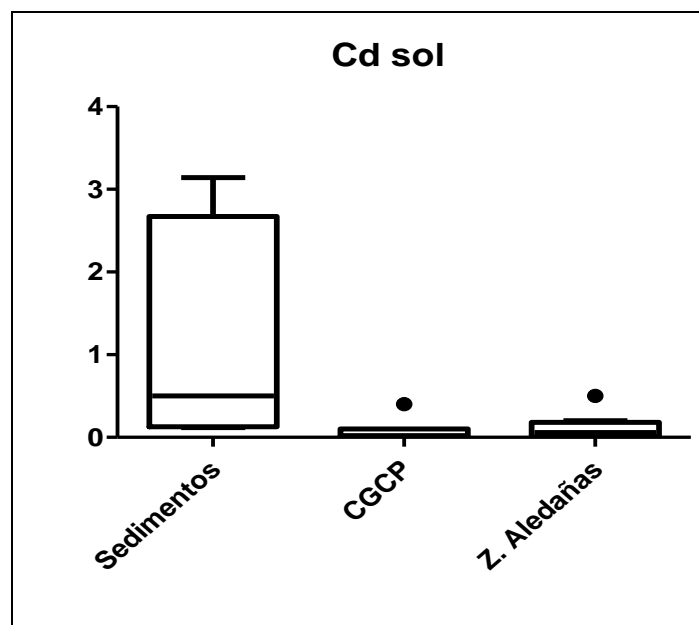
Grafica IV. Diagrama de cajas y bigotes del Arsénico soluble.

Tabla VI. Prueba de diferencias entre zonas para el arsénico soluble.

Test de Kruskal-Wallis		
Valor P	0.0167	
Valor P exacto o Aproximado?	Aproximación Gaussiana	
Hay variaciones significativas entre las medias ($P < 0.05$)	Si	
Número de grupos	3	
Estadística de Kruskal-Wallis	8.18	
Test de comparación múltiple de Dunn	Diferencia en la suma de intervalos	Significativo? $P < 0.05$?
Sedimentos vs CGCP	13.11	Si
Sedimentos vs Z. Aledañas	6.467	No
CGCP vs Z. Aledañas	-6.644	No

Tabla VII. Análisis estadístico para cadmio soluble y pruebas de normalidad.

Estadística descriptiva y test de normalidad	Sedimentos	CGCP	Z. Aledañas
Número de datos (N)	5	9	15
Mínimo	0.12	0.02	0
Percentil 25%	0.13	0.02	0
Mediana	0.5	0.02	0.06
Percentil 75%	2.67	0.1	0.18
Máximo	3.14	0.4	0.5
Media	1.22	0.08667	0.1
Desviación estándar	1.373	0.1229	0.1329
Error estándar	0.6141	0.04096	0.03431
Test de normalidad KS			
Intervalo KS	0.3	0.3457	0.2259
Valor P	P > 0.10	0.0027	0.0381
Pasó el test de Normalidad (alpha=0.05)?	Si	No	No
Test de normalidad de D'Agostino & Pearson			
K2	N muy pequeña	19.63	18.32
Valor P		P<0.0001	0.0001
Pasó el test de Normalidad (alpha=0.05)?		No	No



Grafica V. Diagrama de cajas y bigotes del cadmio soluble.

Tabla VIII. Prueba de diferencias entre zonas para el cadmio soluble.

Test de Kruskal-Wallis		
Valor P	0.0211	
Valor P exacto o aproximado?	Aproximación Gaussiana	
Hay variaciones significativas de las medias. ($P < 0.05$)	Si	
Numero de grupos	3	
Estadística de Kruskal-Wallis	7.718	
Test de comparación múltiple de Dunn	Diferencia en la suma de intervalos	Significativo ? $P < 0.05$?
Sedimentos vs CGCP	11.67	Si
Sedimentos vs Z. Aledañas	11.37	Si
CGCP vs Z. Aledañas	-0.3	No

Anexo 10.8. Mineralogía de muestras de suelos mediante DRX.

Muestra	Fases identificadas
Muestras dentro del CGCP	
Volcán 1	Cuarzo, sanidina, calcita, pirita, montmorillonita, biotita, calcosiderita
Volcán 2 (sedimento de una laguna seca)	Cuarzo, ortoclasa, biotita, yeso, montmorillonita, hematita, oxihidróxido de hierro
Volcán 3	Cuarzo, calcita, ortoclasa, pirita, caolinita, montmorillonita, biotita
CP1-1 Sup	Cuarzo, albita, microclina, sulfato de plomo, calcita, oxihidróxido de hierro, montmorillonita
LV1	Cuarzo, halita, calcita, pirita
131-1 Sup	Cuarzo, ortoclasa, albita, anortita, biotita, óxido e hidróxido de hierro
506-1 Sup	Cuarzo, anortita, tenardita, hidróxido de hierro, halita
506-2 Sup	Cuarzo, microclina, albita, calcita, yeso, biotita, caolinita
506-4 35 cm	Cuarzo, anortita, microclina, biotita, caolinita, hidróxido de hierro
M110-1 Sup	Cuarzo, albita, muscovita, calcita, halita, hidróxido de hierro, puede tener clinocloro
II13-1 Sup	Cuarzo, anortita, calcita, halita, biotita, hematita, montmorillonita, clorita
D131	Material amorfo, cuarzo, calcita, halita, caolinita, albita
Muestras aledañas al CGCP	
S20-1 20cm	Cuarzo, ortoclasa, anortita, biotita
CAN1-1 Sup	Cuarzo, calcita, sanidina, caolinita
CAN1-3 + Prof (35 cm)	Cuarzo, calcita, caolinita, ortoclasa, albita
ZAP-1 Sup	Cuarzo, calcita, caolinita, biotita, sanidina, albita
ZAP-2 Prof	Cuarzo, calcita, caolinita, biotita, ortoclasa, albita
SA-1 Sup	Cuarzo, calcita, caolinita, ortoclasa, albita, oxihidróxido de hierro
Delta 1-1 Sup	Cuarzo, sanidina, calcita, albita, caolinita, montmorillonita, biotita, hidróxido de hierro, yeso
Delta 1-1 Prof	Cuarzo, calcita, anortita, hematita, hidróxido de hierro, biotita, caolinita