



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INSTITUTO DE GEOLOGÍA

GEOLOGÍA AMBIENTAL

Estudio de los procesos geoquímicos del As en ambientes afectados por actividades minero metalúrgicas y su aplicación para la remediación de sitios contaminados.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A:

M en C. MARGARITA EUGENIA GUTIÉRREZ RUIZ

Director de Tesis
Dr. Mario Villalobos Peñalosa
Instituto de Geología

Ciudad Universitaria, D.F.

Septiembre 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



AGRADECIMIENTOS

Esta tesis es parte de un estudio que se llevó a cabo para el Grupo México por invitación del Ing. Vidal Muhech, actualmente vicepresidente de ingeniería y construcción de Southern Copper Corporation, para realizar el diagnóstico ambiental de un predio en el que funcionó durante casi un siglo una fundición de plomo, y proponer criterios científicos para la remediación de los suelos y su integración urbana.

El carácter interdisciplinario de la investigación y el estudio de los fenómenos que ocurren en los suelos a nivel molecular, permitieron que los criterios planteados se hayan convertido en una sólida base para otros proyectos de recuperación de suelos afectados por las actividades de la industria minero-metalúrgica, además de que el modelo conceptual y la medición de la fracción geodisponible para evaluar el riesgo ambiental, fueron utilizados para la elaboración de la NOM-147-SEMARNAT-2004, que es la norma que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por elementos potencialmente tóxicos.

Para realizar este estudio conté con valiosos apoyos a los que quiero expresar mi reconocimiento. En primer término a toda mi familia, especialmente a mis hijos por haber comprendido la importancia que tiene para mí la investigación científica; a mis colaboradores que me han ayudado a realizar mi labor de investigación y mantener el entusiasmo, inclusive en épocas laborales muy complicadas; al presidente, directivos y, en general, a todos los miembros del Grupo México que me otorgaron su confianza para dirigir este proyecto y aportaron los recursos para llevarlo a cabo; y a mis amigos que no dejaron de recordarme lo importante que era la terminación de esta tesis. Hago un reconocimiento especial a mi asesor de tesis, el Dr. Mario Villalobos Peñalosa, y también al comité tutorial y a los miembros del jurado de examen de grado, ya que sus comentarios me ayudaron a mejorar diversos aspectos de la tesis.

En el ámbito de las técnicas especiales, quiero nombrar expresamente a aquellos que colaboraron, ya sea en el diseño del muestreo, la preparación de las muestras, el manejo del equipo o en la interpretación de los resultados: Dra. Agueda Ceniceros, Dra. Patricia Santiago, Dr. Martín Viera, técnico Luis Rendón, Ing. Ivan Puente, M. en C. Gerardo Martínez, Ing. Heriberto Rosas e Ing. Daniel Quiroz. Y, en general, expreso mi reconocimiento al personal del Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente del Instituto de Geografía que participaron en el muestreo y la realización de los análisis de agua y suelo, con una mención especial para Elena Guzmán, ya que los resultados del trabajo de este grupo aportaron las evidencias que me permitieron plantear la hipótesis central de esta tesis: el mecanismo de atenuación del arsénico en el suelo.

Por último, quiero mencionar que este estudio viene a cumplir tardíamente con mi meta de realizar una tesis sobre residuos ya que tuvo que posponerse pues hasta hace poco tiempo, no era un tema aceptado para obtener el grado de doctor. Ciertamente, en los últimos años, el avance en la comprensión de las nuevas ramas de la ciencia en que participan muchas disciplinas ha sido tan importante, que actualmente ya se estimula a los estudiantes a trabajar en ellas. No obstante, todavía queda mucho camino por andar y sería deseable que las nuevas generaciones de directores de los centros de investigación creados con una visión disciplinaria sean más comprensivos con los grupos que trabajan en estudios de carácter interdisciplinario, como es el caso de la biogeoquímica ambiental, pues se requiere de su apoyo para avanzar a mayor velocidad.



CONTENIDO

Agradecimientos	i
Contenido	ii
Listado de cuadros	iv
Listado de figuras	vi
Resumen	x
Summary	xi
INTRODUCCIÓN	1
1 ANTECEDENTES	2
1.1 Ubicación del predio en estudio	2
1.2 Evolución de la planta industrial	4
1.3 Descripción de los residuos	4
1.4 Descripción del predio antes de la remediación	7
1.4.1 Situación antes de la remediación	7
1.4.2 Primer confinamiento	9
1.5 Aspectos geológicos	14
1.5.1 Características regionales	14
1.5.2 Aspectos hidrogeológicos	14
1.5.3 Aspectos climáticos	18
1.6 Análisis de agua y suelo realizados en el periodo 1992-1999	18
1.6.1 Aguas subterráneas	18
1.6.2 Suelos	18
2 EVALUACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA	21
2.1 Fuentes potenciales de contaminación	21
2.2 Diseño del muestreo	21
2.3 Análisis de agua	22
2.4 Resultados de análisis de agua subterráneas	25
2.5 Calidad química de las aguas subterráneas	36
3 EVALUACIÓN DEL SUELO Y SUBSUELO	40

3.1	Muestreo de suelos	40
3.2	Análisis de suelos	46
3.3	Análisis de subsuelo	46
3.4	Resultados y discusión	47
3.4.1	Suelos	47
3.4.2	Subsuelo	62
3.5	Evaluación de la movilidad de EPT	73
3.5.1	Tiempo de transporte de la solución a través del subsuelo	73
3.5.2	Comportamiento del As en el agua subterránea	74
3.5.3	Fracciones geodisponible y biodisponible	76
4	GEOQUÍMICA DEL ARSÉNICO	84
4.1	Antecedentes del As	84
4.2	Caracterización de muestras seleccionadas	86
4.3	Especiación	96
4.3.1	Fraccionamiento	96
4.3.2	Aspectos cinéticos	112
4.3.3	Simulación termodinámica de la solubilidad del As	114
4.3.4	Análisis no destructivos	121
4.3.5	Discusión	130
5	CRITERIOS DE RESTAURACIÓN	133
5.1	Modelo conceptual	133
5.2	Determinación del nivel de remediación de los suelos	141
5.3	Propuesta de zonificación	146
5.4	Ejemplo de una distribución óptima de la zonificación	148
5.5	Seguimiento de los trabajos de remediación del predio en estudio	149
	CONCLUSIONES	152
	BIBLIOGRAFÍA	155

LISTA DE CUADROS

1.1	Principales componentes de los residuos generados en la Planta Monterrey	5
1.2	Media, valor máximo y desviación estándar de los EPT en suelos (Hydrometrics, 1992)	19
1.3	Media, valor máximo y desviación estándar de los EPT en suelos (IMMSA 1999)	20
2.1	Ejemplos del balance iónico en los que el porcentaje de diferencia entre cationes y aniones eran los menores (muestras 155, 324 y 334 de aguas subterráneas)	34
2.2	Resultados de los análisis químicos del agua subterránea (bicarbonatada-cálcica)	38
2.3	Resultados de los análisis químicos del agua subterránea sulfatada-sódica	39
2.4	Resultados de los análisis químicos en agua subterránea del tipo sulfatada-cálcica	39
3.1	Características de las zonas diferenciadas establecidas para el muestreo de suelos en la Planta Monterrey	42
3.2	Comparación entre la varianza de la red construida con los datos existentes y la de la red obtenida aplicando la metodología de <i>Kriging</i>	43
3.3	Descripción de los puntos y muestras analizadas	45
3.4	Estadística descriptiva de las concentraciones de los elementos determinados en suelos y subsuelo	49
3.5	Comparación de las medias de los elementos determinados en los suelos de Monterrey	50
3.6	Concentraciones y valores de tendencia central de los suelos de la zona habitacional y canchas deportivas	53
3.7	Concentraciones y valores de tendencia central de los suelos ubicados en el sur de la zona habitacional y canchas deportivas	53
3.8	Resultados del análisis de suelos seleccionados de la zona con predominio de paspurrias	55
3.9	Factores de correlación en suelos seleccionados de la Zona con predominio de paspurrias, n = 5. Los valores > 0.68 son estadísticamente significativos (95 %)	56
3.10	Análisis de muestras seleccionadas por su alto contenido de Sb, en toda el área industrial	56
3.11	Datos de los suelos del punto de muestreo PT-15 de la zona con escoria antimonial, que presentaba signos de un alto contenido de residuos	57
3.12	Factores de correlación de 3 muestras de suelos del punto PT-15 de la zona con escoria antimonial, que presentaba signos de un alto contenido de residuos. Los valores significativos estadísticamente (95%) son los mayores a 0.999	57
3.13	Datos de suelos con alta concentración de Fe y baja CE	59
3.14	Coefficientes de correlación de las concentraciones de EPT en suelos con alta concentración de Fe y baja CE	59
3.15	Cálculo de la presión de CO ₂ en muestras de "residuos" y "suelos"	79
4.1	Características generales de las muestras seleccionadas para el estudio de la geoquímica del arsénico	87

4.2	Clasificación de las muestras en “residuos” y “suelos”, con base en los valores de la función $As + pH^3$ que se utilizó para magnificar las diferencias en basicidad, y los valores de los parámetros generales	90
4.3	Valores de fondo en suelos naturales no afectados por actividades antropogénicas de Nuevo León	92
4.4	Factores de correlación de muestras clasificadas como residuos sin incluir a la PT-15A, PT-06 y PT 36 (n=5)	94
4.5	Factores de correlación de muestras clasificadas como “suelos” (n=5)	94
4.6	Resultados de la extracción secuencial en las muestras denominadas “residuos”	98
4.7	Resultados de la extracción secuencial en las muestras denominadas “suelos”	99
4.8	As soluble en agua y pH en “residuos”	101
4.9	As soluble en agua y pH en “suelos”	101
4.10	Factores de correlación de las fracciones obtenidas en el grupo de muestras en el que el As se extrae con NaOH	107
4.11	Factores de correlación de las fracciones obtenidas en el grupo de muestras en el que el As se extrae en diversas fracciones	107
4.12	Valores reportados de puntos de carga cero de los óxidos de Fe, Zn y Pb más comunes	118
4.13	Constantes de equilibrio de los arseniatos que forman parte de la base de datos del programa modificado de MINEQL+, señalando las regiones en que se encuentran precipitados	119
4.14	Resultados del Análisis por fluorescencia de Rayos X	120
4.15	Resultados del Análisis semicuantitativo MEB-EDS para la muestra PT-06	122
4.16	Resultados del análisis semicuantitativo por TEM-EDS de una nanopartícula rica en As y Pb, de la muestra PT-06	127
4.17	Comparación de las distancias interplanares obtenidas por microscopia de alta resolución para una nanopartícula rica en As y Pb de la muestra PT-06. “Crystallographic and Crystallochemical Database for Mineral and their Structural Analogues”	127
5.1	Concentración de As en suelos (mg/kg) calculada para un riesgo de 1×10^{-4}	143

■ LISTA DE FIGURAS

1.1	Ubicación del predio en estudio en el área metropolitana de la Ciudad de Monterrey, N.L.	3
1.2	Ubicación de las instalaciones industriales y de servicio en la Planta Monterrey	8
1.3	Fotografía aérea del predio antes y después de la construcción del primer confinamiento	10
1.4	Plano del confinamiento de Hydrometrics (1992)	11
1.5	Corte transversal que muestra la estratigrafía del confinamiento	13
1.6	Mapa geológico regional	15
1.7	Columna litológica del terreno donde se ubica el predio de la Planta Monterrey	17
2.1	Ubicación de los pozos de agua muestreados	23
2.2	Distribución de los pozos de agua muestreados por zonas	24
2.3	Curvas de igual elevación del nivel estático del acuífero en la Planta Monterrey	26
2.4	Distribución de los valores de la conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) del agua subterránea del municipio de Monterrey	27
2.5	Distribución de los valores de la conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) del agua subterránea del municipio de Monterrey, sin incluir pozos del sector industrial oeste de la Zona A	28
2.6	Profundidad de pozos y concentraciones de As y Se en el agua subterránea del Municipio de Monterrey	29
2.7	Distribución de las concentraciones de As (mg/L) en pozos del municipio de Monterrey	30
2.8	Distribución de arsénico (mg/L) y sulfatos (mg/L) en aguas subterráneas del municipio de Monterrey	32
2.9	Distribución de las concentraciones de arsénico (mg/L) y cloruros (mg/L) en aguas subterráneas del municipio de Monterrey	33
2.10	Clasificación del agua subterránea del Municipio de Monterrey (Diagrama de Piper)	35
2.11	Concentración de As en agua subterránea de pozos de la zona histórica industrial de la ciudad de Monterrey	40
3.1	Plantilla de muestreo de suelos y ubicación de sondeos de subsuelo en el predio de la Planta Monterrey	44
3.2	Profundidad del techo de la capa de arcilla café claro	48
3.3	Zonificación del predio de la Planta Monterrey con base en la información de los sitios utilizados para depositar residuos antes de la construcción del confinamiento	52
3.4	Zonificación del predio de acuerdo al nivel de afectación e identificación de los posibles tipos de residuos presentes en los suelos	60
3.5	Perfiles típicos de la concentración de Se, As y Pb en suelos (0-1.80 m)	61
3.6	Distribución vertical (15 y 60 cm) y horizontal de plomo en el predio en estudio	63
3.7	Distribución vertical (120 y 180 cm) y horizontal de plomo en el predio en estudio	64
3.8	Distribución vertical (15 y 60 cm) y horizontal de arsénico en el predio en estudio	65

3.9	Distribución vertical (120 y 180 cm) y horizontal de arsénico en el predio en estudio	66
3.10	Columna litológica generalizada del área de estudio	67
3.11	Sección Transversal W-E, de la parte central de la zona de estudio	68
3.12	Comportamiento de As y Pb en el sondeo PA (0-30m)	70
3.13	Comportamiento de As y Pb en el sondeo PB (0-40 m). Escala logarítmica	70
3.14	Comportamiento de As y Pb en el sondeo PC	71
3.15	Comportamiento de As y Pb en el sondeo PD	71
3.16.	Tiempo para que una solución alcance el acuífero a partir de la superficie	74
3.17	Comportamiento histórico de la concentración de arsénico (As) en aguas subterráneas de los pozos de monitoreo PC y PB. El primer análisis corresponde a la muestra colectada el 29 de septiembre de 1995 y el pozo se construyó en enero de 1995	75
3.18	Relación entre $As_{soluble}$ (laboratorio) vs $As_{soluble}$ (calculado) para muestras con As_{total} menor a 1 250 mg/kg y pH menor a 10.33	81
3.19a	Gráfica de $As_{soluble}$ en residuos en función de As_{total} y del pH, para muestras con $As_{total} > 1\ 250$ mg/kg	81
3.19b	Gráfica de As soluble en suelos en función de As total y del pH, para muestras con As total < 1 250 mg/kg y pH < 10.33	82
4.1	Ubicación de las muestras seleccionadas para los estudios de la geoquímica del arsénico en los suelos del predio en estudio	86
4.2	Gráfica comparativa de los principales parámetros medidos en las muestras, y PT-15A, PT-06, PT-36	93
4.3	Gráfica comparativa de los principales parámetros medidos en las muestras de “residuos” con menores concentraciones de As	93
4.4	Gráfica comparativa de los principales parámetros medidos en las muestras clasificadas como “suelos”	95
4.5a	Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) del As	97
4.5b	Especies del As y carbonatos en función del pH	97
4.6	Diagrama de barras de los resultados de la extracción secuencial en “residuos y suelos”	100
4.7	Fraccionamiento de As en muestras en que la mayor recuperación se obtiene con NaOH	102
4.8	Fraccionamiento de Pb en muestras en que la mayor recuperación de As se obtiene con NaOH	102
4.9	Fraccionamiento de Fe en muestras en que la mayor recuperación de As se obtiene con NaOH	103
4.10	Fraccionamiento de Cu en muestras en que la mayor recuperación de As se obtiene con NaOH	103
4.11	Fraccionamiento del Ca y Zn en muestras en que la mayor recuperación de As se obtiene con NaOH	103
4.12	Fraccionamiento de As en muestras en las que se recupera con diferentes extractantes	104

4.13	Fraccionamiento de Pb en muestras en las que el As se recupera con diferentes extractantes	104
4.14	Fraccionamiento de Fe en muestras en que el As se recupera con diferentes extractantes	105
4.15	Fraccionamiento de Cu en muestras en que el As se recupera con diferentes extractantes	105
4.16	Fraccionamiento de Ca y Zn en muestras en que el As se recupera con diferentes extractantes	105
4.17	Resultados del fraccionamiento en muestras en que el As se recupera con NaOH	108
4.18	Resultados del fraccionamiento en muestras en que el As se recupera con NaOH y HCO ₃	109
4.19	Resultados del fraccionamiento para las muestras en que el As se recupera en diferentes extractantes	109
4.20	Seguimiento durante 200 horas de la extracción de As con agua mediante la medición de la conductividad eléctrica, en las muestras PT-06 y PT-36	111
4.21	Seguimiento durante 140 horas de la extracción de As con agua en la muestra PT-36	111
4.22	Seguimiento de la extracción de As con HCO ₃ ⁻ (0.5 M) durante 80 horas	112
4.23	Seguimiento de la extracción de As con NaOH (0.1 M) durante 80 horas	112
4.24	Curvas de solubilidad teóricas de As en las muestras en que este elemento se recupera principalmente en la fracción de NaOH (0.1 M)	113
4.25	Curvas de solubilidad teóricas de Pb en las muestras en que el As se recupera principalmente en la fracción de NaOH (0.1 M)	114
4.26	Curvas de solubilidad teóricas del As en las muestras en que se recupera en diferentes fracciones (aparece la muestra PT-06 que no pertenece a este grupo por motivos de comparación)	114
4.27	Simulación termodinámica del comportamiento del As en la muestra PT-20 en el intervalo de pH de 0 a 14 y valores experimentales de solubilidad en H ₂ O y pH 13	115
4.28	Simulación termodinámica del comportamiento del As en la muestra PT-06 en el intervalo de pH de 0 a 14 y valores experimentales	116
4.29	Simulación termodinámica del comportamiento del As en la muestra PT-08 en el intervalo de pH de 0 a 14	117
4.30	Simulación del comportamiento del As en la muestra PT-15A en el intervalo de pH de 0 a 14	118
4.31	Imagen de la micrografía de la muestra PT-06 (X250)	122
4.32	Imagen de la partícula 4 de la muestra PT-06 con un aumento (X 5000) y resultados del análisis semi-cuantitativo por MEB-EDS	123
4.33	Imagen con un aumento de X 1 700 en la que se observan las partículas 1 y 5 de la muestra PT-06 y resultados de los análisis elementales semicuantitativos	123
4.34	Imagen de partículas de < 40 µm de la muestra PT-36 (X 250)	124
4.35	Imagen con un aumento de X 4,500 de una partícula de aproximadamente 5 µm de la muestra PT-36	124
4.36	Micrografía de alta resolución (MET) de una partícula de aproximadamente 5 nm de la muestra PT-06	126

4.37	Micrografía de alta resolución y el patrón de difracción de electrones de una nanopartícula rica en As y Pb de la muestra PT-06	126
4.38	Predominio de especies del As ⁵⁺ de acuerdo a los resultados de la simulación realizada para la muestra 15-A en un sistema cerrado a CO ₂	131
4.39	Predominio de especies del Pb ²⁺ de acuerdo a los resultados de la simulación realizada para la muestra 15-A en un sistema cerrado a CO ₂	131
5.1	Modelo conceptual de riesgo ambiental y su aplicación al predio en estudio	134
5.2	Áreas de influencia de suelos con pH mayores a 8.8, y con sitios con As soluble mayores a 5.0 mg/L y concentraciones de As total superiores a 400 mg/kg	143
5.3	Propuesta de zonificación	147
5.4	Vista aérea del predio después de la remediación de los suelos en donde se pueden observar los dos confinamientos construidos para almacenar los residuos de naturaleza inorgánica	149
5.5	Vista de los confinamientos construidos en el predio en estudio	149

RESUMEN

Se llevó a cabo el diagnóstico ambiental de un terreno en donde operó una fundición de plomo durante casi un siglo. El objetivo del estudio fue establecer los criterios de remediación y las acciones necesarias para lograr la remediación de los suelos y la integración del predio al área urbana. Se aplicó un modelo conceptual basado en los mecanismos de retención físicos y químicos de los contaminantes.

Se analizaron muestras de suelo, subsuelo y agua profunda, y se evaluó un confinamiento que existía en el predio. Se determinó el nivel de contaminación del agua en 9 pozos ubicados en el terreno y 34 pozos del área metropolitana. En el agua se analizaron el pH, CE, temperatura, Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , $[\text{CO}_3]_t$, Pb_t , As_t y Se_t . En 378 suelos de 118 puntos (0 a 40 m de profundidad) se cuantificaron As, Cd, Cu, Fe, Mn, Sb, Se, Pb y Zn "totales" por ICP, AA y FRX, así como el pH y CE. En muestras seleccionadas de suelo se analizó la concentración de As soluble en agua meteórica y en extracto PECT, y se realizaron extracciones secuenciales siguiendo la cinética de equilibrio y determinando los porcentajes de recuperación.

Las concentraciones de As y Se en pozos de agua potable fueron menores al límite máximo permisible (0.025 mg/L) pero algunos pozos industriales lo sobrepasaron. Las mayores concentraciones se determinaron en pozos de una industria vecina al predio. Los análisis de los suelos y subsuelo del terreno indicaron que los contaminantes se concentraron en la superficie, decreciendo rápidamente con la profundidad. En una gran parte de los suelos la fracción soluble de As resultó independiente de la concentración total y la solubilidad fue menor a la del arseniato de calcio que era el compuesto presente en los residuos, lo cual sugirió la formación en el suelo de arseniatos más insolubles. Con los datos de las concentraciones totales de 13 muestras que presentaron altas concentraciones de As total y bajas de As soluble, se aplicó un programa termodinámico alimentado con las constantes de formación de arseniatos metálicos reportadas hasta 2008. Los valores teóricos de solubilidad que se calcularon fueron análogos a los experimentales, lo cual aportó evidencias de la formación de arseniatos de plomo (duftita e hidroximetita) en suelos con una alta relación Pb/Fe. Mediante MEB y MET se identificaron experimentalmente como posibles minerales duftita, hidroximetita, arsenbrackebuschita y arsentsumebita. La formación de estos arseniatos representa un mecanismo de atenuación natural de gran importancia para el As.

Por su toxicidad, concentración, correlación con el resto de los contaminantes, movilidad y reactividad en el suelo, el As fue el elemento más significativo. Por lo tanto, se establecieron los límites de remediación considerando la cantidad total o la soluble de este elemento: a) 500 mg/kg de As total calculada a partir de un modelo de riesgo a la salud o b) 5 mg/L As extraído en agua meteórica, valor que se estimó considerando los mecanismos de retención identificados en el sitio de estudio. Se determinó que todos los suelos cuyas concentraciones sobrepasaban estos valores debían ser almacenados en un confinamiento que debía ser construido *in situ*, para evitar el traslado de suelos contaminados a través de zonas urbanas. Se recomendó construir el confinamiento sobre la superficie natural para no afectar la capa natural de arcilla y facilitar su mantenimiento. Se estableció una zonificación del terreno considerando los diferentes usos previstos para el terreno: confinamiento, jardines, servicios y vivienda. En la zona de confinamiento se estableció un área de amortiguamiento.

■ SUMMARY

An environmental assessment was performed on a terrain where a lead smelter operated for nearly a hundred years with the aim to achieve its integration to the urban surroundings. To evaluate risk a conceptual model was developed that considered primarily the physical and chemical retention mechanisms of the contaminants present.

Samples of soil, subsoil, and ground water were analyzed as well as a waste confinement that existed in the area was evaluated. Levels of water pollution were determined in 9 wells located within the terrain and 34 wells of the surrounding metropolitan area. The parameters determined were pH, EC, temperature, Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , $[\text{CO}_3]_t$, P_t , As_t and Se_t . In 378 soil samples from 118 sampling points (0-40 cm depth) "total" concentrations of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Sb, Se, Pb and Zn were determined by ICP, AA and XRF, as well as pH and EC. Soluble As fractions were analyzed in selected samples using meteoric water and a PECT extract, and sequential extractions were performed following their equilibration kinetics and recoveries.

As and Se concentrations in water wells used for drinking were found below the permissible level (0.025 mg/L), but in some industrial wells the levels surpassed the latter. The highest concentrations were found in the wells of a plant neighboring the site and in two wells within the terrain. Soil and subsoil analyses indicated that the potentially toxic elements became concentrated at the surface, decreasing rapidly with depth. In the majority of soils the soluble As fraction turned out to be independent of the total As concentration and the solubility was found lower than that of calcium arsenates, which were the original sources of As pollution. This suggested formation mechanisms of more insoluble arsenates in the soils. Using the data of total concentrations from 13 samples that showed high total As concentrations but low soluble levels, a thermodynamic code was applied that was updated with the formation constants of metallic arsenates reported up to 2008. The theoretical solubility values that were calculated with this code matched closely the experimental ones. The theoretical simulations and experimental data provided evidence for the formation of lead arsenates (duftite and hydroxymimetite) in soils with a considerable lead content relative to iron (Pb/Fe ranging from 0.80 to 7.5). Using SEM and TEM the possible presence of the minerals duftite, hydroxymimetite, arsenbrackebuschite, and arsentsumebite was independently confirmed. The formation of these arsenates represents an As attenuation mechanism of great importance that controls is transport and fate. Because of its toxicity, concentration levels, correlation with the remaining contaminants, mobility, and reactivity in soil, As was the most significant pollutant considered, and for this reason alternative remediation limits were established based on total or on soluble contents: a) 500 mg/kg total, calculated from a model of risk to health, and b) 5 mg/L aqueous, extracted with meteoric water, which was estimated considering the retention mechanisms identified in the study site. It was concluded that all soils surpassing either one of these values should be stored in a secondary confinement within a "stable geologic formation", the construction of which should be sought for as close to the site as possible in order to prevent transportation of contaminated soil through urban areas, and in near-surface fashion to prevent breaking the natural clay layer and to facilitate its maintenance. A zoning system was established that considered the different uses expected for the terrain: contaminated soil confinement area, gardens, services, and residential use. A buffering area was established around the confinement zone.

■ INTRODUCCIÓN

La industria minero metalúrgica ha sido y continúa siendo en México uno de los pilares tradicionales de la economía a nivel regional. Sin embargo, esta actividad afecta de manera importante al ambiente, no solamente por el alto consumo de energía o los daños físicos asociados al movimiento de materiales y residuos, sino también por la liberación de sustancias tóxicas que pueden estar presentes en los yacimientos de sulfuros de metales que contienen elementos potencialmente tóxicos, o por la dispersión de drenaje ácido que se produce durante la oxidación de los sulfuros.

Los concentrados obtenidos en las minas son tratados en procesos metalúrgicos, los cuales se basan en procesos térmicos que permiten reducir a los metales a sus estados elementales. Durante el proceso se liberan emisiones a la atmósfera y se generan diversos residuos sólidos, algunos vitrificados que presentan una solubilidad limitada, y otros más solubles, como son los polvos finos que se escapan al ambiente y contienen óxidos solubles de EPT.

Entre los EPT más importantes desde el punto de vista ambiental, se encuentra el arsénico (As), el cual se conoce por su toxicidad para casi todas las especies vivas y por formar diferentes compuestos de solubilidad muy variable. El nivel de riesgo que representa el As en el ambiente depende de las propiedades de los compuestos que forma en los residuos y en los compartimentos naturales afectados, así como de la vulnerabilidad del medio geográfico.

Hasta hace unos años, el conocimiento del destino en el ambiente de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) incluyendo al As era limitado, por lo que el manejo general de los residuos en zonas minero metalúrgicas se limitaba a su disposición en grandes extensiones de terreno. Actualmente muchos de estos terrenos se encuentran inmersos en zonas urbanas de gran crecimiento, por lo que es muy importante determinar el manejo adecuado de los residuos y los métodos de “remediación” de los suelos afectados. Este fue el caso del sitio de estudio que es un predio ubicado en el centro geográfico de la Ciudad de Monterrey, Nuevo León, México, donde operó desde finales del siglo XIX hasta finales del siglo XX una fundición conocida como Planta Monterrey.

El objetivo de este estudio interdisciplinario fue realizar un diagnóstico ambiental y establecer los criterios de remediación de los suelos del predio donde estaba ubicada la Planta Monterrey¹. La investigación consistió en desarrollar un modelo conceptual y realizar los análisis necesarios para evaluar el nivel de contaminación en los cuerpos de agua, del suelo y subsuelo por EPT. Especialmente se estudió el As, ya que es un elemento tóxico que presenta una movilidad muy variable y es muy abundante en los residuos y emisiones de esta planta metalúrgica. Se investigaron los procesos geoquímicos del As asociados con los mecanismos naturales de atenuación que representan una opción de control para otros sitios contaminados con este elemento.

La información generada permitió evaluar el riesgo ambiental asociado al As y establecer niveles de remediación fundamentados en la concentración total y en la fracción geodisponible de este elemento, lográndose un control total de todos los EPT.

¹ En la bibliografía internacional hay diferentes criterios de remediación, generalmente basados en la evaluación del riesgo, pero son valores genéricos que no consideran las condiciones locales (Buonicore, J. A. 1996 y U.S Environmental Protection Agency, 1998).

Las metas de este estudio son: a) medir el nivel de contaminación del agua profunda y determinar las fuentes potenciales, b) evaluar el grado de afectación de los suelos superficiales y el subsuelo, y su relación con la contaminación del agua subterránea; c) estudiar los cambios químicos de los residuos en los suelos y el efecto sobre la geodisponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos, identificando los mecanismos de atenuación; d) establecer niveles de remediación de los suelos con base en la geodisponibilidad y e) recomendar criterios generales para el uso del suelo que minimicen el riesgo ambiental.

El estudio contiene los siguientes capítulos:

- ❑ Antecedentes. Historia del sitio, descripción del estado actual del predio, marco físico, procesos industriales, composición general de los residuos, obras de control realizadas, la descripción del medio geográfico y los análisis químicos que se llevaron a cabo antes de este estudio (1992 a 1999).
- ❑ Evaluación del agua subterránea. Análisis generales de las aguas subterráneas de la Ciudad de Monterrey y del predio en estudio.
- ❑ Evaluación del suelo y subsuelo. Análisis del suelo y subsuelo del predio en estudio, jerarquizando las áreas con base en su nivel de contaminación.
- ❑ Geoquímica del arsénico. Resultados de la identificación de los compuestos de As vía métodos de extracción, modelación teórica y análisis espectroscópicos.
- ❑ Criterios de restauración. Establecimiento de los niveles de remediación de los suelos con base en la geodisponibilidad del As y propuesta conceptual de zonificación considerando aspectos de diseño urbano.
- ❑ Conclusiones.

La metodología se describe en forma general en cada capítulo y en forma detallada en los apéndices, en los cuales se presentan también los resultados analíticos.

1 ANTECEDENTES

1.1 *Ubicación del predio en estudio*

El predio se localiza en el centro geográfico del Área Metropolitana de Monterrey, Estado de Nuevo León, México; en el que estuvo ubicada la Planta Monterrey. El terreno colinda al norte con la Av. Adolfo Ruiz Cortines y la colonia Victoria, al sur con las calles Mineros Mexicanos y Progreso, así como con la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), al este con la Av. San Nicolás y la colonia Asarco y al oeste con la Av. Vicente Guerrero (Figura 1.1).

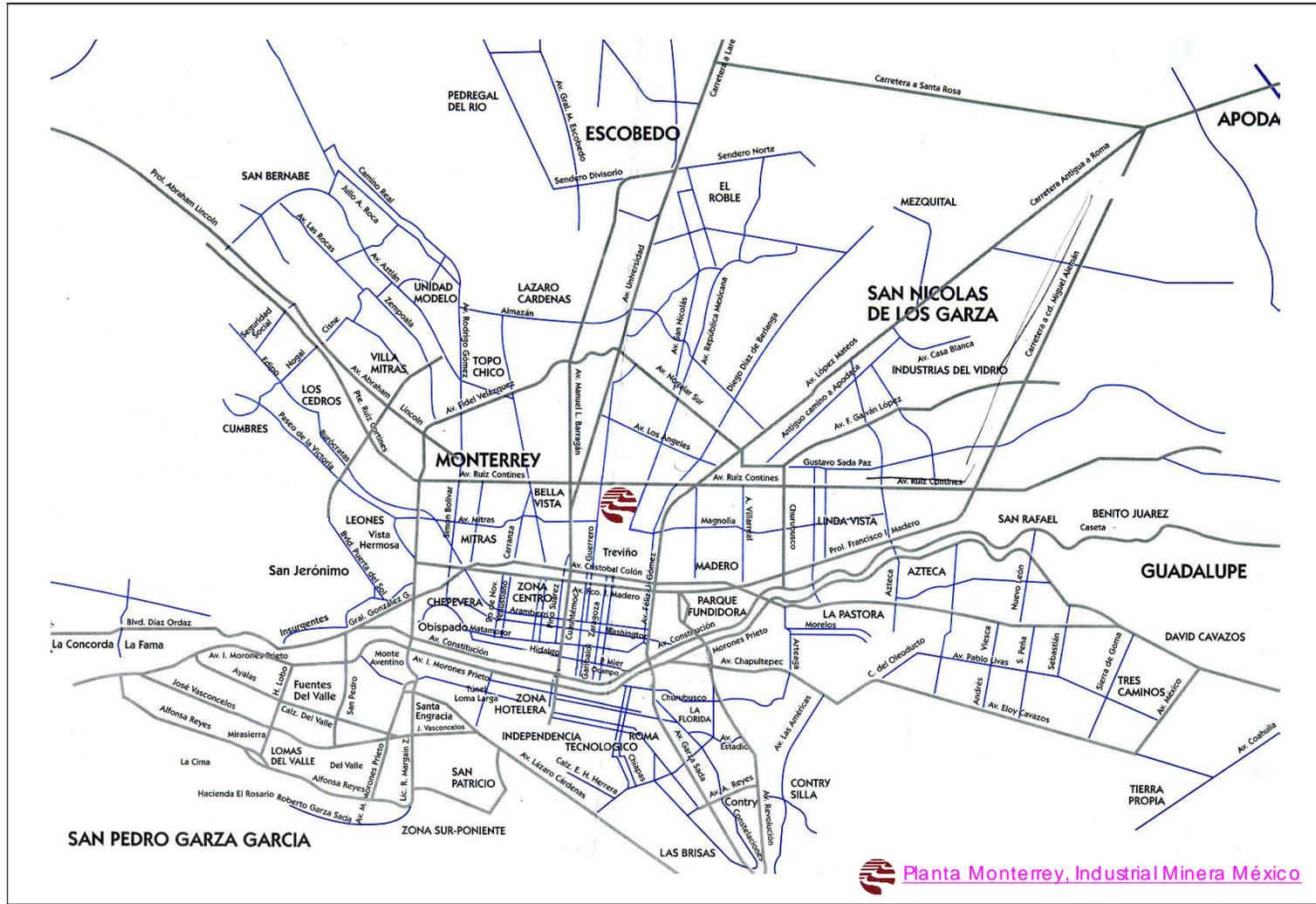


Figura 1.1. Ubicación del predio en estudio (Planta Monterrey) en el área metropolitana de la Ciudad de Monterrey, N.L.

1.2 Evolución de la planta industrial

En 1892, en el predio en estudio se estableció la primera planta de fundición de plomo de México que utilizaba como materia prima concentrados de minerales. Se denominó “La Gran Fundición Nacional Mexicana” y era propiedad de la familia Guggenheim. Posteriormente pasó a ser parte de la compañía American Smelting and Refining Company (ASARCO), luego de ASARCO MEXICANA y finalmente, de la empresa Industrial Minera México, S. A. de C.V. (IMMSA).

En 1903 se construyó una segunda planta de fundición de plomo, y en 1920, una refinería para procesar el plomo *bullion* que hasta entonces se enviaba a refinar a los EEUA.

La refinería producía plomo y bismuto refinados, y un metal *doré* que contenía metales preciosos (oro y plata) y subproductos ricos en estaño y otros elementos no metálicos como antimonio y arsénico. En 1930 disminuyó la oferta de minerales y aumentaron los costos de transporte, por lo que resultó más rentable fundir al plomo (Pb) en las plantas ubicadas en Chihuahua y San Luis Potosí y cerrar la planta de fundición en Monterrey. No obstante se mantuvo operando la refinería en la que se procesaba el *plomo bullion* proveniente de Chihuahua y San Luis Potosí, la cual tenía una capacidad de producción de 8 000 toneladas de metal refinado por mes.

En 1932 se construyeron dos departamentos, el denominado “de Apartado” para producir oro y plata “afinados”, y el “de Hornos de Antimonio” para producir antimonio “afinado”. En el departamento de Apartado se procesaban diversos materiales como metal *doré*, los precipitados denominados *ricos* y lodos de cianuración.

A partir de 1964, en el Departamento de Apartado se comenzaron a procesar lodos anódicos de cobre con alto contenido de oro y plata mediante nuevos procesos de refinación, que provenían de los procesos electrolíticos del cobre que se realizaban en plantas ubicadas en el Distrito Federal y en el Estado de México. Básicamente, de estos lodos se recuperaba metales preciosos y selenio, y los subproductos se enviaban a otras instalaciones para su aprovechamiento.

En los inicios de la década de 1990, el precio del plomo se redujo lo cual llevó a cerrar la planta de fundición de Chihuahua que producía el plomo *bullion*, y, en consecuencia, en 1993 se cerró la planta de refinación de plomo de Monterrey. A partir de ese momento y hasta 1999, año en que dejó de operar toda la planta, solamente se mantuvo en activo el proceso de tratamiento de lodos anódicos de cobre.

La descripción detallada de los procesos de refinación de plomo y de tratamiento de lodos anódicos de cobre se presenta en el Apéndice A.

1.3 Descripción de los residuos

A continuación se presenta la información disponible sobre la composición de los residuos y subproductos más importantes generados durante la operación de la planta, los cuales hasta la construcción del primer confinamiento estuvieron almacenados a la intemperie:

- *Paspurrias*. Formadas principalmente por carbonato de calcio y en menor concentración por arseniato de calcio. Estos residuos se generaron en el proceso de la recuperación de sosa cáustica y se depositaron a la intemperie en el área rectangular ubicada en el lado norte de la planta, hasta que años después la mayor parte se envió al confinamiento construido ex profeso.
- *Arseniato de calcio*. Residuo producido durante la separación del As en el proceso de la refinación de plomo. Usualmente este material se comercializaba, sin embargo, cuando no era así, se almacenaba en la zona en donde estaba ubicada la fundición de plomo.
- *Escoria antimonial semiestable*. Residuo que se generaba durante la fundición de sales de antimonio producidas en el proceso de refinación de plomo. Esta escoria se almacenó en dos zonas, una ubicada al oriente de la planta y otra en el noroeste, la cual tenía forma de triángulo.
- *Escorias vítreas*. Residuos de la fundición primaria de concentrados minerales, que se almacenaron temporalmente en la parte este de la planta y que en su mayoría fueron vendidos al ferrocarril para utilizarse como balastro.

En el Cuadro 1.1 se muestran los datos de la composición de la *paspurria* y *escoria semiestable* reportados en los manifiestos de generación de residuos peligrosos, y de los materiales almacenados en los sótanos que fueron analizados por la empresa.

Cuadro 1.1 Principales componentes de los residuos generados en la Planta Monterrey

Tipo de residuo	Compuestos y elementos	Concentración	Fuente	Observaciones
Paspurria	Pb CaCO ₃ Ca ₃ (AsO ₄) ₂ Sn Te Se Na ₂ SO ₄	1.600 % 84.650 % 13.26 % 0.300 % 0.057 % 0.018 % 0.600 %	Manifiesto Sedue 25/mayo/1989	Este residuo se obtiene en la etapa de caustificación durante la reacción del carbonato de sodio con cal para obtener sosa cáustica, por lo que presenta un pH muy básico
Arseniatos de calcio	As Ca Pb Sn Sb Te Se	25.87 % 30.45 % 2.9 % 0.5 % 2.01 % 0.043 % 0.036 %		

Cuadro 1.1 Principales componentes de los residuos generados en la Planta Monterrey (continuación)

Tipo de residuo	Compuestos y elementos	Concentración	Fuente	Observaciones
Escoria antimonial semiestable	Na ₂ O	17.482 %	Manifiesto Sedue 25/mayo/1989	La grasa de hornos se obtiene de la fusión del antimoniato de sodio para obtener antimonio metálico puro. El pH es neutro
	NaOH	0.804 %		
	Ag	0.139 kpt*		
	Pb	0.253 %		
	Zn	11.056 %		
	Sb	6.573 %		
	As	0.114 %		
	Sn	0.498 %		
	Te	0.748 %		
	S	0.634 %		
	Se	0.419 %		
	SiO ₂	33.509 %		
	CaO	15.004 %		
MgO	2.232 %			
Al ₂ O ₃	10.535 %			
Material almacenado en el sótano	As	0.83 %	Estudio de suelos realizado por IMMSA	Este residuo se almacenó en la zona poniente del sótano
	Cd	95 ppm		
	Pb	1.44 %		
	Zn	2.06 %		
	Sb	0.31 %		
	Se	159 ppm		
Escoria vitrificada	As	0.10 %	Promedio de análisis realizados por la empresa IMMSA	Este residuo se almacenó en la zona sur del primer confinamiento
	Cu	0.2825 %		
	Pb	0.87 %		
	Zn	9.96 %		
	Sb	0.58 %		
	Fe	27.85 %		
	Si	21.98 %		
	S	1.80 %		
	Mn	0.52 %		
	CaO	19.86 %		
	MgO	0.59 %		
Al ₂ O ₃	4.62 %			

*Kpt se refiere en la fuente original a kilogramos por tonelada

1.4 Descripción del sitio de estudio

1.4.1 Situación antes de la remediación

De la superficie total del predio (62.6 hectáreas), aproximadamente el 25 % estuvo dedicado a actividades industriales, oficinas, talleres, zona habitacional y áreas deportivas (Figura 1.2)².

Los residuos de composición inorgánica fueron dispuestos a “cielo abierto”, de acuerdo a los sistemas que se aplicaban en la primera mitad del siglo pasado, en zonas denominadas “patios” de una extensión aproximada de 15 hectáreas localizados en la parte noreste del predio.

La fundición de plomo que se construyó a finales del siglo XIX estuvo ubicada al oeste del confinamiento. Cuando se llevó a cabo esta investigación, únicamente quedaban vestigios de los pisos de ladrillo rojo y negro, la chimenea de la fundición, -que en la parte superior tiene inscrito el año 1899-, y un viejo taller cuya estructura era de madera. Cerca del taller había construcciones que se realizaron excavando para facilitar el transporte de materiales y materias primas para la fundición, pero las cuales con el paso del tiempo fueron usadas para almacenar materiales diversos, especialmente subproductos y materias primas de la fundición.

En la zona noroeste del terreno se ubicaban las instalaciones en las que se realizaban los procesos de refinación de plomo y de tratamiento de lodos anódicos, las instalaciones de servicio y las oficinas. En la parte posterior de lo que fue la refinería de plomo en el terreno en forma de “triángulo”, en el cual a pesar de que ya había sido sujeto a una limpieza para recolectar y confinar los residuos, se observó la presencia de vestigios de los mismos.

En el lado norte había un terreno rectangular que durante años se utilizó para depositar gran cantidad de *paspurrias* que se dispersaron parcialmente y afectaron a los suelos, los cuales presentaban un color muy claro. Además del color, esta área carecía por completo de vegetación, por lo cual se distinguía claramente de otras ubicadas más al sur que estaban cubiertas de pastos y otras especies.

En la zona sur también había canchas deportivas y áreas libres, y la vegetación predominante eran pastos y arbustos bajos. Especialmente alrededor de donde había un estanque de agua llamado tanque redondo, crecía vegetación variada y más abundante que en el resto del terreno.

En el suroeste se localizaba la zona habitacional o colonia de empleados, que albergaba acogedoras casas de corte europeo, la cual colindaba con la zona del hospital.

² En la Figura 1.2 aparece además de la infraestructura descrita, un confinamiento que fue construido en 1992 y constituyó la primera acción para la remediación del predio.

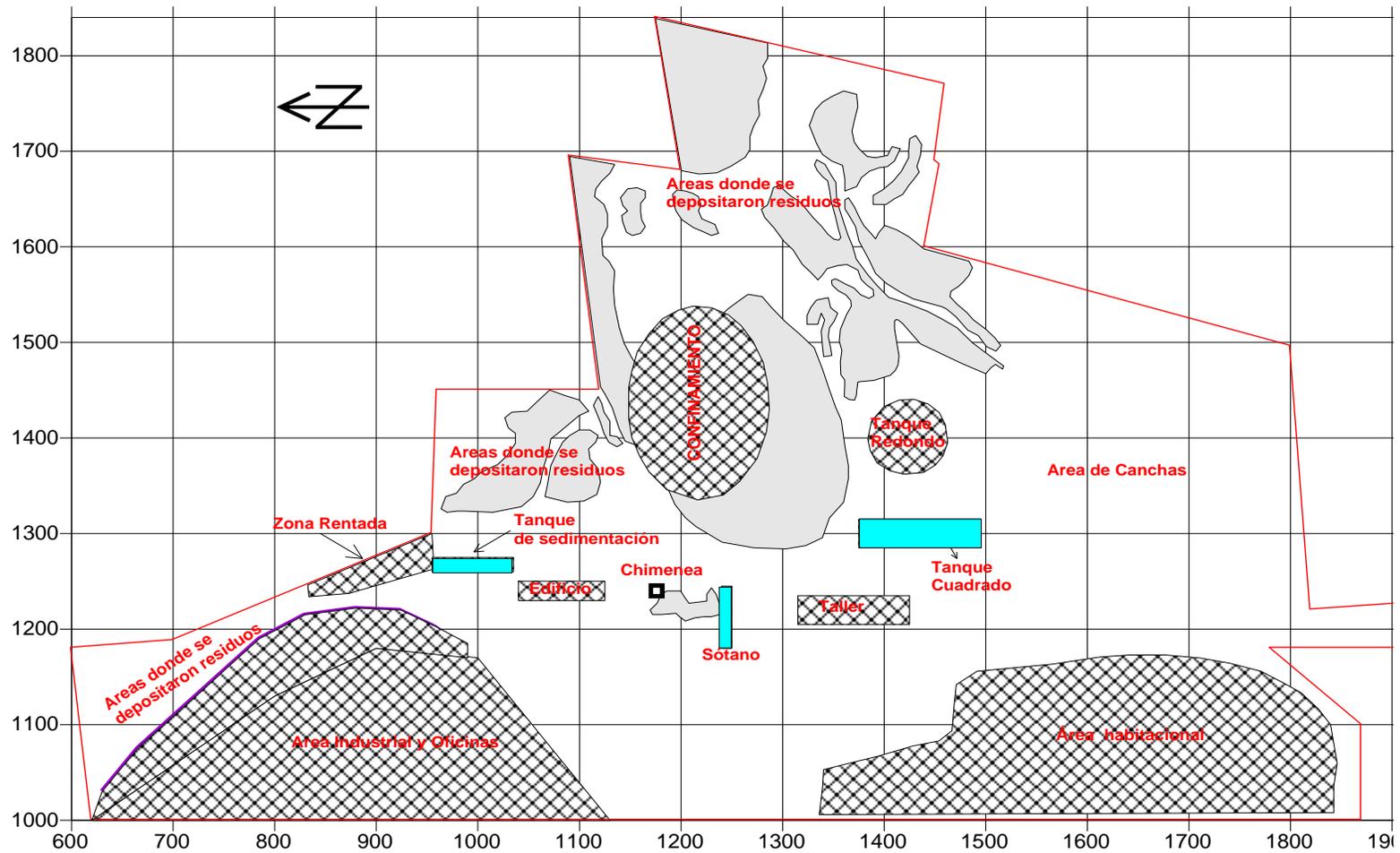


Figura 1.2. Ubicación de las instalaciones de la Planta Monterrey

1.4.2 Primer confinamiento

Debido a que la ciudad había rodeado el predio donde se ubicaba la Planta Monterrey, en la década de 1990 la empresa IMMSA consideró esencial mejorar la disposición de los residuos, por lo cual analizó las siguientes alternativas:

- a. Enviar los residuos a un confinamiento controlado ubicado en Mina Monterrey,
- b. Construir un confinamiento en otro sitio
- c. Construir un Confinamiento en Formación Geológica Estable (*in situ*).

Se seleccionó la última opción, considerando que:

- ❑ El transporte de 200 000 m³ de residuos en vagones de tren o camiones por vías de alto tráfico que atraviesan zonas urbanas importantes, representaba un alto riesgo para la población.
- ❑ La impermeabilidad del subsuelo aportaba un alto grado de seguridad para el confinamiento *in situ*, de acuerdo al estudio de mecánica de suelos (ICGA, 1991).
- ❑ En el sitio había materiales arcillosos adecuados para ser utilizados como recubrimiento (ICGA, 1991).
- ❑ Un confinamiento construido sobre la superficie en que se almacenan únicamente residuos minerales de composición conocida, asegura un mantenimiento mayor que las celdas subterráneas.

El confinamiento *in situ* construido en la superficie ocupó aproximadamente 2 hectáreas y se almacenaron 200 000 m³ de residuos que se removieron de los “patios”. Esta medida redujo la extensión de terreno utilizado para el almacenamiento de residuos y los aisló, evitando su transporte eólico o hídrico. En la Figura 1.3 se presentan fotografías aéreas del terreno antes y después de la construcción, y se puede observar el cambio de coloración relacionada con la reducción de los residuos depositados a cielo abierto.

En 1992 se inició el proyecto de construcción del confinamiento para depositar exclusivamente los residuos de la planta. Los elementos básicos de diseño fueron determinados por *Hydrometrics Inc.* y son los siguientes:

- ❑ Forma elíptica del confinamiento con una superficie superior aproximada de 11 780 m² y una base alrededor de 23 600 m² y altura promedio de 9 m (Figura 1.4).
- ❑ Construcción de un canalón central en la parte superior del confinamiento para captar el agua de lluvia. El área superior con una pendiente de 1.5 % hacia el centro para propiciar el escurrimiento del agua hacia el canalón.
- ❑ Construcción de un estanque en el costado este del confinamiento para captar el agua colectada en la parte superior.
- ❑ Construcción de canaletas (zanjas) perimetrales en la base del confinamiento para captar el agua que escurra por los taludes. Estas canaletas con descarga hacia el estanque.

- ❑ Caminos de acceso al confinamiento, con inclinación hacia la parte exterior para mandar el agua de lluvia hacia los taludes y después a la canaleta perimetral.
- ❑ Establecimiento de un sistema de vigilancia del confinamiento para asegurar que funciona de acuerdo a los lineamientos del diseño.

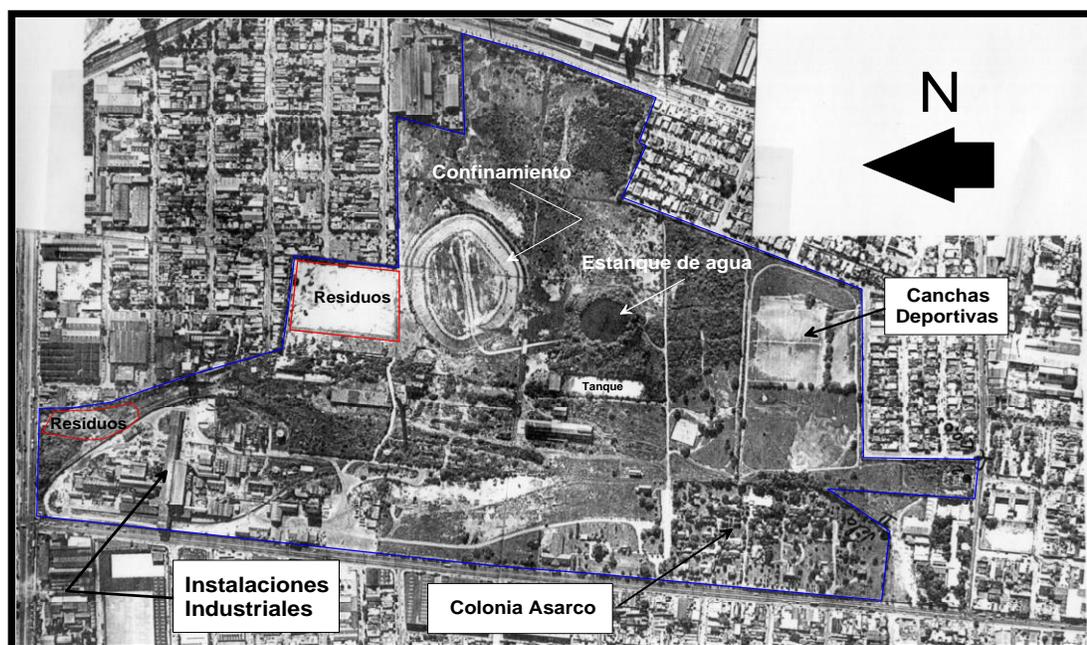
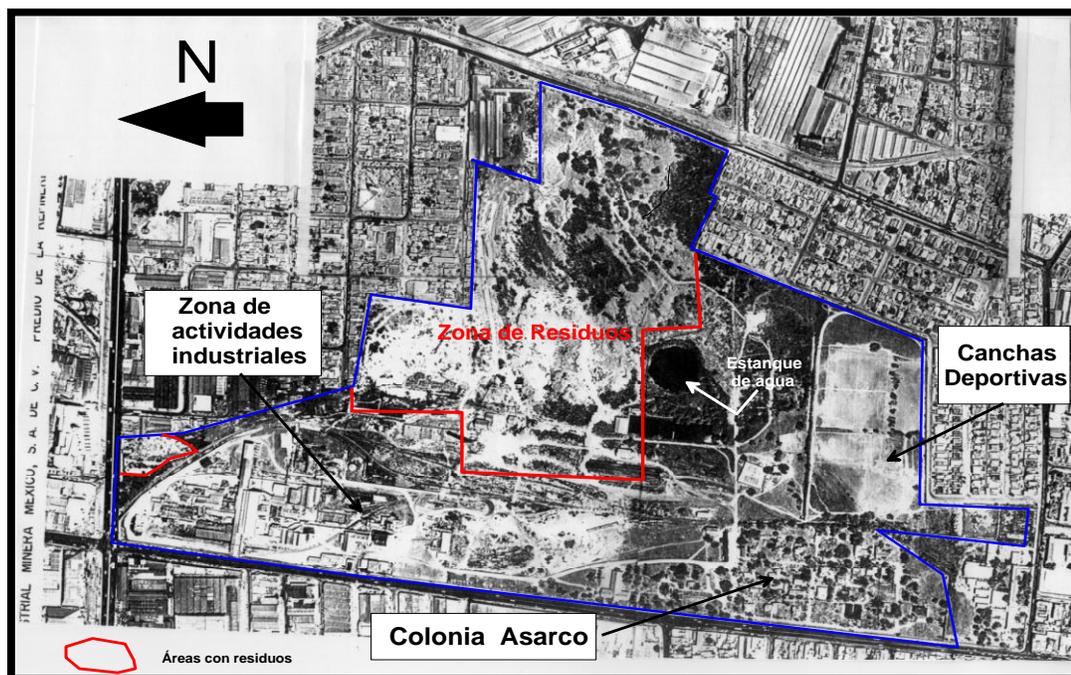


Figura 1.3. Fotografía aérea del predio antes y después de la construcción del primer confinamiento

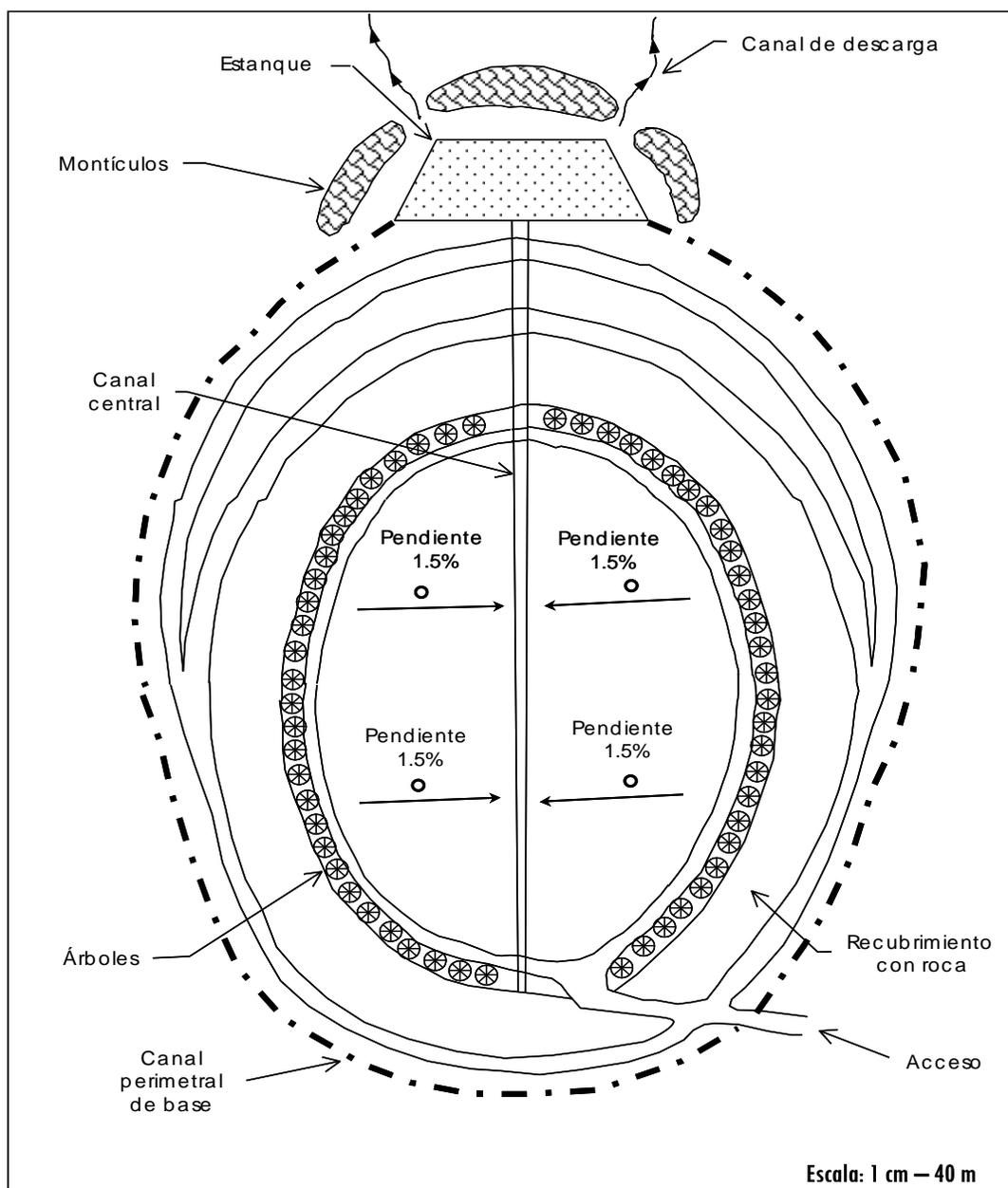


Figura 1.4. Plano del primer confinamiento (Hydrometrics, INC, 1992)

Los resultados de las pruebas de compactación y permeabilidad aplicadas a las arcillas, indicaron que eran aptas para utilizarse como recubrimiento superior del confinamiento.

El valor de permeabilidad de la arcilla café oscuro medida en una capa de 30 cm de espesor compactada al 85 %, fue de 4.7×10^{-6} cm/s, mientras que el de la arcilla café claro medida en una capa de 40 cm de espesor compactada al 95 %, fue de 1.0×10^{-6} cm/s (ICGA, 1991).

Además del análisis de capacidad de carga, hundimientos y estabilidad de los taludes, se hicieron simulaciones de infiltración bajo escenarios extremos basadas en datos de las pruebas de permeabilidad.

Los cálculos de la infiltración permitieron concluir que el agua de lluvia no podía, inclusive bajo las condiciones de máxima lluvia, penetrar el recubrimiento y pasar a la zona de los residuos, por lo que el confinamiento se consideró seguro.

La construcción del confinamiento se inició colectando los residuos que se encontraban dispersos, principalmente las *paspurrias* que se cubrieron con la arcilla de acuerdo con las recomendaciones de ICGA. Posteriormente, se colocó sobre el recubrimiento principal una capa de escoria de 60 a 120 cm de espesor y finalmente se colocó una capa de 20 a 60 cm de espesor de arcillas café claro – oscuro y roca (Figura 1.5).

Se implementó un sistema de pozos de monitoreo de la calidad de las aguas subterráneas someras, ubicados a distancias entre 100 y 200 m del confinamiento en las cuatro direcciones cardinales. Algunos se ubicaron en áreas donde los suelos presentaban muy altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT). El sistema quedó conformado por 9 pozos, 5 construidos expofeso y 4 sondeos realizados para las pruebas de permeabilidad.

A finales de 1992, se realizó una evaluación del recubrimiento para lo cual se tomaron muestras inalteradas del mismo, se clasificaron los suelos, se midió la permeabilidad y se determinó la infiltración potencial de agua pluvial (ICGA ,1992a)

Los resultados de la evaluación del recubrimiento indicaron que el espesor del recubrimiento es de 40 cm en promedio y está constituido por arcilla café claro-oscuro, con gravas y arena. El grado de compactación promedio fue de 90.2 % y abarca una superficie aproximada de 13 100 m². La permeabilidad obtenida fue de 2.15×10^{-4} a 6.31×10^{-6} cm/s en el lado norte y de 5.79×10^{-4} a 5.45×10^{-6} cm/s en el lado sur del confinamiento (ICGA, 1992b).

También se evaluó la infiltración del agua de lluvia en el recubrimiento adicional, considerando el mismo escenario utilizado para fundamentar el diseño del recubrimiento principal: a) precipitación máxima horaria en el sitio durante el periodo 1941 a 1970 = 10 cm y un valor mínimo de permeabilidad = 2.15×10^{-4} cm/s, para una condición de saturación parcial ($G_w = 52\%$). Bajo estas condiciones, el recubrimiento adicional se satura en 56.2 minutos y se infiltran 8 m³ de agua en la capa de *escoria vítrea*.

Se analizó un segundo escenario para evaluar la infiltración de agua, considerando que después de un evento de precipitación máxima horaria (10 cm), pudiera ocurrir otro evento de igual magnitud y con el recubrimiento ya saturado (situación prácticamente improbable).

Bajo estas condiciones, el volumen de agua adicionalmente infiltrado sería de 127 m³, lo cual no representa un problema ya que el recubrimiento principal (que cubre a las *paspurrias*) tiene una capacidad para absorber 2 310 m³ de agua. Este cálculo indicó que solamente después de 19 días continuos de lluvia máxima registrada se podrían saturar el recubrimiento adicional y el recubrimiento principal y permitir la entrada de agua a las *paspurrias*. Sin embargo, la capa inferior de arcilla evitaría cualquier movimiento de agua

hacia el subsuelo eliminando la posibilidad de un transporte de contaminantes; y además es un escenario muy poco probable pues los registros históricos indican que la precipitación anual promedio es de 638.46 mm, aproximadamente 3 veces menor que la evapotranspiración anual que es de 1 941.13 mm (Observatorio Meteorológico de Monterrey).

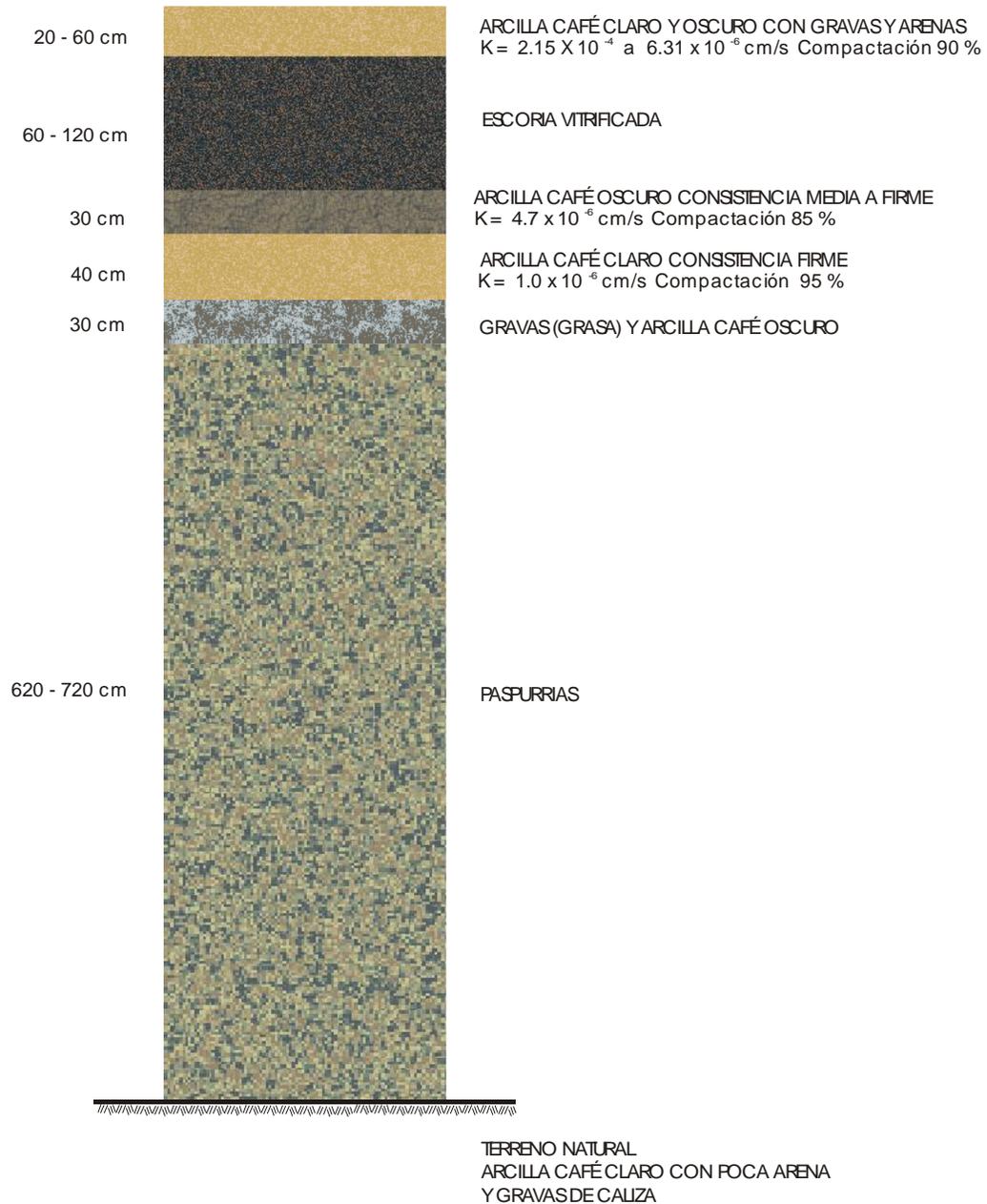


Figura 1.5. Corte transversal que muestra la estratigrafía del confinamiento

1.5 Aspectos geológicos

1.5.1 Características regionales

Desde el punto de vista geomorfológico, la ciudad de Monterrey se localiza en los denominados llanos de San Nicolás-Monterrey, que forman parte de una cuenca semicerrada abierta hacia el NO y que está limitada por los cerros La Silla y Las Mitras. La geología regional se caracteriza por la presencia de rocas calizas y lutitas del Cretácico que afloran en las partes más altas de la región. Sobre las rocas del Cretácico yacen conglomerados del Terciario. La erosión de las rocas del Cretácico y Terciario, y el subsiguiente transporte permitieron el depósito de material aluvial y coluvial del Cuaternario, muy fino y rico en carbonato de calcio, dando origen a los llanos sobre los cuales se ubica la Ciudad de Monterrey (Figura 1.6).

1.5.2 Aspectos hidrogeológicos

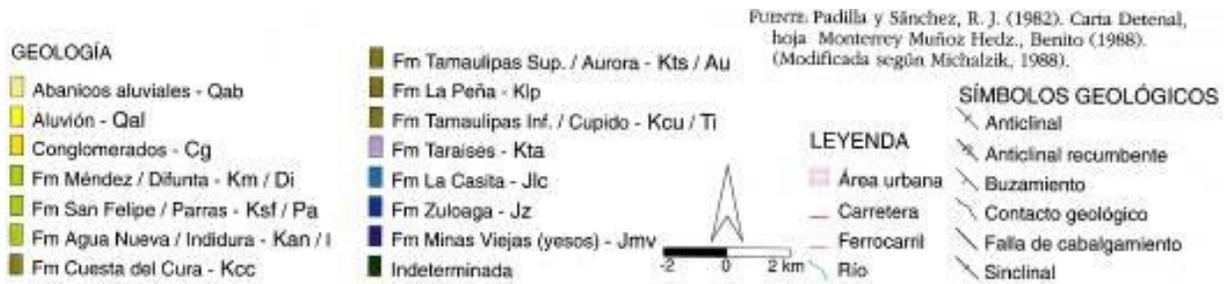
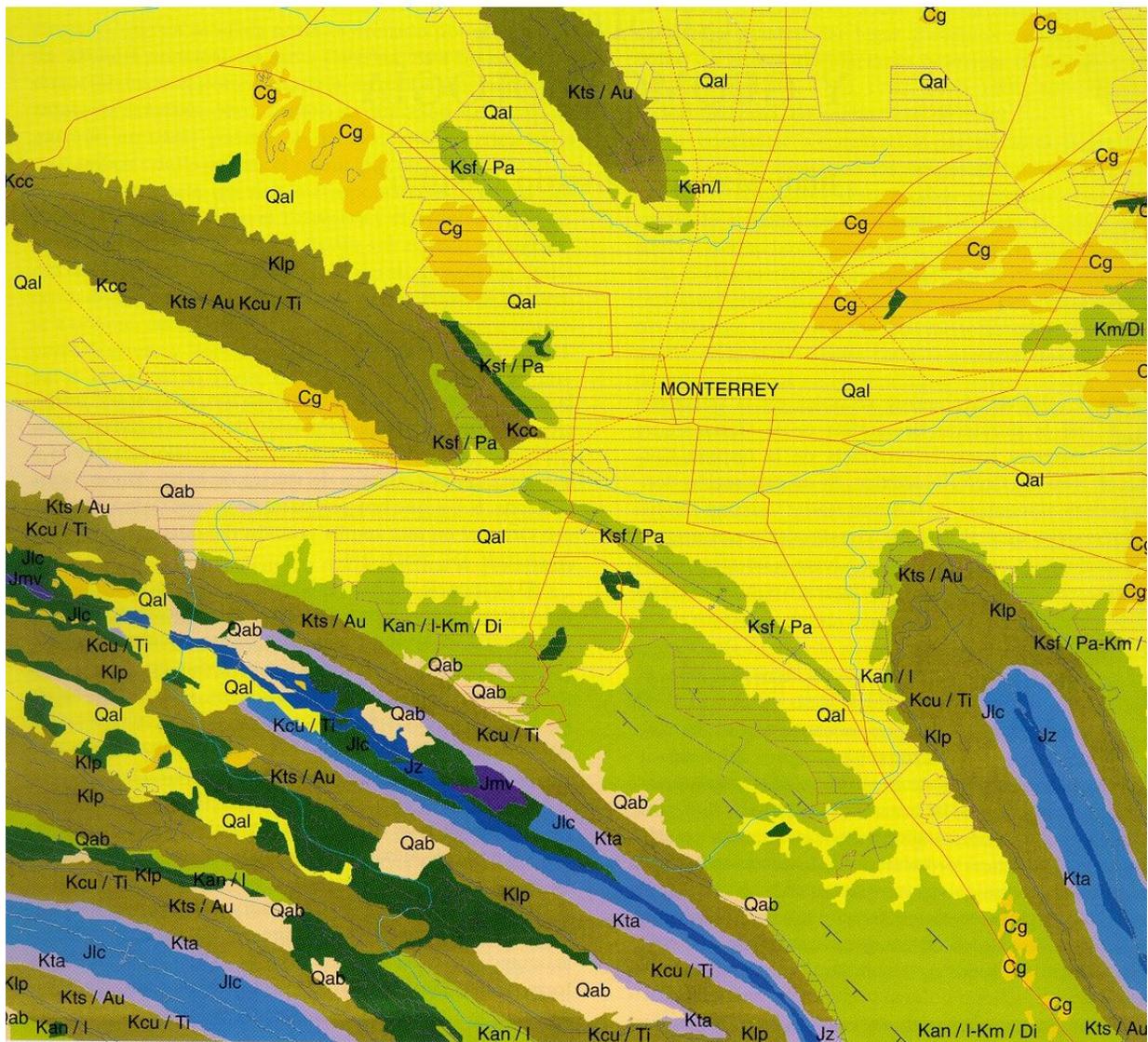
El acuífero del área Metropolitana de Monterrey se encuentra en la “Región Hidrológica 24 Río Bravo” y es un sistema formado por:

- a. aguas subterráneas someras alojadas en un material granular con porosidad y permeabilidad primaria
- b. aguas subterráneas profundas, alojadas en lutitas alteradas (CNA 2002).

De acuerdo a CNA (2000), el flujo de las aguas subterráneas es de oeste a este. En general, las aguas subterráneas someras contenidas en material granular funcionan como un acuífero libre con un espesor no mayor de 30 m, cuyo límite inferior está dado por un horizonte arcilloso de distribución variable (CNA, 2002). Sin embargo, como consecuencia de las diferentes características locales del valle donde se asienta la Cd. de Monterrey, este cuerpo de aguas someras presenta diferentes grados de vulnerabilidad.

En el censo de captaciones de agua realizado por la CNA (1997 y 1998) en el área metropolitana de Monterrey donde se ubica la zona de estudio, se reportan alrededor de 1 800 pozos de diferentes uso: a) abastecimiento a cargo del SADM (Servicio de Agua y Drenaje de Monterrey), b) industrial y c) servicio (parques y hoteles). Los análisis químicos realizados por CNA indican que sales solubles de calcio, bicarbonatos y sulfatos son las más abundantes en el agua subterránea, lo que concuerda con la composición de las rocas que predominan en la región.

Los pozos de abastecimiento de la SADM están localizados fuera de la zona industrial histórica del centro de la ciudad de Monterrey donde se ubica el predio de la Planta Monterrey. La profundidad promedio de los pozos de la SADM es de unos 100 m. Los niveles estáticos varían entre 9 y 33 m y los dinámicos entre 12 y 44 m. El caudal de estos pozos varía entre 2.5 y 70 L/s con un promedio de 11.6 L/s. Se reportan valores promedios de pH = 7.2 y conductividades eléctricas que varían entre 424 y 1,408 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con un promedio de 966 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Fuente: Garza Villareal (1995), "Atlas de Monterrey"

Figura 1.6. Mapa geológico regional

La profundidad promedio de los pozos de uso industrial es de 64 m. Los niveles estáticos varían entre 7 y 35 m con un promedio de 16 m. Con algunas excepciones, los caudales son generalmente bajos con relación a los del SADM y varían entre < 1 L/s y 3.5 L/s. El valor promedio de pH es de 6.8 y de la conductividad eléctrica de 1 432 μ S/cm, con un mínimo =1 015 y un máximo = 3 120, que son valores mayores a los de los pozos del SADM

En el caso del predio que ocupa la Planta Monterrey los estudios locales indican la presencia de dos capas de arcillas impermeables en la zona vadosa. Por esta razón y debido a que la evaporación es mayor que la precipitación, la recarga local es muy baja. En 1992 se hicieron pruebas de bombeo en cuatro pozos de monitoreo que permitieron evaluar el acuífero local (ICGA, 1992a).

Durante el periodo de 1990 a 1996 se realizaron perforaciones para llevar a cabo pruebas de permeabilidad en la zona no saturada y definir la columna litológica local, lo cual permitió caracterizar el sitio, desde la superficie hasta una profundidad de 40 m (Figura 1.7).

La estratigrafía de la zona vadosa construida con datos obtenidos en perforaciones de pozos de monitoreo de 40 y 12 m de profundidad dentro del predio de la Planta de Monterrey, indicaron la presencia de una capa de arcillas de 2.5 a 4.0 m de espesor que yace sobre el techo del cuerpo de aguas subterráneas someras, confinando localmente a este cuerpo de aguas subterráneas de la zona alojada en lutitas alteradas que presenta cierto grado de fracturamiento y cuyo espesor varía entre 10 y 20 m.

Las pruebas de bombeo realizadas en estos pozos de monitoreo indicaron que el caudal es menor a 1 L/s y las conductividades hidráulicas varían de 4.5×10^{-5} m/s a 9.6×10^{-8} m/s.

Las curvas de igual elevación de los niveles estáticos en los pozos de monitoreo indicaron que la dirección del flujo es hacia el este y noreste, coincidiendo con la dirección del flujo regional.

El valor de las equipotenciales y las distancias entre los pozos de monitoreo permitieron estimar un gradiente hidráulico que fue del orden de 1×10^{-3} m s⁻¹, lo que junto a las conductividades hidráulicas determinadas sugiere velocidades de flujo de aguas subterráneas muy bajas.

En síntesis, las principales características del acuífero a nivel local reportadas son:

- Se encuentra a una profundidad de 22 a 25 m a partir de la superficie:
- Fluye al E y NE
- Se asocia con la capa de lutitas de color verde-café, fracturadas y confinadas por una capa de arcillas.
- Los valores bajos de transmisividad (T), conductividad hidráulica (K) y caudal (Q), indican que se trata de un acuitardo.
- Las especies predominantes son los HCO₃⁻, SO₄²⁻ y Ca²⁺, y el agua de algunos pozos contiene As y Se (Apéndice B.1).

Formación	Espesor, m	Litología	Descripción
	0.4 - 0.6		Material de Relleno
Aluvial	2.5 - 4.0		Arcillas de color café claro, muy plástica con nódulos de carbonato de calcio
Reynosa	8.0 - 16.0		Conglomerados con diferente grado de cementación. Clastos subredondeados de lutitas y areniscas en matriz calcárea
?	2.0 - 5.0		Zona de transición compuesta por una mezcla de gravas, arenas y limos con arcillas. En el contacto inferior el material es arcilloso con un 10 % de arenas y limos
?	8 - 12.0		Lutitas de color café-verde, con fracturas horizontales y de hasta unos 10° Constituye el material que alberga a las aguas subterráneas someras en el sitio
?	> 20.0		Lutitas grises, frescas, sin fracturas

Figura 1.7. Columna litológica del terreno donde se ubica el predio de la Planta Monterrey

La presencia de material rico en carbonato de calcio en la litología del subsuelo de la planta de IMMSA es congruente con las características geomorfológicas y geológicas regionales. Asimismo, la información del acuífero local generada por la empresa también es acorde con los datos hidrogeológicos regionales reportados en los estudios realizados por CNA en 1997. Sin embargo, dentro del predio se ubica un pozo de uso industrial³ registrado en el inventario de la CNA⁴ como “pozo 334” y por la empresa como “pozo Núm. 1”, cuyas características (profundidad de 50 m, con tubo ranurado en el intervalo de 20 a 50 m y del cual se obtenían 10 L/s de agua), así como su composición química, tomadas de los datos registrados en los archivos históricos, sugieren que pertenece a un sistema acuífero diferente al de los pozos de monitoreo, con los que aparentemente no está conectado hidráulicamente. Este fenómeno se explica por la existencia de paleocauces que han sido identificados dentro del área Metropolitana de Monterrey⁵.

³ Este pozo se excavó hasta la profundidad de 20 m con un diámetro de 3.0 m y de 20 a 50 m se perforó con diámetro de 30 cm.

⁴ CNA, (1997). Integración del inventario de agua subterránea y actividades de carácter geohidrológico en el acuífero de la zona Metropolitana de Monterrey, Nuevo León. Comisión Nacional del Agua. D.F., México.

⁵ El documento Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero área Metropolitana de Monterrey, Estado de Nuevo León, CNA (2002) indica “en el área metropolitana, es probable que existan pequeños acuíferos colgados o aislados. Estas zonas permeables se deben a la sedimentación de materiales granulares que muestran una gran heterogeneidad tanto vertical como horizontal; esto como resultado de la sedimentación de tipo fluvio-lacustre. Este tipo de sedimentación era controlado por los

1.5.3 Aspectos climáticos

En la región, el clima predominante es cálido seco con temperaturas medias anuales en el periodo de 1921 a 2005, de 22.1°C. Para el periodo de 1886 a 2005 se registró una precipitación promedio de 571.3 mm/año y una evaporación promedio de 1 941.13 mm/año (Observatorio Meteorológico de Monterrey). La dirección de los vientos dominantes en la región es del noroeste y suroeste, y son más intensos en la época con mayores temperaturas en el año. Los vientos del noroeste penetran por la parte abierta del valle que mira hacia la planicie oriental, mientras que los del sureste, modificados en su dirección por el relieve, llegan por el cañón de El Huajuco. Estos últimos son más intensos durante finales del verano, cuando son reforzados por la circulación ciclónica proveniente del Golfo de México. La dirección de los vientos dominantes en la región es del NW y SE, y son más intensos en la época con mayores temperaturas en el año.

De octubre a diciembre la circulación del viento cambia hacia el suroeste, este y noroeste, presentando con menor intensidad vientos del norte y noreste, que sin embargo son muy importantes por los efectos de enfriamiento que provocan heladas y lluvias en la región (Garza V., 1995).

1.6 *Análisis de agua y suelo realizados en el periodo 1992-1999*

1.6.1 Aguas subterráneas

La empresa estadounidense Hydrometrics Inc. evaluó en 1998 la calidad del agua subterránea de los pozos de monitoreo y tanques de la zona de estudio (n=13). Los análisis los llevó a cabo Core laboratories y se reportan en el Apéndice B.1. Los resultados de los parámetros generales expresados en mg/L son los siguientes: bicarbonatos de 243 a 340, sulfatos totales de 136 a 400, cloruros de 48 a 401, calcio soluble de 154 a 220, potasio total de 1 a 5, magnesio total de 19 a 44 y sodio de 18 a 147.

Estos análisis de control indican que los componentes predominantes de las aguas subterráneas someras son los bicarbonatos, sulfatos, cloruros y calcio. En cuanto a EPT no reportan presencia de metales transicionales como plomo, cadmio, etc. pero sí de arsénico y selenio. La concentración soluble en mg/L de arsénico en las aguas es menor al límite de detección (0.25 mg/L) con excepción de algunos pozos donde se determinó una concentración de hasta 0.571 (Apéndice B.1).

1.6.2 Suelos

Antes de diseñar el confinamiento, Hydrometrics (1992) analizó un total de 158 muestras de suelo y subsuelo que se tomaron en 19 perfiles, desde la superficie hasta 3.5 m. En todas las muestras se determinó la concentración total de antimonio, arsénico, cadmio, cobre, hierro, plomo, manganeso y zinc. Adicionalmente se analizaron 37 muestras en las que se determinaron las concentraciones totales de calcio, magnesio, sodio y potasio. Así mismo se midieron el pH, la conductividad eléctrica y la capacidad de intercambio

diferentes arroyos que descendían de las sierras hacia el valle y que dieron origen a diferentes paleocauces con granulometría diferente que se refleja directamente, en permeabilidades altas y buenos caudales⁹.

catiónico. Para la determinación de las concentraciones totales se utilizó la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica Inductivamente Acoplada a Plasma (ICP-AES por sus siglas en inglés).

Hydrometrics (1992) señala que los perfiles de suelo presentan una composición relativamente homogénea, en donde el horizonte superior presenta un color café oscuro, textura arcillosa y rico en materia orgánica, y su contenido de EPT es el más alto. En la frontera entre este horizonte y el siguiente, el material es de color café claro, lodoso, arcilloso y rico en carbonatos. La composición de los horizontes varía gradualmente desde color café oscuro a café claro y desde una textura arcillosa (suelo) hasta suelo sin consolidar y caliche. La concentración de los metales tiende a decrecer con la profundidad. En el Cuadro 1.2 se presentan la media, el valor máximo y la desviación estándar, y en Apéndice B.2.1 se presentan los resultados de cada muestra.

En 1999, IMMSA realizó un muestreo de suelos para analizar la concentración de EPT en diferentes zonas del predio. Colectó un total de 115 muestras distribuidas en 40 perfiles, que se tomaron en intervalos de 0-15 cm, 15-30 cm y 30-45 cm. En todas las muestras se determinó la concentración total de arsénico, cadmio, plomo, zinc y selenio (Cuadro 1.3). Los resultados de cada sitio muestreado se presentan en el Apéndice B.2.2 (UANL, 1999).

Cuadro 1.2 Media, valor máximo y desviación estándar de los EPT en suelos (Hydrometrics, 1992)

Elemento	Sb			Elemento	Fe		
Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150
Media	521.6	212.4	8.9	Media	30006.1	9039.2	9578.2
Máximo	2400.0	2200.0	65.0	Máximo	65566.7	24600.0	39000.0
Desv Est.	752.9	586.8	16.1	Desv Est.	19315.3	5150.2	11306.8
Elemento	As			Elemento	Pb		
Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150
Media	6498.9	158.4	115.2	Media	8882.3	272.5	10076.6
Máximo	43000.0	650.0	880.0	Máximo	76000.0	2710.0	39000.0
Desv Est.	12716.7	199.5	241.2	Desv Est.	18885.9	695.8	15043.6
Elemento	Cd			Elemento	Mn		
Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150
Media	17.4	7.8	2.3	Media	949.0	191.6	211.8
Máximo	61.0	81.1	13.0	Máximo	2451.8	432.3	890.0
Desv Est.	16.4	20.7	4.2	Desv Est.	780.8	81.3	266.9
Elemento	Cu			Elemento	Zn		
Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150
Media	306.0	48.7	46.9	Media	7473.7	397.8	705.1
Máximo	760.0	307.5	420.0	Máximo	15000.0	2662.5	10000.0
Desv Est.	249.8	94.3	107.4	Desv Est.	4955.8	783.7	2571.5

Cuadro 1.3 Media, valor máximo y desviación estándar de los EPT en suelos (IMMSA 1999)

Zona	Elemento	As			Elemento	Cd			Elemento	Pb			
	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	
Zona Industrial	Media	11767.0	3526.5	1973.4	Media	53.7	44.8	45.7	Media	20740.0	10513.5	61113.3	
	Máximo	47100.0	17000.0	9600.0	Máximo	180.0	210.0	247.0	Máximo	66300.0	52400.0	53900.0	
	Desv Est.	14805.6	5366.3	3289.6	Desv Est.	62.3	62.0	78.4	Desv Est.	19245.0	15154.7	13995.4	
	Elemento	Zn			Elemento	Sb			Elemento	Se			
	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	
	Media	8456.5	8155.7	3385.8	Media	5191.3	7056.5	1091.9	Media	101.5	50.1	26.2	
	Máximo	27800.0	62200.0	21200.0	Máximo	32200.0	64400.0	9400.0	Máximo	244.0	122.0	75.0	
	Desv Est.	6768.8	15014.7	5782.4	Desv Est.	8792.0	16160.9	2527.8	Desv Est.	72.1	42.4	22.9	
	Área de residuos	Elemento	As			Elemento	Cd			Elemento	Pb		
		Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150
		Media	4778.5	2218.4	2139.2	Media	12.7	7.9	5.8	Media	6137.8	1445.2	863.2
		Máximo	14100.0	11900.0	11100.0	Máximo	52.0	36.0	21.0	Máximo	16000.0	4000.0	2400.0
Desv Est.		4941.9	3550.1	3748.5	Desv Est.	13.1	8.6	5.4	Desv Est.	5493.7	1262.6	887.9	
Elemento		Zn			Elemento	Sb			Elemento	Se			
Profundidad, cm		0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	
Media		9540.7	2590.4	1002.7	Media	3811.62	388.8	313.3	Media	25.5	20.3	21.6	
Máximo		32400.0	17900.0	3800.0	Máximo	40000	987.0	1000.0	Máximo	52.0	40.0	62.0	
Desv Est.		10943.7	45614.0	1203.0	Desv Est.	10466.07	309.4	361.7	Desv Est.	15.1	13.1	18.0	
Área disponible		Elemento	As			Elemento	Cd			Elemento	Pb		
		Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150
	Media	2225.0	2293.2	763.9	Media	52.4	40.5	24.2	Media	5982.1	4134.0	1421.6	
	Máximo	14800.0	20700.0	6300.0	Máximo	210.0	188.0	101.0	Máximo	21100.0	26100.0	9800.0	
	Desv Est.	4210.8	5840.4	1847.6	Desv Est.	65.7	54.6	31.9	Desv Est.	6819.9	7359.2	2960.0	
	Elemento	Zn			Elemento	Sb			Elemento	Se			
	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	Profundidad, cm	0-15	30-60	90-150	
	Media	2191.6	1712.7	634.7	Media	3260.25	1023.3	522.2	Media	20.8	14.4	8.5	
	Máximo	8800.0	6600.0	2400.0	Máximo	33000	10000.0	2600.0	Máximo	76.0	71.0	40.0	
	Desv Est.	2473.2	2399.5	919.6	Desv Est.	8995.55	2840.4	1005.1	Desv Est.	25.1	19.3	11.4	

2 EVALUACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ETAPA DE REMEDIACIÓN

2.1. Fuentes potenciales de contaminación

De acuerdo a los análisis de agua subterránea reportados por la empresa, en algunos pozos del predio en estudio se detectó la presencia de arsénico y selenio, los cuales están presentes en los residuos de la planta. Por lo tanto, se consideró esencial realizar un estudio para determinar su origen y los mecanismos de transporte, para lo cual se establecieron hipótesis plausibles que explicaran la presencia de estos elementos y permitieran fundamentar el diseño del muestreo de los pozos.

Las hipótesis planteadas fueron las siguientes:

- a. Los EPT de los residuos se transportan al acuífero en zonas donde el subsuelo ha sido alterado por la actividad industrial.
- b. Los EPT de los residuos se transportan al acuífero bajo condiciones del subsuelo no alteradas.
- c. Los contaminantes provienen de otras fuentes industriales
- d. El origen de los EPT es natural, ya que en el subsuelo hay lutitas que pueden contener a estos elementos.

Se consideró que la presencia de As y Se podía ser de origen natural y no solamente antropogénico, ya que la composición química de las aguas subterráneas está determinada por el tipo de compuestos que forman las rocas por donde fluyen; y en este caso, las aguas subterráneas de la región fluyen entre rocas calizas y lutitas fracturadas, que de acuerdo a la literatura pueden contener concentraciones importantes de Se y también de As.

Las concentraciones de Se en lutitas es muy variable, pues los datos de concentraciones varían de 0.24 ppm, en lutitas del Paleozoico en Japón a 277 ppm, en lutitas del Pérmico en Wyoming (Lakin y Davison, 1967); mientras que la concentración típica de As en lutitas es de 13 ppm (Drever, 1997). En Monterrey no se encontraron reportes sobre la composición de las lutitas del subsuelo.

Por otra parte, la presencia de Se y As podría estar asociada a la actividad industrial de la zona, pues en el área hay diversas plantas que utilizan Se y As como materia prima y generan desechos ricos en estos elementos, como por ejemplo, las fábricas de vidrio y cerámica.

2.2 Diseño del muestreo

Se muestrearon 42 pozos de agua del área industrial y del área sin influencia de la industria, que fueron seleccionados con base en un diseño “a juicio” (Barnett V., 1984) fundamentado con la información disponible de la CNA., especialmente se utilizó el inventario de captaciones de agua realizados por CNA (1997) (Apéndice C.1):

- ❑ 23 muestras de pozos de uso industrial
- ❑ 4 muestras de pozos del Sistema de Agua y Drenaje de Monterrey (SADM)
- ❑ 7 muestras de pozos de hoteles y parques
- ❑ 9 pozos de monitoreo construidos dentro del predio en estudio

Se seleccionaron pozos activos tomando en cuenta la dirección del flujo subterráneo regional y que fueran posibles de muestrear, los cuales estuvieran ubicados dentro del área limitada por un radio de 2 km medido a partir del predio, excepto hacia el Este, donde se extendió esta distancia hasta 3 km, pues la densidad de los pozos es muy baja.

Los pozos se clasificaron de acuerdo a su ubicación en las siguientes zonas:

- a. Pozos de uso industrial que incluyen los del predio en estudio y otros localizados al oeste del mismo
- b. Pozos de uso industrial que se localizan al este del predio en estudio
- c. Pozos de la red de abastecimiento de la CNA localizados principalmente al sur y norte del predio en estudio (subzona C.1), y algunos pocos en dirección este (subzona C.2). Todos ellos están ubicados fuera del área de influencia de la industria.

En la Figura 2.1 se presentan los pozos muestreados y en la Figura 2.2 se señalan la distribución de los mismos en las zonas antes descritas.

Cabe señalar que la profundidad de los pozos del SADM y de servicio varía entre 50 y 100 m. Entre ellos se distingue por su alto caudal (70 L/s), el pozo identificado como California II con aproximadamente 50 m de profundidad y ubicado a 1.5 km al norte del centro del predio de la Planta Monterrey. Este pozo pertenece a un sistema acuífero diferente, probablemente asociado a la existencia de algún paleocauce que son comunes en el área metropolitana de Monterrey, por lo que no está conectado hidráulicamente con el sistema acuífero regional somero al que pertenecen los otros pozos de profundidad similar.

Entre los pozos de la zona industrial histórica del centro de la ciudad de Monterrey que comprenden a los del predio de la Planta Monterrey y de otras industrias activas (vidrio, acero) localizadas a 1 km del centro del predio hacia el norte, noreste y sur, se pueden distinguir los profundos (60 a 100 m) y los someros (27 a 50 m) que incluyen a los pozos de monitoreo de la Planta Monterrey. El resto de los pozos pertenecen a la industria de alimentos y presentan profundidades de 60 a 100 m.

Cuatro de estos pozos están ubicados a unos 2.0 km al norte del centro del predio de la Planta Monterrey y dos pozos, a unos 3.0 km hacia el NE del centro del predio. Estos últimos están en la dirección regional hacia donde fluyen las aguas subterráneas.

2.3 *Análisis de agua*

Las muestras se colectaron de acuerdo a los lineamientos señalados en la Guía de Muestreo de Aguas Subterráneas, de la Subdirección General Técnica de la Comisión Nacional del Agua (CNA, 1999) (Apéndice C.2). Se determinó la dirección local del flujo y se midió el nivel estático en los pozos cuyas condiciones de diseño y operación lo permitieron.

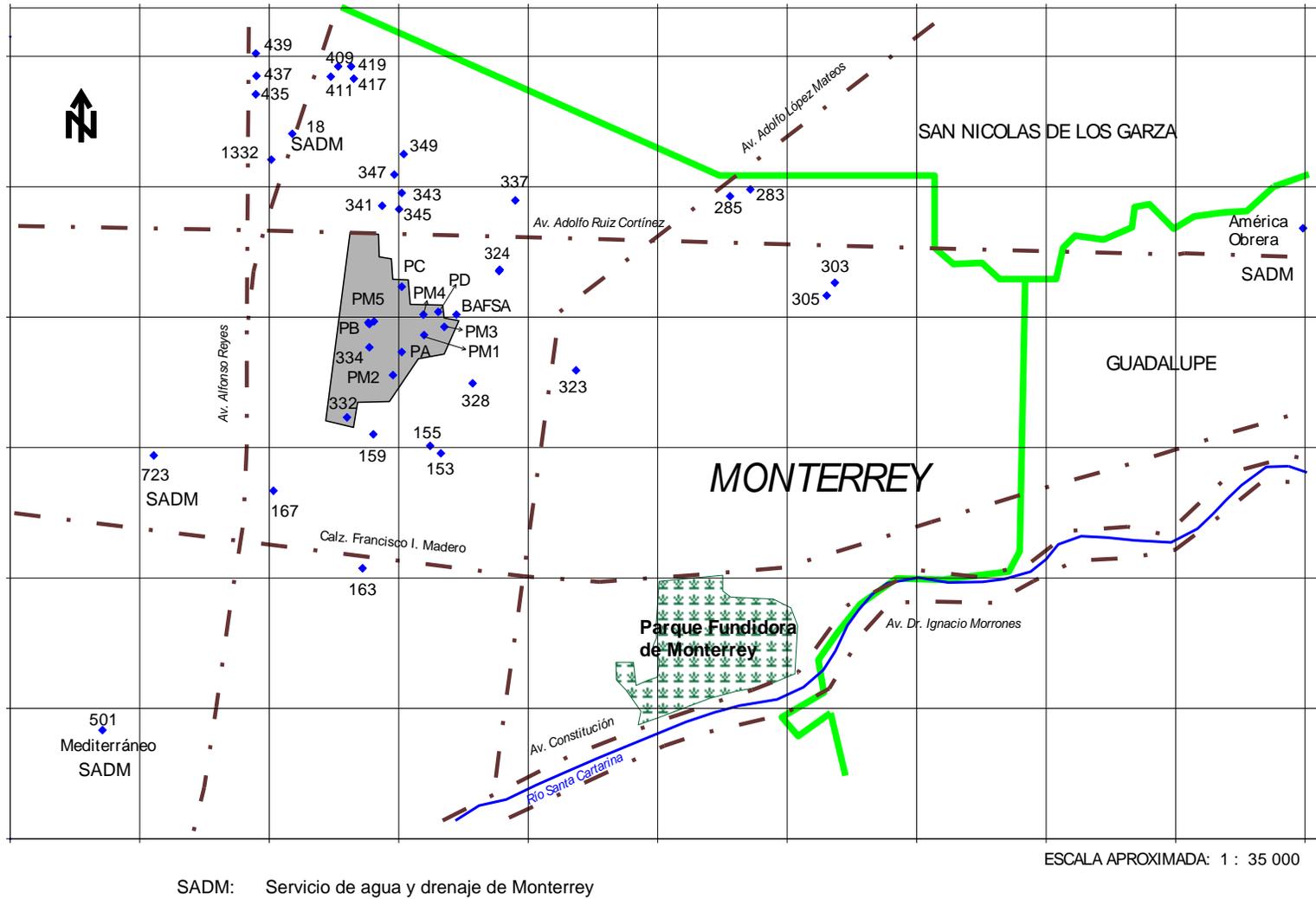


Figura 2.1. Ubicación de los pozos de agua muestreados

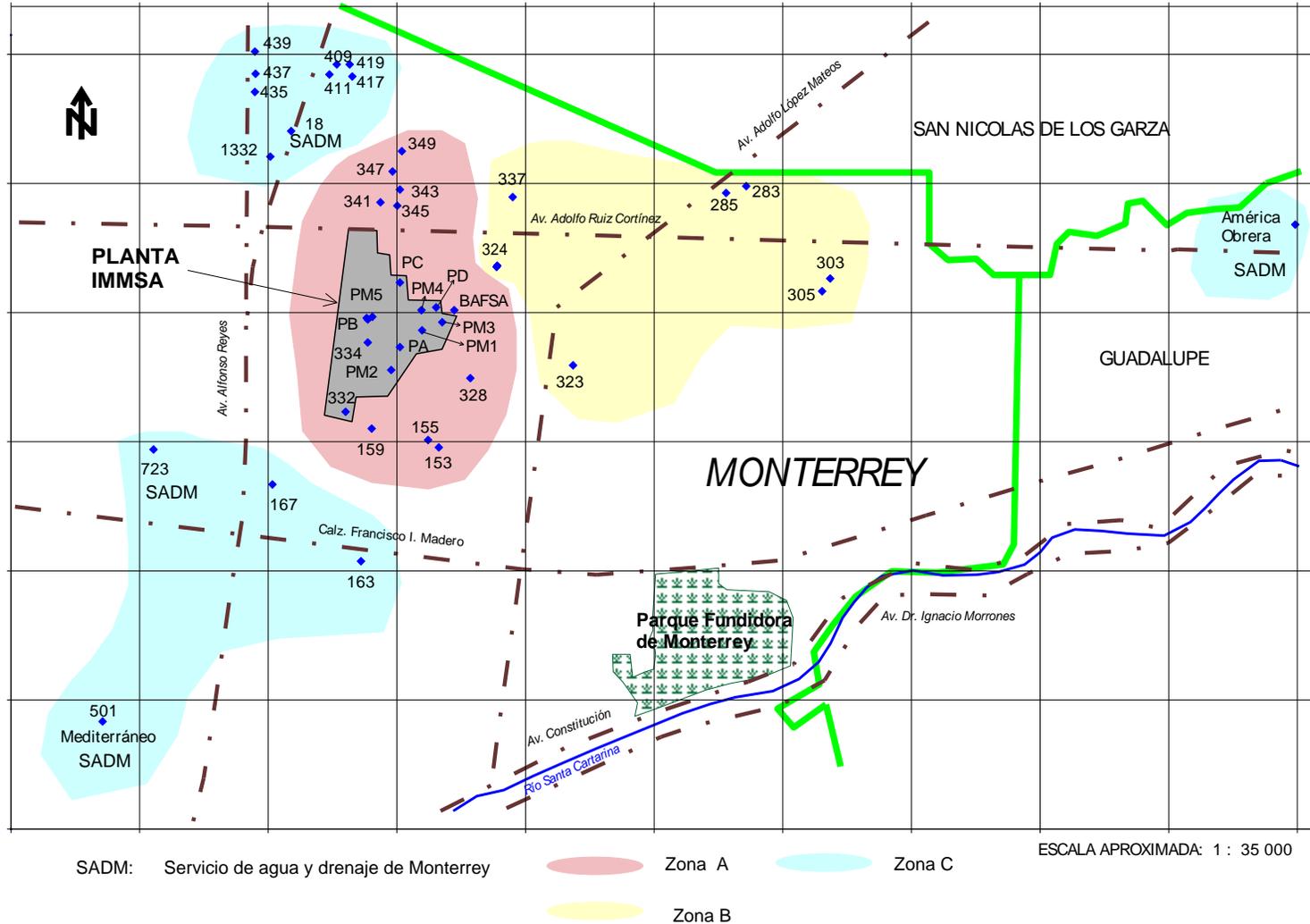


Figura 2.2. Distribución de los pozos de agua muestreados por zonas

En las aguas profundas se analizaron los siguientes parámetros y especies químicas:

- a. pH (EPA 9045C), conductividad eléctrica y temperatura
- b. Calcio, sodio, potasio, magnesio, bicarbonatos, sulfatos, cloruros, nitratos y fosfatos
- c. Arsénico y selenio por absorción atómica con generador de hidruros (EPA 7062)

Los métodos analíticos y el control de calidad se describen en el Apéndice D.1. Los resultados de los análisis de las muestras de agua subterránea se presentan en el Apéndice E.1.

2.4 Resultados análisis de agua subterránea

En los pozos de monitoreo de la planta de IMMSA se hicieron mediciones de los niveles estáticos del agua (NEA). Dado que se conocía la altura sobre el nivel del mar de los brocales en los pozos, se construyeron líneas de igual elevación de los NEA y así se pudo inferir la dirección del movimiento de las aguas subterráneas en la zona industrial, que va hacia el NE (Figura 2.3). Esta dirección coincide con el movimiento regional de las aguas subterráneas inferido con base en el mapa de igual elevación de los NEA presentado en el estudio de la CNA, 1997. Con los valores de conductividad eléctrica (CE) se elaboró un mapa de isolíneas (Figura 2.4), en donde se observa que los valores más altos se concentran alrededor de la zona industrial oeste (Zona A) como se observa en la Figura 2.2. Este comportamiento se debe a que la industria ha contaminado con sales al acuífero, pues normalmente la CE en aguas naturales aumenta en dirección del flujo.

Para confirmar la influencia de la industria en el contenido de sales en las aguas profundas someras, se construyó un segundo mapa de conductividades eléctricas en el que no se tomaron en cuenta los valores de la CE de los pozos localizados dentro de la zona industrial oeste (Zona A) (Figura 2.5). Como se puede observar en este nuevo mapa, la CE aumenta en dirección del flujo y los resultados son comparables a los informados por CNA en 1997.

En la zona de estudio, la presencia de calcita (carbonato de calcio), -proveniente de las abundantes rocas calizas y del conglomerado- tiene influencia en el pH del agua, que presenta valores neutros o muy cercanos. La media y la mediana presentan ambas un valor de 6.9 y una desviación estándar de 0.29. El valor máximo es de 7.5 y el menor de 6.3. El carbonato de calcio puede sorber contaminantes (Romero-Ch., F. 2000).

Respecto al As y Se, los pozos para abastecimiento de agua potable que pertenecen al Servicio de Agua y Drenaje de Monterrey (SADM) presentan concentraciones por debajo del límite permisible en normas internacionales y en la NOM-127-SSA-1994 para aguas de consumo humano (Figura 2.6). En los pozos industriales de la zona oeste del área delimitada para este estudio (Zona A) se determinaron concentraciones muy variables y una estela restringida, posiblemente por la baja velocidad del flujo (9.6×10^{-11} – 4.5×10^{-8} m/s) (Figura 2.7 y Apéndice E.1).

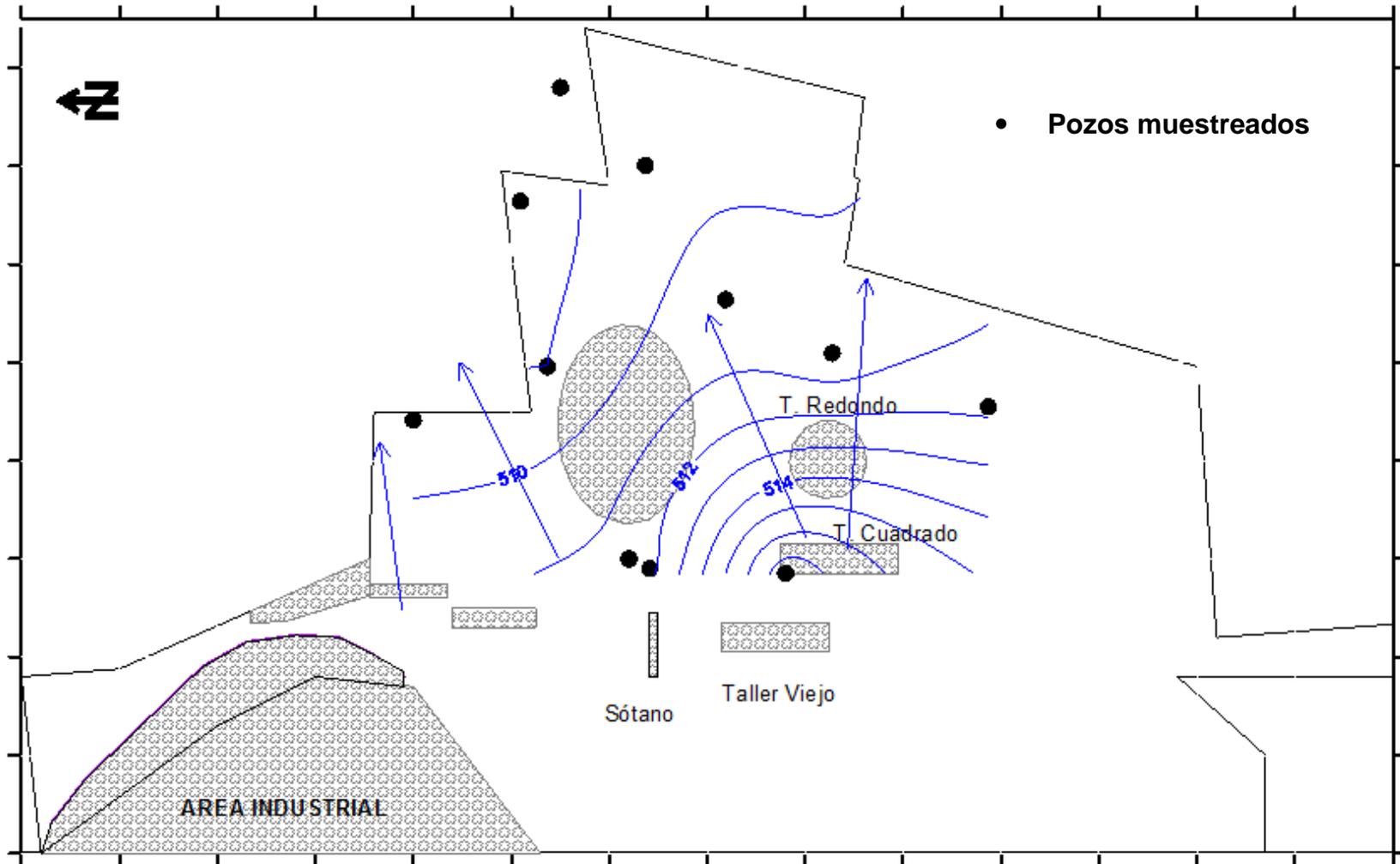
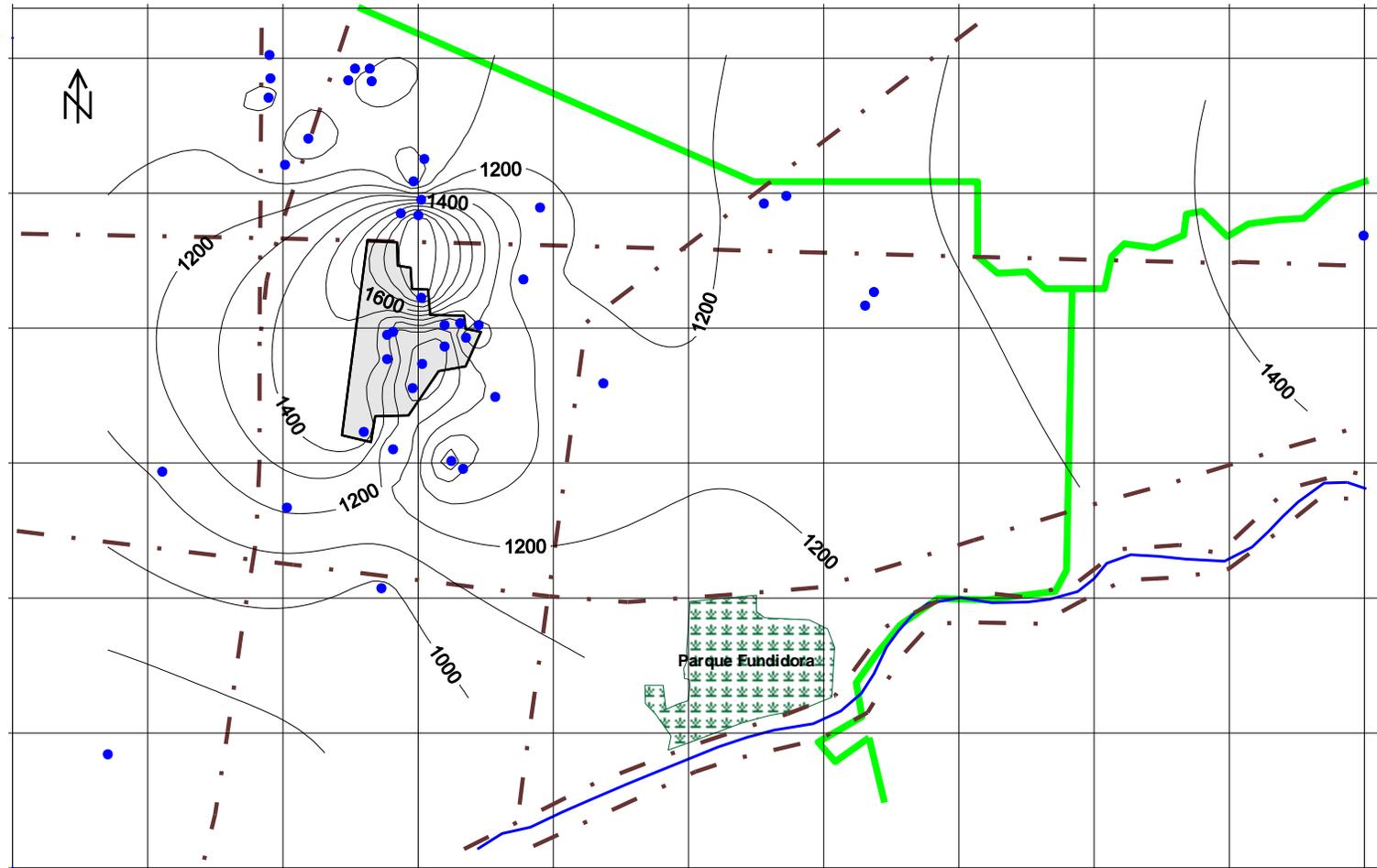


Figura 2.3. Curvas de igual elevación del nivel estático del acuífero en la Planta Monterrey.



ESCALA APROXIMADA: 1 : 35 000

Figura 2.4. Distribución de los valores de la conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) del agua subterránea del municipio de Monterrey

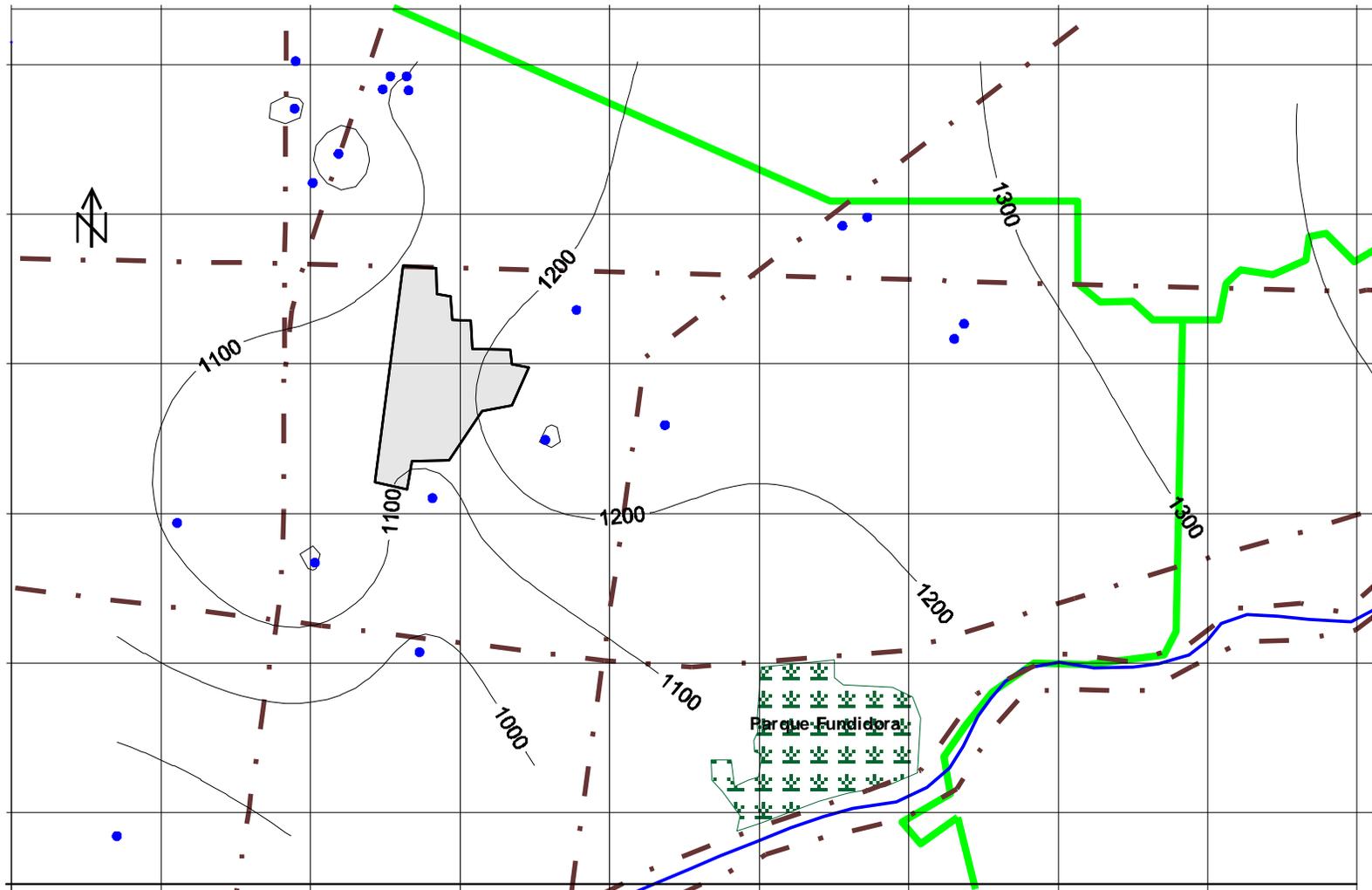


Figura 2.5. Distribución de los valores de la conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) del agua subterránea del municipio de Monterrey, sin incluir pozos del sector industrial oeste de la Zona A

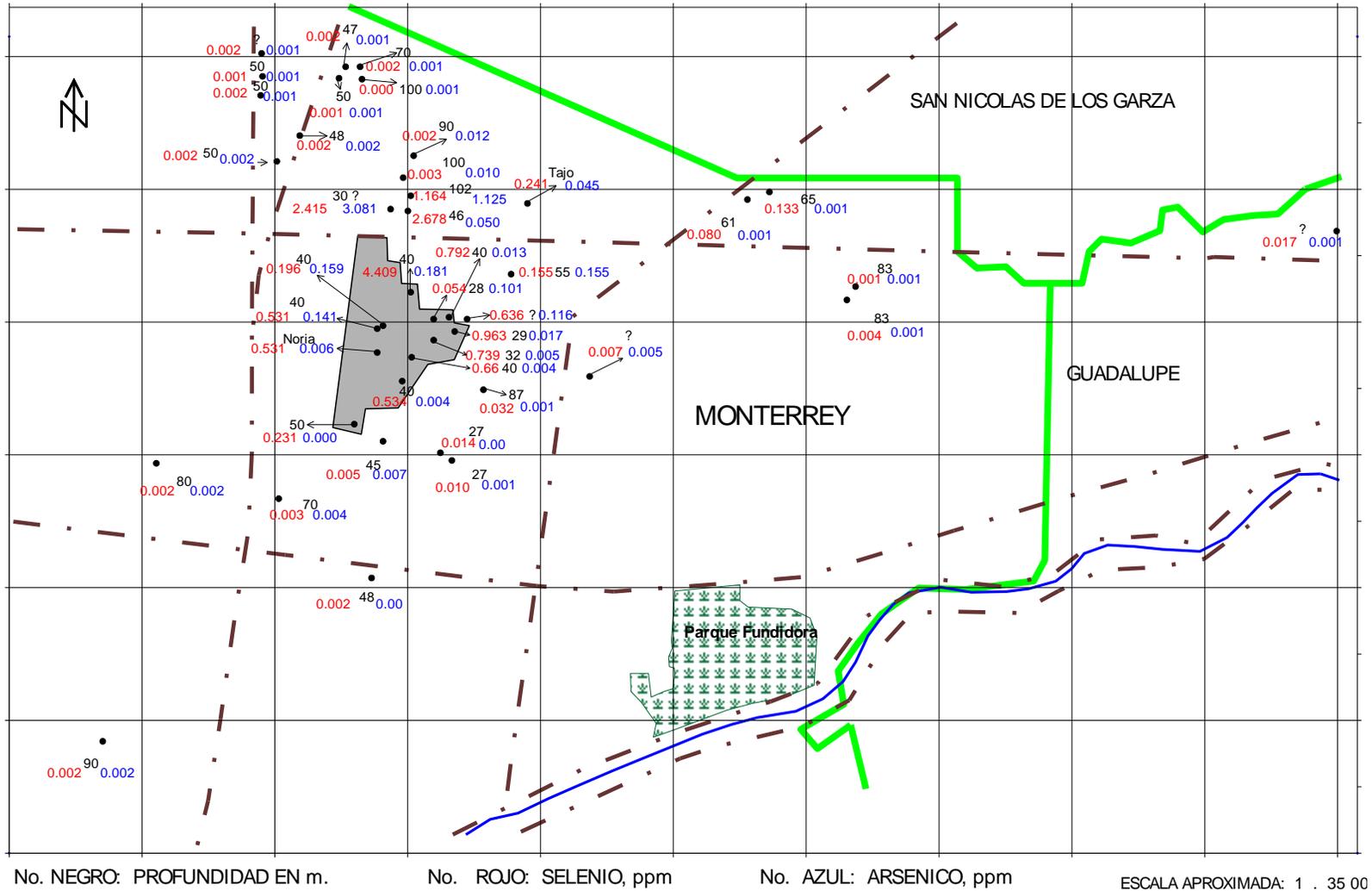


Figura 2.6. Profundidad de pozos y concentraciones de As y Se en el agua subterránea del Municipio de Monterrey

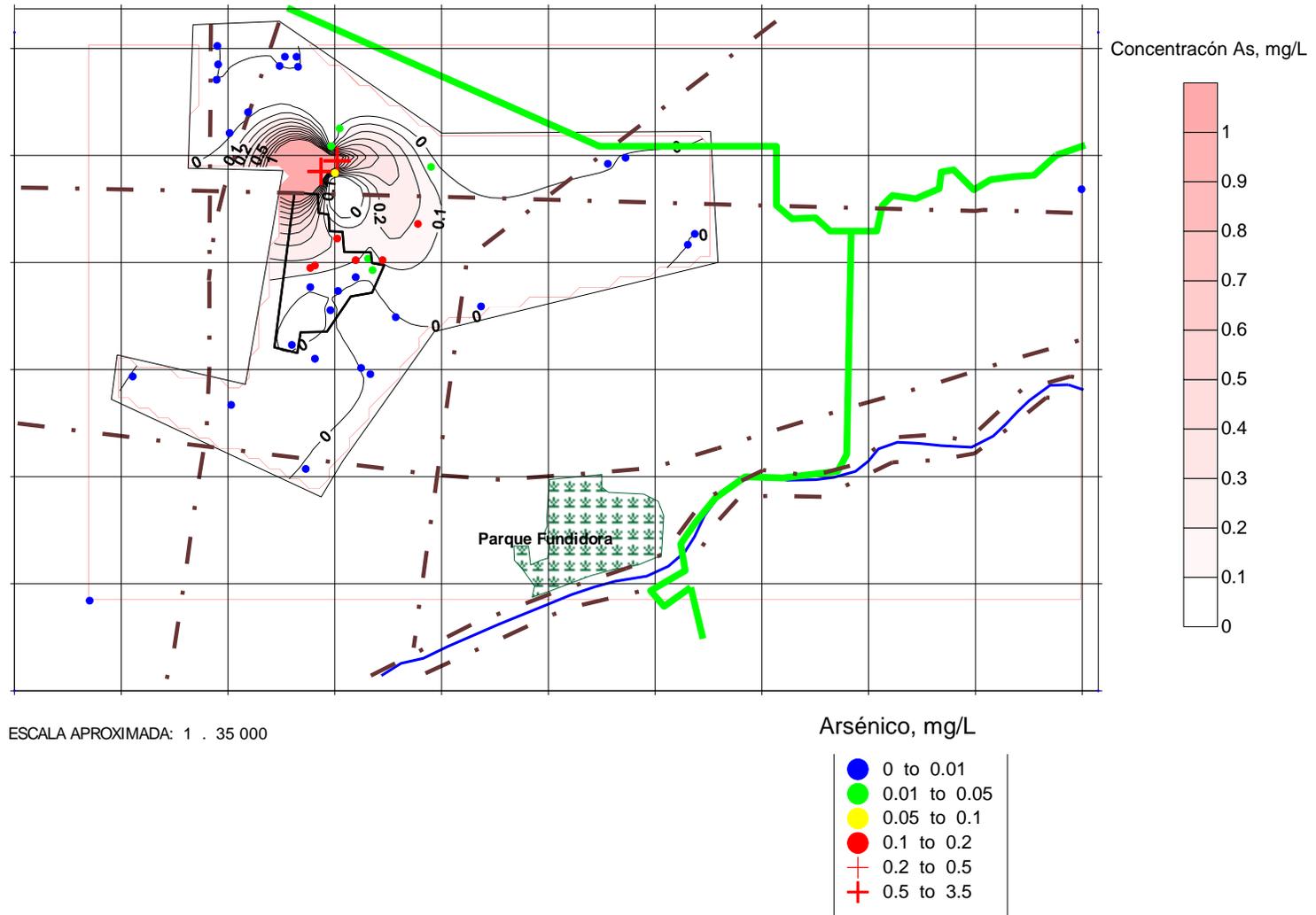


Figura 2.7. Distribución de las concentraciones de As (mg/L) en pozos del municipio de Monterrey

En dos pozos localizados aproximadamente a unos 1 500 m hacia el NE del predio en estudio en la dirección del flujo, el selenio (Se) presenta una concentración de alrededor de 0.1 mg/L. Sin embargo, la densidad del muestreo y la profundidad de los pozos impactados en el sector no permitieron concluir si se trata de una estela de Se proveniente del sector oeste.

Aproximadamente 600 m al norte del confinamiento ya fuera del predio, se localizaron los pozos con las mayores concentraciones de As, que variaron de 0.050 a 3.08 mg/L (Figura 2.7) y para el Se de 1.16 a 2.7 mg/L. En el predio en estudio, 9 pozos presentaron concentraciones de Se de 0.05 a 0.96 mg/L con un valor extremo de 4.40 mg/L, mientras que 4 de los 9 pozos contenían As en concentraciones de 0.005 a 0.18 mg/L. Los pozos 341, 343 y 345 (de la industria activa del vidrio), así como el pozo de monitoreo PC (que está en el extremo norte del predio de la Planta Monterrey) presentan las más altas concentraciones de sodio y cloruros, y de As y Se.

Los resultados indican que el agua de los pozos de la Zona C que se encuentran al oeste de la Zona A fuera de la influencia de la zona industrial, es bicarbonatada cálcica. El agua de los pozos de la zona industrial al oeste de la Zona A y la de los pozos influenciados por dicha zona e impactados por la presencia de As y/o Se, presentan las mayores concentraciones de sulfatos, cloruros y sodio. En las figuras 2.8 y 2.9 se presentan la distribución de las concentraciones de los sulfatos, los cloruros y el As.

De acuerdo a la concentración de los iones mayores en las aguas subterráneas, cuyos resultados se presentan en el Apéndice E.1, la diferencia en el balance iónico en las muestras de agua varía de 0.57 a 9.44 %. Las mayores diferencias se determinan en las muestras de agua afectadas por la actividad humana; en cambio en las aguas naturales no afectadas se obtuvieron balances de carga menores como los que se presentan en el Cuadro 2.1. En la Figura 2.10 se presenta el diagrama de Piper-Hill-Langelier en el que se pueden observar dos tipos de comportamiento del agua profunda: bicarbonatada-cálcica y sulfatada cálcica. Las aguas bicarbonatadas-cálcicas no presentan signos de haber sido afectadas por contaminantes de la industria y el porcentaje relativo de las concentraciones en meq/L de los principales iones son los siguientes: a) bicarbonatos entre 50 y 70 %, b) suma de calcio y magnesio entre 80 y 95 %, c) sodio entre 7 y 17 % y d) suma de sulfatos y cloruros entre 20 y 50 %. En este último grupo se encuentran los pozos de la SADM que se utilizan para abastecimiento (18, 501 y 723), los de la industria de alimentos (409, 411, 417 y 419) y los de servicio (167, 431, 435 y 1332). También pertenecen a este grupo, las aguas de los pozos de uso industrial localizados al este del predio (323, 328), al norte (347 y 349) y al sur (159).

Las aguas sulfatadas-cálcicas se caracterizan por tener menores concentraciones de bicarbonatos (23 a 50 %) en comparación con las muestras bicarbonatadas-cálcicas y, por tanto, presentan concentraciones de sulfatos + cloruros entre 50 y 70 %. En este grupo se encuentran los pozos localizados en la zona industrial histórica, que incluye los del predio de la Planta Monterrey. A este tipo de agua pertenecen las muestras de las aguas de los pozos de monitoreo PC, PM5 y PM4 además de la del pozo 332 que están dentro del predio de la planta; y los pozos 341, 343 y 345 que están ubicados al norte del predio de la planta, el pozo 155 que está ubicado al sur del predio y el 324 hacia el NE del predio.

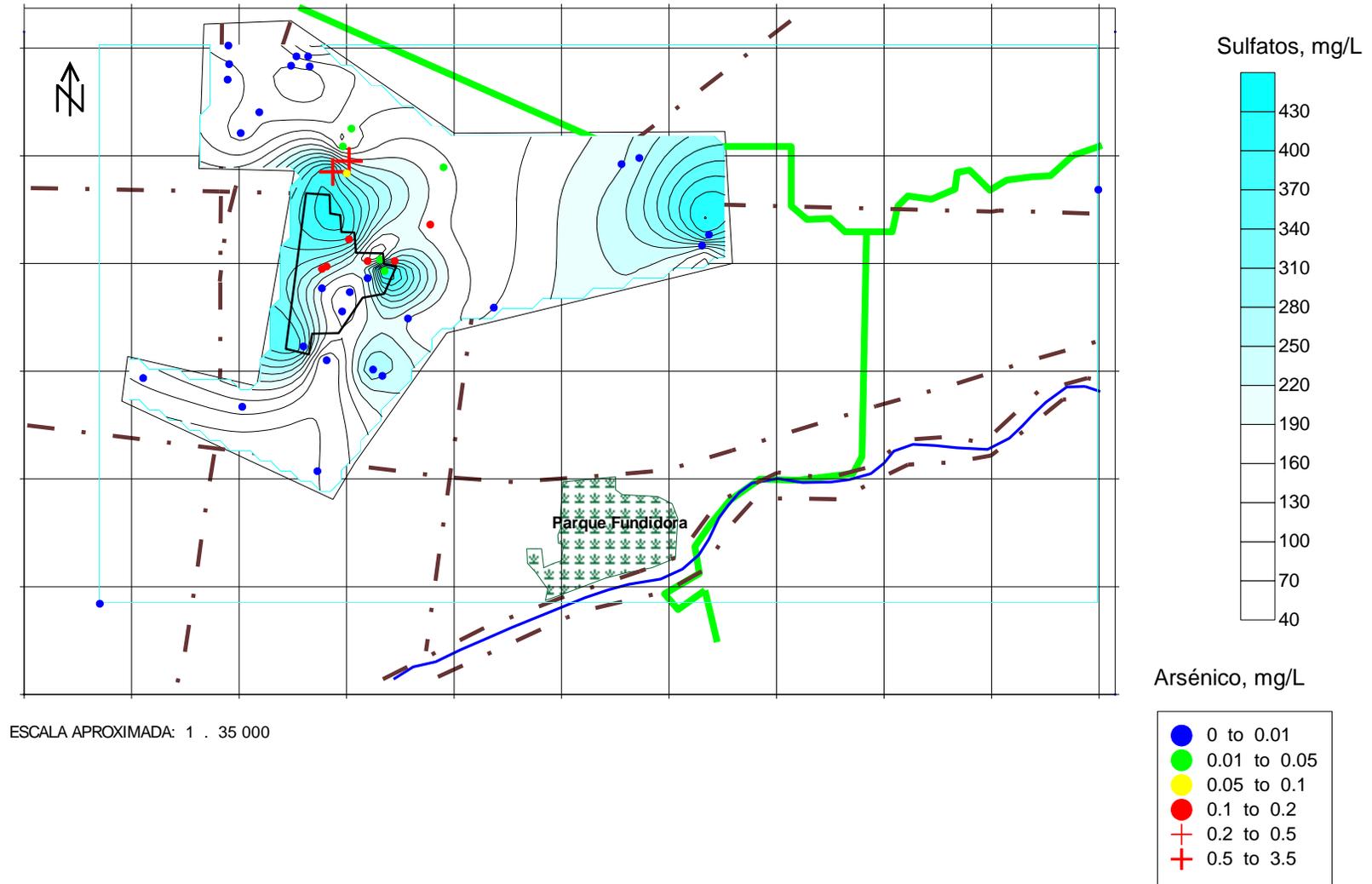


Figura 2.8. Distribución de arsénico (mg/L) y sulfatos (mg/L) en aguas subterráneas del municipio de Monterrey

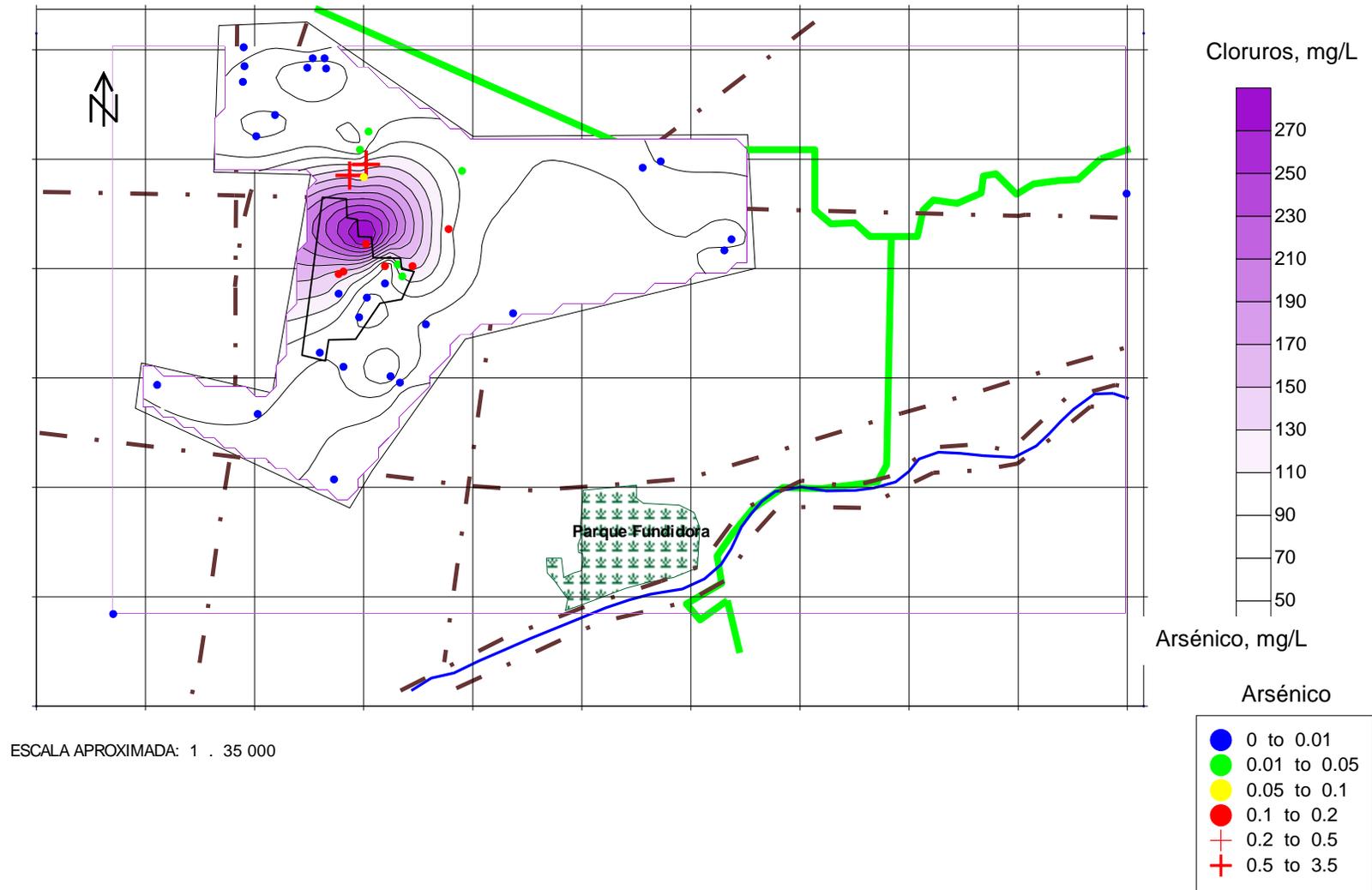


Figura 2.9. Distribución de las concentraciones de arsénico (mg/L) y cloruros (mg/L) en aguas subterráneas del municipio de Monterrey

Cuadro 2.1. Ejemplos de los balances iónicos de las muestras de agua profunda que presentaron los menores valores en los % de las diferencias entre cationes y aniones

Muestra 155							
Aniones	mg/L	meq/L	%	Cationes	mg/L	meq/L	%
Carbonatos	0	0.0000	0	Sodio	81	3.5233	23
Bicarbonatos	373.14	6.1154	39	Potasio	2.3	0.0588	0
Cloruros	102.61	2.8943	18	Calcio	191.37	9.5499	63
Sulfatos	283.30	5.8982	37	Magnesio	26.05	2.1436	14
Nitratos	58.7	0.9462	6				
Fosfatos	0.17	0.0054	0				
Total		15.8594	100			15.2756	100
% diferencia	-1.88						
Muestra 324							
Aniones	mg/L	meq/L	%	Cationes	mg/L	meq/L	%
Carbonatos	0	0.0000	0	Sodio	67	2.9143	23
Bicarbonatos	377.79	6.1915	47	Potasio	2.4	0.0614	0
Cloruros	91.57	2.5828	20	Calcio	147.59	7.3651	58
Sulfatos	174.60	3.6351	28	Magnesio	28.50	2.3452	18
Nitratos	46.94	0.7570	6				100
Fosfatos	0.27	0.0085	0				
Total		13.1749	100			12.6861	
% diferencia	-1.89						
Muestra 334							
Aniones	mg/L	meq/L	%	Cationes	mg/L	meq/L	%
Carbonatos	0	0.0000	0	Sodio	43	1.8704	14
Bicarbonatos	306.57	5.0243	38	Potasio	1.0	0.0256	0
Cloruros	121.59	3.4297	26	Calcio	176.74	8.8198	67
Sulfatos	191.00	3.9765	30	Magnesio	29.30	2.4110	18
Nitratos	51.36	0.8284	6				
Fosfatos	0.55	0.0174	0				
Total		13.2763	100			13.1268	100
% diferencia	-0.57						

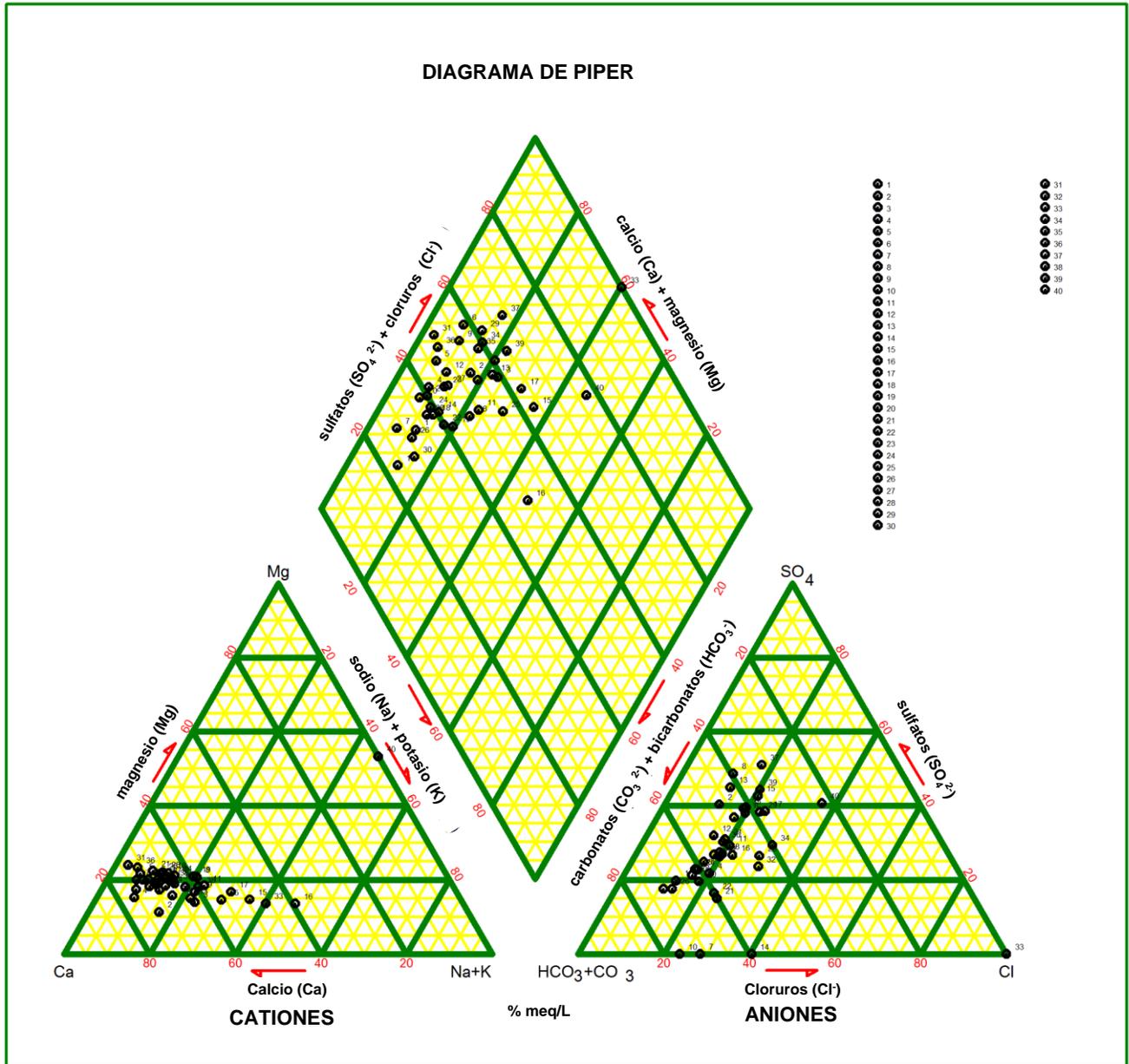


Figura 2.10. Clasificación del agua subterránea del Municipio de Monterrey (Diagrama de Piper)

2.5 Calidad química de las aguas subterráneas

En México, existe la Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público⁶. Así mismo en 1989 se publicaron los “Criterios ecológicos de calidad del agua”⁷ que establecen las concentraciones permisibles de algunos contaminantes en el agua de acuerdo a su uso. El CCME ha propuesto las concentraciones límites en aguas para riego en la agricultura⁸. La Secretaría de Salud en México⁹, y a nivel internacional, la OMS (1995)¹⁰, la US-EPA (1999) y el CCME¹¹ entre otros, han establecido las concentraciones permisibles de EPT en aguas que se utilizan para consumo humano.

Sin embargo, no existen Normas Oficiales Mexicanas específicas para la calidad química de las aguas, por lo que en general se aplican criterios de otros países. Por ejemplo, el Instituto de Salud Pública y del Ambiente de Holanda (RIVM, 2001.b), propone concentraciones límites de algunos elementos potencialmente tóxicos en aguas subterráneas a las que se denomina “Serious Risk Concentrations for Groundwater (SRCG, por sus siglas en inglés)”¹², las que están basadas en el riesgo ecotoxicológico.

A continuación se presenta la valoración de la calidad química de las aguas subterráneas muestreadas con base en los criterios disponibles, ya sean de la normatividad mexicana o de la internacional.

Las concentraciones de los iones mayores, y de As y Se en las muestras de agua de los pozos del SADM son inferiores a los límites recomendados por la OMS¹³ y por la NOM 127-SSA1-1994. Solamente los nitratos superan la concentración máxima permisible, los cuales provienen generalmente del uso de aguas negras y de fertilizantes.

Por su composición, la mayoría de las aguas de pozos del SADM y de servicio se clasifican como bicarbonatada-cálcica pues en su composición predominan los bicarbonatos y calcio, como es común en fuentes de abastecimiento de agua para consumo humano.

La mayoría de muestras de agua de los pozos de uso industrial se caracterizan por presentar las más altas concentraciones de sodio, y significativas concentraciones de cloruros y sulfatos, por lo que se clasifican dentro del tipo sulfatadas-cálcicas pero en el límite de ser sulfatadas-sódicas.

⁶ Agua que se reusa en servicios al público con contacto directo (llenado de lagos y canales artificiales recreativos con paseos en lancha, remo, canotaje y esquí; fuentes de ornato, lavado de vehículos, riego de parques y jardines) y en servicios públicos con contacto indirecto u ocasional (riego de jardines y camellones en autopistas, camellones en avenidas, fuentes de ornato, campos de golf, abastecimiento de hidrantes de sistemas contra incendio, lagos artificiales no recreativos, barreras hidráulicas de seguridad y panteones)

⁷ http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/191/criterios.html?id_pub=191

⁸ Canadian Environmental Quality Guidelines. Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines. SUMMARY TABLE. Update 2002. http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/summary-sommaire-eng.pdf.

⁹ La NOM-127-SSA1-1994, establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional. El nivel máximo permisible para As ha cambiado paulatinamente de 0.05 a 0.25 mg/L

¹⁰ OMS, 1995. Guías para la calidad del agua potable. Estos valores guías representan la concentración de un componente que no supone un riesgo significativo para la salud del consumidor si este bebe el agua durante toda su vida.

¹¹ CCME 2002. Canadian Environmental Quality Guidelines. (ibidem)

¹² SRCG for groundwater en mg/L: As = 0.89; Ba = 7.1; Cd = 0.0097, Cr = 0.22; Co = 0.81; Hg = 0.014; Pb = 0.15.

¹³ OMS 1995. Guías para la calidad del agua potable. Estos valores guías representan la concentración de un componente que no supone un riesgo significativo para la salud del consumidor si este bebe el agua durante todas su vida.

En el agua de uso industrial de los pozos ubicados al norte de la planta Monterrey (industria activa del vidrio) las concentraciones de As varían entre 0.01 y 3.08 mg/L y las de Se entre 0.02 y 2.68 mg/L. Las más bajas concentraciones corresponden a los pozos profundos 347, cuya profundidad es de 100 m y al 349 con 90 m de profundidad.

El agua de uso industrial de los pozos ubicados al sur de la Planta Monterrey las concentraciones de As varían entre abajo del límite de detección y 0.007 mg/L y las de Se son de alrededor de 0.01 mg/L.

En los 9 pozos de monitoreo que existen dentro del predio en estudio y que llegan al acuífero somero, las concentraciones de As varían entre 0.004 y 0.181 mg/L y las de Se entre 0.05 y 4.4 mg/L. Las más altas concentraciones de As se detectaron en agua de pozos vecinos ubicados al norte del predio, que están en el área de influencia de una planta industrial activa que produce vidrio.

En las aguas subterráneas de pozos de industrias activas ubicadas hacia el este y noreste del predio en estudio, las concentraciones de As varían entre 0.001 y 0.155 mg/L y las de Se entre 0.01 y 0.24 mg/L. El agua de estos pozos está restringida a uso industrial.

Las concentraciones de As en la mayor parte de los pozos de monitoreo del predio en estudio son menores al límite de 0.89 mg/L que se denomina en inglés "Serious Risk Concentration for Groundwater" y se calculó con base en el riesgo ecotoxicológico (RIVM, 2001.a14) (Cuadros 2.2 al 2.4 y Figura 2.11). En cambio, el agua de los pozos 341 y 343 (aguas sulfatadas-sódicas) ubicados en el predio de la industria activa del vidrio que está localizada al norte del sitio de estudio, superan a este límite.

Debido a que el agua subterránea fluye regional y localmente hacia el este y noreste, que el gradiente de concentración de As disminuye de norte a sur (Figura 2.11) y la concentración de Se disminuye de sur a norte, no es probable que la presencia de estos elementos en los pozos que presentaron mayor concentración esté relacionada con el agua de los pozos contaminados del predio en estudio. No obstante, sí es posible que el As y Se de los pozos de la industria del vidrio ubicada al norte del predio en estudio provengan de su propio su proceso, ya que utilizan materias primas y generan residuos que contienen a estos elementos. Por otra parte de acuerdo a la información de la empresa IMMSA (comunicación personal), algunos pozos ubicados fuera de su predio contienen cromo hexavalente que es utilizado en la fabricación del vidrio.

Cabe señalar que dada la baja calidad del agua del acuífero somero, ya que contiene contaminantes de origen doméstico e industrial y por su bajo caudal, solamente se utiliza para proveer a la industria local, por lo que no representan un riesgo para la salud de la población humana de las zonas que recibe agua potable.

¹⁴ RIVM 2001. Ecotoxicological Serious Risk Concentration for Soil, Sediments and Water. National Institute of Public Health and the Environment.

Cuadro 2.2. Resultados de los análisis químicos del agua subterránea (bicarbonatada-cálcica)

pozo	uso	pH	mg/L										
			C.E.	Se	As	HCO ₃ ¹⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ¹⁻	Na	K	Ca	Mg
18	Abastecimiento	6.3	915	0.002	0.002	411.9	46.2	95.6	42.5	24.0	1.7	130.9	22.0
723	Abastecimiento	6.9	1114	0.002	0.002	349.9	75.2	135.1	82.8	31.0	1.3	141.2	26.6
501	Abastecimiento	6.9	806	0.002	0.002	340.6	31.0	66.2	29.7	25.0	1.0	97.7	19.0
409	Ind. Alimentos	7.1	1066	0.002	0.001	346.8	59.8	96.3	28.6	21.0	1.0	173.4	24.6
411	Ind. Alimentos	7	1068	0.001	0.001	359.2	86.6	71.1	22.8	20.0	1.0	128.6	25.7
417	Ind. Alimentos	7.3	1199	ND	0.001	354.6	80.9	76.4	24.8	48.0	1.1	163.5	23.4
419	Ind. Alimentos	6.7	1087	0.002	0.001	331.3	64.5	127.8	23.3	31.0	1.0	153.7	25.4
1332	Servicios	6.8	1027	0.002	0.002	343.7	50.9	92.1	51.4	25.0	2.0	125.1	25.5
163	Servicios	6.9	975	0.002	ND				Sin datos				
167	Servicios	6.9	1215	0.003	0.004	334.4	70.5	136.0	74.4	17.0	0.9	157.3	29.0
435	Servicios	6.5	1133	0.002	0.001	384.0	60.6	113.2	44.9	27.0	2.0	140.6	25.7
437	Servicios	7	1077	0.001	0.001				Sin datos				
439	Servicios	7.2	1017	0.002	0.001	384.0	42.4	77.2	34.1	24.0	1.1	123.2	24.4
323	Industrial	6.9	1220	0.007	0.005	319.0	57.6	160.0	94.5	29.0	3.1	154.4	25.5
328	Industrial	7	1316	0.032	0.001	368.5	64.3	177.1	97.4	30.0	1.1	174.9	27.4
347	Industrial	6.6	923	0.003	0.01	362.3	54.3	106.7	40.5	30.0	1.6	129.8	26.6
349	Industrial	6.8	1008	0.002	0.012	373.1	62.9	126.1	30.6	51.0	1.3	135.9	29.1
159	Industrial	6.8	1054	0.005	0.007	359.2	70.5	105.8	34.3	22.0	1.0	171.4	20.9
Mínimo		6.3	806	ND	ND	319.0	31.0	66.2	22.8	17.0	0.9	97.7	19.0
Máximo		7.3	1316	0.032	0.012	411.9	86.6	177.1	97.4	51.0	3.1	174.9	29.1
Mediana		6.9	1067	0.002	0.002	356.9	61.7	106.2	37.4	26.0	1.1	140.9	25.5
Desviación estándar		0.2	123.7	0.007	0.003	23.2	14.3	31.9	25.6	9.2	0.6	21.5	2.7

ND: Concentración abajo del límite de detección (Apéndice D.4)

Cuadro 2.3 Resultados de los análisis químicos del agua subterránea sulfatada-sódica

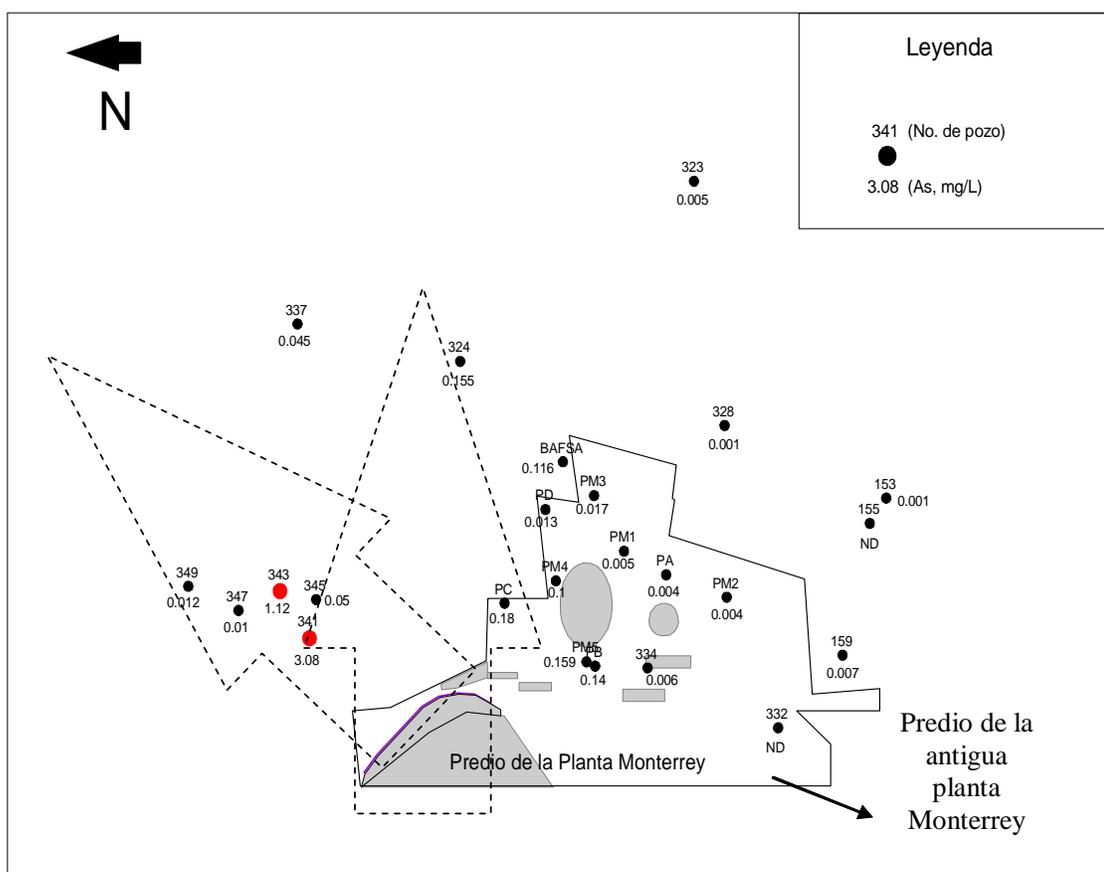
pozo	uso	pH	C.E.		As	HCO ₃ ¹⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
			µ S/cm	Se									
155	Industrial	6.8	1625	0.014	ND	373.1	102.6	283.3	58.7	81.0	2.3	191.4	26.1
324	Industrial	6.8	1215	0.155	0.155	377.8	91.6	174.6	46.9	67.0	2.4	147.6	28.5
332	Industrial	7.3	1525	0.231	ND	396.4	71.7	335.0	39.4	80.0	1.6	202.4	29.2
341	Industrial	7.1	1676	2.415	3.081	410.3	134.3	375.8	51.8	140.0	1.6	168.4	30.5
343	Industrial	6.7	1304	1.164	1.125	433.5	112.9	180.1	32.6	155.0	0.8	112.7	23.7
345	Industrial	6.6	2030	2.678	0.05	396.4	151.3	324.2	65.8	126.0	1.5	190.3	36.8
PM5	monitoreo	6.8	1069	0.196	0.159	362.3	120.9	358.4	52.9	68.0	1.9	166.4	27.9
PC	monitoreo	6.8	1990	4.409	0.181	277.0	280.7	360.0	57.3	219.0	1.4	219.0	39.4
PM4	monitoreo	7.1	1183	0.054	0.101	370.1	82.1	149.2	54.2	62.0	2.2	148.1	27.3
Mínimo		6.6	1069	0.014	ND	277.0	71.7	149.2	32.6	62.0	0.8	112.7	23.7
Máximo		7.3	2030	4.409	3.081	433.5	280.7	375.8	65.8	219.0	2.4	219.0	39.4
Mediana		6.8	1525	0.231	0.159	377.8	112.9	324.2	52.9	81.0	1.6	168.4	28.5
Desviación estándar		0.2	348.68	1.5688	1.1173	43.8	62.7	90.0	10.1	53.3	0.5	32.7	5.1

ND: Concentración abajo del límite de detección (Apéndice D.4)

Cuadro 2.4 Resultados de los análisis químicos en agua subterránea del tipo sulfatada-cálcica

pozo	uso	pH	C.E.		As	HCO ₃ ¹⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ¹⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
			µ S/cm	Se									
153	Industrial	6.6	1382	0.010	0.001	348.4	55.3	236.8	59.3	56.0	3.3	220.4	21.0
283	Ind. Alimentos	6.4	1258	0.133	0.001	328.2	91.1	233.9	77.1	26.0	0.6	195.4	33.1
285	Ind. Alimentos	6.6	1217	0.080	ND	334.4	77.6	221.0	83.7	19.0	0.3	178.4	29.7
337	Industrial	Sin datos	Sin datos	0.241	0.045				Sin datos				
303	Industrial	7.6	1267	0.001	0.001	384.0	67.0	373.3	ND	66.0	2.4	167.4	36.0
305	Industrial	7.5	1238	0.004	0.001	319.6	74.2	205.7	ND	27.0	1.3	177.1	30.9
334	Industrial	7.2	1384	0.531	0.006	306.6	121.6	191.0	51.4	43.0	1.0	176.7	29.3
AO	Abastecimiento	6.6	1473	0.017	0.001	371.6	130.8	292.4	49.4	49.0	1.4	220.8	33.6
PM1	monitoreo	7.3	1034	0.739	0.005	331.3	87.5	245.7	44.3	45.0	1.8	173.2	32.3
PM3	monitoreo	7.2	1502	0.963	0.017	353.0	112.2	448.8	50.3	63.0	1.6	221.9	39.7
PB	monitoreo	7	1341	0.594	0.141	413.4	157.8	166.9	55.4	65.0	2.0	187.8	33.1
PD	monitoreo	7	1264	0.792	0.013	308.1	137.5	178.7	49.6	44.0	1.2	162.9	32.9
PM2	monitoreo	7.3	1022	0.534	0.004	314.3	67.3	146.9	ND	12.0	1.4	144.8	28.8
PA	monitoreo	7.1	1022	0.664	0.004	315.9	68.7	153.4	ND	6.0	1.6	150.5	30.1
Mínimo		6.4	1022	0.001	ND	306.6	55.3	146.9	44.3	6.0	0.3	144.8	21.0
Máximo		7.6	1502	0.963	0.141	413.4	157.8	448.8	83.7	66.0	3.3	221.9	39.7
Mediana		7.1	1264	0.386	0.004	331.3	87.5	221.0	51.4	44.0	1.4	177.1	32.3
Desviación estándar		0.4	160.1	0.344	0.039	32.4	32.5	88.2	13.5	20.3	0.8	25.6	4.3

ND: Concentración abajo del límite de detección (Apéndice D.4)



Nota: los símbolos en color rojo corresponden a las mayores concentraciones de arsénico registradas en la zona. Las flechas indican la dirección de flujo del agua subterránea.

Figura 2.11. Concentración de As en agua subterránea de pozos de la zona histórica industrial de la ciudad de Monterrey

3 EVALUACIÓN DEL SUELO Y SUBSUELO

3.1 Muestreo de suelos

Se analizaron muestras de suelo superficiales y profundos (0 - 2.40 m) y de materiales del subsuelo a 12 y 40 m de profundidad para determinar el nivel de contaminación del suelo, así como identificar los patrones de dispersión de los contaminantes en las direcciones horizontal y vertical, y determinar el nivel de riesgo potencial para el ambiente, especialmente para el acuífero somero.

Para la selección de los sitios del muestreo se utilizó una metodología geoestadística de estimación de puntos que utiliza un modelo de variograma para la obtención de datos., que calcula los pesos que se dan a cada punto de referencias usados en la valoración. Esta técnica de interpolación fue desarrollada inicialmente por Daniel G. Krige a partir del análisis de regresión entre muestras y bloques de mena, las cuales fijaron la base de la geoestadística lineal y es conocido como método de *Kriging*.

El diseño del patrón de muestreo se lleva a cabo tomando en cuenta la relación que existe entre la correlación espacial de la propiedad que se está midiendo y la distribución de las posiciones de los puntos *muestrales*. Este enfoque conocido como geoestadístico está sustentado en la Teoría de las Variables Regionalizadas (Matheron 1962-1963). Los fundamentos del diseño se muestran en el Apéndice C.3.

La aplicación de la metodología requiere del conocimiento previo de la variabilidad espacial de la propiedad en la región a estudiar. Dicho de otra manera, es necesario conocer *a priori*, la función de semivarianzas de la región, también conocida como variograma, o de lo contrario es necesario inferirla a partir del análisis estructural geoestadístico de mediciones ya existentes en la región de estudio o en una región vecina con características similares. De esta manera se puede diseñar un esquema de muestreo que se considera “óptimo”, ya que permite obtener el máximo nivel de información (calidad de la estimación) de las propiedades (contaminantes) que se estudian con un número mínimo de puntos, estableciendo un equilibrio entre el número de muestras y la calidad de la estimación.

En el caso en estudio, para medir la variabilidad espacial se utilizó la información existente de estudios anteriores realizados por la empresa, con la cual se creó una base de datos de las concentraciones de los contaminantes y las coordenadas de cada sitio. Esta información permitió definir *zonas de muestreo* con niveles de importancia relativa diferenciadas. Una o varias zonas de muestreo abarcan un área con características propias, cuyos límites quedan determinados para distinguirlas del resto de las zonas. Su forma puede ser irregular, siempre y cuando sus contornos coincidan con los límites de las celdas de la malla regular consideradas en el modelo. En este estudio se estableció una malla cuadrada de 10 x 10 metros y se le consideró como la resolución mínima del modelo.

Las zonas de muestreo establecidas, son las siguientes:

- ZONA 1. Área en la que al iniciar el estudio había *paspurrias* sobre la superficie de los suelos, con un espesor no mayor de un metro.
- ZONA 2. Área con señales visibles de la presencia de residuos en la superficie, en la cual no había vegetación y la coloración del suelo era blanquecina.
- ZONA 3. Área de la antigua fundición en donde hubo construcciones subterráneas que fueron utilizadas después del cierre de operaciones para almacenar desechos.
- ZONA 4. Área en la que se depositaron desechos pero en la que crecía vegetación, inclusive árboles.
- ZONA 5. Área libre de actividades industriales y en la que no se depositaron residuos, con abundante vegetación y sin signos visibles de contaminación.

Una vez definidas las zonas se llevaron a cabo los siguientes pasos:

1. Establecer las densidades de muestreo superficial y los niveles de profundidad. En primer lugar se asignó un valor de importancia relativa de 0 a 1, a cada una de las zonas (Cuadro 3.1). Luego se determinó, usando el conocimiento del área y la información disponible, la profundidad máxima y niveles a muestrear en cada zona. Los niveles de profundidad establecidos fueron: 0.00, 0.50, 1.00, 2.00 y 3.00 metros (valor máximo)
2. Determinar la red óptima por zona de muestreo aplicando el método de *Inclusiones sucesivas*.

En cada zona se aplicó el algoritmo del método, que consiste en agregar cada vez un punto que pertenece a la zona, hasta identificar el que minimiza la varianza del error de la estimación del valor medio de la propiedad, usando *kriging* en bloque (se considera a la zona como un todo).

Las nuevas ubicaciones de los puntos de medición se seleccionaron de los nodos de la malla cuadrada de 10 x10 metros. La metodología se aplicó usando un modelo de semivariograma esférico. Se integraron los resultados por zonas de muestreo y se obtuvo una red óptima de manera global. A los nuevos puntos se les asignó el número que les correspondía en orden consecutivo.

Cuadro 3.1. Características de las zonas diferenciadas establecidas para el muestreo de suelos en la Planta Monterrey

Zona	Índice de importancia relativa (entre 0 y 1)	Área (m ²)	Número de muestras (MP) y niveles de profundidad (m)	Densidades de muestreo (puntos/m ²)	Núm. de puntos existentes (1)	Número de puntos adicionales (2)
1	0.9	31,700	4(0, 0.5, 1, 2)	0.000347	6	5
2	0.9	34,500	4(0, 0.5, 1, 2)	0.000521	14	4
3	1.0	158,400	5(0, 0.5, 1, 2, 3)	0.000214	15	19
4	0.7	105,400	4(0, 0.5, 1, 2)	0.000322	25	9
5	0.2	178,700	2(0, 0.5)	0.000100	14	4
Total		508,700			74	41

(1) Corresponde a 38 puntos del muestreo de IMMSA 1999 (hay dos puntos en el sitio 10 por lo que en la Figura 3.1 aparecen 39 y en modelo estadístico 38), y a 29 puntos del muestreo exploratorio y 7 puntos superficiales donde se ubicaron los núcleos (ver Figura 3.1)

(2) En el modelo estadístico se determinó una cifra de 41 puntos aunque en el muestreo final resultaron 43 puntos, pues se tomaron 2 muestras adicionales en 2 puntos (ver Figura 3.1)

3. Formar la red de muestreo integrando los nuevos puntos a los ya existentes.
4. Analizar la ubicación de los puntos para discriminar aquellos que se encuentran próximos a la frontera común en zonas vecinas y que estén separados a una distancia inferior de 10 m, ya que por su proximidad actúan como si fueran un solo punto. En los casos en que se identificara la existencia de este tipo de puntos se elimina uno de ellos, pues no se altera la capacidad de predicción de la red.
5. Ubicar las distribuciones de los puntos y las varianzas del error de la estimación en un plano y comparar las varianzas totales por zonas de muestreo para la red construida con la base de datos ya existente, con el fin de determinar la variabilidad para esta red y de la que se propone a partir de la metodología de muestreo (Cuadro 3.2).

En la primera etapa de muestreo anterior a este estudio se seleccionaron 74 puntos, mientras que el número en la red propuesta con base en el método antes descrito, fue de 115 puntos (41 muestras adicionales), lo cual representó un incremento del 36 % en la cantidad de puntos de medición.

En el Cuadro 3.2 se observa que la varianza de la estimación esperada en la nueva red es inferior a la varianza obtenida con la red existente; lo que indica que aumentó la calidad de la nueva estimación, debido al mayor número de puntos y a su mejor distribución.

Cuadro 3.2. Comparación entre la varianza de la red construida con los datos existentes y la de la red obtenida aplicando la metodología de *Kriging*

Zona	Área m ²	Densidad de muestreo puntos/ m ²	Puntos de la primera red	Varianza de la primera red	Puntos de la nueva red	Varianza de la nueva red	Reducción de la varianza (%)
1	31 700	0.000347	6	21.05	11	3.16	85
2	34 500	0.000521	14	3.51	18	1.88	47
3	158 400	0.000214	15	6.97	34	1.13	84
4	105 400	0.000322	25	1.62	34	1.04	36
5	178 700	0.000100	14	6.45	18	3.16	51
Total	508 700	-	74	-	115	-	-

La plantilla de muestreo que finalmente se aplicó, fue ligeramente diferente a la obtenida con el modelo teórico, ya que durante el trabajo de campo se consideró importante tomar muestras adicionales en sitios donde el aspecto del suelo era muy distinto al natural, especialmente por su color. La plantilla final que incluye todos los puntos se muestra en la Figura 3.1. Estos puntos y la descripción del número de muestras superficiales y profundas que se analizaron se presentan en el Cuadro 3.3, en el que también se indica que técnicas analíticas se utilizaron para la determinación de los EPT.

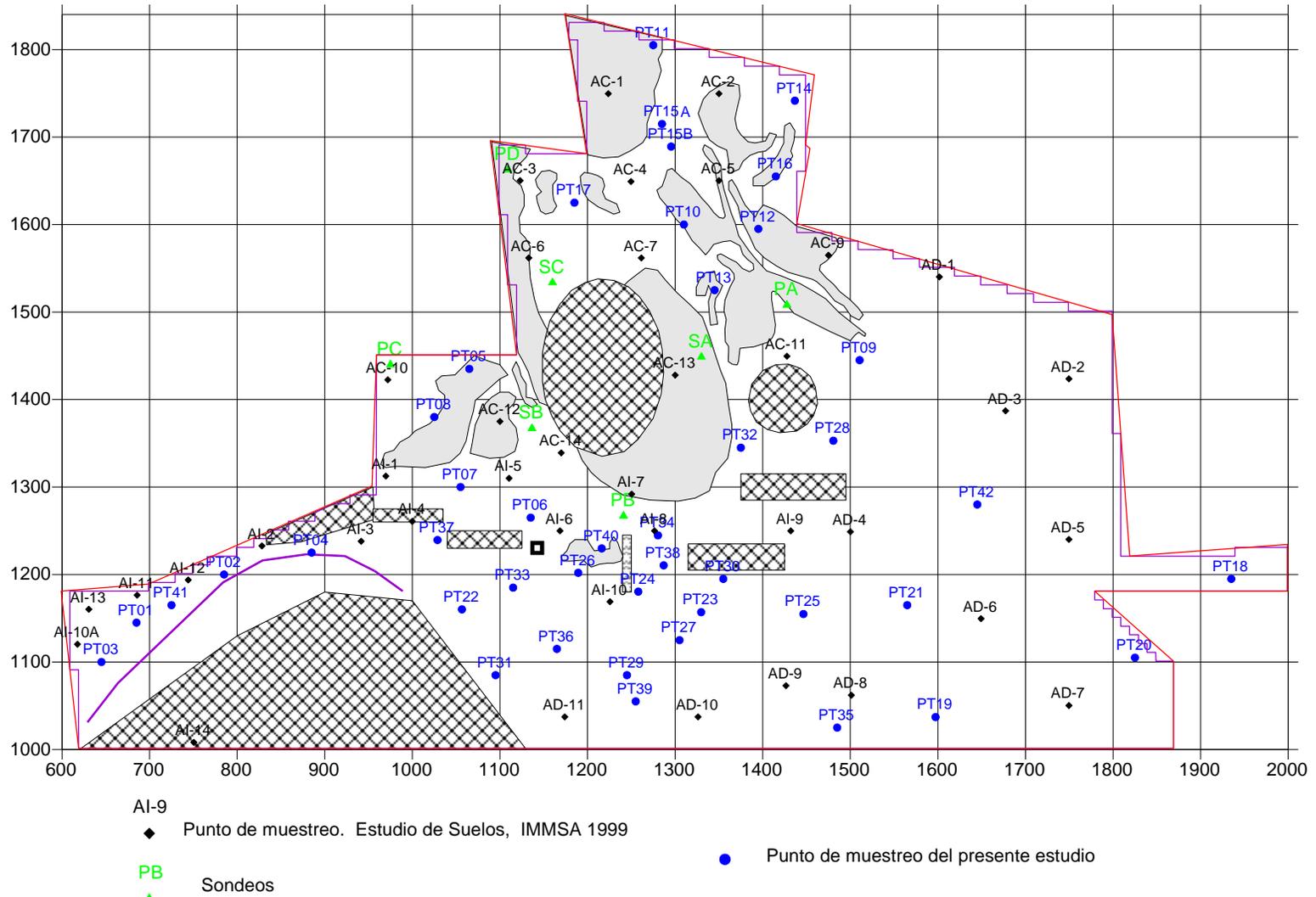


Figura 3.1. Plantilla de muestreo de suelos y ubicación de sondeos de subsuelo en el predio de la Planta Monterrey

Cuadro 3.3. Descripción de los puntos y muestras analizadas en el predio en estudio

muestreo	tipo	núm. puntos	profundidad	número de niveles	núm. muestras	téc. analítica
IMMSA-1999	suelos	34	0-45 cm	3	102	ICP
	suelos	1	0-45 cm	4	4	
	suelos	4	15-45 cm	2	8	ICP
	subtotal	39			114	
muestreo exploratorio	suelos	29	0-15 cm	1	29	FXR
2° muestreo	suelos	8	15-60 cm	2	16	AA
	suelos	8	15-120 cm	3	24	AA
	suelos	19	15-180 cm	4	76	AA
	suelos	8	15-240 cm	5	40	AA
	subtotal	43			155	
2° muestreo	núcleo PA	1	0-30 m	13	13	XRF-AA
	núcleo PB	1	0-37.65 m	18	18	XRF-AA flama y GH
	núcleo PC	1	0-31.4 m	13	13	XRF-AA
	núcleo PD	1	0-28.2 m	13	13	XRF-AA
	núcleo SA	1	0-12 m	7	7	XRF-AA
	núcleo SB	1	0-12 m	8	8	XRF-AA
	núcleo SC	1	0-12 m	8	8	XRF-AA
	subtotal	7			80	
	TOTAL	118			378	

Nota. Las muestras extras que se tomaron a juicio durante el trabajo de campo, no forman parte de la red de muestreo que se obtuvo con el método de *Kriging*

3.2 Análisis de suelos

Con base en la información disponible sobre la composición química de los residuos, se seleccionaron para analizar en el suelo a los siguientes elementos:

- ❑ Metales esenciales para la vida pero que pueden ser tóxicos cuando se supera las concentraciones requeridas por cada especie: Cu, Zn, Fe, Mn y Ca.
- ❑ Metales potencialmente tóxicos y que no tienen ninguna función vital conocida además de que están listados en la NOM-147-SEMARNAT-2004: Cd, Pb
- ❑ Elementos de frontera potencialmente tóxicos que están listados en la NOM-147-SEMARNAT-2004: As y Se

Aparte de las concentraciones totales de estos elementos, se determinó el pH (EPA-9045C) y la conductividad eléctrica (SSSA-Book No.5, parte 3, 1996); y en muestras seleccionadas se analizó la fracción soluble (NOM-141-SEMARNAT-2003).

Las muestras se digirieron siguiendo el método EPA-3051 con HNO₃ en horno de microondas en una relación 0.5 g en 10 mL. Posteriormente la cuantificación se realizó usando la técnica de absorción atómica reportada en el método EPA-7000^a.

La descripción detallada de los métodos analíticos utilizados se presenta en el Apéndice D.2.

3.3 Análisis de subsuelo

Se analizaron las muestras de los núcleos de perforación de los 7 sondeos (Figura 3.1), algunos a 40 m de profundidad y otros de 3 a 12 m. Estos núcleos se almacenaron en cajas, acomodados en el orden de la columna litológica del sitio donde fueron tomados.

La evaluación de los núcleos de perforación, permitió:

- ❑ Describir la litología del predio
- ❑ Definir si había movimiento vertical de los elementos potencialmente tóxicos analizados (metales y elementos de frontera)
- ❑ Determinar la composición de las lutitas abundantes en el subsuelo, para identificar si contenían Se o algún otro elemento potencialmente tóxico.

Se realizó la descripción litológica mediante la observación visual de los núcleos y mediante análisis químicos se evaluó la profundidad a la que habían migrado los contaminantes. Se prepararon muestras homogéneas del subsuelo desde el punto de vista litológico, y de manera que pudieran ser similares a las tomadas en los puntos de muestreo superficiales. Para lograr este último objetivo se muestrearon, en forma análoga a los pozos de los suelos, en intervalos de profundidad hasta alcanzar los 2.40 m. Además, se seleccionaron muestras representativas de las lutitas en la zona del acuífero y en la región donde no se observó la presencia de agua.

El método empleado en el muestreo de los núcleos se detalla en el Apéndice C.4.

En las muestras de los núcleos se analizaron al igual que para suelos los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica, concentraciones totales de Cu, Zn, Fe, Cd, Mn, Ca, Pb, As y Se. La digestión se realizó con HNO₃ en un horno de microondas y la cuantificación se llevó a cabo en un equipo de absorción atómica-flama. Para el caso del Se y As se utilizó absorción atómica con generador de hidruros. Los métodos analíticos utilizados se presentan en el Apéndice D.2.

Los resultados de los análisis físicos y químicos de las muestras tomadas se presentan en el Apéndice E.2.

3.4 *Discusión de los resultados*

3.4.1 **Suelos**

En el sitio de estudio existe una capa de arcilla plástica de color café claro que cubre el 60 % de la superficie total. Este material se presenta a una profundidad aproximada de 60 cm (Figura 3.2) y por sus características de plasticidad e impermeabilidad, actúa como una barrera de protección al transporte vertical de las contaminantes solubles hacia el acuífero somero que se encuentra a 20 m de profundidad.

El pH de los suelos presenta valores entre 8 y 10, con algunos puntos muy alcalinos (~12), especialmente en áreas donde los suelos presentan altas CE y colores diferentes a los del suelo de la región, lo cual es un signo de la presencia de residuos.

Con excepción del Ca, que es un metal representativo, a los elementos químicos analizados (Cu, Zn, Fe, Cd, Mn, Pb, As y Se) se les denominan en el estudio elementos potencialmente tóxicos (EPT), pues cuando superan una concentración límite pueden causar daños a los organismos. Sin embargo, algunos de ellos son esenciales para la vida, y otros son benéficos ya que su presencia es favorable pero su ausencia no genera daños.

Estos elementos pertenecen en forma general a uno de los siguientes grupos:

- Metales transicionales. Elementos del bloque d de la Tabla Periódica.
- Elementos de frontera, antiguamente denominados metaloides que forman diversos compuestos con muy diferente solubilidad dependiendo de las condiciones de pH y óxido-reducción¹⁵.

Las mayores concentraciones de EPT se determinaron en la capa superficial del suelo, especialmente en las zonas en las que se observa todavía la presencia de residuos. Las concentraciones de estos elementos decrecen rápidamente con la profundidad a medida que se alcanza la capa de arcilla plástica (Cuadro 3.4).

¹⁵ En general a estos dos grupos se les conoce como "metales pesados", aunque es un término poco preciso, ya que algunos no son metales y su masa atómica relativamente no es alta.

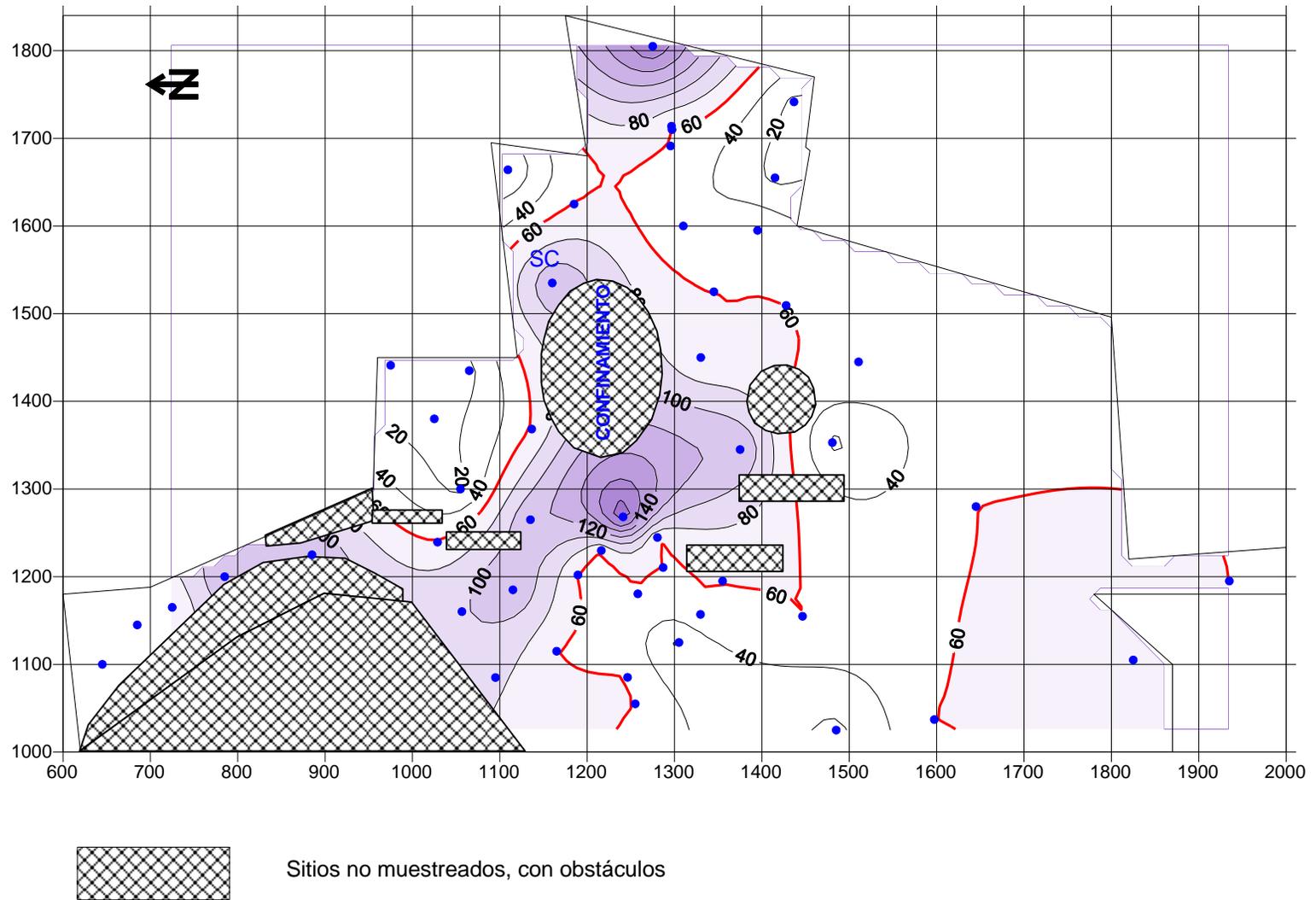


Figura 3.2. Profundidad del techo de la capa de arcilla café claro.

Como ya se ha comentado, los residuos más abundantes en el predio que se almacenaron a cielo abierto, fueron las *paspurrias* que contienen carbonatos y arseniatos de calcio y su color es blanco y, en menor cantidad, hidróxidos de plomo, por lo que presentan un color claro que permitió distinguir visualmente a los suelos contaminados con este material, en las zonas de uso industrial ubicadas al norte del predio.

Los suelos de la zona menos afectada ubicada al sur del predio son ricos en Ca, Fe, Mn y Zn presentan en general concentraciones similares a los valores de fondo (Cuadro 3.5), especialmente en las muestras subsuperficiales.

En todo el predio, el As y Pb son los elementos más significativos por su toxicidad y concentración, mientras que de los elementos esenciales, los más importantes son el Zn, Fe y Ca. De acuerdo a la información reportada por la empresa todos estos elementos son los más abundantes en los residuos, (Cuadro 1.1).

Cuadro 3.4. Estadística descriptiva de las concentraciones de los elementos determinados en suelos y subsuelo

elemento	profundidad (cm)	número de valores	mínimo	máximo	media	desviación estándar
As	0-60	85	ND	20,400	2,161	3,514
	60-240	70	ND	1,990	266	367
Se	0-60	85	ND	523	41	78
	60-240	70	ND	170	15	35
Pb	0-60	85	56	111,000	9,782	17,056
	60-240	70	33	24,400	1,731	5,258
Cu	0-60	85	20	4,700	738	949
	60-240	70	15	573	72	112
Zn	0-60	85	76	51,500	8,975	10,413
	60-240	70	47	13,200	945	2,224
Fe	0-60	85	7,000	191,000	46,411	41,048
	60-240	70	6,000	78,000	15,910	11,290
Cd	0-60	85	2	573	44	85
	60-240	70	ND	114	8	18
Mn	0-60	85	107	3,110	838	759
	60-240	70	121	1,524	283	247
Ca	0-60	85	60,000	278,000	120,800	33,000
	60-240	70	61,000	296,000	174,500	42,600

ND: valores menores al límite de detección

Cuadro 3.5. Comparación de las medias de los elementos determinados en los suelos de Monterrey con valores de fondo nacionales e internacionales (mg/kg)

Elemento	Planta Monterrey Medias	Planta Monterrey concentraciones mínimas suelos superficiales	Planta Monterrey concentraciones máximas suelos superficiales	Valores de fondo en suelos del sitio de estudio (*)	Valores de fondo regiones mineras de México (1)	Valores de fondo Holanda (2)	Valores de fondo EEUUA (3)
mg/kg							
As	2 161	<5	20 400	< 5	15.22	17. 42	5.2
Ca	120 800	60 000	278 000	60 000	45 165	17 600	9 200
Cd	44	2	573	< 5.4	0.8	0.35	
Cu	738	20	4 700	15	20.87	16.45	17
Fe	46 411	7 000	191 000	6 000	24 044	27 000	18 000
Mn	838	107	3 110	121	439	308	330
Pb	9 782	56	111 000	33	71.36	27.03	16
Se	41	<5	523	< 5	ND	NR	0.26
Zn	8 975	76	51 500	47	93.34	74.26	48

(*) Se consideraron valores de fondo del sitio de estudio, a las concentraciones mínimas determinadas en suelos sub-superficiales

ND = no detectado

NR= no reportado

(1) Gutiérrez Ruiz et al., 2008

(2) J. Spijker, S.P. Vriend, P.F.M. Van Gaans (2005) Natural and antropogenic patterns of covariance and spatial variability of minor and trace elements in agricultural topsoil. Geoderma 127: 24-35.

(3) Shocklette, Hansford T. y Boerngen, Josephine G, (1984) Element concentrations in soils and other surficial material of the conterminous united states, U.S. Geological Survey Paper 1270, United States Government Printing Office, Washington.

Otros residuos cuya presencia es menos evidente, pero que también se dispusieron a cielo abierto durante largos periodos hasta que se almacenaron en el primer confinamiento, son:

- *Escoria semiestable*. Contiene Sb y Ca y los materiales almacenados en el sótano, que son muy ricos en carbón contaminado con As, Pb y Zn.
- *Escoria de fundición*. Vidrio relativamente inerte, con una estructura química compleja (<http://www.bvsde.ops-oms.org>), que está compuesto por óxidos, especialmente de Fe en concentraciones que varían de 10 a 45 % en peso. Contiene además Si, Al, Ca y vestigios de As, Pb, Sb y otros elementos tóxicos.

Su composición se reporta en el Cuadro 1.1.

Las *escorias de fundición* por su contenido de óxidos de hierro son de color negro, por lo que su presencia al igual que el de las *paspurrias* se puede observar visualmente en campo y en las fotografías aéreas tomadas antes de que se construyera el primer confinamiento. Sin embargo, en las fotografías aéreas de fechas posteriores ya no se observan tan claramente pues la mayor parte se habían almacenado en el primer confinamiento.

Los datos analíticos corroboraron la presencia de residuos en los suelos de color gris o blanquecinos, pues los valores de pH y CE resultaron mucho más altos que los esperables para un suelo y las concentraciones de EPT determinadas fueron muy altas (Apéndice E.2). Para reportar los valores de tendencia central de las concentraciones de EPT se realizó la zonificación del predio con base en la información reportada por la empresa

acerca de la composición química de los residuos, los análisis de suelos y la información disponible sobre cuales fueron las áreas utilizadas para almacenar los diferentes tipos de residuos hasta antes de la construcción del primer confinamiento, así como las observaciones de campo realizadas al inicio de este estudio (Figura 3.3).

Se consideró importante tratar de discriminar que tipo de residuos eran los que posiblemente estaban presentes en mayor cantidad en cada área del terreno, pues la diferencias en la solubilidad de los compuestos que contienen a estos elementos es muy grande. Por ejemplo, las *escorias vitrificadas* contienen mucho Pb y As pero en especies químicas prácticamente insolubles bajo condiciones ambientales, mientras que las *escorias antimonioales* son menos estables, al igual que la *paspurria* y liberan una cantidad mayor de estos elementos. La solubilidad del compuesto que contienen al elemento potencialmente tóxico es una de las propiedades que determinan su geodisponibilidad, que es uno de los factores de peligro, junto con la toxicidad, reactividad y cantidad (Gutiérrez Ruiz et al. 2001), ya que determina si el contaminante puede transportarse en la solución del suelo, y afectar cuerpos de agua, así como ponerse en contacto con los seres vivos, introducirse en los organismos y dañarlos.

Zona habitacional y deportiva

En esta zona en la que no hubo actividad industrial, las concentraciones mínimas de los EPT son análogas a los valores de fondo reportados en México y otros países (Cuadro 3.6), pero las medias y especialmente los valores máximos que se determinaron en las áreas ubicadas en el norte de esta zona habitacional y deportiva, -que son las más cercanas a la zona donde se realizaban las actividades industriales-, fueron con excepción del Se más altos. Sin embargo, cabe hacer notar que los valores promedio de As, Se y Cd de la zona habitacional y deportiva fueron en todos los casos mucho menores que los determinados en todo el resto del predio, especialmente los medidos en los puntos ubicados más al sur, que son los más alejados del área de operación industrial (Cuadro 3.7).

La media del As en toda la zona habitacional y deportiva fue de 186 mg/kg, y para la subzona más alejada de la operación industrial fue de 146 mg/kg. En el caso de la mediana varió de 164 a 146, lo cual representa el 21 % de reducción. La diferencia aumenta para el Pb y el Zn, pues se observa una reducción de 53 % en el caso del Pb y 39 % del Zn (Cuadros 3.6 y 3.7). Los valores medios de Ca y Fe son de 11.2 % y 2.05 % respectivamente. Los factores de correlación entre As, Cd, Zn, Sb y Fe son mayores a 0.6. (Apéndice E.3).

Los resultados anteriores ponen en evidencia que los suelos más cercanos a la zona industrial estuvieron expuestos a polvos con residuos o a emisiones de las chimeneas; además de que en la parte occidental de esta zona pasaba el tren que transportaba minerales y productos (información de la empresa) y se pudo dispersar parte de los minerales que transportaba.

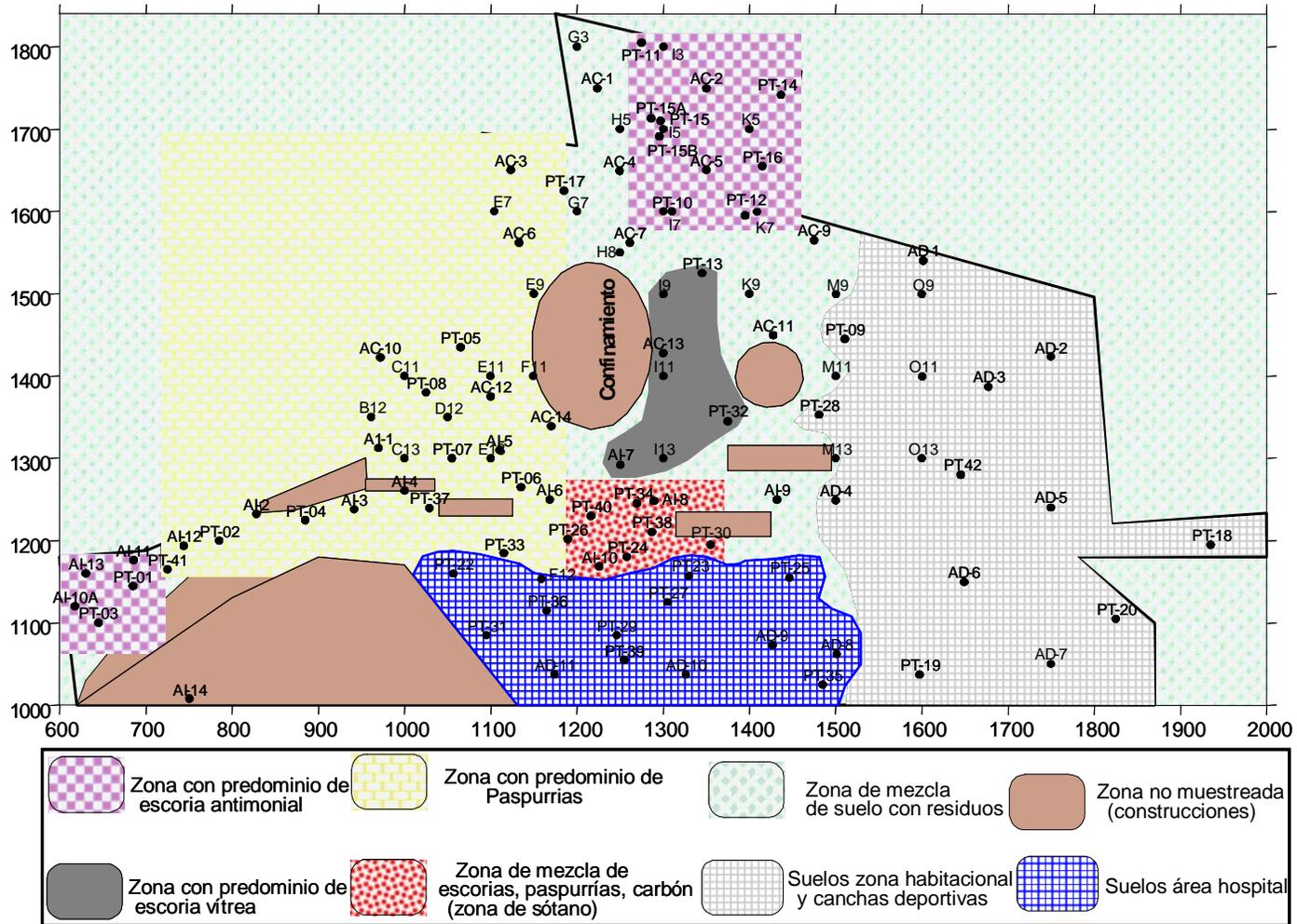


Figura 3.3. Zonificación del predio de la Planta Monterrey con base en la información de los sitios utilizados para depositar residuos antes de la construcción del confinamiento

Cuadro 3.6. Concentraciones y valores de tendencia central de los suelos de la zona habitacional y canchas deportivas

muestra	As	Pb	Se mg/kg	Cd	Zn	pH	C.E. μS/cm
AD 1	403	1,500	16	17	1,800	8.75	220
AD 2	184	498	1	8	191	8.17	285
AD 3	141	665	1	11	355	7.89	140
AD 4	55	6,600	1	8	1,100	8.15	185
AD 5	146	613	1	12	284	8.04	170
AD 6	251	995	11	21	574	7.97	190
AD 7	134	614	7	11	395	8.28	155
PT 9	164	852	0	12	607	8.48	300
PT 18	0	455	0	5	669	8.00	335
PT 19	348	2,500	0	33	1,600	7.99	335
PT 20	177	898	0	9	542	7.96	230
PT 28	150	300	0	5	314	7.96	315
PT 42	267	2,400	0	41	956	8.40	235
media	186	1,453	3	15	722	8.16	238
mediana	164	852	1	11	574	8.04	230
desv. Std.	110	1699	5	11	507	0.26	69
mínimo	0	300	0	5	191	7.89	140
máximo	348	6600	16	41	1800	8.75	335

El pH es el típico para suelos naturales ricos en carbonato de calcio de alrededor de 8 y está correlacionado con el Ca (f.c. =0.7 con significancia al 95% ya que n=13). Los valores de C.E. no son altos y no están correlacionados con los EPT y el pH, lo cual es una evidencia más de que esta zona habitacional no fue afectada en forma significativa por la operación industrial, pues las paspurrias por ser relativamente solubles aumentan este parámetro en forma importante (Cuadro 3.7).

Cuadro 3.7. Concentraciones y valores de tendencia central de los suelos ubicados en el sur de la zona habitacional y canchas deportivas

muestra	As	Pb	Se mg/kg	Cd	Zn	pH	C.E. μS/cm
AD 2	184	498	1	8	191	8.17	285
AD 3	141	665	1	11	355	7.89	140
AD 5	146	613	1	12	284	8.04	170
AD 6	251	995	11	21	574	7.97	190
AD 7	134	614	7	11	395	8.28	155
PT 9	164	852	0	12	607	8.48	300
PT 18	0	455	0	5	669	8.00	335
media	146	670	3	11	439	8.12	225
mediana	146	614	1	11	395	8.04	190
desv. Std.	76	192	4	5	180	0.21	79
mínimo	0	455	0	5	191	7.89	140
máximo	251	852	11	21	669	8.48	335

Zona área de hospital

Esta zona donde estaba ubicado el hospital de la empresa colinda al norte con los edificios de oficinas y al este con la zona donde se almacenaron todo tipo de residuos; por lo que el nivel de afectación es mucho mayor que en la zona habitacional y deportiva. La media del pH en los suelos es 8.8 y la desviación estándar es 0.8 y el valor extremo es de 10.2, lo cual indica la presencia de residuos que contienen compuestos que generan una hidrólisis básica como carbonatos o arseniatos de calcio.

El valor del factor de correlación del pH con la concentración de Ca disminuye significativamente respecto al de zona habitacional (-0.11) y aumenta para Zn y Fe. Las medias de concentración presentan valores muy alejados de los valores de fondo. Por ejemplo, el valor promedio del Pb es de 12 763 mg/kg (1.27 %), mientras que el valor máximo reportado en México para un suelo rico en minerales no contaminado por actividades antropogénicas es de 974.5 mg/kg (Gutiérrez Ruiz et al., 2008). También las medias de los valores de As y Zn son muy altos, 2 145 y 6 950 mg/kg respectivamente, lo que indica que en esa zona aunque no hubo actividad industrial, la cercanía fue un factor que favoreció el transporte de polvos.

Zona con predominio de paspurrias

Esta zona se localiza en el área de operación industrial en donde se depositaron desechos y se generaron emisiones. El valor promedio del pH fue de 9.9 con un valor máximo de 12.1, y no se encontró que estuviera correlacionado con el resto de los parámetros, con excepción de la conductividad eléctrica (0.97 con significancia mayor al 95%). Este comportamiento es congruente con la presencia de paspurrias, pues este residuo contiene carbonatos y arseniatos de calcio (Apéndice E.2). Los resultados analíticos de los suelos de esta zona se presentan en el Cuadro 3.8. Asimismo, al comparar las medias y medianas (Cuadro 3.8) se pudo observar que en los suelos además de vestigios de paspurrias también había escorias, pues las cantidades de Fe, Zn fueron importantes y estos elementos no son abundantes en las paspurrias, lo que además explica que la tonalidad de los suelos tendiera a gris (Apéndice E.2).

El pH y la C.E. de esta zona resultaron más altos que el de los suelos no afectados, lo cual confirmó la presencia de sales relativamente solubles o muy solubles que se hidrolizan liberando OH⁻, como son los carbonatos y arseniatos de calcio, principales compuestos de las paspurrias. Se encontró que el As estaba correlacionado con la CE y también con Ca, Mn, Zn y Se (factores > 0.68 son estadísticamente significativos con 95% de confianza). El Pb estaba correlacionado con Cu, Zn, Fe, Cd, Ca y Mn, lo que aportó evidencias de que en este sitio también había escorias antimoniales, pues las paspurrias con excepción del Pb, no son ricas en metales (Cuadro 3.9).

Zona con predominio de escoria antimonial

Durante el trabajo de campo, en esta zona se observaron suelos muy oscuros que indicaban la posible presencia de *escoria antimonial* (color negro). Los valores de pH fueron elevados y la media es la más alta de todo el predio. Sin embargo, las concentraciones de antimonio (Sb) fueron muy variables, pues la mayor parte de las muestras contenían menos de 1 000 mg/kg y solamente algunas alcanzaron valores muy altos, con un máximo de 64 000 mg/kg (Apéndice E.2).

En el Cuadro 3.10 se presentan los resultados obtenidos en el punto 15 ubicado en la zona de escoria antimonial, en donde se tomaron 3 muestras de suelo que presentaron altos valores de pH, C.E. y As pero sobre todo de Sb. Por otra parte, fuera de esta zona también se identificaron sitios con alto contenido de Sb, por lo que se estableció una nueva subzona formada por las 3 muestras del punto 15 con las del área industrial que contenían altos niveles de este elemento (Cuadro 3.11).

Los factores de correlación que se muestran en el Cuadro 3.12 aunque la mayoría no son estadísticamente significativos por el bajo número de muestras, aportan evidencias de que en esta zona había paspurrias y escoria antimonial. Al agrupar a los valores más altos se observa que en el recuadro de la izquierda quedan juntos, los valores esperados para las escorias y en el de la derecha, los de las paspurrias. Las escorias contienen Sb, Cu, Zn, Fe y algo de Mn y no parecen aportar demasiados iones a la solución por lo que no presentan correlación con la CE ni con el pH (Cuadro 3.12), mientras que las paspurrias si las presentan.

La variabilidad en las concentraciones de Sb se debe a que una gran parte de los residuos depositados fueron recolectados para su almacenaje en el primer confinamiento que se construyó pero la limpieza no fue total, y a que también en los suelos había paspurrias que no contienen a este elemento.

Cuadro 3.8. Resultados del análisis de suelos seleccionados de la zona con predominio de paspurrias

Muestra	x	y	Profun. (cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ca (mg/kg)	As (mg/k)	Se (mg/kg)	Pb (mg/kg)	pH	CE (µS/cm)
PT-05	1,065	1,435	15	59	1,639	16,300	6	313	118,000	4,700	0	5,000	9.8	1,300
PT-02	785	1,200	15	92	14,000	20,200	4	435	129,000	20,400	163	5,876	12.1	7,750
PT-04	885	1,225	15	244	13,400	26,400	47	590	152,000	14,200	152	13,800	8.8	575
PT-07	1,055	1,300	15	49	586	16,400	5	329	76,000	3,800	33	3,800	9.7	2,840
PT-08	1025	1380	15	35	247	20300	3	353	98000	1248	0	350	9.2	580
media				96	5,974	19,920	13	404	114,600	8,870	70	5,765	9.9	2,609
mediana				59	1,639	20,200	5	353	118,000	4,700	33	5,000	9.7	1,300
desv. Std				85	7,074	4,114	19	114	29,083	8,102	81	4,958	1.3	3,019
máximo				244	14,000	264,000	47	590	152,000	20,400	163	13,800	12.1	7,750
mínimo				35	247	16,300	3	313	76,000	1,248	0	350	9.0	575

Zona de mezcla de escorias, paspurrias y carbón

Los suelos de la zona son muy ricos en Fe, Ca y Pb, pero los valores promedio de pH y C.E. no son tan altos como en otras zonas, aunque algunas de las muestras contienen paspurrias pues presentan pH de hasta 10.24 y CE de 3 130 µS/cm. También pueden estar presentes escorias vitrificadas que hayan quedado después de que la mayor parte fueron recolectadas para depositarlas en el confinamiento. Los valores de las medias de las concentraciones de EPT para la zona de mezcla de residuos reportada en el Apéndice E.3 es la siguiente: Cu=1 853 mg/kg, Zn=14 817 mg/kg, Fe=78 567 mg/kg, Cd=175 mg/kg, Mn=1 546 mg/kg, Ca=124 000 mg/kg, As=3 061 mg/kg, Se=151 mg/kg y Pb=19 850 mg/kg.

Cuadro 3.9. Factores de correlación en suelos seleccionados de la Zona con predominio de paspurrias, n= 5. Los valores > 0.68 son estadísticamente significativos (95 %).

	Cu	Zn	Fe	Cd	Mn	Ca	As	Se	Pb	pH	CE
Cu	1	0.76	0.88	0.97	0.96	0.82	0.58	0.73	0.97	-0.27	-0.16
Zn	0.76	1.00	0.71	0.58	0.84	0.83	0.96	0.98	0.75	0.40	0.49
Fe	0.88	0.71	1.00	0.85	0.95	0.76	0.51	0.68	0.73	-0.29	-0.17
Cd	0.97	0.58	0.85	1.00	0.90	0.72	0.36	0.55	0.92	-0.50	-0.38
Mn	0.96	0.84	0.95	0.90	1.00	0.82	0.68	0.83	0.88	-0.15	-0.01
Ca	0.82	0.83	0.76	0.72	0.82	1.00	0.71	0.71	0.81	0.06	0.05
As	0.58	0.96	0.51	0.36	0.68	0.71	1.00	0.96	0.61	0.62	0.70
Se	0.73	0.98	0.68	0.55	0.83	0.71	0.96	1.00	0.73	0.41	0.55
Pb	0.97	0.75	0.73	0.92	0.88	0.81	0.61	0.73	1.00	-0.18	-0.07
pH	-0.27	0.40	-0.29	-0.50	-0.15	0.06	0.62	0.41	-0.18	1.00	0.97
CE	-0.16	0.49	-0.17	-0.38	-0.01	0.05	0.70	0.55	-0.07	0.97	1.00

Cuadro 3.10. Datos de los suelos del punto de muestreo PT-15 de la zona con escoria antimonial, que presentaba signos de un alto contenido de residuos

Muestra	x	y	Profun. (cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Sb (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ca (mg/kg)	As (mg/kg)	Se (mg/kg)	Pb (mg/kg)	pH	C.E. (μ S/cm)
PT-15	1297	1710	15	1500	29600	41035	147400	8	2542	127000	1389	48	11400	9.89	890
PT-15A	1296.5	1713.83	15	1500	33900	44088	171100	9	2418	124000	3700	0	12100	10.40	1045
PT-15B	1295.43	1691.27	15	623	21000	34930	73700	9	111	153000	10000	32	12700	11.39	4075
media				1208	28167	40018	130733	8.7	1690	134667	5030	27	12067	10.56	2003
mediana				1500	29600	41035	147400	9.0	2418	127000	3700	32	12100	10.40	1045
desv. Std.				506	6568	4663	50794	0.6	1369	15948	4457	24	650.64	0.76	1796
máximo				1500	33900	44088	171100	8.0	2542	153000	10000	48	12700	11.40	4075
mínimo				623	21000	34930	73700	9.0	111	124000	1389	0	11400	9.90	890

Cuadro 3.11. Análisis de muestras seleccionadas por su alto contenido de Sb, en toda el área industrial

Muestra	x	y	Profun. (cm)	Cd (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Sb (mg/kg)	As (mg/kg)	Se (mg/kg)	Pb (mg/kg)	pH	C.E. (μ S/cm)
AC-2	1349.99	1749.62	15	30	14700	40000	1200	52	14000	10.65	2205
AI-14	750.45	1008.19	15	1	16200	32200	2900	148	36000	9.29	460
AI-4	999.92	1260.72	15	19	15800	20800	1700	94	66300	9.18	505
AI-7	1250.47	1291.96	30	5	62200	64400	209	17	2600	10.13	775
media				14	27225	39350	1502	78	29725	9.81	986
mediana				12	16000	36100	1450	73	25000	9.71	640
desv. Std.				13	23325	18468	1119	56	28048	0.70	824
máximo				30	62200	64400	2900	148	66300	11.00	2205
mínimo				1	14700	20800	1119	56	25000	1.00	640

Cuadro 3.12. Factores de correlación de las 3 muestras de suelos colectadas en el punto PT-15 de la zona con escoria antimonial, que presentaba signos de un alto contenido de residuos. Los valores significativos estadísticamente (95%) son los mayores a 0.999.

	Cu	Zn	Sb	Fe	Mn	Se	Cd	Ca	As	Pb	pH	CE
Cu	1.0	0.945	0.945	0.972	0.999	-0.189	-0.500	-0.996	-0.966	-0.843	-0.942	-0.999
Zn	0.94	1.000	1.000	0.995	0.929	-0.500	-0.189	-0.972	-0.828	-0.620	-0.781	-0.930
Sb	0.9	1.000	1.000	0.995	0.929	-0.500	-0.189	-0.972	-0.828	-0.620	-0.781	-0.930
Fe	0.97	1.00	1.00	1.00	0.96	-0.41	-0.28	-0.99	-0.88	-0.69	-0.84	-0.96
Mn	0.999	0.929	0.929	0.961	1.000	-0.144	-0.539	-0.990	-0.977	-0.866	-0.957	-1.000
Se	-0.189	-0.500	-0.500	-0.413	-0.144	1.000	-0.756	0.281	-0.072	-0.369	-0.150	0.146
Ca	-0.996	-0.972	-0.972	-0.990	-0.990	0.281	0.416	1.000	0.937	0.789	0.907	0.991
As	-0.966	-0.828	-0.828	-0.879	-0.977	-0.072	0.707	0.937	1.000	0.954	0.997	0.976
Cd	-0.500	-0.189	-0.189	-0.284	-0.539	-0.756	1.000	0.416	0.707	0.887	0.761	0.537
Pb	-0.843	-0.620	-0.620	-0.694	-0.866	-0.369	0.887	0.789	0.954	1.000	0.974	0.865
pH	-0.942	-0.781	-0.781	-0.838	-0.957	-0.150	0.761	0.907	0.997	0.974	1.000	0.956
CE	-0.999	-0.930	-0.930	-0.961	-1.000	0.146	0.537	0.991	0.976	0.865	0.956	1.000

Zona con predominio de escoria vítrea

Dado que el número de muestras en esta zona era muy limitado, para poder tener más evidencias de la composición de los suelos afectados con escorias vitrificadas, se analizaron cinco muestras de toda el área industrial que presentaban alto contenido de Fe, con pH cercanos a 8 y CE no mayor a 600 μ S/cm (Cuadro 3.13). La media de concentración de Fe fue de 116 840 mg/kg y del resto de los elementos en orden descendente fueron: Ca = 102 000 Zn = 28 940, Pb= 8 660, Mn = 2 308, As = 1 287, Cu = 886, Cd = 29 y Se = 25 mg/kg. La presencia de Se indica que inclusive en estos suelos seleccionados pudo haber vestigios de *paspurrias*.

En las muestras que se supuso contenían escoria vítrea se observó que el Fe estaba correlacionado con Mn, Ca y Pb pero no con el pH (Cuadro 3.14), a diferencia de lo observado en los suelos de la zona de *escoria antimonial*.

Zona de mezcla de escorias, paspurrias y carbón

Los elementos más importantes que se detectaron en los suelos de esta zona fueron análogamente al del resto del predio el As y el Pb, los cuales como ya se había planteado en varias ocasiones resultaron los mejores trazadores de la contaminación. El aspecto de la muestra PT-40 que se le clasificó como residuo, era diferente al resto de las muestras de su grupo, las cuales en general presentaban un color más claro por la presencia de paspurrias. Esta muestra básicamente contenía carbón que se utilizaba como materia prima en el proceso de fundición y que fue almacenado en los sótanos (Apéndice E.2).

Zonificación final

Los resultados obtenidos permitieron retroalimentar la zonificación inicialmente propuesta. Como se observa en la Figura 3.4, la distribución del As y Pb permite discriminar la zona más contaminada que abarca más de 2/3 partes del terreno, de la zona menos afectada que incluye los puntos ubicados más al sur, cuyos suelos presentan concentraciones cercanas a los valores de fondo. Los máximos valores de pH y C.E se determinaron en la zona con preponderancia de *paspurrias* y *escoria antimonial*, que abarca todos los puntos ubicados en el norte del terreno donde se realizaban las operaciones industriales.

El contenido de Fe y, en algunos casos, el color permitieron determinar cual de los dos residuos era el preponderante, ya que la concentración de este elemento es bajo en las *paspurrias* que son blancas y alto en las *escorias antimoniales* de color negro. Cuando se contrastan la distribución de los valores de pH y CE, con los del As y Pb, se puede identificar a la zona con preponderancia de escoria vítrea, pues los suelos son muy ricos en As, Pb y Fe, pero los valores de pH y CE son bajos, pues es una solución sólida poco soluble.

En conclusión, estos resultados permiten identificar las siguientes zonas (Figura 3.4):

- zona afectada con preponderancia de paspurrias y escoria antimonial,
- zona afectada con preponderancia de escorias vítreas
- zona poco afectada por la presencia de residuos, pero que seguramente recibió emisiones atmosféricas.

Cuadro 3.13. Datos de suelos con alta concentración de Fe y baja CE

Muestra	x	y	Profun. (cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ca (mg/kg)	As (mg/kg)	Se (mg/kg)	Pb (mg/kg)	pH	C.E. (μS/cm)	Color en seco
PT-13	1,345	1,525	15	950	21,300	89,200	21	1,784	82,000	981	0	6,700	8.99	395	4/1 Gris oscuro
PT-16	1,415	1,655	15	1,100	51,500	110,600	16	1,835	121,000	376	29	6,000	9.75	385	5/1 Gris
PT-24	1,258	1,180	15	841	29,100	159,400	23	2,875	138,000	4,200	0	16,300	8.56	375	5/1 Gris
PT-38	1,287	1,210	15	1,000	26,100	141,000	79	2,811	94,000	256	49	11,000	8.56	550	4/0 Gris
PT-37	1,029	1,239	60	538	16,700	84,000	6	2,237	79,000	624	46	3,300	8.15	600	5/1 Gris oscuro
media				886	28,940	116,840	29	2,308	102,800	1,287	25	8,660	8.80	461	
mediana				950	26,100	110,600	21	2,237	94,000	624	29	6,700	8.56	395	
Desv. Std.				216	13,465	32,697	29	519	25,724	1,652	24	5,087	0.61	106	
máximo				1,100	51,500	159,400	79	2,875	138,000	4,200	49	16,300	9.75	600	
mínimo				538	16,700	84,000	6	1,784	79,000	256	0	3,300	8.15	375	

Cuadro 3.14. Coeficientes de correlación de las concentraciones de EPT en suelos con alta concentración de Fe y baja CE

	Cu	Zn	Fe	Cd	Mn	Ca	As	Se	Pb	pH
Cu	1.00	0.71	0.32	0.43	-0.17	0.37	-0.16	-0.20	0.25	0.81
Zn	0.71	1.00	0.23	-0.06	-0.26	0.64	-0.08	-0.04	0.06	0.87
Fe	0.32	0.23	1.00	0.54	0.83	0.75	0.62	-0.16	0.94	-0.07
Cd	0.43	-0.06	0.54	1.00	0.57	-0.06	-0.21	0.37	0.42	-0.14
Mn	-0.17	-0.26	0.83	0.57	1.00	0.37	0.52	0.15	0.77	-0.60
Ca	0.37	0.64	0.75	-0.06	0.37	1.00	0.69	-0.41	0.70	0.36
As	-0.16	-0.08	0.62	-0.21	0.52	0.69	1.00	-0.68	0.79	-0.24
Se	-0.20	-0.04	-0.16	0.37	0.15	-0.41	-0.68	1.00	-0.43	-0.25
Pb	0.25	0.06	0.94	0.42	0.77	0.70	0.79	-0.43	1.00	-0.15
pH	0.81	0.87	-0.07	-0.14	-0.60	0.36	-0.24	-0.25	-0.15	1.00

Nota. Los valores de los coeficientes de correlación > 0.7 son estadísticamente significativos

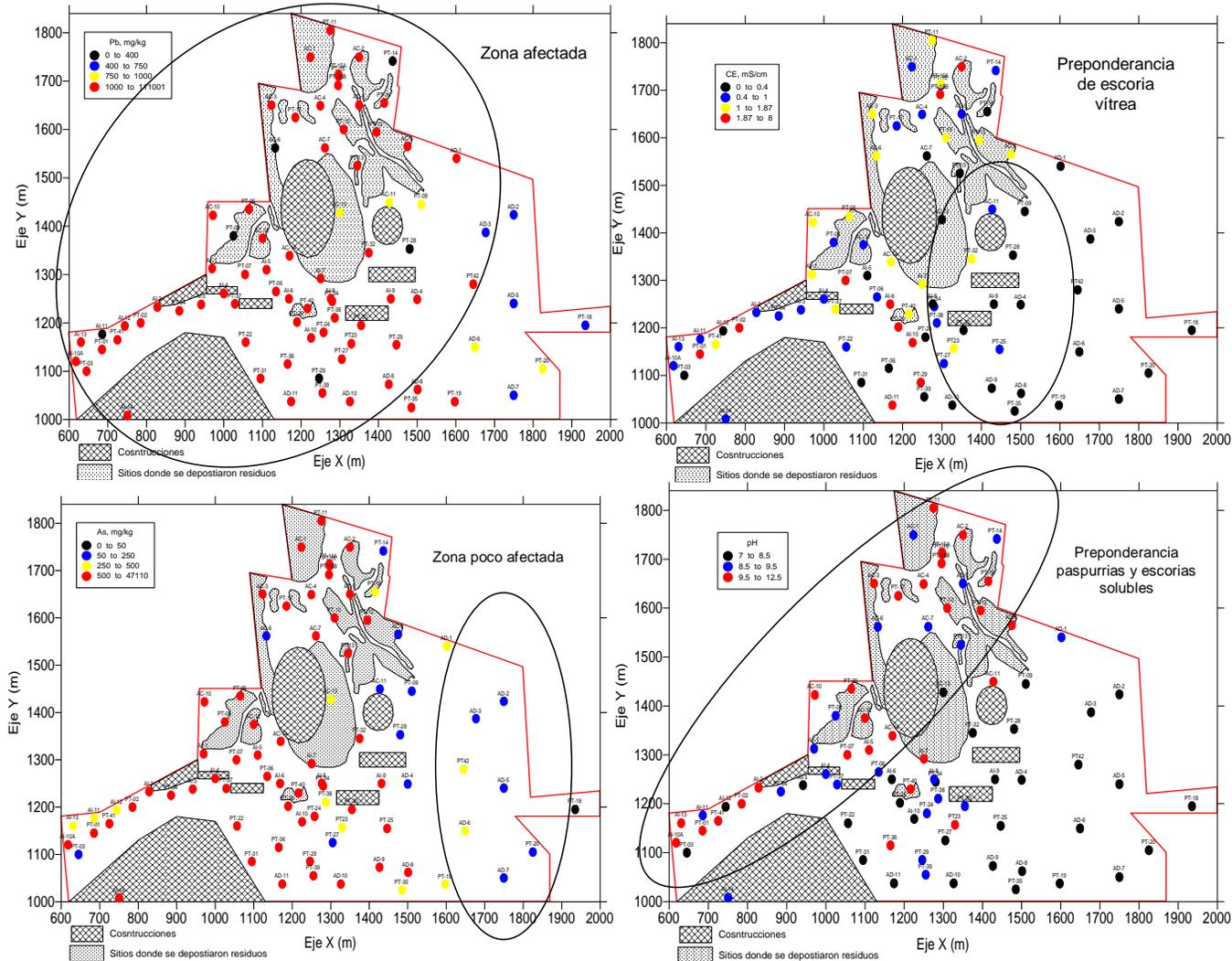


Figura 3.4. Zonificación del predio de acuerdo al nivel de afectación e identificación de los posibles tipos de residuos presentes en los suelos

3.4.2 Subsuelo

Niveles de EPT

Al analizar las concentraciones de As y Pb en los diferentes niveles de profundidad (15, 60, 120, 180 y 240 cm), se observó claramente que la concentración de EPT disminuye rápidamente con la profundidad (Figura 3.5). Solamente en algunas muestras se observa un aumento de la concentración de Pb y As hasta los 60 cm pero luego se reduce drásticamente la concentración.

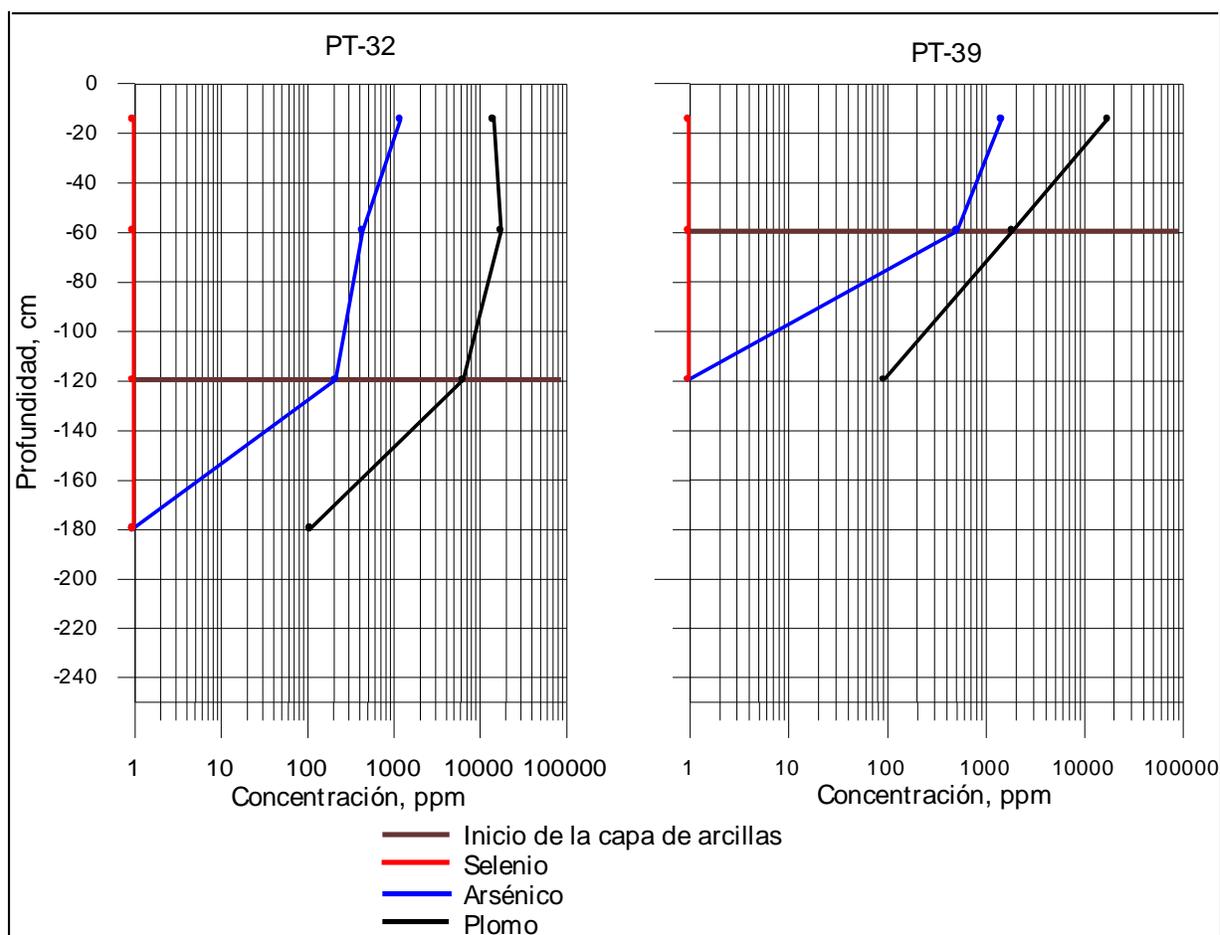


Figura 3.5. Perfiles típicos de la concentración de Se, As y Pb en suelos (0-1.80 m)

La disminución de la concentración de EPT con la profundidad se explica por la presencia de la capa de arcilla que cubre prácticamente a todo el predio. Sin embargo en algunos sitios (PT-03, PT-13, PT-24, PT-26, PT-32 y PT-38) se determinaron concentraciones importantes de Pb y otros elementos a profundidades de hasta 1.80 m. Es poco probable que se pueda asociar la presencia de estos elementos, especialmente del Pb, en el

subsuelo a la lixiviación de los residuos por la lluvia, pues en ese caso se hubieran detectado en mayores concentraciones y a mayor profundidad a los elementos que forman sales más solubles que las del Pb, como es el caso del Se y As. Lo más probable es que se deba a enterramientos o a que hayan cubierto cavidades con residuos.

En las Figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9 se presentan los mapas de isoconcentraciones de As y Pb en las diferentes profundidades. Se puede observar una rápida disminución de la concentración de estos elementos con la profundidad y se pueden observar los pocos sitios donde la contaminación con Pb afectó a mayores profundidades y que se considera es el resultado de enterramientos de residuos o rellenos de cavidades.

Con base en la disminución de la concentración en relación a la profundidad se identifican las siguientes áreas en la zona de mayor afectación donde se realizaban operaciones industriales: a) área al sur, al norte y al este del confinamiento, en donde las concentraciones de Pb a 180 cm de profundidad son del orden de 250 a 10 000 mg/kg; (Figuras 3.6 y 3.7); y b) áreas localizadas al oeste y norte del confinamiento, en que se observan concentraciones del orden de 50 a 250 mg/kg de As (Figuras 3.9 y 3.10).

*Litología*¹⁶:

Con la descripción de los 196 m de núcleos de perforación distribuidos en 4 barrenos de 40 m c/u y 3 barrenos de 12 m c/u (Apéndice C.3), se construyó una columna litológica que representa la composición general del subsuelo del predio hasta una profundidad de 40 m (Figura 3.10). La ubicación de los barrenos se muestra en la Figura 3.1, con las claves PA, PB, PC, PD, SA, SB y SC.

En 1996, la empresa realizó pruebas de permeabilidad en campo y en laboratorio y los datos del estudio se integraron a los generados en este estudio. Sin embargo, como en ciertos casos las pruebas de campo se realizaron en tramos que comprendían las zonas de contacto entre los estratos, las cuales no representan el comportamiento general del material, se prefirió utilizar únicamente las pruebas de laboratorio que se llevaron a cabo con muestras inalteradas de material homogéneo.

La valoración de campo indicó que la primera capa de arcilla que compone la columna litológica se distribuye homogéneamente en todo el predio (Figura 3.2). En cambio la segunda capa de arcilla presenta un alto contenido de gravas y arenas, que son abundantes en la zona de contacto con el conglomerado y disminuyen a mayor profundidad en la zona de contacto con las lutitas (< 15 %).

La base de datos conjunta permitió construir la sección transversal (oeste-este) del subsuelo de la zona donde se ubica el confinamiento (Figura 3.11). Se puede observar que el área del confinamiento yace sobre una capa de arcillas de unos 2.0 m de espesor, con un coeficiente de permeabilidad del orden de 10^{-8} cm/s, valor obtenido interpolando los datos de los núcleos de perforación PB y PC¹⁷.

¹⁶ Esta parte del estudio se realizó con asesoría de un grupo de especialistas en geología.

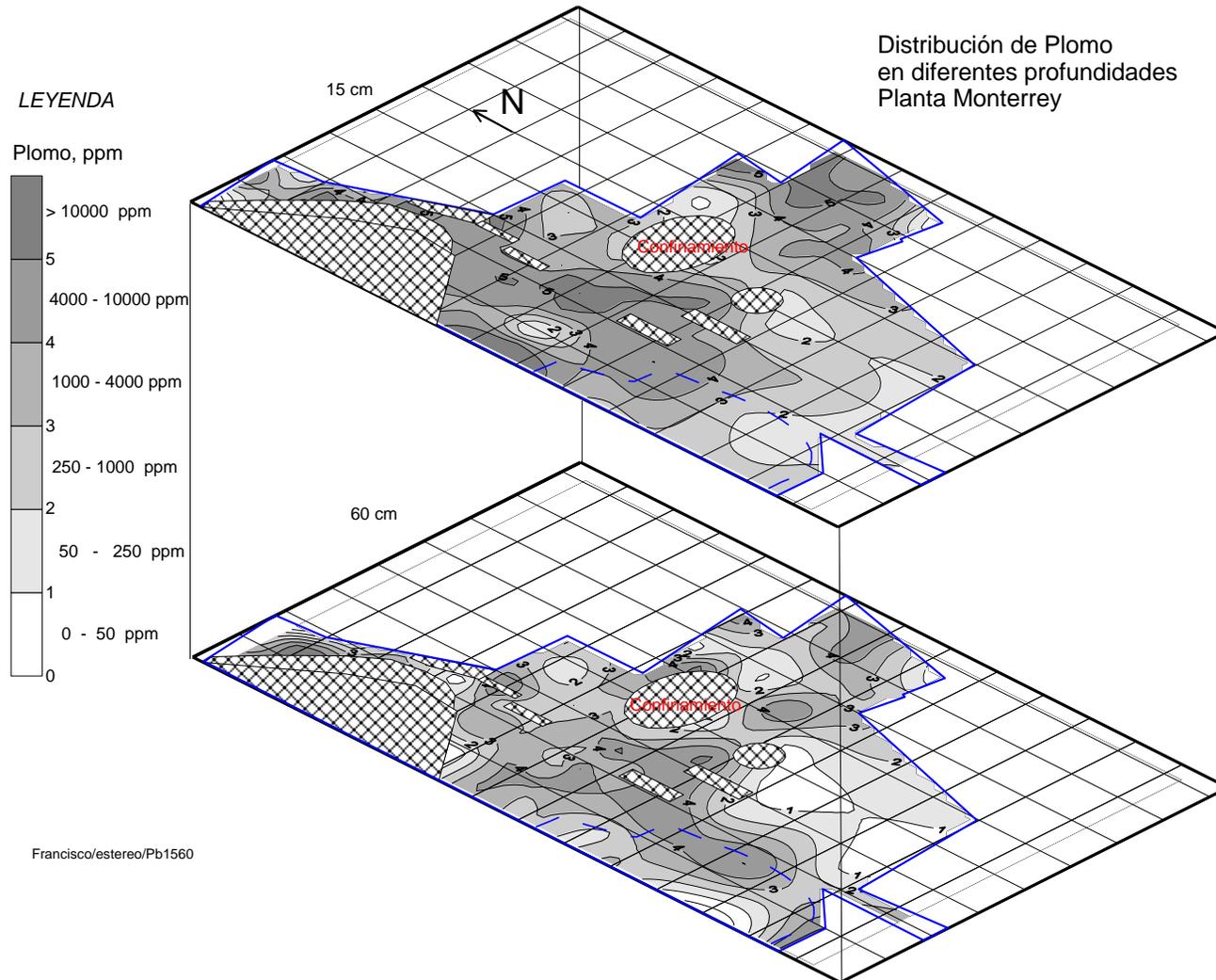


Figura 3.6. Distribución vertical (15 y 60 cm) y horizontal de plomo en el predio en estudio

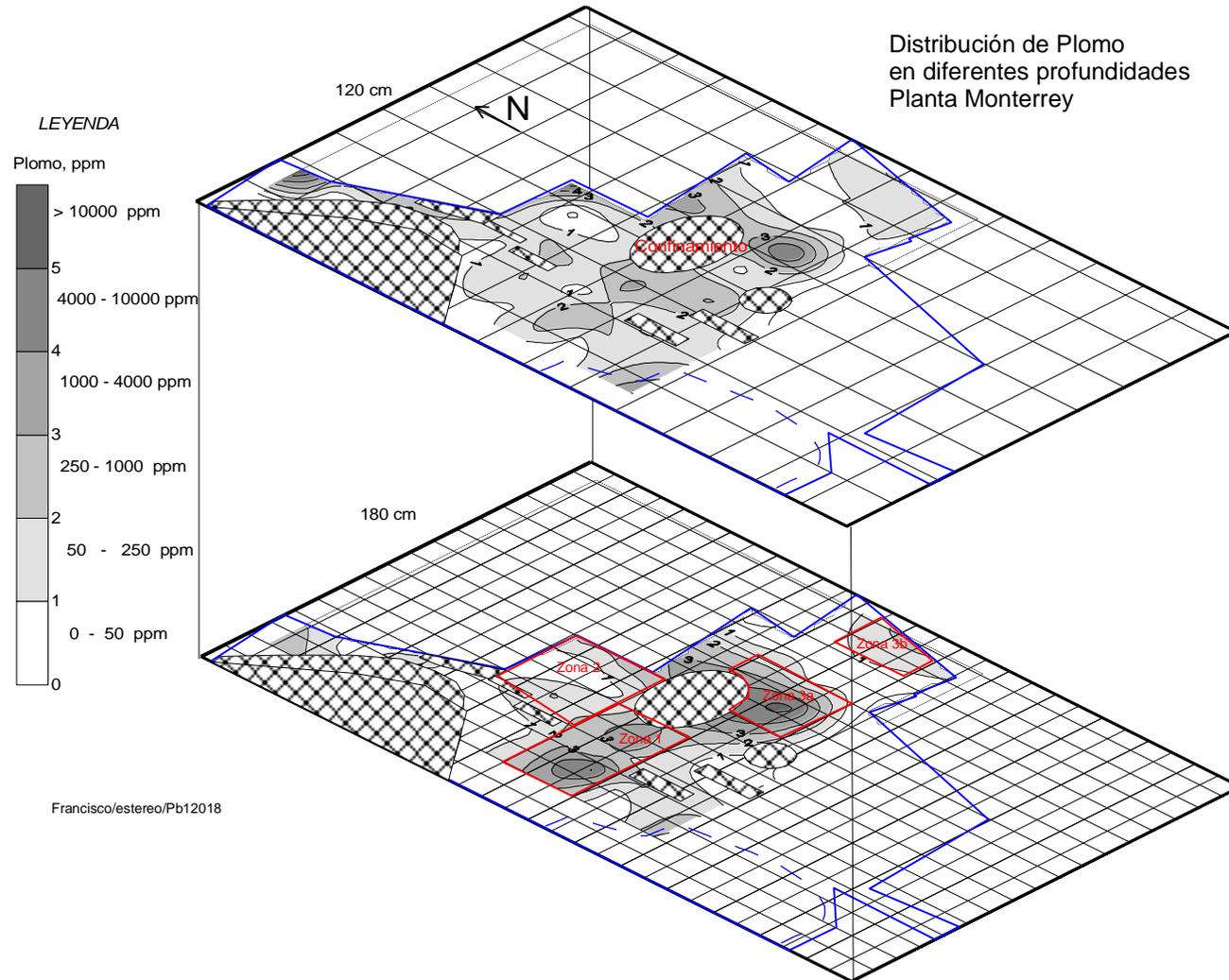


Figura 3.7. Distribución vertical (120 y 180 cm) y horizontal de plomo en el predio en estudio

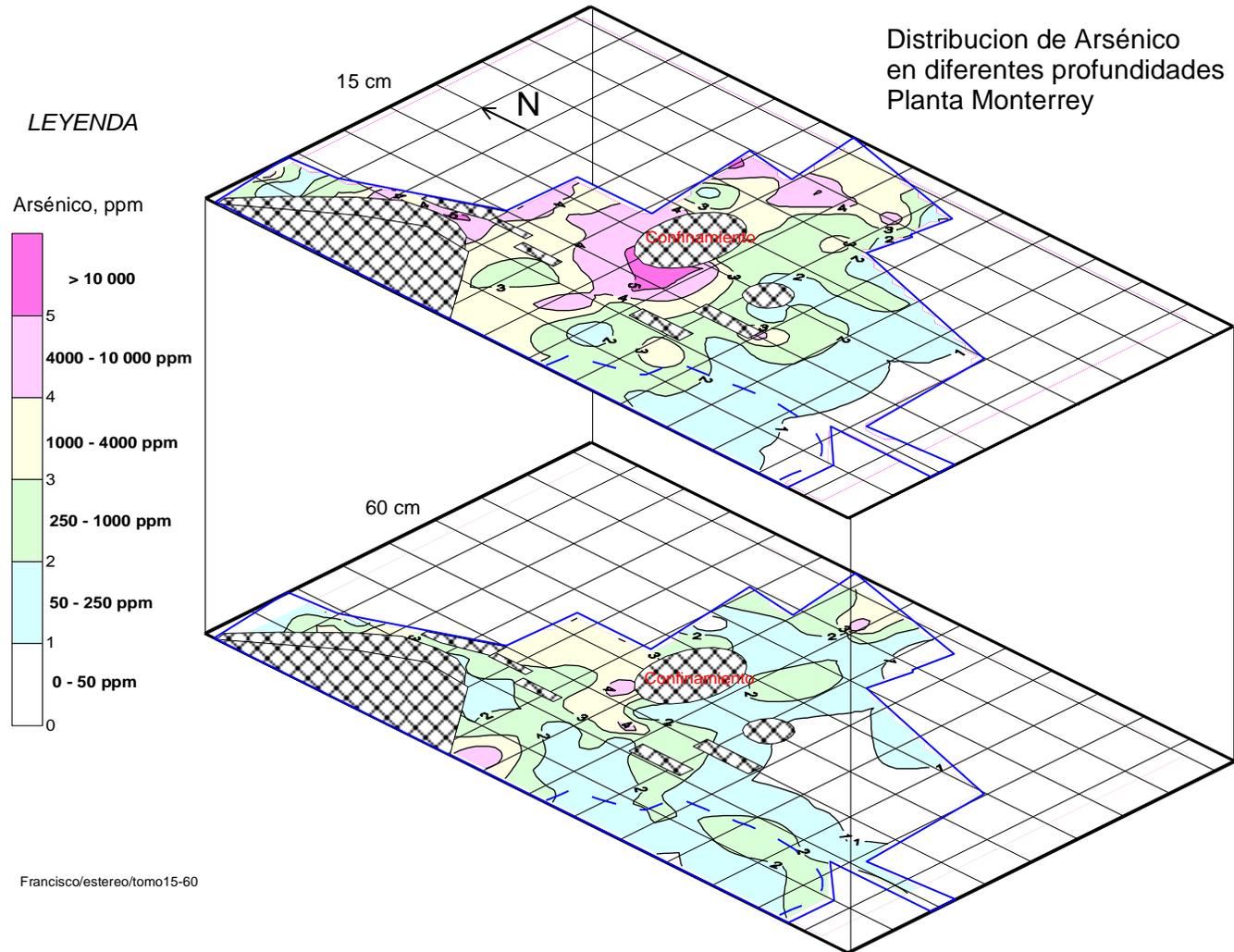


Figura 3.8. Distribución vertical (15 y 60 cm) y horizontal de arsénico en el predio en estudio

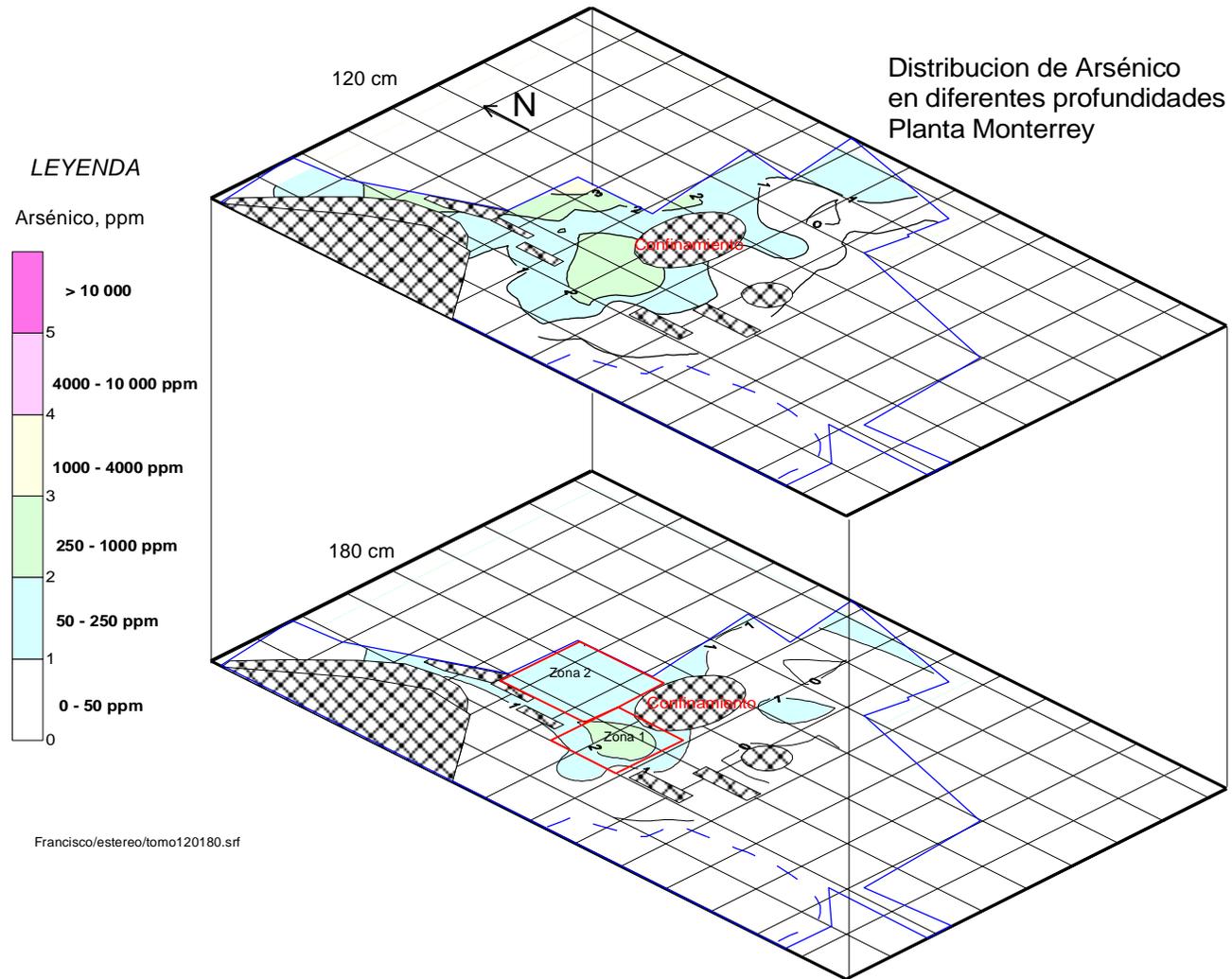


Figura 3.9. Distribución vertical (120 y 180 cm) y horizontal de arsénico en el predio en estudio

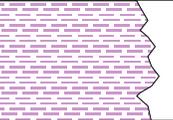
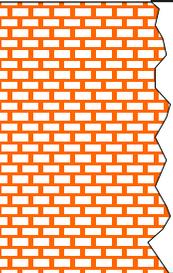
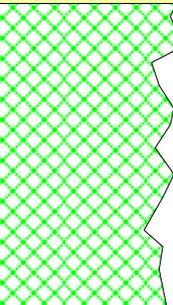
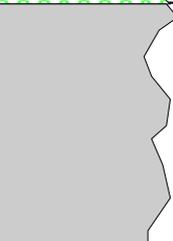
Formación	Espesor, m	Litología	Descripción
	0.4 - 0.6		Material de Relleno
Aluvial	2.5 - 4.0		Arcillas de color café claro, muy plástica con nódulos de carbonato de calcio
Reynosa	8.0 - 16.0		Conglomerados con diferente grado de cementación. Clastos subredondeados de lutitas y areniscas en matriz calcárea
?	2.0 - 5.0	 	Zona de transición compuesta por una mezcla de gravas, arenas y limos con arcillas. En el contacto inferior el material es arcilloso con un 10 % de arenas y limos
?	8 - 12.0		Lutitas de color café-verde, con fracturas horizontales y de hasta unos 10°
?	> 20.0		Lutitas grises, frescas, sin fracturas

Figura 3.10. Columna litológica generalizada del área de estudio

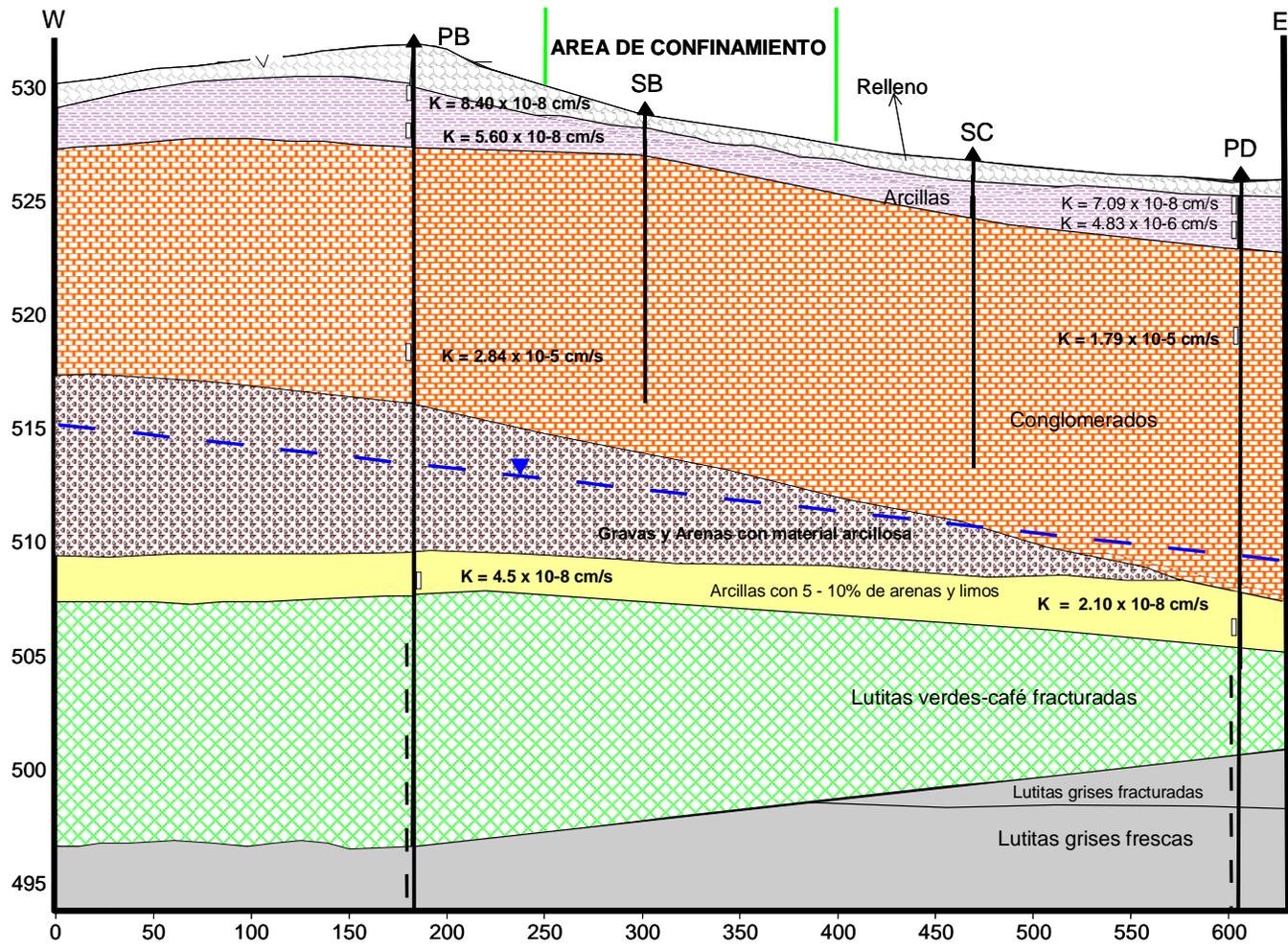


Figura 3.11. Sección Transversal W-E, de la parte central de la zona de estudio

Concentración de EPT en el subsuelo

Con base en las concentraciones de As y Pb totales en las muestras de los sondeos PA, PB, PC y PD se analizó el comportamiento de estos elementos en el subsuelo. En las figuras 3.12 a 3.15 se grafican los valores respecto a la profundidad que se determinaron en cada sondeo.

El sondeo PA (Figura 3.12) está ubicado en un área poco afectada por la actividad industrial, por lo cual las concentraciones de Pb y As corresponden a valores considerados normales en la región (valores de fondo). Inclusive las concentraciones de As son menores al límite de detección analítico del equipo de AA-generador de hidruros (Apéndice D.4).

En el sondeo PB (Figura 3.13), la capa de suelo contaminada con residuos presenta un espesor de hasta 2.0 m, lo que se debe a la mayor elevación topográfica del sitio. En la capa superior, la arcilla presentan altas concentraciones de As y Pb, pero a mayor profundidad (parte inferior de la capa superficial de arcilla), las concentraciones se reducen drásticamente hasta alcanzar valores reportados para zonas no contaminadas (Drever, 1997).

Estos resultados prueban que la capa de arcilla conforma una eficiente barrera para el transporte vertical de los contaminantes. Sin embargo, hay algunos puntos donde a profundidades mayores entre 10 y 20 m hay un incremento en la concentración de As, evidenciando que se rompió la barrera física de la capa de arcillas por algún tipo de obra o actividad antropogénica.

En el sondeo PC (Figura 3.14) se observan diferentes grados de retención de los contaminantes en la arcilla, inclusive en el sondeo donde se detectó As a mayor profundidad, pero los valores detectados en el conglomerado no son tan significativos como en el sondeo PB.

De acuerdo a la información aportada por la empresa, se determinó que las obras que podían estar relacionadas con el rompimiento de la capa de arcilla en el área del sondeo PB son, los sótanos (60 m x 15 m x 3 m), que formaban parte del edificio de la planta de metalurgia y que cuando se cerró, se convirtió en depósito de materias primas y residuos; y los pozos de monitoreo del agua profunda que se construyeron por solicitud de las autoridades ambientales para prevenir una posible afectación del confinamiento. Además, en el área del sondeo PC donde se observó claramente un color blanco típico de las *paspurrias*, se realizaron perforaciones para desaguar la zona con el objeto de evitar inundaciones que se generaban por la alta impermeabilidad del suelo y causaban molestias a los vecinos.

En el sondeo PD (Figura 3.15), la capa de relleno y la parte superior de la capa de arcillas contienen As y Pb. Sin embargo a muy poca profundidad las concentraciones de estos elementos ya son similares a los valores de fondo, lo cual evidencia que la capa de arcilla superficial no fue alterada y sigue siendo una eficiente barrera.

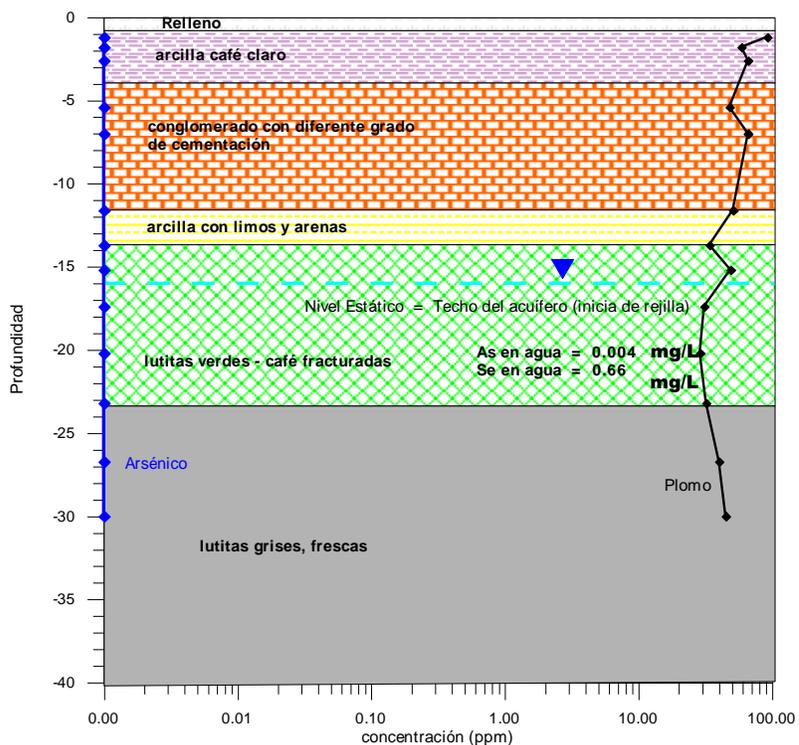


Figura 3.12. Comportamiento de As y Pb en el sondeo PA (0-30m). Escala logarítmica

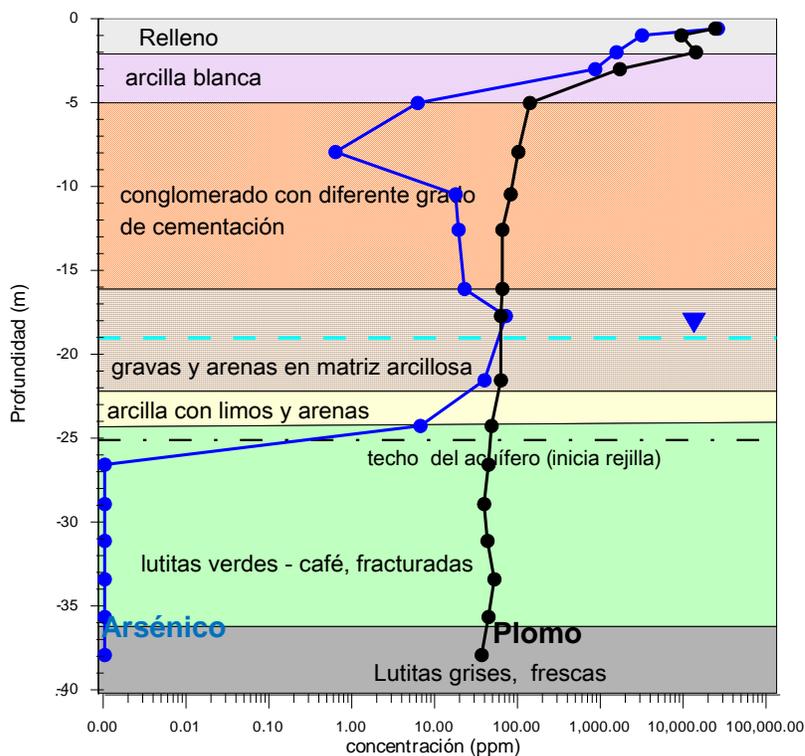


Figura 3.13. Comportamiento de As y Pb en el sondeo PB (0-40 m). Escala logarítmica

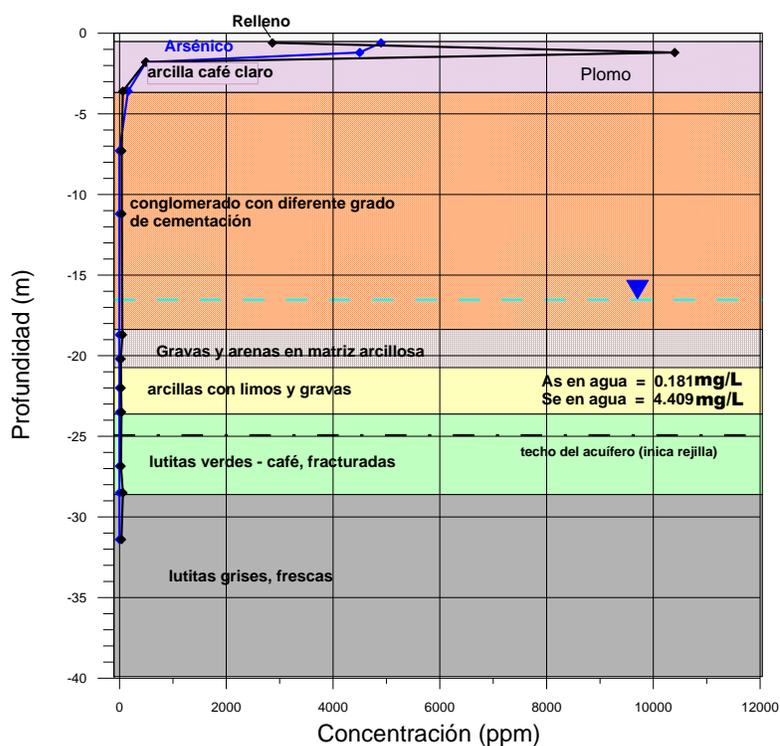


Figura 3.14. Comportamiento de As y Pb en el sondeo PC

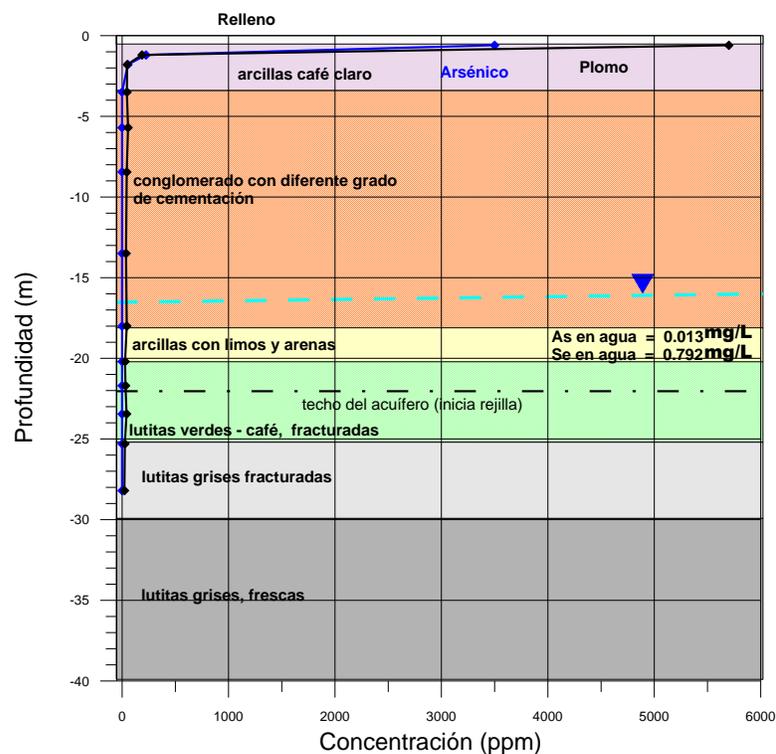


Figura 3.15. Comportamiento de As y Pb en el sondeo PD

3.5 Evaluación de la movilidad de EPT

Las hipótesis plausibles que explican la presencia de As y Se en el agua de algunos pozos y que se han comentado anteriormente, son las siguientes:

- ❑ arrastre hídrico de suelo contaminado y contaminación directa a través de los pozos
- ❑ contaminación directa a través de drenajes artificiales en zonas impermeables con suelos contaminados, que se construyeron para evitar que esta área se anegara durante la época de lluvia y causara molestias a los vecinos.
- ❑ la existencia de sótanos que eran parte de las plantas industriales en desuso, en los cuales se había retirado la capa superficial de arcilla y se habían utilizado para almacenar residuos, había facilitado la contaminación del acuífero.
- ❑ lixiviación de elementos solubles a través del subsuelo

Para discriminar cuál o cuáles de estas posibles alternativas fueron la causa de la contaminación del acuífero somero se consideró necesario estimar el tiempo necesario que requiere la solución para viajar de la superficie al acuífero local, evaluar la fracción geodisponible del As en los suelos contaminados y analizar el comportamiento de la concentración de este elemento en los pozos contaminados a través del tiempo.

3.5.1 Tiempo de transporte de la solución a través del subsuelo

Los análisis físicos de los materiales del subsuelo del predio en estudio permitieron, mediante la aplicación de un modelo, estimar el tiempo necesario que requiere una solución para que desde la superficie logre llegar al acuífero que está protegido por dos capas de arcillas. Se utilizó el método AVI, cuyas siglas significan en inglés “Índice de Vulnerabilidad de Acuíferos” (van Stempvoort, *et al*, 1992), que consiste en la estimación del parámetro denominado “resistencia hidráulica”, mediante la siguiente ecuación:

$$C = \sum d_i / K_i;$$

C: Resistencia hidráulica en días

d_i : Espesor de las diferentes capas que componen la zona vadosa, m

K_i : Conductividad hidráulica de las diferentes capas que componen la zona vadosa, m/días

El valor de la resistencia hidráulica “C”, indica el tiempo aproximado que requiere una solución para alcanzar al acuífero, fluyendo a través de la zona vadosa, y asumiendo que el medio está saturado y que el valor de gradiente hidráulico es igual a la unidad.

Para reducir los errores de la estimación se alimentó al modelo únicamente con datos experimentales locales.

Los postulados considerados fueron:

- ❑ Condiciones de saturación y gradiente hidráulico igual a la unidad. Es importante aclarar que las condiciones de saturación del medio son difíciles de lograr en el predio, ya que en la región del área de estudio los valores promedios anuales de

precipitación son aproximadamente tres veces menor que los de evapotranspiración.

- ❑ Los valores de conductividad hidráulica vertical utilizados fueron los obtenidos en pruebas de laboratorio de muestras inalteradas de las diferentes capas de la zona vadosa (UANL, 1995). No se consideró la anisotropía de la conductividad hidráulica.
- ❑ No se consideró la tortuosidad vertical.
- ❑ Los espesores de las capas se determinaron a partir de las observaciones hechas en los núcleos de perforación que reproducen las columnas litológicas de los sitios evaluados.
- ❑ Los intervalos donde no hay datos de permeabilidad, la zona vadosa, no se consideraron.

Los resultados de la estimación del tiempo de transporte del agua evaluado para cada sitio se muestran en la Figura 3.16. Estos escenarios permiten plantear que después de 100 años de operación, todavía no ha transcurrido el tiempo necesario para que una solución desde la superficie haya llegado al acuífero a través del subsuelo inalterado. Sin embargo, esta conclusión no se puede generalizar a todo el terreno, pues en las áreas de influencia de los sondeos PC y PD, hay sitios en donde el tiempo requerido para el transporte disminuye drásticamente.

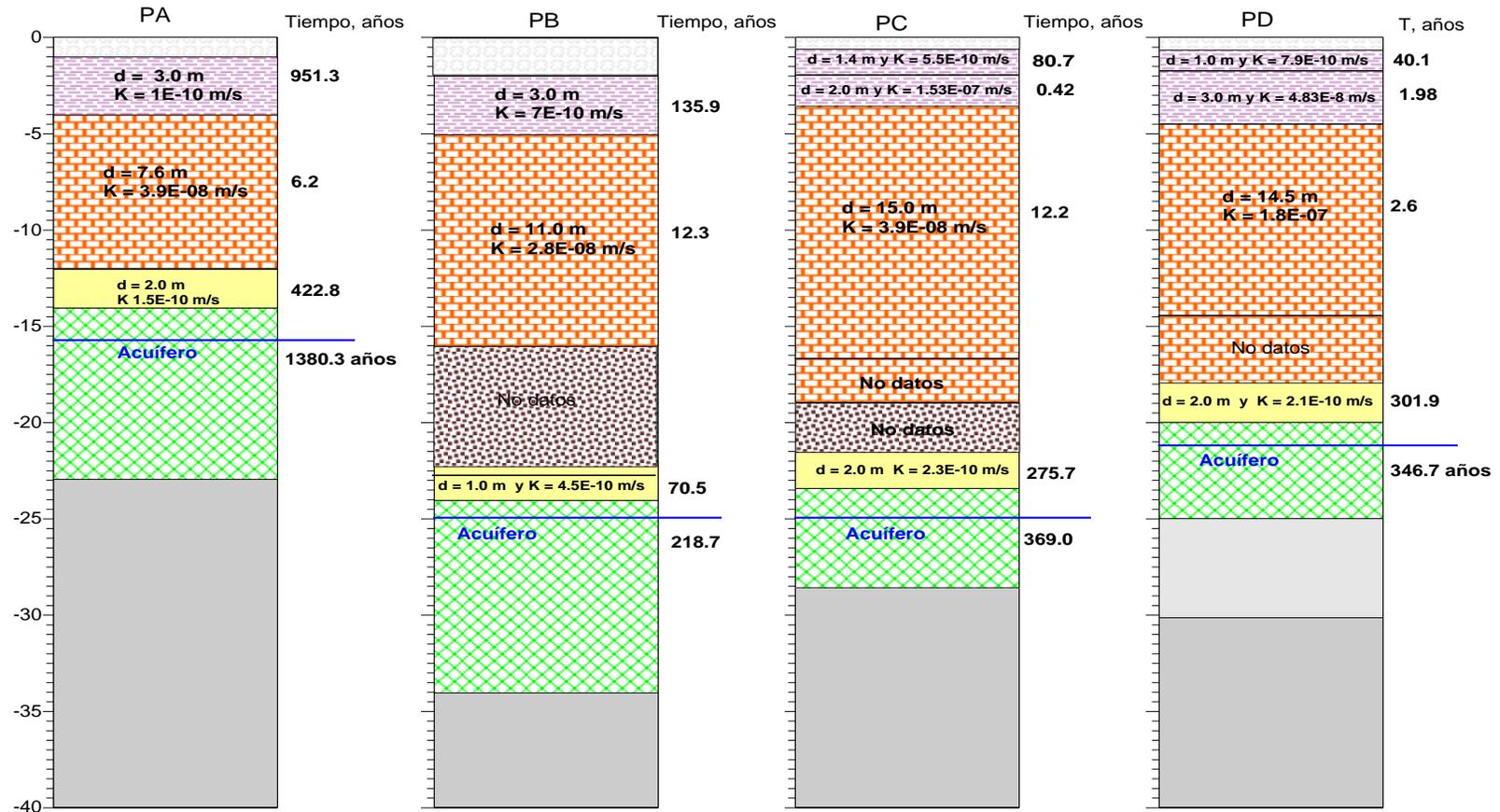
3.5.2 Comportamiento del As en el agua subterránea

En la Figura 3.17 se presenta el comportamiento de la concentración de As en los sondeos PB y PC en el periodo comprendido entre 1995 y 2004. Se observa que la concentración presenta una variación periódica prácticamente estacional, lo cual aporta evidencias de que la contaminación es un fenómeno intermitente, al contrario de lo esperado para eventos únicos que ocurrieron en el pasado.

Este comportamiento estacional se puede explicar si se considera que en la época de lluvia se producen arrastres de material sólido fino que pueden introducirse al acuífero a través de los espacios que existe en los pozos entre la pared de las perforaciones y el tubo de PVC.

Además, la variación estacional y el hecho de que los contaminantes se transporten a través de los pozos de monitoreo permite desechar las siguientes hipótesis que inicialmente se habían planteado y que no explican el transporte de As y Se a través de la segunda capa impermeable:

- ❑ Contaminación a través del subsuelo por fenómenos de lixiviación de los suelos contaminados con agua de lluvia que se infiltra a través de los poros de los suelos
- ❑ Contaminación a través de los sótanos que eran parte de las plantas industriales en desuso, en los cuales se había retirado la capa superficial de arcilla y se habían utilizado para almacenar residuos.



Estimación del tiempo necesario para que una solución alcance las aguas subterráneas desde la superficie asumiendo: medio saturado, gradiente hidráulico igual a la unidad y que los sitios donde no hay datos sean más permeables que los incluidos en el cálculo

Figura 3.16. Tiempo para que una solución alcance el acuífero a partir de la superficie

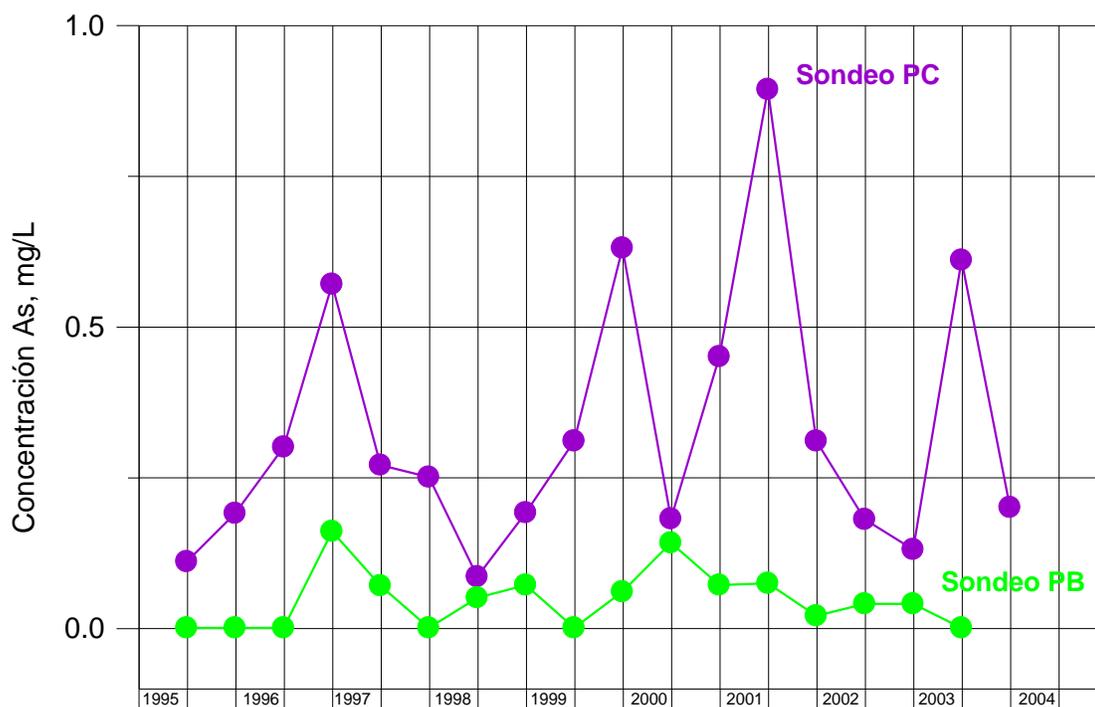


Figura 3.17 Comportamiento histórico de la concentración de arsénico (As) en aguas subterráneas de los pozos de monitoreo PC y PB. El primer análisis corresponde a la muestra colectada el 29 de septiembre de 1995 y el pozo se construyó en enero de 1995

3.5.3 Fracciones geodisponible y biodisponible

La geodisponibilidad se refiere a las propiedades físicas de un compuesto que permiten que un contaminante pueda transportarse con la solución del suelo, ya sea como especies solubles o partículas coloidales. Por lo tanto, depende principalmente de una o más de las siguientes propiedades: solubilidad, polaridad y tamaño de partícula (Gutiérrez Ruiz et al, 2001 y Romero Chávez et al, 2001).

En suelos contaminados con sustancias inorgánicas de sitios donde hay acuíferos vulnerables, la geodisponibilidad se mide en función de la solubilidad del sólido en soluciones que simulan las condiciones ambientales.

La medición de la fracción geodisponible aporta información esencial para la caracterización del riesgo, pues es un factor relacionado directamente con la biodisponibilidad. Esta propiedad se define como la fracción de la dosis ingerida que cursa el epitelio gastrointestinal y se distribuye en tejidos y órganos. Existe un término complementario que es la biodisponibilidad relativa, que es la relación de la biodisponibilidad absoluta de un elemento potencialmente tóxico, como es el As, en un contexto de exposición dado (que incluye el tipo de matriz y especie), en relación a otro contexto de exposición. Mientras la biodisponibilidad absoluta nunca puede exceder del 100 %, la relativa puede ser mayor o menor que la unidad.

La biodisponibilidad relativa también se conoce como fracción de absorción relativa (RAF por sus siglas en inglés) o ajuste de la biodisponibilidad relativa (RBA) (www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bioguidance.pdf).

Medir la biodisponibilidad no es sencillo, pero una de las posibles alternativas para medirla indirectamente es a través de la valoración de la fracción geodisponible, ya que existe una estrecha relación entre la solubilidad de un determinado compuesto inorgánico que contienen al elemento tóxico, con la reactividad dentro de los organismos. Entre más soluble es un compuesto, más posibilidades hay de que se transporte a través de los poros del suelo o en cuerpos de agua; y de que entre en contacto con diversos organismos, aumentando la exposición y la posibilidad de que ingrese a través de los alimentos o agua; y finalmente que reaccione y se absorban las especies tóxicas que contiene dentro del organismo. Cuando una sustancia inorgánica es insoluble, las únicas vías de ingreso son alimentos contaminados con polvo, inhalación de polvos e ingestión directa de suelo, pero generalmente su biodisponibilidad dentro de los organismos es muy baja, como queda en evidencia cuando se comparan las diferencias entre las dosis letales de diversos compuestos que contienen un mismo elemento tóxico (Suter II G.W., 1993).

Los métodos para la medición de la biodisponibilidad, de acuerdo a la guía del Departamento de Defensa de los EEUA (US-DDF, 2002), son:

- ❑ Evaluación de los parámetros físico-químicos del sistema suelo/sedimento-agua, incluyendo las características generales, y formas específicas y asociaciones de los EPT sorbidos o precipitados.
- ❑ Mediciones de la fracción geodisponible de los metales presentes en sistema suelo/sedimento comparada contra las concentraciones totales como una indicación de la disponibilidad ambiental.
- ❑ Evaluación de las concentraciones en tejidos de los receptores en el sitio específico y en diversos organismos, las cuales en combinación con los datos del suelo aportan una medida de la bioacumulación y una medida integrada de la relativa biodisponibilidad de todas las rutas de exposición.
- ❑ Pruebas de toxicidad en la biota del sitio específico que permiten establecer una medida integrada de la biodisponibilidad relativa para todas las rutas de exposición. En general estas pruebas generalmente se limitan a los niveles tróficos más bajos debido a las dificultades prácticas para realizar los experimentos.
- ❑ Estudios del nivel de ingreso del material que contiene los EPT por ingestión de alimentos que pueden generar valores estimados de biodisponibilidad relativa, los cuales son muy útiles para modificar la dosis de referencia en receptores de niveles superiores de la cadena trófica, arriba de la cual pueden ocurrir efectos de relevancia ecológica en especies salvajes con una dieta de exposición crónica y debajo de la cual se considera que no ocurren daños.

En este estudio, dado que no había organismos directamente expuestos a los suelos o agua contaminados se consideraron únicamente las dos primeras pruebas, la que mide la fracción geodisponible y la que se refiere a las formas químicas en los suelos, la cual es el tema del Capítulo 4.

La determinación de la fracción geodisponible se realizó mediante una extracción con agua meteórica en relación 1:50 (suelo: extractante), agitando 16 horas (tiempo en que se alcanza en un 80 % el equilibrio, ver capítulo 4). Esta prueba simula el efecto de la lluvia saturada con dióxido de carbono sobre los suelos y el pH final de la solución lo determinan los minerales del residuo.

La extracción con agua en equilibrio con CO₂ en relación 1:20 suelo:extractante, es la que recomienda la NORMA Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por metales y metaloides normados, los cuales incluyen al As y Pb.

Complementariamente se utilizó la prueba "Toxicity Characteristic Leaching Procedure". TCLP: US-EPA Method 1311, que en México equivale a la prueba que señala la NOM-053-ECOL-2005, la cual establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. La extracción se realiza con una solución amortiguadora de ácido acético glacial de pH = 4.93 ± 0.05, para simular la mezcla de residuos industriales con el lixiviado formado por la descomposición de la basura biodegradable.

En el caso de los residuos de Monterrey que son minerales, esta prueba magnifica las concentraciones geodisponibles de Pb, ya que se forma el acetato que es una de las dos únicas sales solubles de este elemento y, por otra parte, dependiendo los tiempos de extracción y la concentración de Fe en el suelo, puede subvalorarse la concentración de As debido a que puede ocurrir su sorción o se pueden formar precipitados con el Fe (CRC, 1974).

Finalmente, en dos muestras se realizaron experimentos de extracción de As con solución de NaCl 1 M y 0.1 M, agitando durante 6 días, con el objeto de analizar el efecto de una solución con alta fuerza iónica como las que había en el predio en estudio hasta alcanzar el equilibrio.

Los resultados analíticos de la fracción geodisponible se muestran en el Apéndice D.2.1. Los valores de As extraíble con la solución de ácido acético-acetato de sodio, en general, son menores al límite máximo permisible de 5 mg/L señalado en la NOM-052-ECOL-2005. Solamente la muestra PT15 B con un pH de 11.39 y 10 000 mg/kg de As, sobrepasó este límite. En esta muestra las concentraciones de As en la solución de ácido acético-acetato de sodio son menores que los obtenidos con agua meteórica, lo cual puede deberse a que se disuelven metales que pueden formar arseniatos insolubles o a que el medio es reductor y el As puede pasar a estado de oxidación trivalente.

Se consideró que la especie más importante de As en los suelos eran los arseniatos debido a que las *paspurrias* están formadas por carbonatos de calcio y arseniatos de calcio, y los suelos naturales son ricos en carbonatos de calcio con un pH ≥ 8.

En las extracciones con NaCl se observó que las cantidades recuperadas eran más altas entre mayor era la concentración de sodio, este resultado es importante pues muestra que en zonas con suelos sódico-salinos, el riesgo de solubilización de As aumenta.

Este fenómeno se explica si se toma en cuenta que la actividad de un ión soluble, en este caso arseniatos, es constante mientras no cambie la temperatura o la presión. La actividad es igual a la concentración del ión multiplicado por el coeficiente de la actividad:

$$[\text{actividad}] = (\text{coeficiente de actividad})(\text{concentración}) = \gamma \cdot (a)$$

Si aumenta la concentración de sales en una solución (fuerza iónica), lo cual se puede medir mediante la conductividad eléctrica, disminuye el coeficiente de actividad¹⁸ y aumenta la concentración del elemento en la solución para mantener el valor de la actividad constante. Si γ disminuye de valor cuando aumenta la fuerza iónica (I), la concentración en la solución tiene que aumentar, produciéndose una sobresaturación (Langmuir, *et al*, 1999).

Durante la extracción con agua meteórica (aire rico en CO₂ durante 16 horas) se esperaba también una disminución del pH y un aumento de la concentración de As, respecto a la extracción con agua destilada, pero sucedió lo contrario. Este comportamiento puso en evidencia que el CO₂ juega un papel importante no solamente en el pH de los suelos sino también en la geodisponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos.

Para explorar el grado de aireación de los suelos, se determinó la presión de CO₂ en los dos grandes grupos de muestras: a) las denominadas “residuos” que presentaban pH > 9.5 y valores altos de EPT y conductividad eléctrica”, ya que eran ricos en *paspurrias* y/o *escorias antimoniales*; y b) las denominadas “suelos” que presentaban valores de pH y CE similares a los valores de fondo y concentraciones relativamente bajas de EPT.

En el Cuadro 3.15 se presentan los resultados de la aplicación de dos criterios para calcular la presión de CO₂ (Langmuir, 1997 y Lindsay, 1979). Los valores del $-\log P_{\text{CO}_2}$ para los “suelos” presentan un valor promedio de 3.27 atm, calculado a partir de la reacción de equilibrio del CaCO₃, y de 3.75 cuando se aplica la ecuación empírica de Langmuir (*ibidem*). Considerando la media de estos valores se observa que es muy cercano al valor de un suelo en equilibrio con la presión de la atmósfera $-\log P_{\text{CO}_2} = 3.5$ atm. Sin embargo, los suelos denominados “residuos” dan valores mucho más altos (6.79 y 4.14 respectivamente). Esta diferencia posiblemente se debe a que los “residuos” presentan menor porosidad que los “suelos” lo que dificulta la distribución del aire o que en algunas áreas de la zona industrial estaban cubiertos con una ligera capa de cemento, la cual obstaculizaba el contacto con la atmósfera. La capa de cemento posiblemente se formó con polvo de una fábrica de cemento cercana.

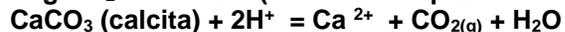
Los suelos contaminados con cantidades relativamente bajas de residuos mantienen su porosidad, permiten la entrada de aire y presentan un pH menor que los que contienen cantidades mayores de residuos y presentan menor porosidad, como se comentó en el párrafo anterior.

Las formas estables del arseniato de calcio son Ca₅(AsO₄)₃OH y los hidratos de Ca₃(AsO₄)₂. En presencia del CO₂ del aire, debido a la precipitación de CaCO₃, la solubilidad aumenta rápidamente arriba de pH 7.8. En cambio, a las presiones de CO₂ determinadas para los “residuos”, el sistema es cerrado a la atmósfera (Cuadro 3.16) y la solubilidad disminuye con el aumento del pH.

¹⁸ La disminución del coeficiente de actividad se debe al fenómeno de “apantallamiento” de los iones poco solubles al rodearse de cargas opuestas del electrolito.

Cuadro 3.15. Cálculo de la presión de CO₂ en muestras de "residuos" y "suelos"

-log CO₂ = 3.5 atm. (valor en el equilibrio de suelos con la presión atmosférica)



Log K_o = 9.74

Ca²⁺ (mmol/kg) = 9.057*(CO₂)^{0.3615} (Langmuir,1997 p. 198) ecuación 1

-log CO₂ = -pCa + 2pH - 9.74 (Lindsay,1979, p. 98) ecuación 2

muestra	Ca ²⁺ sol (mg/L)	Ca ²⁺ sol (mol/L)	pCa ²⁺ sol	pH	(-log CO ₂) ec. 2 Atm	PCO ₂ ec. 2 Atm.	(-log PCO ₂) ec. 1 Atm	PCO ₂ ec. 1 Atm
PT-15 B	11.103	2.78E-04	3.56	11.4	9.48	3.16E-10	4.10	7.94E-05
PT-15 A	12.175	3.04E-04	3.52	10.4	7.54	2.86E-08	4.10	7.94E-05
PT-12	13.983	3.50E-04	3.46	9.8	6.36	4.33E-07	3.89	1.26E-04
PT-40	3.933	9.83E-05	4.01	10.2	6.73	1.85E-07	5.30	5.01E-06
<i>Promedio residuos</i>					6.79	1.62E-07	4.14	7.24E-05
PT-42	16.13	4.03E-04	3.39	8.4	3.66	2.16E-04	3.77	1.78E-04
PT-31	12.82	3.21E-04	3.49	8.4	3.50	3.12E-04	4.00	1.00E-04
PT-25	15.49	3.87E-04	3.41	8.4	3.57	2.70E-04	3.80	1.58E-04
PT-35	18.02	4.51E-04	3.35	8.2	3.31	4.86E-04	3.60	2.51E-04
PT-18	16.50	4.13E-04	3.38	8.0	2.85	1.40E-03	3.69	2.00E-04
<i>Promedio "suelos"</i>					3.27	5.36E-04	3.75	1.77E-04

Para ambas especies estables de arseniatos, arriba de pH = 10 se predice una solubilidad de As menor a 30 mg/L pero mayor a 5 mg/L,; lo cual explica los resultados obtenidos de $As_{soluble}$ en el laboratorio para “residuos” que son los suelos con el pH más alto y los únicos que liberan este elemento por arriba del límite permisible señalado por la NOM-052-ECOL-1993.

También la mayor solubilidad de los arseniatos de calcio puede deberse a la influencia del sodio presente en estos residuos sobre el coeficiente de actividad, que aumenta la solubilidad de los compuestos iónicos.

Se encontró una relación lineal entre el As total y el As soluble para “suelos” y “residuos”. Las ecuaciones obtenidas fueron las siguientes:

$$As_{soluble} = 0.0007 As_{total} \quad R^2_{\text{“suelos”}} = 0.9584 \quad (1)$$

$$As_{soluble} = 0.0007 As_{total} + 0.2895 \quad R^2_{\text{“residuos”}} = 0.9681 \quad (2)$$

Sin embargo, y a pesar de que en ambos casos los factores de correlación son altos, el error que se obtiene al comparar los valores de arsénico soluble calculados con esta ecuación con los valores de arsénico soluble obtenidos experimentalmente, es muy alto (hasta del 100 %). En cambio cuando se desarrollaron ecuaciones no lineales, se obtuvieron mejores resultados. En la ecuación para muestras que se denomina “suelos”, se observa que el As soluble depende del pH y del Ca total, que es función de los carbonatos de calcio; pero es independiente del As total:

$$As_{ac} = (0.133 \times Ca_{total(\%)} - 0.2516)(10^{-10} \times pH^{9.7631}) \quad (3)$$

Cuando se aplica esta ecuación, se obtienen datos de $As_{soluble}$ análogos a los del laboratorio con un error promedio de 1.69 % y la correlación entre los valores predichos de arsénico soluble y los obtenidos en el laboratorio es muy alta, $R^2 = 0.998$ (Figura 3.18).

Para las muestras que se clasificaron como “residuos”, la concentración soluble de As depende del pH y del As_{total} :

$$As_{soluble} \text{ mg/L} = (0.0008 As_{total} - 0.9715)(0.0493 pH^2 - 0.9405 pH + 5.388) \quad (4)$$

La ecuación predice los valores experimentales con un error promedio de 1.41 %, y se obtiene una excelente correlación entre los valores de $As_{soluble}$ calculados con la ecuación y los datos del laboratorio, ya que la $R^2 = 0.9996$

En las Figuras 3.19a y 3.19b se muestran gráficamente las concentraciones de $As_{soluble}$ en “residuos” en función al pH y As_{total} ; mientras que para el caso de los “suelos” se grafica el $As_{soluble}$ en función de los valores de pH y Ca_{total} ; incluyendo los valores calculados con las ecuaciones antes mostradas.

En la Figura 3.19a se observa que solamente dos muestras sobrepasan el valor límite de As establecido en la NOM-052-ECOL-1993 para residuos que es de 5 mg/L.

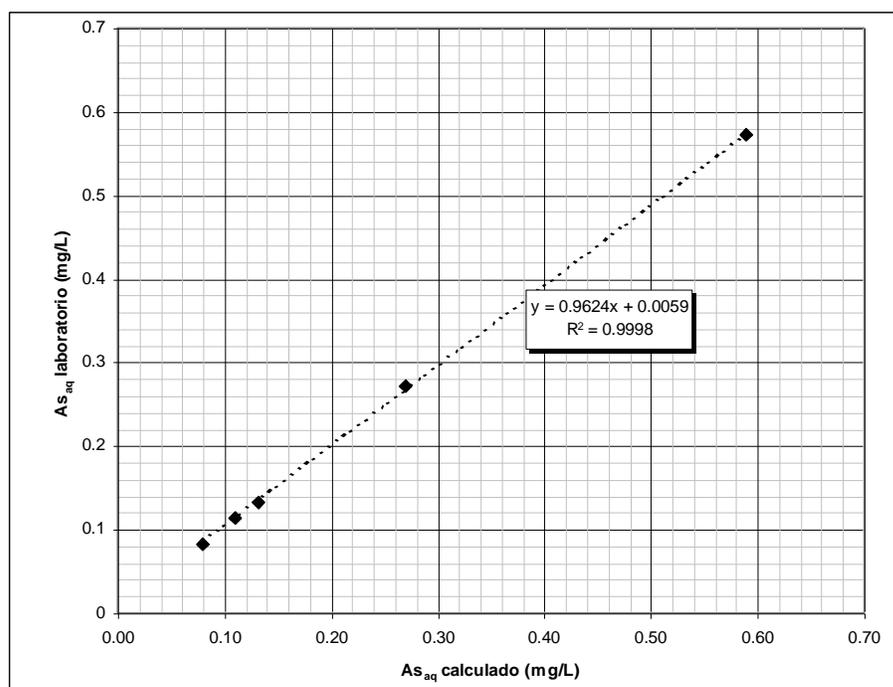


Figura 3.18. Relación entre As_{soluble} (laboratorio) vs As_{soluble} (calculado) para muestras con As_{total} menor a 1 250 mg/kg y pH menor a 10.33

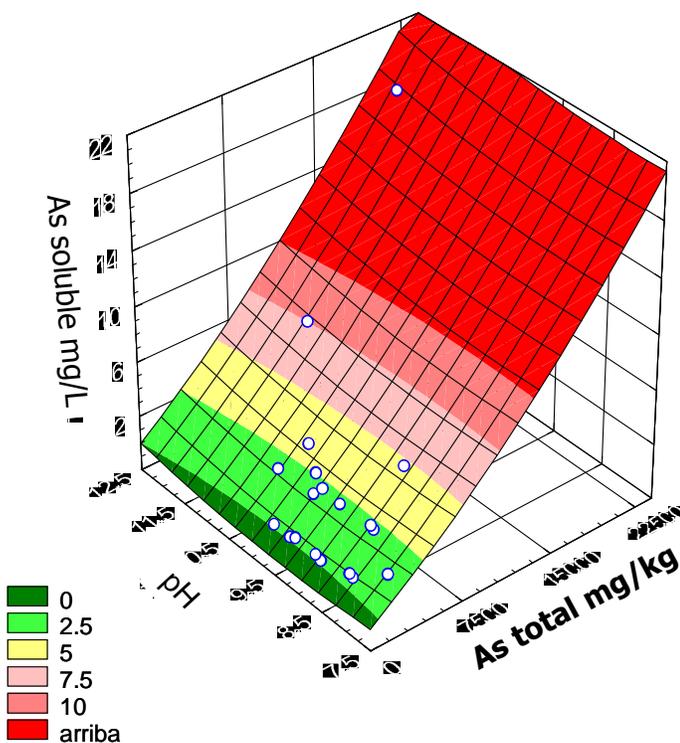


Figura 3.19a. Gráfica de As_{soluble} en residuos en función de As_{total} y del pH, para muestras con As_{total} > 1 250 mg/Kg

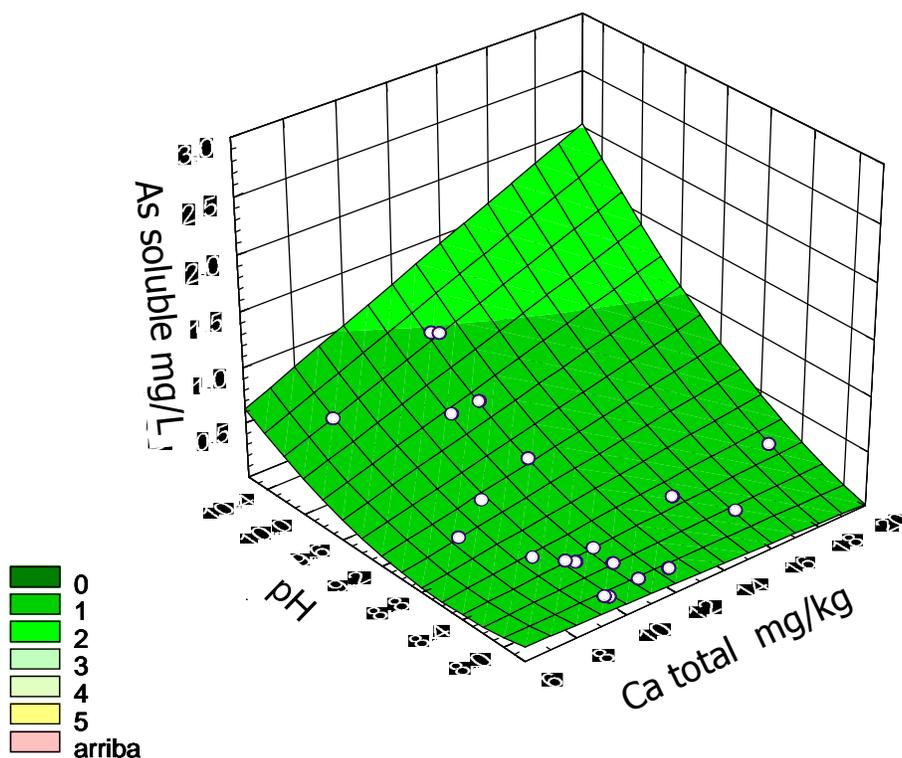


Figura 3.19b. Gráfica de As soluble en suelos en función de As total y del pH, para muestras con As total < 1 250 mg/kg y pH < 10.33

Las muestras que sobrepasan el valor límite de 5 mg/L son la PT-15B ya descrita y la PT-02, que al igual que la primera presenta una alta concentración de As de 6 000 mg/kg y un pH alcalino de 11.29.

En las muestras denominadas suelos, la concentración de As soluble varía de 0.08 a 0.41 mg/L, que en general son valores menores a la solubilidad teórica de los arseniatos de calcio (6.30 a 9.19 mg/L) y más parecidas a las solubilidades de los arseniatos de plomo (0.17 a 0.24 mg/L), cadmio (0.18 a 0.26 mg/L) y zinc (0.25 a 0.36 mg/L) (Rodie et al. 1995).

Estos resultados ofrecen evidencias de que en los suelos están ocurriendo reacciones que reducen la solubilidad del As (mecanismos de atenuación natural). De acuerdo a la bibliografía, básicamente los arseniatos se retienen formando complejos de esfera interna en superficies de oxi-hidróxidos de hierro, pero los resultados coinciden más con lo esperado para la precipitación de arseniatos de plomo o de otros metales transicionales.

Para poder dilucidar si se estaban formando arseniatos de Pb y otros metales transicionales, como conjunción de la abundancia de As y metales en los residuos alcalinos de la actividad minero-metalúrgica y el contacto con CO₂ del aire, se llevaron a cabo estudios complementarios que se presentan en el siguiente capítulo.

4 GEOQUÍMICA DEL ARSÉNICO

4.1 Antecedentes del As

El As, al igual que el fósforo presenta cuatro estados de oxidación: As^{3-} , As^0 , As^{3+} y As^{5+} (Greenwood y Earnshaw, 1997). Los dos primeros se relacionan con ambientes reductores y el arsénico pentavalente con ambientes oxidantes.

El As se encuentra en la corteza terrestre en una concentración media de 3.4 mg/kg y en un intervalo de 2 a 5 mg/kg (Galvao y Corey, 1987), la cantidad total de As se ha estimado en 4.01×10^{13} ton (Matschullat, J. 2000). Es un elemento ampliamente distribuido en el suelo, los cuerpos de agua, el aire e inclusive en la biota.

El As junto con el azufre forma una gran cantidad de compuestos con hierro, níquel, y otros metales; especialmente forma arsenopirita ($FeAsS$) que es el mineral más común y el más ampliamente distribuido, realgar (As_4S_4) de color rojo, oropimenta As_2S_3 de color amarillo, cobaltina ($CoAsS$), enargita (Cu_3AsS_4), y arsenolita (As_2O_3) (Yan-Chu, 1994). En México el mineral más común es la arsenopirita pero se han identificado algunos otros, aunque en menor cantidad, como la tenantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$), geocronita [$Pb_{14}(SbAs)_6S_{23}$], boulangerita ($Pb_5Sb_4S_{11}$) y lolingita ($FeAs_2$) (Armienta, et al. 2001). Bargallo M. (1962, p. 526) reporta que en muy bajas concentraciones existe nativo en Tlataya, Estado de México y que las aguas del lago de Texcoco contienen vestigios de arseniatos.

El intervalo de concentraciones de As en los cuerpos de agua naturales es muy amplio pues varían desde valores menores a 0.5 $\mu g/L$ a 5 000 $\mu g/L$. Ocasionalmente se encuentran mayores concentraciones en acuíferos profundos, especialmente en algunas regiones de Argentina, Chile, México, China, Hungría e India (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Los compuestos inorgánicos de As se usan principalmente para preservar madera y los compuestos orgánicos se usan como plaguicidas, principalmente en cosechas de algodón y en general, como biocidas. Los compuestos de As tienen una larga historia en medicina y muestran un resurgimiento debido al uso del trióxido de arsénico en el tratamiento de la leucemia. Además los compuestos de As también se utilizan como catalizadores e inhibidores de corrosión, en aleaciones para soldaduras, en la fabricación de baterías y en la industria del vidrio. El arsénico de alta pureza (99.9999 %) se usa como semiconductor en la industria electrónica ([http:// minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic)).

Desde la antigüedad se sabía que el As es muy tóxico, inclusive durante muchos siglos se le designó como el rey de los venenos (Azcue y Nriagu, 1994). Su toxicidad en humanos y muchas otras especies se debe a que en su estado trivalente tiene una gran afinidad por proteínas, lípidos y otros compuestos vitales (Naqvi et al. 1994 y ATSDR, 2007), por lo que puede causar diferentes cánceres, y tiene efectos cardiovasculares y neurológicos (Jager J. W. y Ostrosky-Wegman P., 1997; Naqvi et al. 1994; Morton y Dunette 1994). Sin embargo, a este elemento también se le ha clasificado como benéfico, pues algunos investigadores, entre ellos Mertz (1981), lo consideran un microelemento esencial para el desarrollo normal de los humanos.

No obstante sus beneficios, debido a su alta toxicidad la dispersión de As en el ambiente a través del aire y el agua conforma un grave problema ambiental.

Las fuentes de As en el ambiente pueden ser naturales en zonas con actividad volcánica e

hidrotermal. México es uno de los países ricos en minerales de As y los procesos hidrotermales están liberando cantidades importantes al ambiente con serias consecuencias en la calidad del agua de diversas regiones. En la zona minera de Zimapán se detectó contaminación por As de origen natural en las aguas subterráneas llegándose a medir concentraciones de hasta 1.097 mg/L en el agua extraída de uno de los pozos más productivos” (Armienta, et al, 1997).

En los suelos, la concentración natural de As depende de la composición mineral de la roca madre que lo originó. El contenido en el suelo puede ser muy parecido a la roca subyacente si el material no ha sido mezclado o redistribuido por procesos pedogenéticos, viento, agua o glaciación o por actividades humanas (Bhumbla y Keefer, 1994, Cullen y Reimer, 1989).

No obstante, la concentración de este elemento en el ambiente se está incrementando en forma notable respecto a su valor natural debido a diversas actividades humanas, como es el beneficio de minerales, la producción de metales, la quema de combustibles fósiles, las plantas geotérmicas; así como sus usos en pigmentos, preservativos de madera y plaguicidas. Se ha reportado que el 54 % del As en los suelos es producto de actividades humanas (Yan-Chu, 1994), como es el caso de las altas concentraciones encontradas en suelos de los alrededores de sitios mineros o plantas de fundición. En suelos de uso agrícola con bajo contenido natural, en donde se utilizan compuestos de As como plaguicida se han informado niveles de hasta 200 mg/kg de As, a pesar de que parte de este elemento es volatilizado por la acción de los microorganismos (Frankenberger, W. T., 1998 y 2002).

Normalmente en la naturaleza se encuentra el As asociado a sulfuros, por lo que es un componente natural de muchos yacimientos de Cu, Pb y Zn. (Smith, et al. 1998; Vaughan, 2006) por lo que se concentra en productos y residuos de la minería, y en los procesos metalúrgicos, en los polvos y en el ácido sulfúrico producido con el SO₂ que se genera durante la tostación (Riveros et al. 2001).

En México una de las fuentes antropogénicas más importantes del As es la minería que ha sido una actividad tradicional y muy importante para el desarrollo económico de muchas regiones del país. En 2006, México fue el quinto productor de As a nivel mundial (www.infomine.com), pero la mayor parte se encuentra en los residuos minero-metalúrgicos. Se ha estimado que cada año los jales y los residuos de las plantas de fundición de metales introducen a los suelos respectivamente entre 7 200 a 11 000 y de 4 500 a 9 000 toneladas métricas sin considerar los sitios en donde hay jales abandonados (ATSDR, 2000; Smith et al., 1998). Estas cifras representan el 16 % del total de las fuentes antropogénicas de contaminación de suelos con As (Smith et al, 1998).

De acuerdo a Camimex (comunicación personal), en las presas de jales se queda el 80% del As originalmente presente en los yacimientos. Actualmente se considera que se depositan 1 228 853 240 ton/año de residuos minero-metalúrgicos, correspondiendo a terreros y tepetateras el 81.2 % a los jales el 15.50 %, a los patios de lixiviación 3.08 %, a las escorias 0.146 % y a las jarositas y otros el 0.035 % (Semarnat, 2009).

Aunque la información es limitada hay estudios que sugieren que el As total en jales y minerales varía aproximadamente de 0.2 % a 2.3 % en peso.

Durante la fundición, el As por su volatilidad se acumula en los polvos de los hornos y en los residuos de los procesos secundarios. Los polvos generados en la metalurgia del Cu y

Zn contienen arsenolita (As_2O_3) y arseniato de plomo y potasio [$\text{Pb}_3\text{K}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)$] (Romero et al, 2008).

Dado el crecimiento de la población y en especial de las ciudades, muchas plantas metalúrgicas e inclusive presas de jales actualmente son parte de zonas urbanas, lo que aumenta la posibilidad de exposición de la población a residuos y suelos afectados. Inclusive hay sitios en que las presas de jales son utilizadas para deportes. Cuando los jales no contienen elementos tóxicos en formas disponibles el nivel de riesgo es mínimo, pero cuando por condiciones ambientales se liberan algunos elementos como el arsénico, las condiciones pueden presentar riesgo, especialmente para los cuerpos de agua superficiales y subsuperficiales o para la población expuesta a los polvos (Gutiérrez-Ruiz y Palacio-Prieto, 1987; Cebrian et al, 1994), especialmente en zonas áridas y semiáridas.

El nivel de riesgo es diferente inclusive bajo condiciones iguales de exposición, pues la peligrosidad del As depende de las características propias de cada compuesto que determinan su geodisponibilidad¹⁹, la cual a su vez está relacionada con la biodisponibilidad (Capítulo 3). En la literatura internacional existen innumerables estudios en que se muestra que el principal mecanismo de control del As se relaciona con la sorción en óxidos de hierro y/o precipitación como arseniatos de hierro (Morin y Calas, 2006, Bowell, 1994, Papassiopi, et al, 1996). El tipo de procesos que ocurren depende de la relación Fe/As (Paktunc et al, 2003), y cuando la relación es baja se forman arseniatos del tipo de la escorodita, arsenosiderita y otros; en cambio si hay mucho Fe respecto al As se forman complejos de sorción (Paktunc et al, 2003). Inclusive se han desarrollado diversos procesos de formación de arseniatos de hierro para controlar el As desde hace muchos años (Krause y Ettl, 1988; Krause y Ettl, 1989; Demopoulos y Van Weert, 1995; Filippou y Demopoulos, 1997; y Debekaussen et al, 2001).

4.2 Caracterización de los compuestos de As en suelos

Para el estudio de las especies del As formadas en los suelos del predio, se seleccionaron 13 muestras que representaban las diferentes áreas y tipos de suelos del predio, los cuales se describieron en el Capítulo 3.

En la Figura 4.1 se muestra la ubicación de los sitios seleccionados (color rojo), en los cuales se tomaron suelos a los cuales se les determinaron nuevamente los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica, sulfatos, carbonatos y concentraciones “totales” de EPT por espectroscopía de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) siguiendo el método EPA-6010^a, cuyos resultados se presentan en el Cuadro 4.1. Las concentraciones totales se refieren a los valores con significado ambiental que se obtienen mediante la digestión de la muestra sólida en horno de microondas con HNO_3 .

Las muestras de suelo denominadas “residuos” contienen altas concentraciones de Pb, Zn, Sb, Cd, Cu, Mg y Se y la desviación estándar es muy alta, lo cual se explica por las diferencias en los procesos industriales que se realizaban en el predio y, en consecuencia, de la composición de los residuos y de los suelos contaminados.

¹⁹ El término geodisponibilidad se refiere a las propiedades físicas de un compuesto que le permiten transportarse en el ambiente, como son su estado físico, solubilidad, polaridad, etc. Es uno de los tres factores de peligrosidad establecidos por Gutiérrez Ruiz M. y Macías-Guzmán P. (1999) y no debe confundirse con el término biodisponibilidad.

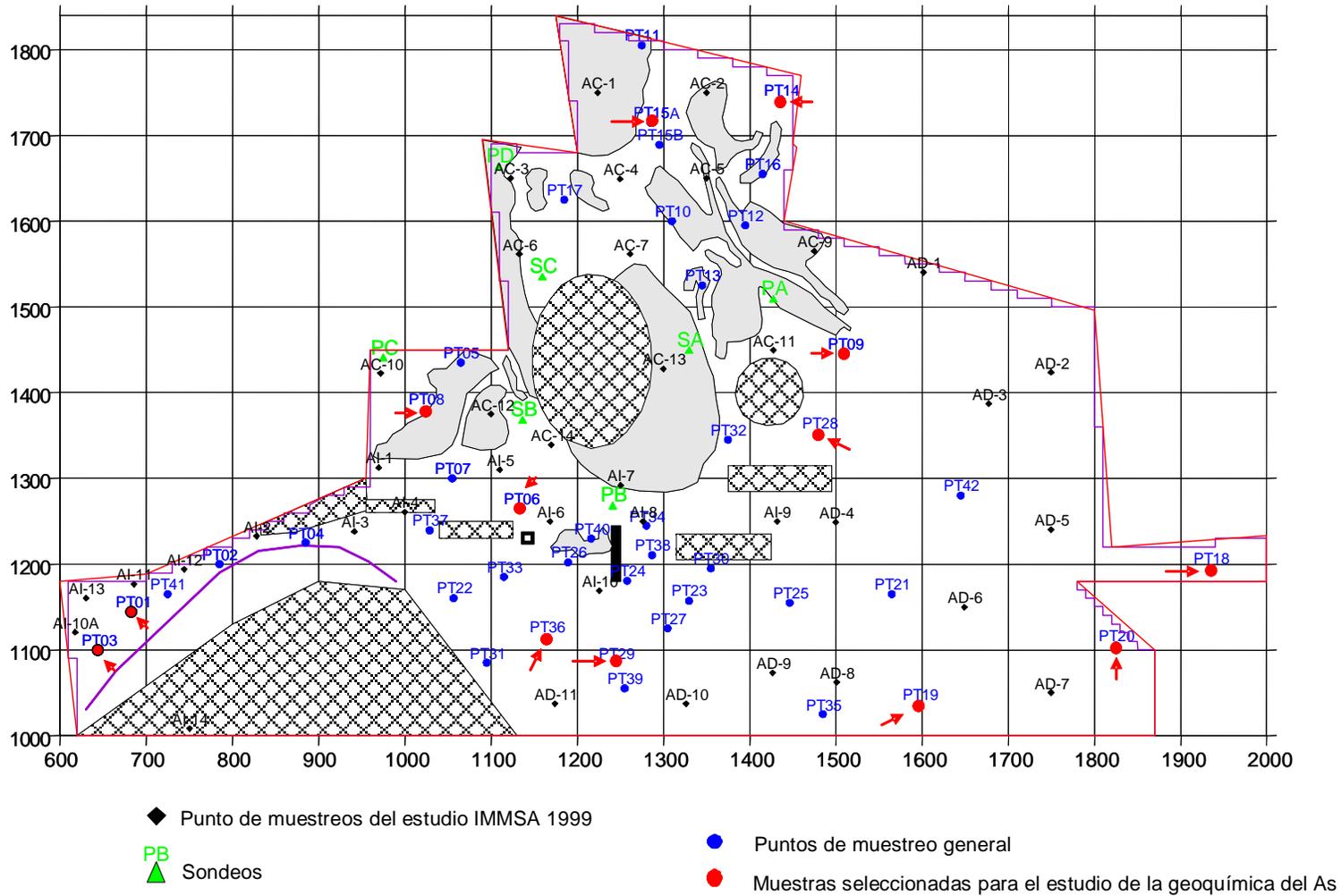


Figura 4.1 Ubicación de las muestras seleccionadas para los estudios de la geoquímica del arsénico en los suelos del predio en estudio

Cuadro 4.1 Características generales de las muestras seleccionadas para el estudio de la geoquímica del arsénico

Clave	ubicación		color en seco	pH	CE (µS/cm)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	CO ₃ ⁻² %	Ca _{total} %	As _{total} (mg/kg)
	x	y							
PT-01	685.00	1,145.00	café grisáceo	9.97	563	14.4	22.15	14.85	666
PT-03	645.00	1,100.00	café grisáceo	7.87	675	15.5	27.99	18.72	289
PT-06	1,135.00	1,265.00	gris	9.28	444	5.4	15.93	11.12	6,043
PT-08	1,025.00	1,380.00	gris marrón claro	9.72	484	18.0	11.84	8.05	1,783
PT-09	1,510.62	1,444.99	gris marrón claro	8.76	187	14.4	18.14	12.13	207
PT-14	1,436.70	1,741.56	gris claro	9.44	325	6.1	19.52	13.05	210
PT-15A	1,296.50	1,713.83	gris	10.26	2,253	17.3	24.46	17.55	15,240
PT-18	1,935.00	1,195.00	gris marrón claro	8.32	547	13.4	24.97	16.68	115
PT-19	1,597.33	1,037.02	gris marrón claro	8.22	514	15.3	19.65	13.19	832
PT-20	1,825.00	1,105.00	gris marrón claro	8.63	120	18.3	15.43	10.31	114
PT-28	1,480.59	1,352.94	gris claro	8.68	195	0.0	21.96	14.68	145
PT-29	1,246.20	1,085.18	gris marrón claro	9.50	2,130	17.1	19.13	12.90	1,520
PT-36	1,165.00	1,115.00	café gris oscuro	8.71	141	18.3	24.28	16.64	5,385

Notas. Los valores se obtuvieron por triplicado, los resultados individuales y los intervalos de confianza están reportados en el Apéndice E 4.1. Las concentraciones totales se obtuvieron con una digestión con HNO₃-HCl

Cuadro 4.1. Características generales de las muestras seleccionadas para el estudio de la geoquímica del arsénico (continuación)

Clave	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Mn	Sb	Al	Mg	Ti	Se
mg/kg												
PT-01	30	260	36,803	31	4,803	2,599	759	51	17,203	7,235	159	71
PT-03	18	187	26,747	32	2,349	2,270	666	23	17,120	5,950	161	0
PT-06	88	553	18,112	18	31,420	12,280	426	270	13,602	23,712	76	104
PT-08	ND	ND	17,692	19	661	452	419	17	26,804	7,354	99	ND
PT-09	15	75	19,037	25	890	607	382	12	20,846	6,917	173	ND
PT-14	ND	ND	17,406	70	212	323	312	25	20,802	36,179	294	ND
PT-15A	24	471	33,948	20	13,512	8,493	623	186	12,334	11,582	106	70
PT-18	0	180	29,061	13	1,290	2,950	620	11	21,500	6,619	243	ND
PT-19	62	404	29,183	22	4,177	1,977	487	25	19,194	8,226	270	ND
PT-20	13	75	20,770	22	1,004	462	423	10	32,524	7,056	354	ND
PT-28	0	43	18,388	26	365	327	289	16	31,609	6,862	347	MD
PT-29	344	726	22,226	28	22,106	6,976	379	8	27,018	6,515	141	72
PT-36	48	351	30,662	27	7,639	5,391	688	149	8,505	6,675	104	45

Notas. Los valores se obtuvieron por triplicado, los resultados individuales y los intervalos de confianza están reportados en el Apéndice E 4.1. Las concentraciones totales se obtuvieron con una digestión con HNO₃-HCl

Con base en los resultados del capítulo 3 de la concentración de As y el pH, se clasificaron las muestras de suelos como “suelos” y “residuos”, para lo cual se utilizó la función $As+pH^3$ la cual permitió aumentar la importancia de los cambios en el pH respecto a los de As.

En los residuos la media de concentración de As es 3 960 mg/kg y de la función $As + pH^3$, de 4 798; mientras que en los “suelos” los valores son de 174 y 780 mg/kg, respectivamente (Cuadro 4.2).

El valor medio del pH de las muestras denominadas “suelos” fue de 8.45 con una desviación estándar de 0.37, valor similar al que presentan los suelos no afectados (valores de fondo Cuadro 4.3), mientras que para los “residuos” resultó de 9.39 con una desviación estándar de 0.66.

En ambos grupos las concentraciones de As son superiores a los valores de fondo, lo cual pone en evidencia que la actividad industrial afectó a todo el predio aunque con muy diferente magnitud.

La muestra PT-15A es el residuo más rico en As y presenta concentraciones importantes de Pb, Zn y Sb. Las muestras PT-06 y PT-36 presentan también altas concentraciones de As, Pb, Zn y en general de todos los metales. No obstante, se diferencian de la muestra PT-15A pues el pH, la CE y el % de Ca son menores.

El resto de las muestras de “residuos” presentan comparativamente en su grupo, las concentraciones más bajas en todos los elementos medidos. Cabe señalar que las concentraciones de metales en la muestra PT-14 son tan bajas que la hacen más parecida a la de los suelos, pero quedó catalogada como residuo por presentar un valor de pH alto.

La mayor parte de las muestras que se clasificaron como “suelos” ya que presentaban relativamente bajos valores de As y pH, provienen del área sur del predio donde no se llevaban a cabo procesos metalúrgicos y estaban ubicadas las áreas deportivas (Capítulo 3). Sin embargo, presentan concentraciones más altas que los valores de fondo de suelos naturales (Cuadro 4.3) de casi todos los elementos (As, Pb, Zn, Sb, Cd, Cu, Se, Ba, Cr, Mg), lo que pone en evidencia que fueron afectados por la actividad industrial, posiblemente como ya se comentó, por las emisiones de las chimeneas.

En la Figura 4.2 se presenta un diagrama de barras de los principales parámetros medidos en las muestras de “residuos” que presentaron las mayores concentraciones de As del grupo. Se observa un patrón de variación relativamente similar, siendo el As y el Pb los elementos más importantes por sus altas concentraciones.

En la Figura 4.3 se presenta el diagrama de barras del resto de las muestras catalogadas como “residuos” que presentan menores valores de As. No se observa ninguna tendencia en su comportamiento, excepto para Ca y pH.

La muestra PT-29 presenta los máximos valores de metales y la PT-14, los menores. Las muestras PT-06, PT-29, PT-03, PT, 20 y PT-18 contienen más Pb que As.

Cuadro 4.2. Clasificación de las muestras en “residuos” y “suelos”, con base en los valores de la función As + pH³ que se utilizó para magnificar las diferencias en basicidad, y los valores de los parámetros generales

muestra	pH	CE μS/cm	SO ₄ ²⁻ mg/L	CO ₃ ²⁻ %	Ca %	As	Pb	Zn	Sb	Cd	Cu	Se	As + pH ³
concentraciones "totales"mg/kg													
PT-15A	10.26	2,253	17	24.46	17.55	15,240	13,512	8,493	185.7	24	471	70	16,321
PT-06	9.28	444	5	15.93	11.12	6,043	31,420	12,280	269.8	88	553	104	6,842
PT-36	8.71	141	18	24.28	16.64	5,385	7,639	5,391	149.2	48	351	45	6,045
PT-08	9.72	484	18	11.84	8.05	1,783	661	452	17.1	0	4	0	2,702
PT-29	9.50	2,130	17	19.13	12.90	1,520	22,106	6,976	8.3	344	726	72	2,377
PT-01	9.97	563	14	22.15	14.85	666	4,803	2,599	50.7	30	260	71	1,657
PT-19	8.22	514	15	19.65	13.19	832	4,177	1,977	24.9	62	404	0.14	1,388
PT-14	9.44	325	6	19.52	13.05	210	212	323	25.2	0	4	0.14	1,051
media "residuos"	9.39	857	14	20	13	3,960	10,566	4,811	91	75	347	45	4,798
Desv. Std	0.66	835	5	4	3	5,057	11,114	4,250	98	113	253	41	5,131
PT-09	8.76	187	14	18.14	12.13	207	890	607	11.7	15	75	0.14	880
PT-28	8.68	195	0	21.96	14.68	145	365	327	16.3	0	43	0.14	798
PT-03	7.87	675	16	27.99	18.72	289	2,349	2,270	23	18	187	0.14	776
PT-20	8.63	120	18	15.43	10.31	114	1,004	462	9.8	13	75	0.14	757
PT-18	8.32	547	13	24.97	16.68	115	1,290	2,950	10.5	0	180	0.14	690
media "suelos"	8.45	345	12	22	15	174	1,180	1,323	14	9	112	0.14	780
Desv. Std	0.37	249	7	5	3	75	734	1,203	6	9	67	0.00	69

Notas. Los valores se obtuvieron por triplicado, los resultados individuales y los intervalos de confianza están reportados en el Apéndice E 4.1. Las concentraciones totales se obtuvieron con una digestión con HNO₃-HCl

Cuadro 4.2. Clasificación de las muestras en “residuos” y “suelos”, con base en los valores de la función As + pH³ que se utilizó para magnificar las diferencias en basicidad, y los valores de los parámetros generales (*continuación*)

muestra	Ba	Cr	Mg	Fe	Ni	Mn	Al	Co	Mo	Ti
concentraciones "totales"mg/kg										
PT-15A	602	101	11,582	33,948	20	623	12,334	14	17	106
PT-06	312	130	23,712	18,112	18	426	13,602	14	4	76
PT-36	541	101	6,675	30,662	27	688	8,505	16	4	104
PT-08	123	36	7,354	17,692	19	419	26,804	14	2	99
PT-29	376	68	6,515	22,226	28	379	27,018	15	2	141
PT-01	4,946	100	7,235	36,803	31	759	17,203	16	4	159
PT-19	366	60	8,226	29,183	22	487	19,194	17	6	270
PT-14	234	364	36,179	17,406	70	312	20,802	28	2	294
media "residuos"	937	120	13,435	25,754	29	512	18,183	17	5	156
Desv. Std	1,627	103	10,840	7,843	17	160	6,656	5	5	82
PT-09	299	40	6,917	19,037	25	382	20,846	18	2	173
PT-28	203	43	6,862	18,388	26	289	31,609	18	2	347
PT-03	778	141	5,950	26,747	32	666	17,120	16	4	161
PT-20	220	41	7,056	20,770	22	423	32,524	14	3	354
PT-18	564	49	6,619	29,061	13	620	21,500	14	8	243
media "suelos"	413	63	6,681	22,801	24	476	24,720	16	4	256
Desv. Std	250	44	438	4,810	7	161	6,919	2	2	92

Notas. Los valores se obtuvieron por triplicado, los resultados individuales y los intervalos de confianza están reportados en el Apéndice E 4.1. Las concentraciones totales se obtuvieron con una digestión con HNO₃-HCl

Cuadro 4.3 Valores de fondo en suelos naturales no afectados por actividades antropogénicas de Nuevo León
 Tomado de Informe final de proyecto "Elaboración de un mapa regional de valores de fondo de elementos potencialmente tóxicos (EPT) de México" elaborado por el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía de la UNAM en convenio con el Fondo Semarnat-Conacyt (Núm. C0010-2002) y Conabio (Convenio Específico Núm. FB1282/GS002/08)

	pH	CE μS/cm	SO ₄ ²⁻ mg/kg	Ca %	As	Pb	Zn	Sb	Cd	Cu	Se
	concentraciones "totales"mg/kg										
Media	8.58	124.11	53.33	12.89	<0.8	23.09	60.80	<1	<0.2	7.62	36.18
valor máximo	9.09	429.50	93.27	25.22	<0.8	39.85	320.80	<1	<0.2	40.12	61.50
valor mínimo	8.15	71.95	44.72	2.11	<0.8	3.22	<0.06	<1	<0.2	<0.6	24.81
mediana	8.66	101.93	46.53	12.80	<0.8	25.95	62.36	<1	<0.2	<0.6	33.56
Desviación estándar	0.26	73.91	14.92	5.53	<0.8	10.29	67.47	<1	<0.2	11.17	8.98

	Mg	Fe	Ni	Mn	Al	Ti
	concentraciones "totales"mg/kg					
Media	3,856	10,661	6.22	443	9,661	24.52
valor máximo	4,922	20,654	42.84	755	17,108	257.40
valor mínimo	1,267	5,014	<0.2	186	4,880	<4
mediana	4,077	10,102	<0.2	421	8,767	<4
Desviación estándar	1,016	3,557	11.17	161	3,110	60.29

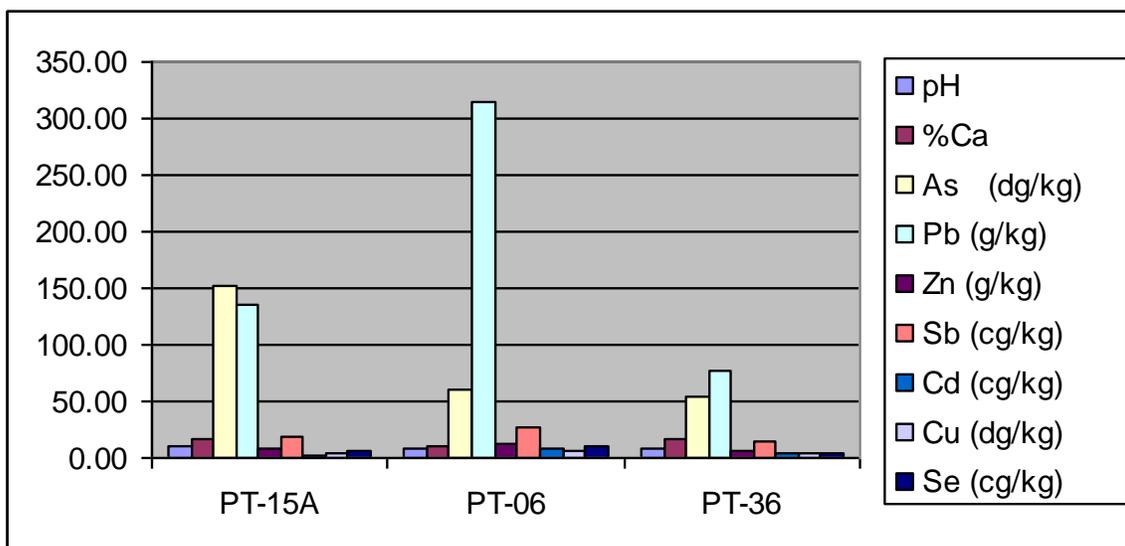


Figura 4.2 Gráfica comparativa de los principales parámetros medidos en las muestras, y PT-15A, PT-06, PT-36 (Grupo “residuos”)

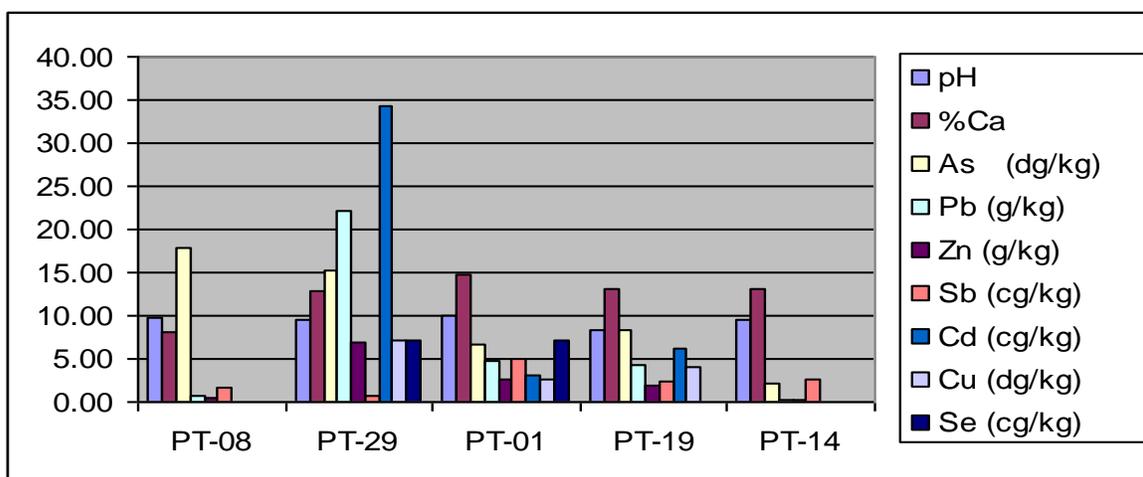


Figura 4.3. Gráfica comparativa de los principales parámetros medidos en las muestras de “residuos” con menores concentraciones de As

La concentración total de As en las muestras de residuos, sin considerar a las muestras PT-15A, PT-06 y PT-36, está relacionada con los sulfatos ($r = 0.87$) pero no con la concentración total de los metales, los cuales están correlacionados entre ellos. Por ejemplo, el Pb con el Zn y con el Cd presenta una “r” de 0.99, con el Cu de 0.92; mientras que el Cd con el Zn de 0.97 y con el Cu de 0.91. El Zn con el Cu de 0.94 y con Se de 0.79. Se observa que la CE está correlacionada con Pb, Cd y Zn ($r = 0.96-0.99$), lo que posiblemente se debe a que proceden de *escoria antimonial* que contienen sodio (Cuadro 4.4).

En las muestras de “residuos” que presentan las mayores concentraciones de As (PT-15A, PT-06 y PT-36) se observa que la concentración de As está relacionada con el pH y la C.E.

Cuadro 4.4 Factores de correlación de muestras clasificadas como residuos sin incluir a la PT-15A, PT-06 y PT 36 (n=5)

	pH	CE	SO ₄	CO ₃	Ca	As	Pb	Zn	Sb	Cd	Cu	Se
pH	1	0.11	0.00	-0.13	-0.12	0.16	0.05	0.05	0.25	-0.02	-0.26	0.49
CE		1	0.43	0.11	0.12	0.49	0.99	0.96	-0.55	0.99	0.86	0.67
SO ₄			1	-0.40	-0.39	0.87	0.41	0.43	-0.25	0.39	0.45	0.30
CO ₃				1	1.00	-0.71	0.24	0.33	0.55	0.18	0.41	0.51
Ca					1	-0.70	0.25	0.35	0.55	0.20	0.42	0.52
As						1	0.41	0.36	-0.58	0.42	0.28	0.13
Pb							1	0.99	-0.45	0.99	0.92	0.72
Zn								1	-0.33	0.97	0.94	0.79
Sb									1	-0.55	-0.30	0.24
Cd										1	0.91	0.63
Cu											1	0.65
Se												1

Nota. Los factores de correlación son significativos estadísticamente cuando $r > 0.68$ (n=5 , 95%)

Cuadro 4.5 Factores de correlación de muestras clasificadas como “suelos” (n=5)

	pH	CE	SO ₄	CO ₃	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Ca
pH	1.00									
CE	-0.94	1.00								
SO ₄	-0.29	0.20	1.00							
CO ₃	-0.82	0.91	-0.20	1.00						
As	-0.61	0.52	0.18	0.53	1.00					
Cd	-0.27	0.06	0.69	-0.15	0.68	1.00				
Cu	-0.89	0.95	0.46	0.75	0.39	0.13	1.00			
Pb	-0.93	0.84	0.58	0.62	0.70	0.57	0.86	1.00		
Zn	-0.78	0.92	0.30	0.77	0.20	-0.13	0.96	0.70	1.00	
Ca	-0.33	0.34	-0.80	0.65	0.16	-0.50	0.06	-0.01	0.14	1.00

Nota. Los factores de correlación son significativos estadísticamente cuando $r > 0.68$ (n=5 , 95%)

En la Figura 4.4, en la que se muestra un diagrama de barras de los diferentes parámetros medidos en los “suelos”, no se observan patrones o tendencias importantes entre ellos, con excepción de algunas similitudes entre la muestra PT-03 con la PT-20; y de la PT-28 con el residuo PT-14 (Figura 4.3).

Los valores absolutos de Pb y As son mucho más bajos en los “suelos”(PT-03, PT-20 y PT-18) que en los “residuos”.

En los “suelos” (n=5), el As solamente se correlaciona con el Pb (0.70) y con el Cd (0.68).

La C.E. con los carbonatos y metales que posiblemente forman parte de estas sales, los cuales a su vez están también correlacionados entre sí, por ejemplo Zn con Cu ($r=0.96$), Pb con Cu ($r=0.86$) (Cuadro 4.5).

Los resultados de las concentraciones totales son congruentes con la información aportada por la empresa de que los residuos que afectaron a los suelos, básicamente son *paspurria* (arseniatos y carbonatos de calcio) y escoria antimonial rica en Sb, As y otros metales (Capítulo 1). No obstante, en el caso de las muestras menos afectadas (“suelos”), los resultados no aportan suficiente información para discriminar, si el agente contaminante fueron las emisiones atmosféricas de los hornos de fundición o partículas pequeñas de residuos transportadas por el aire.

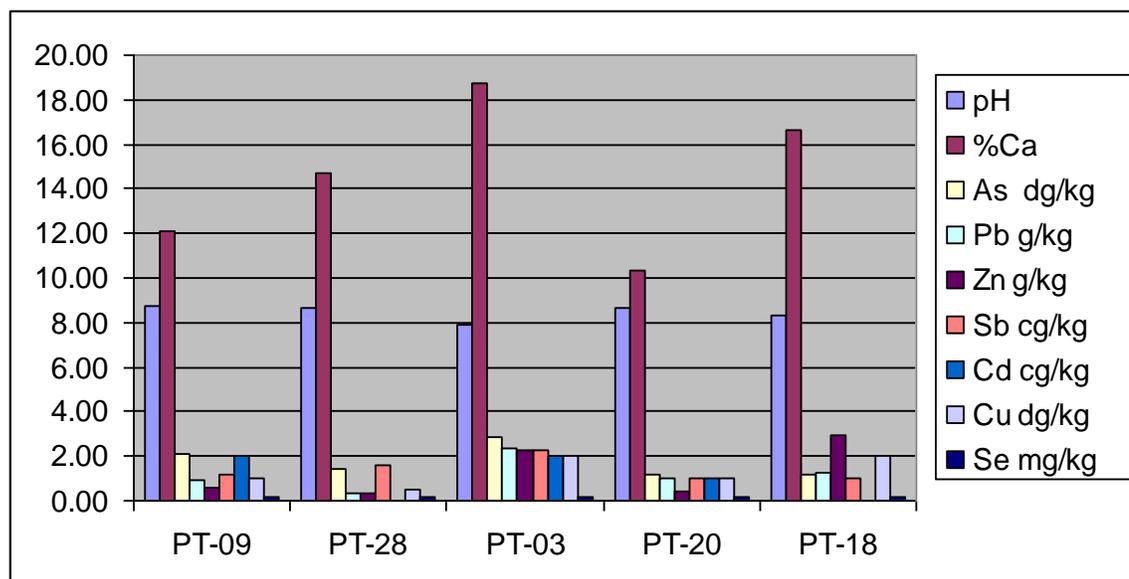


Figura 4.4 Gráfica comparativa de los principales parámetros medidos en las muestras clasificadas como “suelos”

4.3 Especiación²⁰

4.3.1 Fraccionamiento

La extracción secuencial se llevó a cabo con el objeto de identificar las posibles formas en que puede encontrarse este elemento en los suelos.

Los métodos de extracción secuencial idealmente se diseñan para recuperar en forma secuencial: a) la fracción soluble, b) la fracción retenida débilmente por enlaces electrostáticos entre la especie en estudio que se encuentra en solución con la superficie de las partículas sólidas coloidales que presentan cargas opuestas, por lo que se denominan de esfera externa o adsorción física; c) la fracción del elemento unido a la superficie de las partículas cargadas mediante enlaces químicos, por lo que se denomina

²⁰ Florence (1982) definió el término especiación como la determinación de las formas fisicoquímicas individuales del elemento, que en su conjunto son la concentración total del elemento. De acuerdo con Lung (1990), la especiación involucra el uso de métodos analíticos que provean la información sobre las formas físico-químicas de los elementos. Schoroder (1989) distingue entre especiación física que involucra tamaño y propiedades físicas del mineral y la especiación química, es decir las formas químicas.

de esfera interna o adsorción química, d) la fracción unida a la materia orgánica, e) la fracción unida a los carbonatos y f) la fracción residual que corresponde a la concentración del elemento que solamente se recupera con una digestión ácida o fusión alcalina, por lo que se considera que está formada por minerales estables poco solubles (Szakova, J. et al. 1999). Sin embargo, en la práctica los resultados del fraccionamiento no son suficientes para distinguir claramente las especies de As en cada muestra, pero si permite establecer asociaciones entre elementos y fuerza relativa de la retención del elemento en la fase sólida, así como plantear posibles especies las cuales pueden ser estudiadas con apoyo de otros métodos.

El arsénico que predomina en el predio en estudio es el pentavalente As (V), ya que los valores de (pH + pE) son mayores de 7 (Sadiq, 1997). En la Figura 4.5a se muestra el diagrama de Eh-pH del As y en la Figura 4.5b, la preponderancia de las diferentes especies de As^{5+} y el equilibrio entre carbonatos-bicarbonatos en función del pH. En el intervalo de pH de 7.9 a 10.33 en que prevalecen los bicarbonatos sobre los carbonatos, la especie dominante es el HAsO_4^{2-} , mientras que a valores de pH más altos se forma el AsO_4^{3-} (Figura 4.5b).

Los métodos de extracción secuencial para As se han diseñado para suelos generalmente agrícolas o urbanos, por lo que su aplicación a muestras de suelos de sitios minero-metalúrgicos que contienen concentraciones importantes de elementos que pueden promover reacciones colaterales que afectan los resultados, debe ser muy cuidadosa. Antes de seleccionar el método de extracción para As, es necesario determinar su estado de oxidación, dado que cuando es pentavalente se encuentra en solución como ión cargado en casi todo el intervalo de pH, por lo que se retiene con mayor fuerza que el trivalente, que se encuentra protonado y solamente presenta carga a pH muy alcalinos ($\text{pK}_a = 9.25$). Por lo tanto, el método de extracción no debe utilizar reactivos que promuevan reacciones de óxido reducción, ya que alteran la solubilidad del elemento.

Se seleccionó el método modificado de Shiwatana et al (2001) para la extracción secuencial del As, ya que no utiliza sustancias que pueden reducir u oxidar a este elemento. Básicamente consiste en una extracción secuencial mediante 16 horas de agitación con cada uno de las siguientes soluciones: a) agua, b) NaHCO_3 (0.5 M), c) NaOH (0.1 M) y d) HCl (pH 4-5) (ver Apéndice E.4.2). La diferencia del contenido total de As respecto a la suma de las fracciones corresponde a la fracción residual que está formada por especies muy estables.

Aunque en 16 horas no se alcanza el equilibrio, de acuerdo a los experimentos cinéticos realizados que se presentan posteriormente, en este tiempo de agitación se recupera entre el 75 y el 80 % en la fracción de agua, entre el 93 al 95 % en la fracción de NaHCO_3 y entre el 94 y el 98% en la fracción de NaOH .

Se considera que el bicarbonato de sodio extrae principalmente la fracción adsorbida físicamente a coloides, sin embargo, como promueve un aumento del pH, se debe considerar la posibilidad de que pueda promover la disolución de precipitados como el arseniato de calcio por la formación de carbonatos de calcio (Villalobos, M et al, 2009). El NaOH , a su vez, se utiliza para recuperar a los arseniatos adsorbidos químicamente (esfera interna) a la superficie de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de metales de tamaño coloidal que presentan carga positiva en su superficie, pero como hay un aumento importante del pH, también se pueden disolver algunos precipitados. El HCl recupera la fracción unida a carbonatos y óxidos, pero como reduce el pH a valores de 4 a 5, también puede promover la solubilidad de otros minerales.

En el Cuadro 4.6 y el Cuadro 4.7 se presentan los resultados de las extracciones de las muestras clasificados como “residuos” y “suelos”. En la Figura 4.6 se presentan gráficamente los resultados de las extracciones de As.

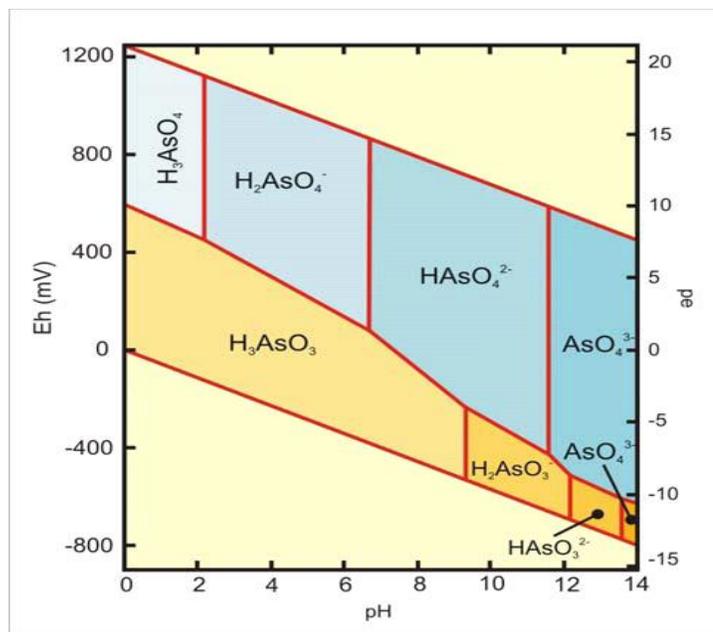


Figura 4.5a. Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) del As

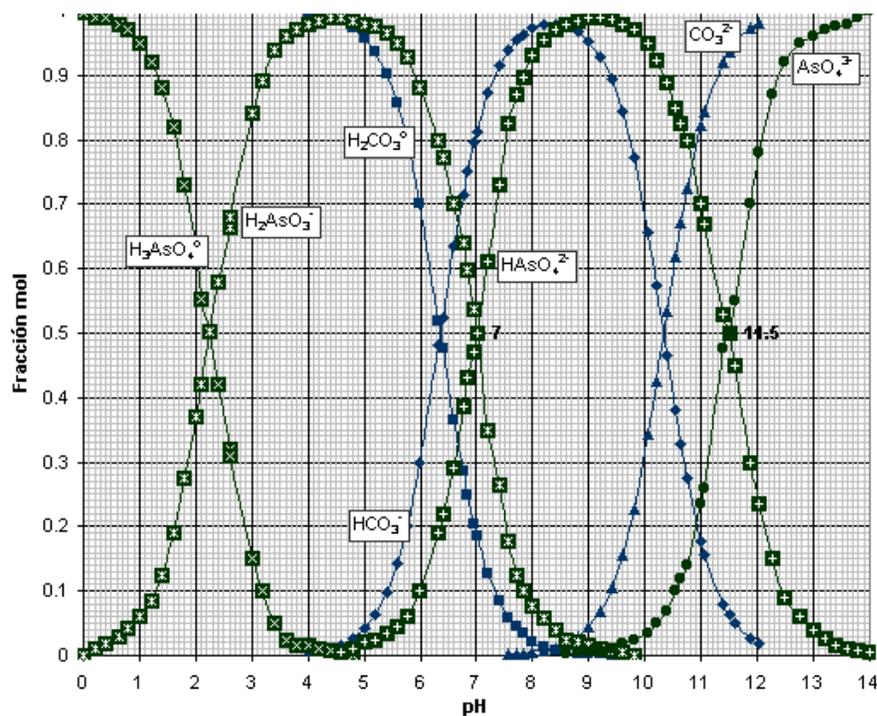


Figura 4.5b. Especies del As y carbonatos en función del pH

Cuadro 4.6 Resultados de la extracción secuencial en las muestras denominadas “residuos”

CLAVE	H ₂ O (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	NaOH (mg/L)	HCl (mg/L)	Suma fracciones	Total extraído (%)	% H ₂ O	% HCO ₃	% NaOH	% HCl
Extracciones As (L.D. 0.001 mg/L)										
PT-15A	34.34	19.96	46.01	63.60	163.91	21.51	4.51	2.62	6.04	8.35
PT-06	0.84	11.10	37.73	0.56	50.22	16.62	0.28	3.67	12.49	0.18
PT-36	0.43	1.70	9.18	10.38	21.69	8.06	0.16	0.63	3.41	3.86
PT-08	17.53	8.66	7.14	14.38	47.71	53.53	19.67	9.72	8.01	16.13
PT-29	1.11	4.13	14.44	0.14	19.83	26.09	1.47	5.44	19.00	0.19
PT-01	1.58	1.70	3.85	0.06	7.18	21.57	4.74	5.09	11.56	0.18
PT-19	0.38	1.22	4.39	0.55	6.53	15.69	0.90	2.92	10.55	1.32
PT-14	0.13	0.90	0.44	0.17	1.64	15.61	1.24	8.60	4.19	1.58
Extracciones Pb (L.D. 0.06 mg/L)										
PT-15A	0.51	0.14	9.66	<LD	10.34	1.53	0.08	0.02	1.43	0.01
PT-06	<LD	10.00	36.25	4.96	51.21	3.26	0	0.64	2.31	0.32
PT-36	0.38	<LD	6.74	<LD	7.11	1.86	0.10	0	1.76	0
PT-08	0.17	<LD	0.32	0.38	0.88	2.66	0.52	0.04	0.96	1.14
PT-29	6.43	18.19	50.01	44.97	120	10.82	0.58	1.65	4.52	4.07
PT-01	0.34	0.40	4.99	3.24	8.96	3.73	0.14	0.17	2.08	1.35
PT-19	0.09	<LD	5.23	6.03	11.39	5.45	0.04	0.02	2.50	2.89
PT-14	<LD	<LD	<LD	<LD	0.06	0.52	0.40	0	0	0.13
Extracciones Fe (L.D. 0.07 mg/L)										
PT-15A	2.66	0.38	0.28	<LD	3.35	0.20	0.16	0.02	0.02	0
PT-06	<LD	0.22	0.20	<LD	0.43	0.05	0	0	0.02	0.00
PT-36	0.37	0.57	1.35	1.21	3.51	0.23	0.02	0.04	0.09	0.08
PT-08	15.54	0.22	1.70	<LD	17.48	1.98	1.76	0.03	0.19	0
PT-29	37.61	0.22	0.28	<LD	38.13	3.43	3.38	0.02	0.03	0
PT-01	2.45	0.52	1.89	46.66	51.53	2.80	0.13	0.03	0.10	2.54
PT-19	<LD	0.16	3.20	1.33	4.75	0.33	0	0.01	0.22	0.09
PT-14	<LD	0.15	0.22	<LD	0.40	0.05	0	0.02	0.03	0
Extracciones Ca (L.D 0.23 mg/L)										
PT-15A	8.42	5.35	4.07	2389	2407	27.42	0.10	0.06	0.05	27.21
PT-06	4.47	9.98	3.45	4158	4176	75.07	0.08	0.18	0.06	74.75
PT-36	17.63	6.53	8.11	3778	3810	45.75	0.21	0.08	0.10	45.36
PT-08	9.27	12.02	10.58	3948	3980	98.85	0.23	0.30	0.26	98.05
PT-29	19.62	9.07	3.15	2436	2468	38.26	0.30	0.14	0.05	37.76
PT-01	4.55	12.84	7.48	5238	5263	70.87	0.06	0.17	0.10	70.53
PT-19	32.22	5.34	12.08	56	106	1.60	0.49	0.08	0.18	0.85
PT-14	8.32	6.61	3.13	3703	3721	56.98	0.13	0.10	0.05	56.70
Extracciones Zn (L.D 0.003 mg/L)										
PT-15A	1.93	0.15	2.47	22.66	27.22	6.41	0.45	0.04	0.58	5.34
PT-06	0.13	1.14	2.37	189.40	193.00	31.43	0.02	0.18	0.38	30.84
PT-36	0.32	0.12	1.64	22.59	24.67	9.15	0.12	0.04	0.61	8.38
PT-08	0.05	0.12	0.18	1.86	2.21	9.82	0.22	0.52	0.78	8.30
PT-29	7.90	0.39	1.56	64.50	74.35	21.32	2.26	0.11	0.45	18.50
PT-01	0.06	0.13	0.86	23.17	24.21	18.63	0.04	0.10	0.66	17.83
PT-19	0.32	0.06	0.55	8.66	9.59	9.70	0.33	0.06	0.55	8.76
PT-14	0.04	0.10	0.13	0.15	0.42	2.57	0.26	0.61	0.79	0.91
Extracciones Cu (L.D. 0.03 mg/L)										
PT-15A	0.29	0.20	0.40	0.10	0.99	4.21	1.25	0.84	1.69	0.44
PT-06	0.06	0.18	0.16	0.13	0.54	1.97	0.23	0.66	0.59	0.48
PT-36	0.09	0.30	1.02	0.09	1.51	8.58	0.53	1.72	5.80	0.53
PT-08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0	0	0	0	0
PT-29	0.87	0.49	0.52	0.45	2.33	6.41	2.39	1.35	1.44	1.23
PT-01	0.15	0.29	1.26	0.26	1.96	15.09	1.16	2.22	9.72	1.99
PT-19	0.11	0.21	2.21	0.22	2.75	13.60	0.54	1.05	10.95	1.06
PT-14	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0	0	0	0	0

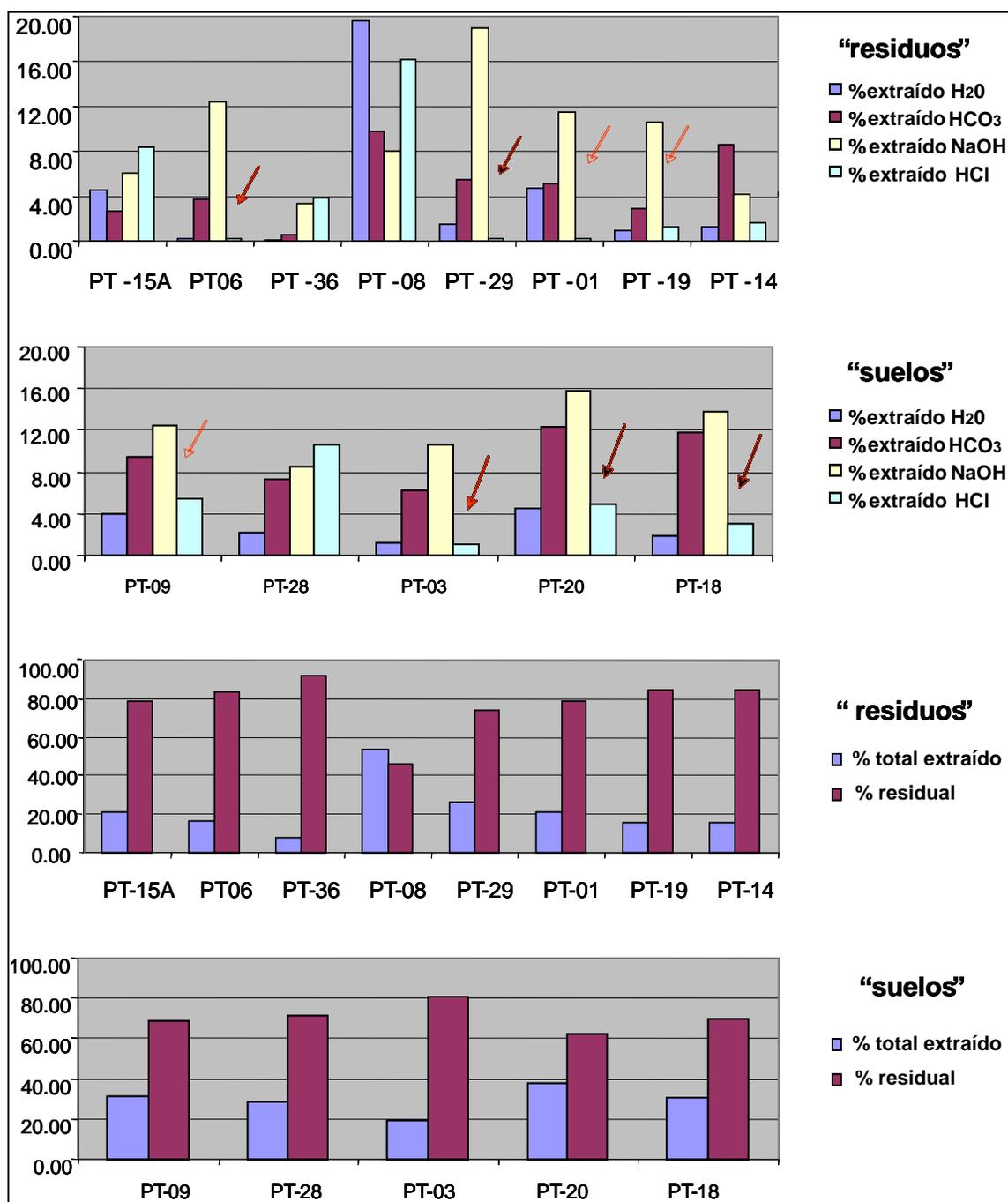
Nota. Los porcentajes se calcularon con base al total de mediciones incluyendo las que están abajo del L.D.

Cuadro 4.7 Resultados de la extracción secuencial en las muestras denominadas “suelos”

CLAVE	H ₂ O (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NaOH (mg/L)	HCl (mg/L)	suma fracciones	Total extraído (%)	% H ₂ O	% HCO ₃ ⁻	% NaOH	% HCl
Extracciones As (L.D. 0.001 mg/L)										
PT-09	0.42	0.97	1.29	0.56	3.24	31.37	4.03	9.39	12.49	5.46
PT-28	0.15	0.52	0.61	0.77	2.06	28.40	2.08	7.23	8.44	10.65
PT-03	0.17	0.90	1.53	0.16	2.76	19.07	1.15	6.20	10.60	1.12
PT-20	0.25	0.70	0.90	0.28	2.13	37.56	4.44	12.37	15.81	4.94
PT-18	0.11	0.68	0.79	0.18	1.75	30.48	1.87	11.84	13.71	3.05
Extracciones Pb (L.D. 0.06 mg/L)										
PT-09	0.14	<L.D.	0.85	0.61	1.60	3.60	0.31	0.00	1.91	1.38
PT-28	<L.D.	<L.D.	0.33	6.94	7.33	40.11	0.31	0.00	1.82	37.97
PT-03	<L.D.	<L.D.	3.13	2.42	5.60	4.77	0.04	0.00	2.67	2.06
PT-20	0.09	<L.D.	0.71	1.22	2.01	4.01	0.17	0.00	1.41	2.43
PT-18	0.07	<L.D.	0.57	0.63	1.27	1.97	0.10	0.00	0.88	0.98
Extracciones Fe (L.D. 0.07 mg/L)										
PT-09	2.53	0.16	5.84	0.13	8.66	0.91	0.27	0.02	0.61	0.01
PT-28	0.43	0.52	2.97	2.10	6.02	0.66	0.05	0.06	0.32	0.23
PT-03	<L.D.	0.66	5.26	1.78	7.73	0.58	0.00	0.05	0.39	0.13
PT-20	0.34	0.12	1.89	0.76	3.11	0.30	0.03	0.01	0.18	0.07
PT-18	<L.D.	0.52	1.99	<L.D.	2.55	0.18	0.00	0.04	0.14	0.00
Extracciones Ca (L.D. 0.23 mg/L)										
PT-09	14.24	9.70	11.82	6,482	6,518	99.20	0.22	0.15	0.18	98.66
PT-28	20.45	16.01	13.55	10,680	10,730	98.93	0.19	0.15	0.12	98.47
PT-03	38.27	12.39	12.08	3,510	3,573	38.16	0.41	0.13	0.13	37.49
PT-20	18.12	10.79	18.35	4,818	4,861	93.27	0.34	0.20	0.35	92.36
PT-18	28.31	11.49	8.91	9,668	9,717	116.42	0.34	0.14	0.11	115.83
Extracciones Zn (L.D. 0.003 mg/L)										
PT-09	0.05	0.11	0.38	1.62	2.15	7.10	0.16	0.35	1.24	5.35
PT-28	0.05	0.13	0.23	10.06	10.46	63.90	0.30	0.79	1.38	61.44
PT-03	0.30	0.16	1.90	24.73	27.10	23.87	0.27	0.14	1.68	21.79
PT-20	7.91	0.11	0.19	1.40	9.61	41.67	34.30	0.48	0.82	6.07
PT-18	0.05	0.13	0.24	12.61	13.04	8.84	0.04	0.09	0.16	8.55
Extracciones Cu (L.D. 0.03 mg/L)										
PT-09	0.08	0.25	0.91	0.08	1.33	35.30	2.25	6.75	24.14	2.16
PT-28	0.07	0.17	0.44	0.13	0.80	37.60	3.23	7.93	20.48	5.96
PT-03	0.09	0.37	1.70	0.12	2.28	24.38	0.92	3.97	18.15	1.32
PT-20	0.08	0.21	1.05	0.06	1.40	37.41	2.01	5.64	28.14	1.63
PT-18	0.08	0.34	1.10	0.11	1.63	18.14	0.87	3.74	12.29	1.24

Nota. Los porcentajes se calcularon con base al total de mediciones incluyendo las que están abajo del L.D.

Como se observa en la Figura 4.6, en la mayoría de las muestras el As se recupera con NaOH y bicarbonato y, en algunos casos, con HCl. Estas muestras corresponden indistintamente a los grupos de “residuos” o “suelos y contienen mucho mayor concentración de Pb que de As. El % de la fracción residual es mayor que la suma de todas las fracciones, lo que indica que hay compuestos muy estables.



Nota. Las flechas indican a las muestras en que se recupera mayor cantidad de As con NaOH

Figura.4.6 Diagrama de barras de los resultados de la extracción secuencial en “residuos y suelos”

En los Cuadros 4.8 y 4.9 se presenta la relación entre el As soluble y pH. En ambos grupos “residuos” y “suelos” se encuentra que a mayor pH la solubilidad del As aumenta y disminuye, en general, la fracción residual. Esto explica que tal y como se observó en los experimentos realizados en el laboratorio, al burbujear aire a las muestras disminuya la concentración de As soluble (Capítulo 3).

Cuadro 4.8. As soluble en agua y pH de las muestras denominadas “residuos”

clave	H ₂ O (%) ≥0	pH	residual (%)
PT-15A	4.51	10.26	78.49
PT-06	0.28	9.28	83.38
PT-36	0.16	8.71	91.94
PT-08	19.67	9.72	46.47
PT-29	1.47	9.50	73.91
PT-01	4.74	9.97	78.43
PT-19	0.90	8.22	84.31
PT-14	1.24	9.44	84.39

Cuadro 4.9. As soluble en agua y pH de las muestras denominadas “suelos”

clave	H ₂ O (%) 10	pH	residual (%)
PT-09	4.03	8.76	68.63
PT-28	2.08	8.68	71.60
PT-03	1.15	7.87	74.00
PT-20	4.44	8.63	62.40
PT-18	1.87	8.32	69.52

Al graficar los resultados del fraccionamiento del As y Pb (Figura 4.7) para las muestras en que este elemento se recupera principalmente con NaOH, se observa que en las que presentan las menores concentraciones de As (PT-09, PT-03, PT-20 y PT-18), la fracción de bicarbonato también es importante. Estos resultados permiten plantear preliminarmente que el As puede estar formando complejos de esfera interna y en las muestras con menores concentraciones también complejos de esfera externa, pero dado los drásticos cambios de pH que ocurren durante la extracción es muy probable que ocurran disoluciones de compuestos de As que son solubles entre pH 9 y 13.

El As presenta un factor de correlación con el Pb de 0.80, con el Ca de -0.69 y con el Fe de -0.60. Se observa que el Pb se recupera al igual que el As con NaOH, lo cual explica la relación entre ambos elementos (Figura 4.8). No puede proponerse que el Pb esté adsorbido, pues los extractantes son aniones que no pueden liberar a cationes de las posiciones de sorción. Por lo tanto, se infiere que el plomo procede de precipitados que se solubilizan a pH 13 (NaOH) y a pH 4 (HCl), probablemente arseniatos de plomo.

El Fe se recupera en muy bajas cantidades (Figura 4.9) con excepción de la muestra PT-29, en la que la concentración de este elemento en la fracción acuosa es importante y en la muestra PT-01, en la que se recupera con HCl la mayor concentración. El Cu se libera también en muy bajas concentraciones en la fracción de NaOH (Figura 4.10), lo cual puede indicar que está precipitado junto con el As y Pb, o con otros compuestos que son también solubles a pH 13. En todas las muestras el Ca y el Zn se disuelven a pH de 4 (Figura 4.11), lo cual es congruente con el hecho de que los residuos contienen grandes cantidades de carbonatos de calcio y de otros metales.

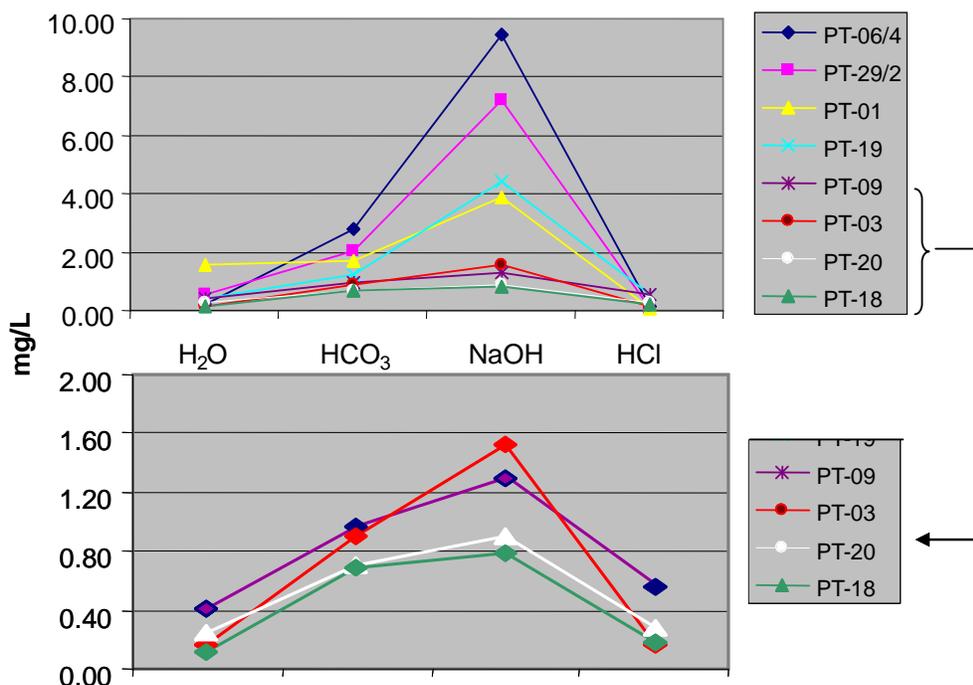


Figura 4.7. Fraccionamiento de As en muestras en que la mayor recuperación se obtiene con NaOH

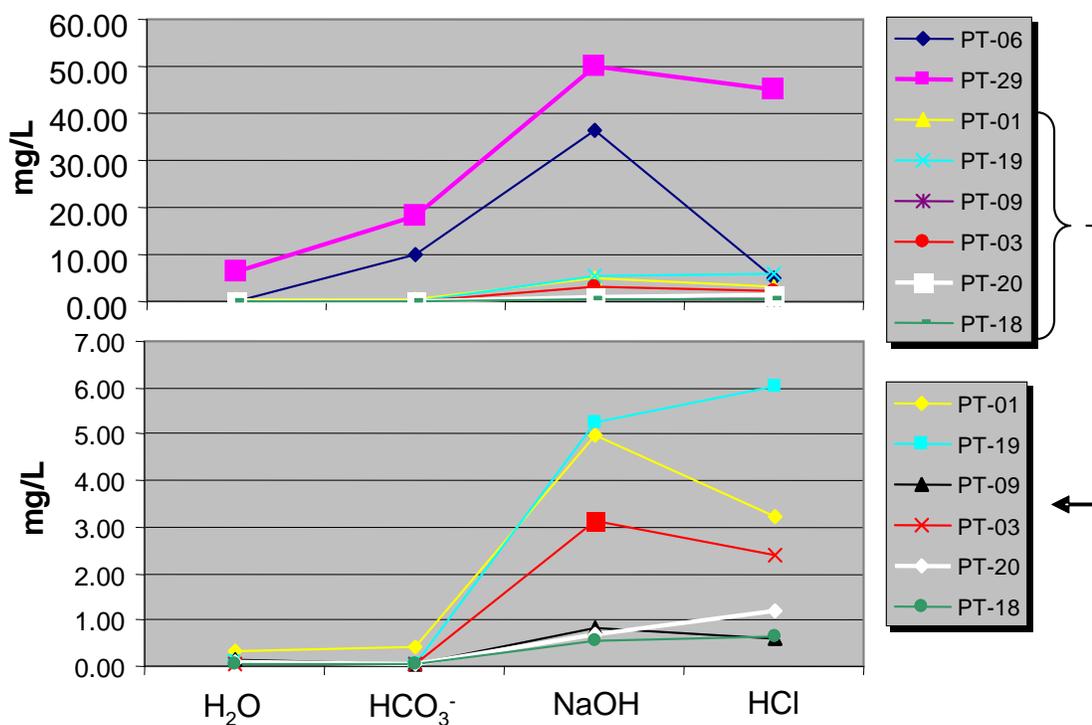


Figura 4.8. Fraccionamiento de Pb en muestras en que la mayor recuperación de As se obtiene con NaOH

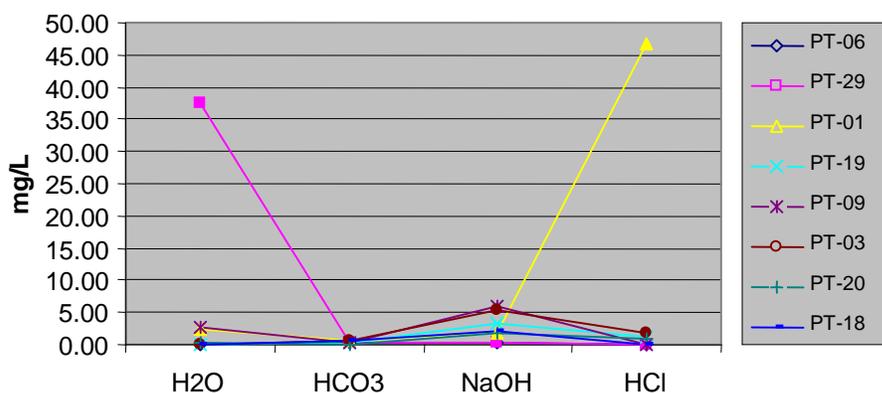


Figura 4.9. Fraccionamiento de Fe en muestras en que la mayor recuperación de As se obtiene con NaOH

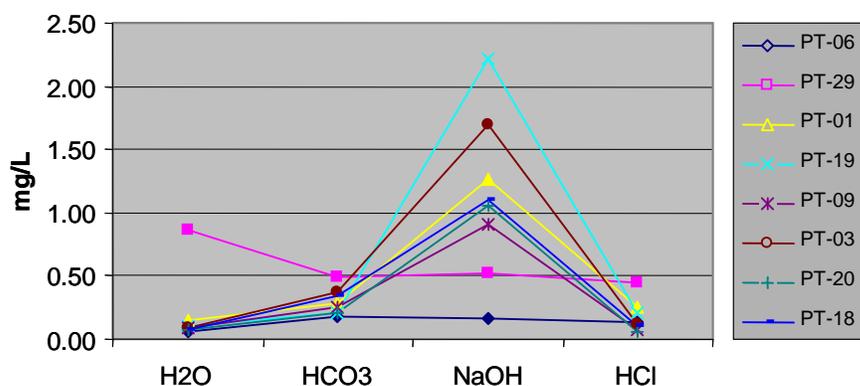


Figura 4.10. Fraccionamiento de Cu en muestras en que la mayor recuperación de As se obtiene con NaOH

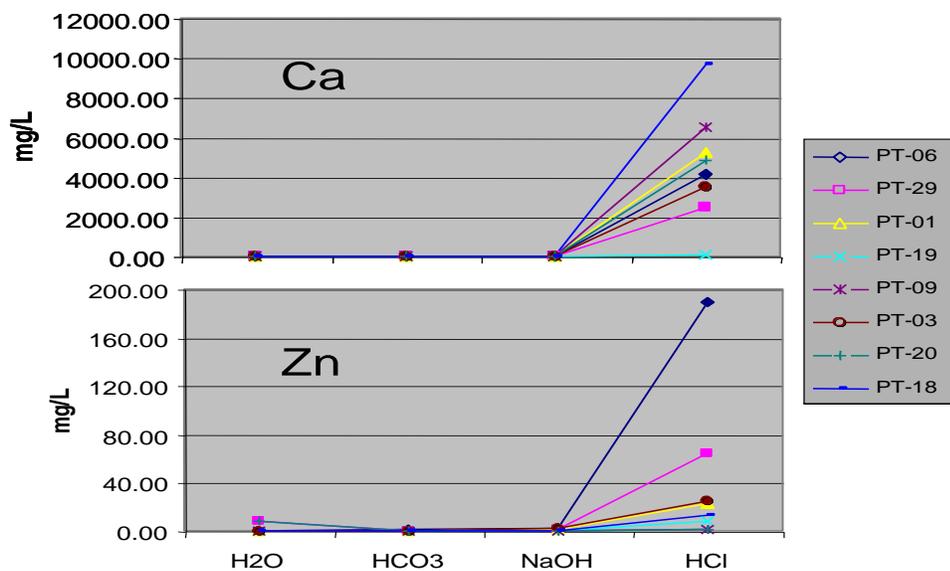


Figura 4.11. Fraccionamiento del Ca y Zn en muestras en que la mayor recuperación de As se obtiene con NaOH

En el resto de las muestras, en las que el As se recuperó en diferentes fracciones (PT-28, PT-15A, PT-36, PT-08 y PT-14) como puede verse en las Figuras 4.12 a la 4.16, no se encuentra un patrón en su comportamiento. No obstante se observa que:

- ❑ El As se recupera principalmente con HCl y NaOH,
- ❑ El As no está correlacionado con el Pb ni con el Fe,
- ❑ Los patrones de fraccionamiento del Zn y Ca son muy parecidos pues la mayor recuperación se logra con HCl, lo que evidencia que posiblemente están como carbonatos u óxidos,
- ❑ Las muestras PT 28 y PT 14 no liberan As,
- ❑ La muestra PT-08 libera la mayor cantidad de Fe soluble seguida por la PT-15 A
- ❑ El Cu se recupera en la fracción de NaOH.

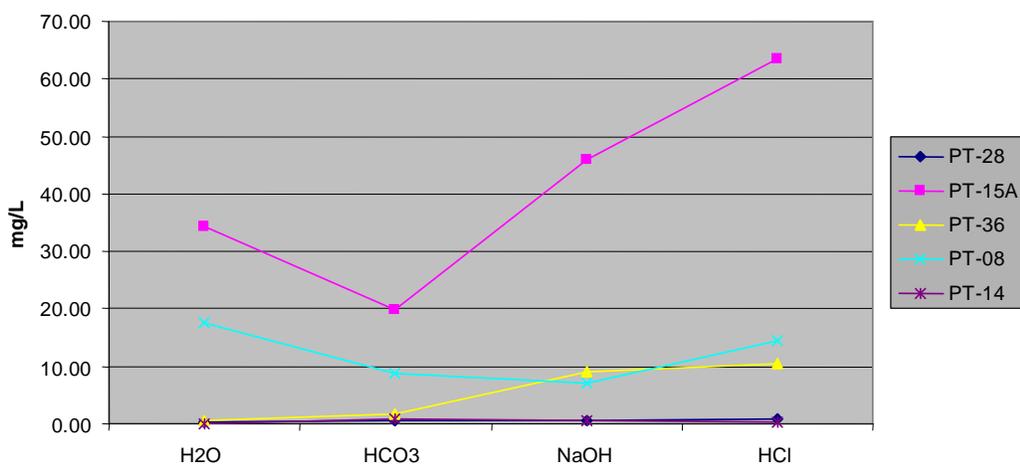


Figura 4.12. Fraccionamiento de As en muestras en las que se recupera con diferentes extractantes

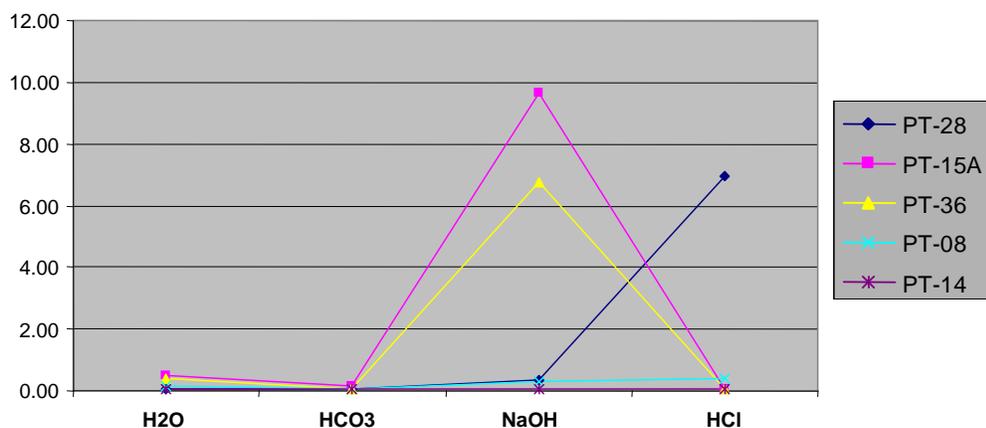


Figura 4.13. Fraccionamiento de Pb en muestras en las que el As se recupera con diferentes extractantes

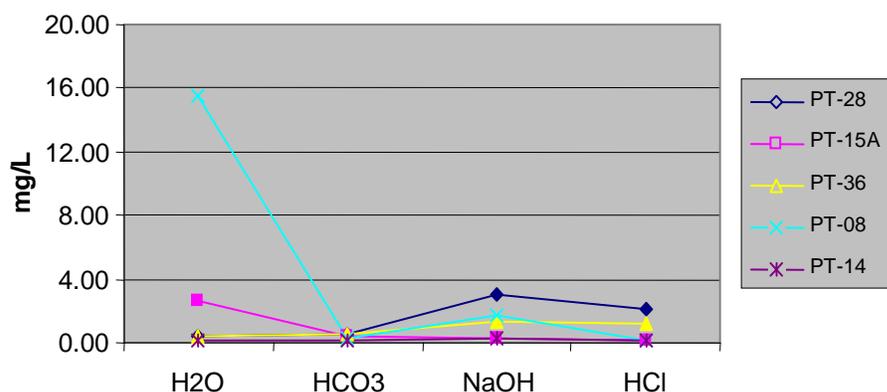


Figura 4.14. Fraccionamiento de Fe en muestras en que el As se recupera con diferentes extractantes

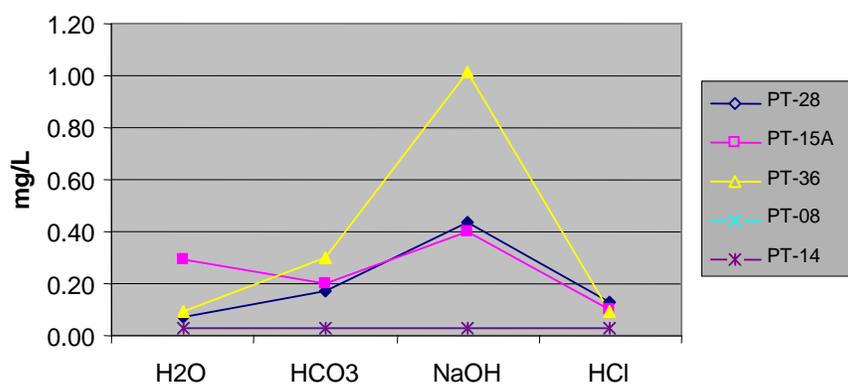


Figura 4.15. Fraccionamiento de Cu en muestras en que el As se recupera con diferentes extractantes

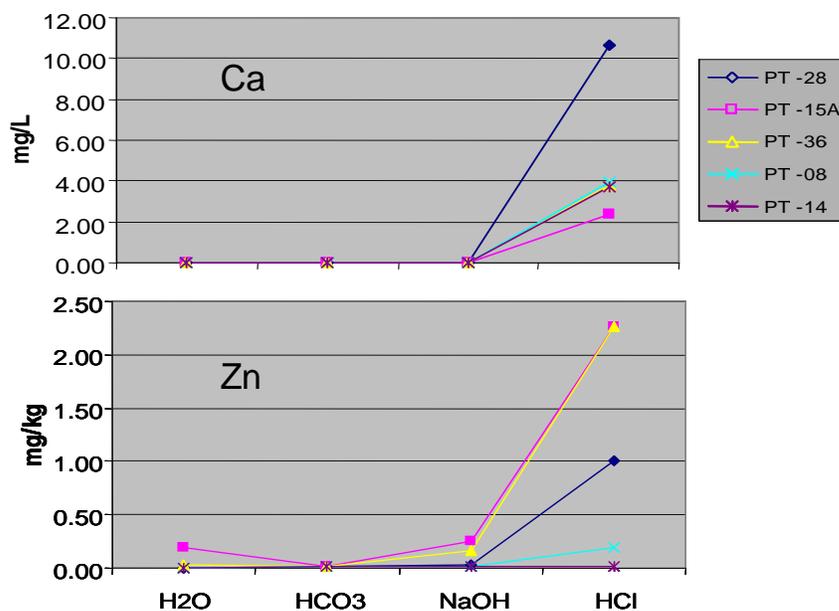


Figura 4.16. Fraccionamiento de Ca y Zn en muestras en que el As se recupera con diferentes extractantes

En el grupo de muestras en el que el As se extrae con NaOH, el Pb, As, Cu y Zn totales están correlacionados entre sí, aunque los valores más altos los presentan el As, Pb y Zn.

El As extraído en agua no depende del As total sino únicamente del pH, lo cual puede indicar que estas muestras ya están en el equilibrio respecto a este elemento, pero por el hecho de que las extracciones se realizaron solamente a 16 horas no es posible asegurarlo.

Las fracciones de Fe y Pb en agua dependen de la CE y entre ellas. La fracción de Pb en NaOH depende del Cu total, Pb total, Zn total y Ca total (Cuadro 4.10).

En las muestras en que el As no se extrae preferentemente con NaOH, sino con HCl, los elementos totales también están correlacionados entre sí.

El As soluble depende del As total, del pH y de la CE (Cuadro 4.11). Las fracciones recuperadas con NaOH y H₂O dependen también del As total y de la CE.

Cuando se analizan en forma individual las muestras se confirman los resultados obtenidos al evaluar el comportamiento por grupo; ya que se observa que:

- ❑ Las muestras PT-01, PT-19, PT-29 y PT-03 presentan un patrón en que el As se recupera preferentemente en NaOH y el Pb ,con NaOH y HCl (Figura 4.17),
- ❑ En las muestras PT-18, PT-09 y PT 20 se recupera As en las fracciones de NaOH y bicarbonato (Figura 4.18)
- ❑ Las muestras PT-28, PT15A, PT14 y PT-08 presentan un comportamiento diverso (Figura 4.19), pues el As se recupera con diferentes extractantes, especialmente con HCl
- ❑ En todas las muestras, el Zn y el Ca se recuperan con HCl.

La muestra más peculiar resulta la PT-06 pues:

- ❑ El comportamiento del As y Pb es muy parecido.
- ❑ La mayor concentración de As y Pb se recupera en la fracción de NaOH,
- ❑ Presenta el valor más alto de correlación entre Pb y As
- ❑ La menor cantidad de plomo se recupera con HCl.
- ❑ La concentración de carbonatos es la más baja del grupo (15.93 %)
- ❑ La concentración total de Pb es la más alta (31 420 mg/kg)
- ❑ Las concentraciones de Fe extraídas son mínimas (Figura 4.17).

Cuadro 4.10 Factores de correlación de las fracciones obtenidas en el grupo de muestras en el que el As se extrae con NaOH
n = 8

	pH	CE (ms/cm)	As total	Cu total	Fe total	Pb total	Zn total	Ca total	Fracción As en H2O	Fracción As en NaOH	Fracción Fe en H2O	Fracción Fe en NaOH	Fracción Pb en H2O	Fracción Pb en NaOH
pH	1.00													
CE (ms/cm)	0.33	1.00												
As total	0.37	0.08	1.00											
Cu total	0.44	0.77	0.62	1.00										
Fe total	0.11	0.01	-0.42	-0.13	1.00									
Pb total	0.51	0.48	0.91	0.85	-0.42	1.00								
Zn total	0.43	0.38	0.94	0.78	-0.35	0.97	1.00							
Ca total	-0.40	0.13	-0.39	-0.19	0.60	-0.38	-0.24	1.00						
Fracción As en H2O	0.94	0.42	0.32	0.52	0.31	0.47	0.39	-0.19	1.00					
Fracción As en NaOH	0.42	0.21	0.99	0.70	-0.45	0.96	0.97	-0.41	0.37	1.00				
Fracción Fe en H2O	0.43	0.94	0.03	0.69	-0.17	0.45	0.30	-0.12	0.43	0.17	1.00			
Fracción Fe en NaOH	-0.45	-0.38	-0.45	-0.55	-0.04	-0.56	-0.60	0.22	-0.34	-0.50	-0.34	1.00		
Fracción Pb en H2O	0.41	0.95	0.04	0.71	-0.16	0.46	0.31	-0.12	0.42	0.18	1.00	-0.36	1.00	
Fracción Pb en NaOH	0.52	0.77	0.67	0.93	-0.39	0.92	0.83	-0.31	0.50	0.76	0.77	-0.54	0.77	1

Cuadro 4.11 Factores de correlación de las fracciones obtenidas en el grupo de muestras en el que el As se extrae en diversas fracciones
n = 5

	pH	CE (ms/cm)	As total	Cu total	Fe total	Pb total	Zn total	Ca total	Fracción As en H2O	Fracción As en NaOH	Fracción Fe en H2O	Fracción Fe en NaOH	Fracción Pb en H2O	Fracción Pb en NaOH
pH	1.00													
CE (ms/cm)	0.83	1.00												
As total	0.62	0.91	1.00											
Cu total	0.27	0.67	0.91	1.00										
Fe total	0.26	0.64	0.90	1.00	1.00									
Pb total	0.44	0.79	0.97	0.98	0.98	1.00								
Zn total	0.40	0.75	0.95	0.99	0.99	1.00	1.00							
Ca total	-0.12	0.40	0.61	0.79	0.77	0.72	0.74	1.00						
Fracción As en H2O	0.89	0.92	0.82	0.53	0.51	0.67	0.63	0.08	1.00					
Fracción As en NaOH	0.73	0.97	0.98	0.83	0.81	0.91	0.89	0.51	0.90	1.00				
Fracción Fe en H2O	0.41	0.03	-0.10	-0.32	-0.30	-0.23	-0.25	-0.82	0.40	-0.01	1.00			
Fracción Fe en NaOH	-0.66	-0.53	-0.51	-0.39	-0.40	-0.47	-0.47	-0.22	-0.40	-0.50	0.14	1.00		
Fracción Pb en H2O	0.43	0.72	0.93	0.96	0.96	0.97	0.97	0.58	0.68	0.86	-0.04	-0.41	1.00	
Fracción Pb en NaOH	0.34	0.71	0.93	1.00	1.00	0.99	1.00	0.75	0.59	0.86	-0.26	-0.43	0.97	1.00

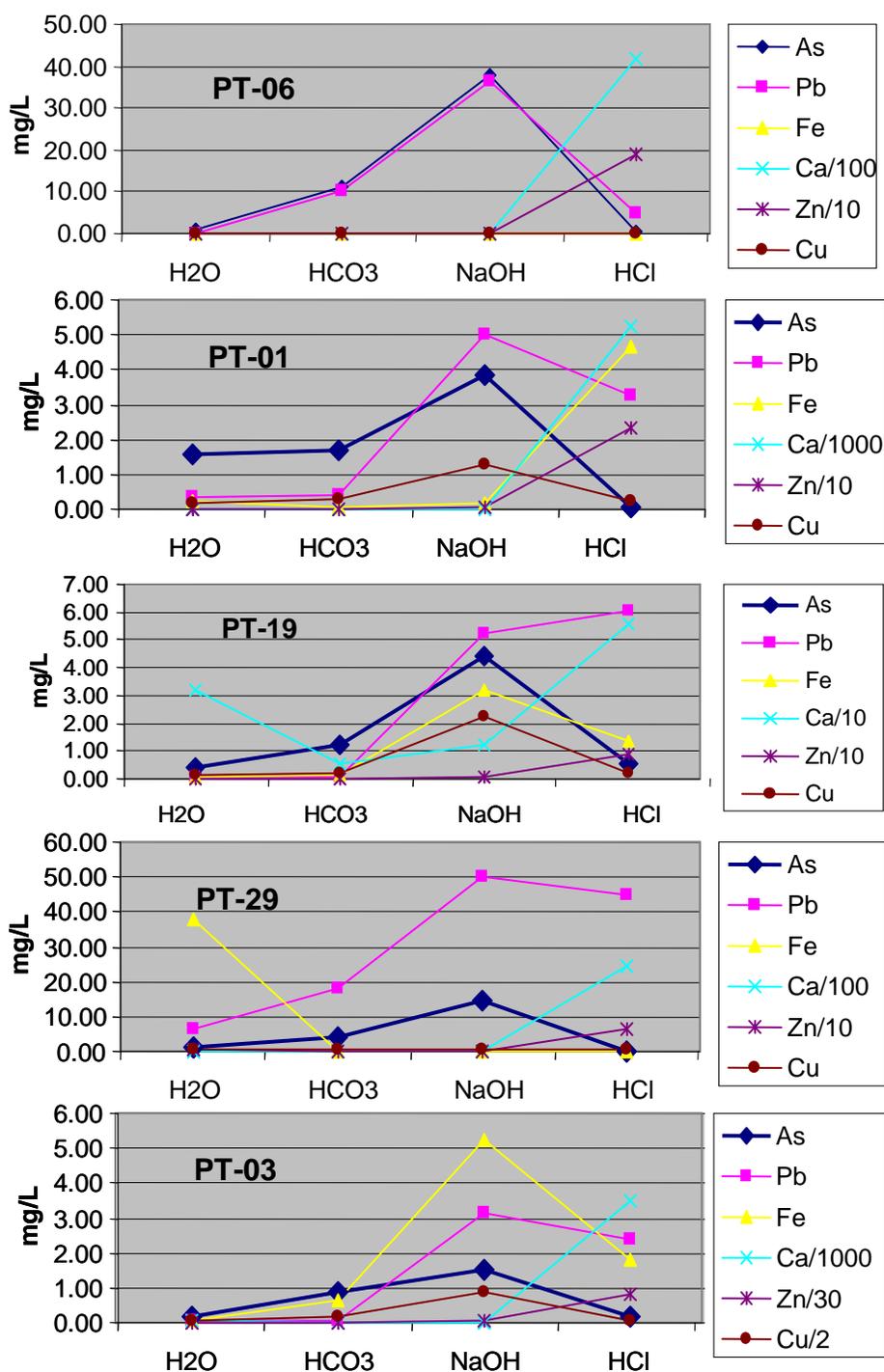


Figura 4.17 Resultados del fraccionamiento en muestras en que el As se recupera con NaOH

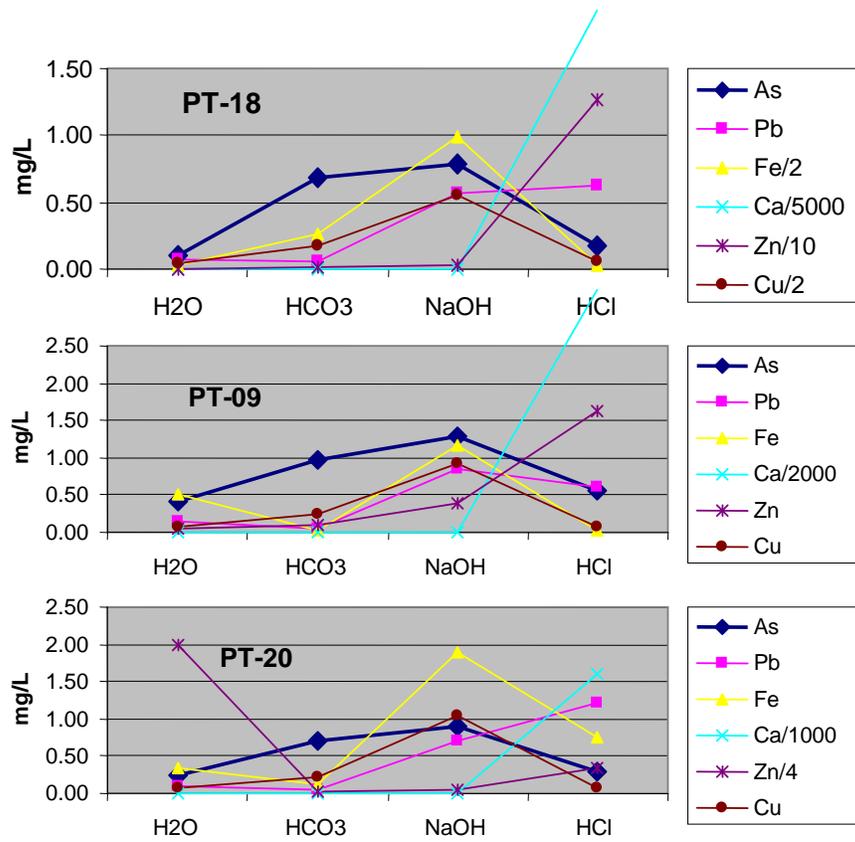


Figura 4.18 Resultados del fraccionamiento en muestras en que el As se recupera con NaOH y HCO₃⁻

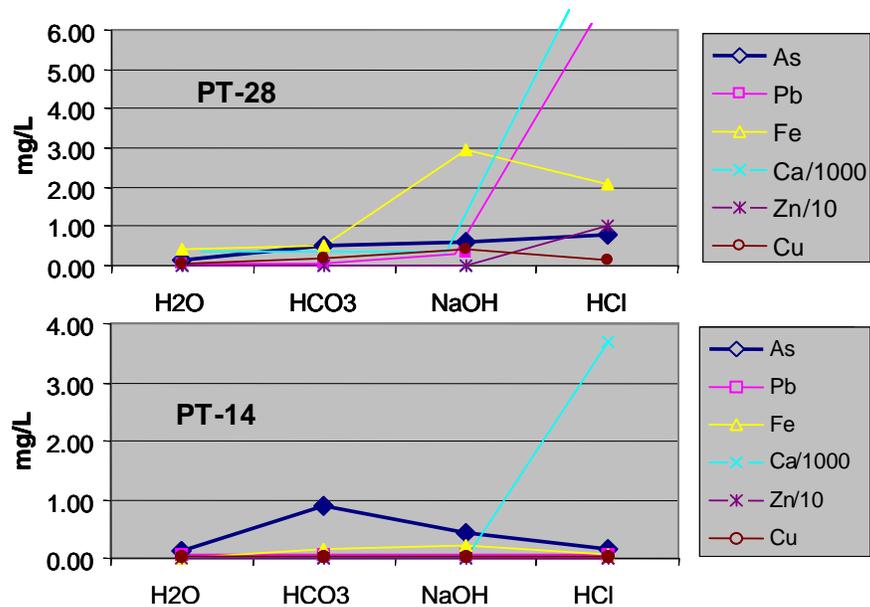


Figura 4.19 Resultados del fraccionamiento para las muestras en que el As se recupera en diferentes extractantes

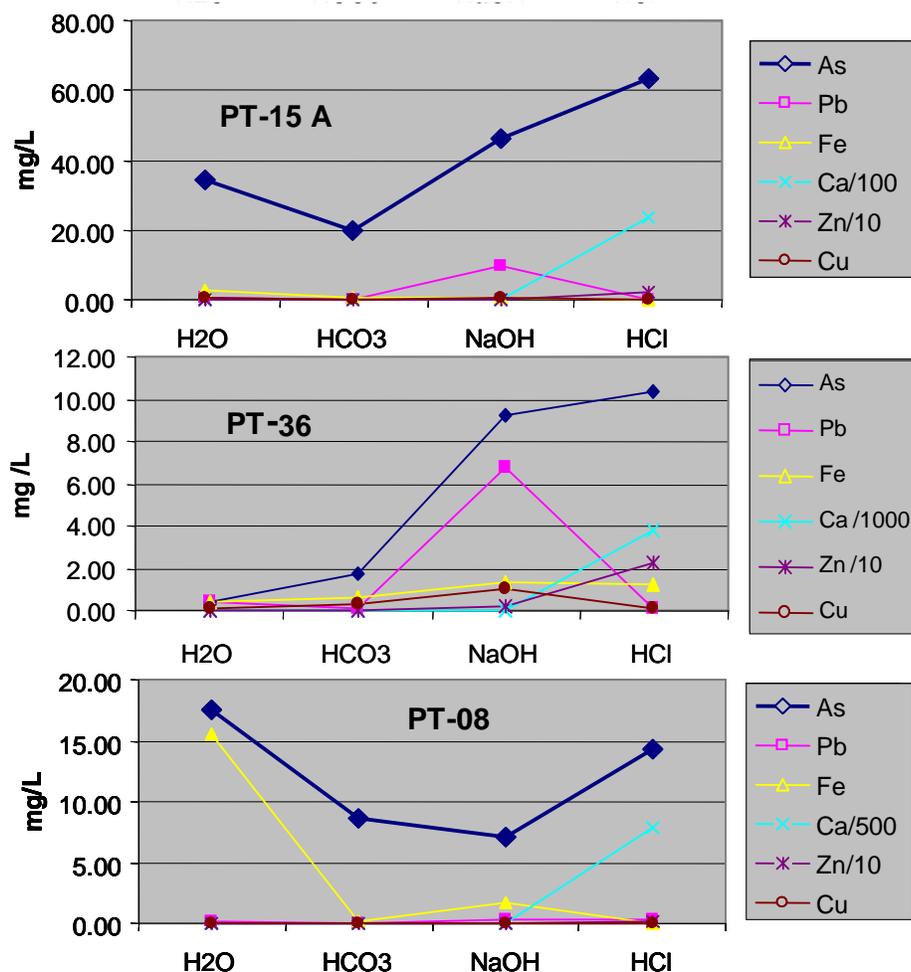


Figura 4.19 Resultados del fraccionamiento para las muestras en que el As se recupera en diferentes extractantes (*continuación*)

4.3.2 Aspectos cinéticos

Para determinar el porcentaje de recuperación a 16 horas respecto al equilibrio, se llevó a cabo el seguimiento de las reacciones de extracción en función del tiempo. Se seleccionaron dos muestras, la PT-06 que representa al grupo en que el As se recupera en la fracción de NaOH y la PT-36 del grupo en el que el As se recupera en las diferentes fracciones, especialmente en la de HCl.

El primer control del tiempo requerido para alcanzar el equilibrio se realizó midiendo la conductividad eléctrica, la cual depende de todas las sales solubles y posteriormente se llevaron a cabo reacciones midiendo la concentración de As.

En la Figura 4.20 se muestra el cambio de conductividad en función del tiempo para los suelos PT-06 y PT-36 hasta 200 horas. En ambos casos se observa que a 80 horas se alcanzó el equilibrio

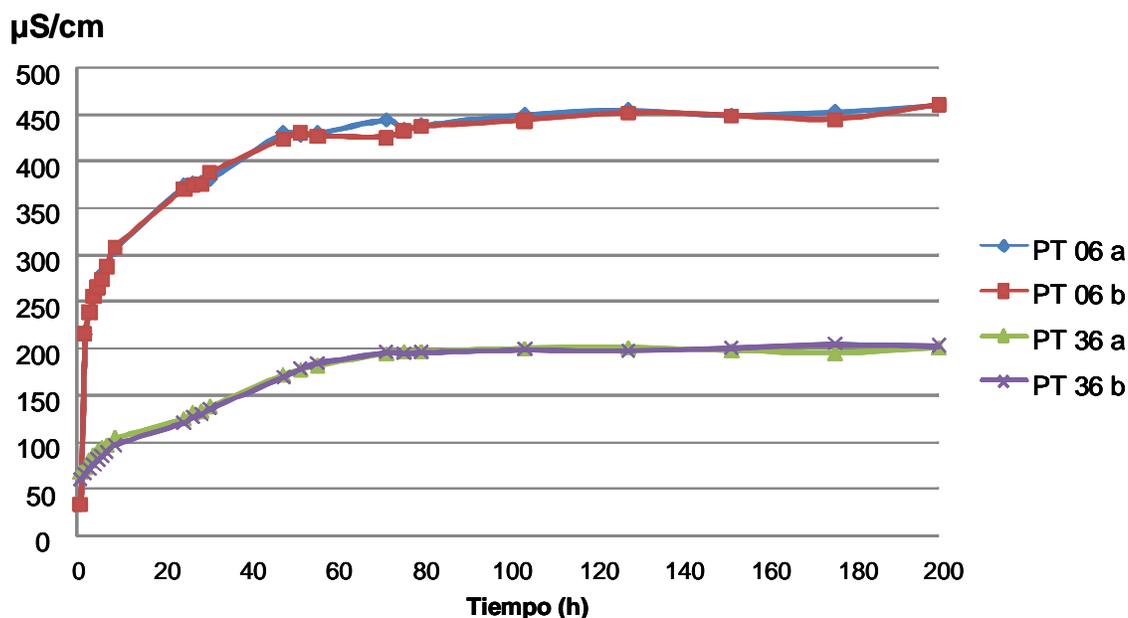


Figura 4.20. Seguimiento durante 200 horas de la extracción de As con agua mediante la medición de la conductividad eléctrica, en las muestras PT-06 y PT-36 (2 repeticiones de cada caso).

En la muestra PT-36, se midió el As liberado en agua en función del tiempo hasta 120 horas (Figura 4.21). Al igual que en el caso de la C.E. el equilibrio se alcanzó a las 80 h. A las 16 horas que es el tiempo señalado por el método de fraccionamiento utilizado, se logra extraer aproximadamente el 70 % del As soluble.

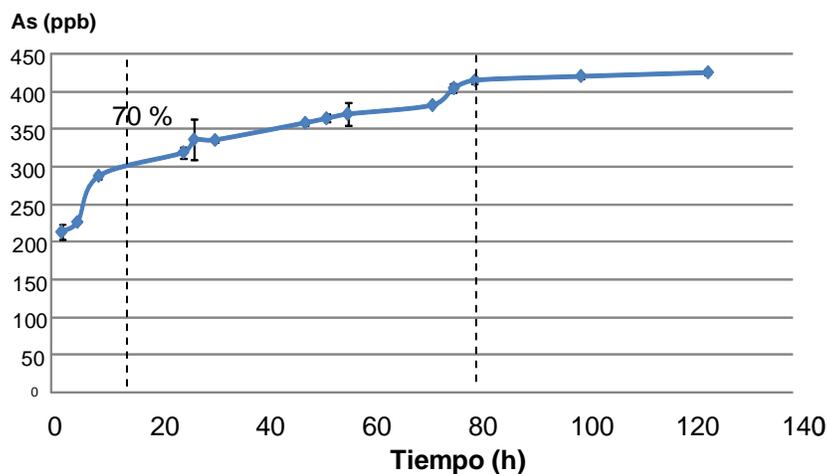


Figura 4.21. Seguimiento durante 140 horas de la extracción de As con agua en la muestra PT-36

Complementariamente se determinó el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio cuando se utiliza HCO_3^- como extractante del As en las muestras PT-06 y PT-36. El tiempo que se requiere para alcanzar el equilibrio fue mucho menor que en el caso del agua (Figura 4.22) y a las 16 horas se recupera el 95 % para la muestra PT-06 y el 93 % para la muestra PT-36.

Con base en las ecuaciones logarítmicas que se muestran en la Figura 4.22, se encuentra que el tiempo al equilibrio para la muestra PT-06 es de 62 h, y para la PT-36 de 54 h.

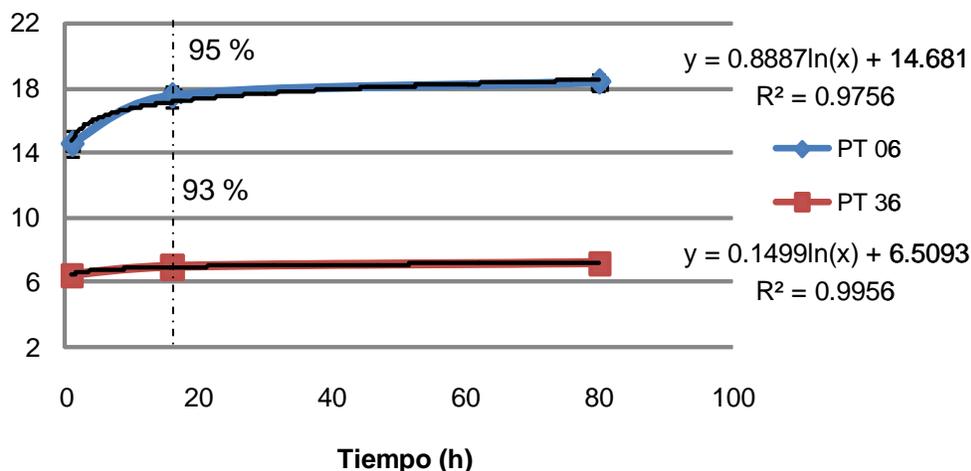


Figura 4.22. Seguimiento de la extracción de As con HCO_3^- (0.5 M) durante 80 horas

La extracción del As con NaOH alcanzó el equilibrio más rápidamente que con agua, pues de acuerdo a las ecuaciones logarítmicas que se calcularon con los datos experimentales, el tiempo para la PT-06 es de 54 h y para la PT-36 de 68 h. A las 16 h se extrae el 98 % del As de la muestra PT-06 y el 94 % para la muestra PT-36 (Figura 4.23).

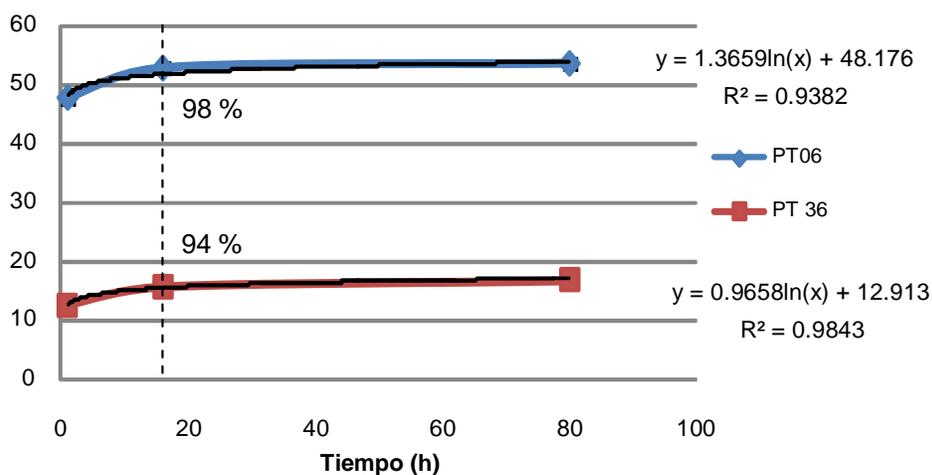


Figura 4.23. Seguimiento de la extracción de As con NaOH (0.1 M) durante 80 horas

4.3.3 Simulación termodinámica de la solubilidad del As

Utilizando el programa Mineql+ versión 4.5 cuya base de datos se enriqueció con todas las constantes de formación de arseniatos reportadas hasta 2008 (Villalobos M. et al, 2009), se simuló el comportamiento de las muestras desde pH 0 hasta 14.

Se alimentó al programa con las concentraciones molares totales de AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , los cuales son los componentes principales de las muestras analizadas de acuerdo a los resultados presentados en las secciones 4.1.1 y 4.1.2.

En cada caso, se contrastaron los datos experimentales de solubilidad con los resultados teóricos, presentando gráficamente los datos. La presencia de valores mínimos de As total indica la formación de precipitados de arseniatos.

La concordancia entre la simulación teórica y los resultados experimentales aportaron evidencias suficientes para plantear que en todas las muestras en que el As se libera preferentemente con NaOH a pH=13 (PT-06, PT-29, PT-01, PT-19, PT-09, PT-03, PT-20 y PT-18), están formando el mismo tipo de compuesto (Figura 4.24). La solubilidad del Pb también presenta un comportamiento igual para todas ellas, sin embargo, se observa que este elemento está precipitado desde pH 3 hasta 13, valor al cual por su carácter anfotérico empieza a redisolverse (Figura 4.25).

El comportamiento de este grupo de muestras coincide con los resultados obtenidos en el fraccionamiento.

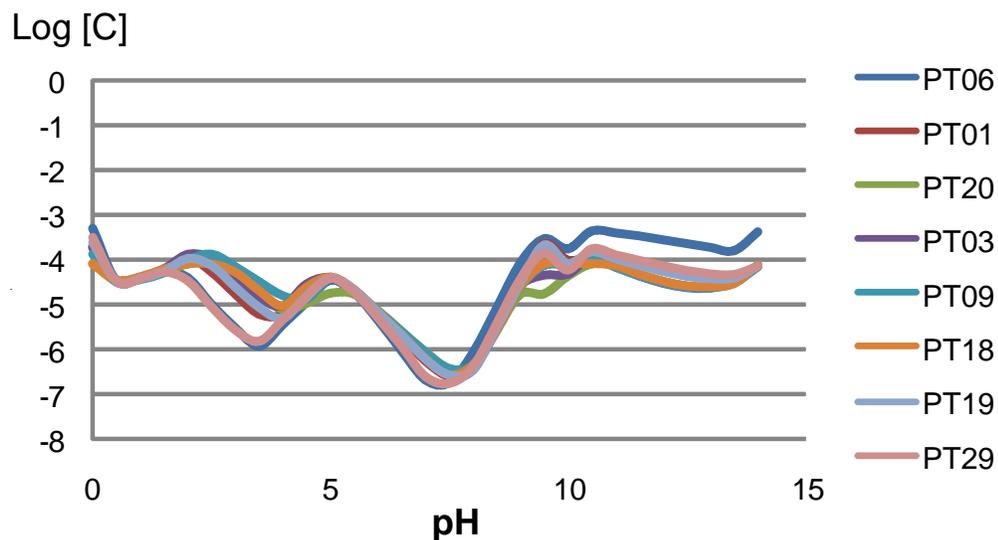


Figura 4.24 Curvas de solubilidad teóricas de As en las muestras en que este elemento se recupera principalmente en la fracción de NaOH (0.1 M).

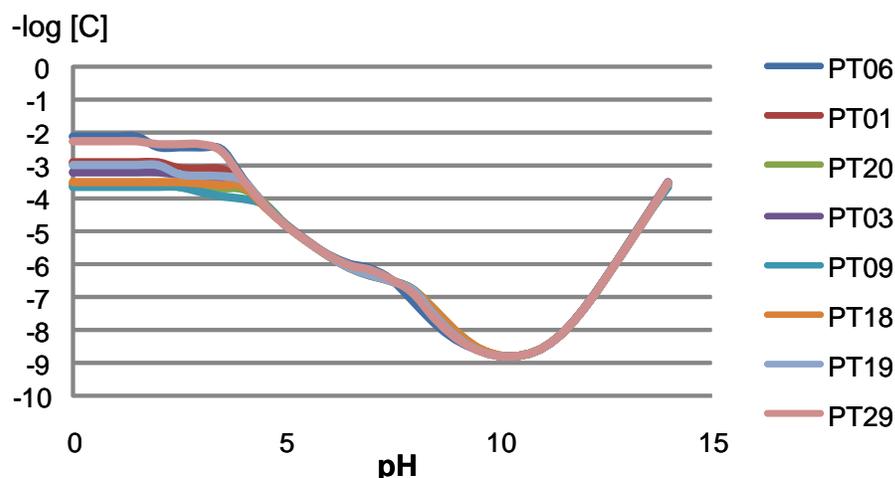


Figura 4.25 Curvas de solubilidad teóricas de Pb en las muestras en que el As se recupera principalmente en la fracción de NaOH (0.1 M).

El comportamiento del resto de las muestras PT-15A, PT-36; PT-14, PT-28 y la PT-08, varía ampliamente en la simulación al igual que sucedió en el fraccionamiento, pues cada curva es diferente (Figura 4.26).

En la Figura 4.26 se muestra además la curva de la muestra PT-06 para ejemplificar las diferencias entre ambos grupos. Se puede ver que la formación de los precipitados no es tan clara como en el caso de la muestra PT-06. La mayor solubilidad de estas muestras se predice para el intervalo de pH de 3 a 8, lo cual explica que el As se libere con HCl en el fraccionamiento. Es posible que en estas muestras, cuya relación de As/Pb es menor a 0.2 a diferencia del grupo en el que el As se extrae preferentemente con NaOH en que la relación As/Pb son mayores a 0.4, todavía se encuentren compuestos originales de As presentes en los residuos, como son los arseniatos de calcio. En la muestra PT-08 se confirmó la presencia de estos compuestos por DRX.

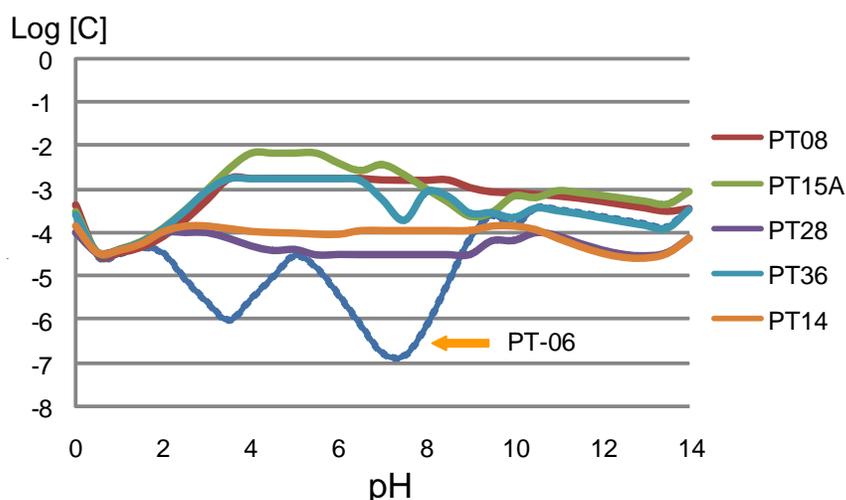


Figura 4.26 Curvas de solubilidad teóricas del As en las muestras en que se recupera en diferentes fracciones (aparece la muestra PT-06 que no pertenece a este grupo por motivos de comparación).

Con el objeto de identificar los posibles compuestos formados en los diferentes pH, se llevaron a cabo simulaciones termodinámicas de cada una de las muestras. Los resultados de cada una de las muestras se presentan en el Apéndice E 4.5. En esta sección se analizan únicamente muestras representativas del comportamiento de cada grupo.

Del grupo de suelos con bajo contenido de As y en las que este elemento se extrae con NaOH, se presenta la simulación de la muestra PT-20, señalando los dos puntos obtenidos durante la extracción con H₂O y NaOH 0.1M (datos experimentales) (Figura 4.27). Los resultados de la simulación indican que existe la posibilidad de que se formen precipitados de As en, prácticamente, todo el intervalo de pH. En medio ácido se precipita la escorodita FeAsO₄ (pH de 0.5 a 1.5), posteriormente a pH de 3 a 4.5 se precipita la schultenita PbHAsO₄; entre 4 y 10 se forma la duftita PbCuAsO₄(OH), y entre 6 y 8.5 precipita la hidroximimetita Pb₅(AsO₄)₃(OH). Por último el arseniato de calcio de fórmula Ca₅(AsO₄)₃(OH) se forma entre un pH de 11 y 13.

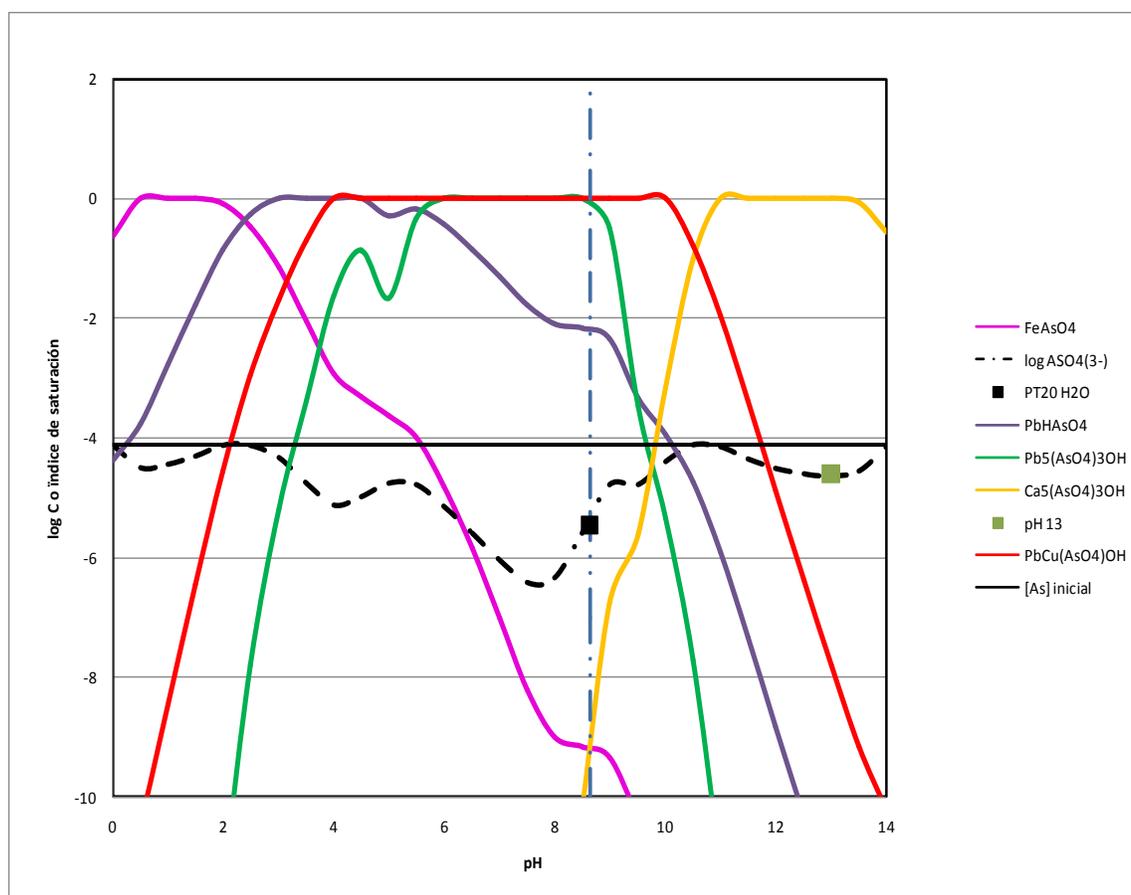


Figura 4.27. Simulación termodinámica del comportamiento del As en la muestra PT-20 en el intervalo de pH de 0 a 14 y valores experimentales de solubilidad en H₂O y pH 13.

Como se observa en la Figura 4.27, los valores experimentales de la solubilidad de As en H₂O y solución de NaOH 0.1 M que se muestran como cuadros negro y verde, se ajustan a la curva teórica. El pH de la muestra es de 8.63 (línea punteada) y ese valor se predice la existencia de duftita (log K_f= 20) e hidroximimetita (log K_f= 62). La concordancia entre los datos experimentales y los teóricos conforman un fuerte apoyo de la formación de estos precipitados de As.

Para representar el comportamiento de las muestras con alto contenido de As y en las que este elemento se extrae preferentemente en la fracción de NaOH, se seleccionó la muestra PT-06 que presenta una relación Pb/As = 7.5 y la mayor correlación entre estos elementos (Figura 4.28).

La simulación predice una solubilidad de As menor que para la muestra PT-20, a pesar de que la concentración inicial de As es mucho mayor, lo cual concuerda perfectamente con los resultados analíticos (Figura 4.28). No obstante se predicen los mismos precipitados que en la PT-20, aunque los intervalos de pH a los cuales precipitan los compuestos varían entre ambas muestras. En este caso, la escorodita FeAsO₄ se forma en el intervalo de pH de 0 a 2.0, la schultenita PbHAsO₄ precipita a pH 2.5 y la duftita PbCuAsO₄(OH), entre 3.5 y 10.5. La hidroximimetita Pb₅(AsO₄)₃(OH) se encuentra precipitada en el intervalo de pH de 5.5 a 9.5 y el Ca₅(AsO₄)₃(OH) se forma a pH básicos de 9 a 13.5. Los valores experimentales de la solubilidad de As en H₂O y NaOH se ajustan a los valores predichos por la simulación termodinámica. Como el pH de la muestra PT-06 es 9.28 existe la posibilidad de que se formen uno o varios de los siguientes minerales: hidroximetita (log K_f = 62), duftita (log K_f =20) y arseniato de calcio (log K_f=24).

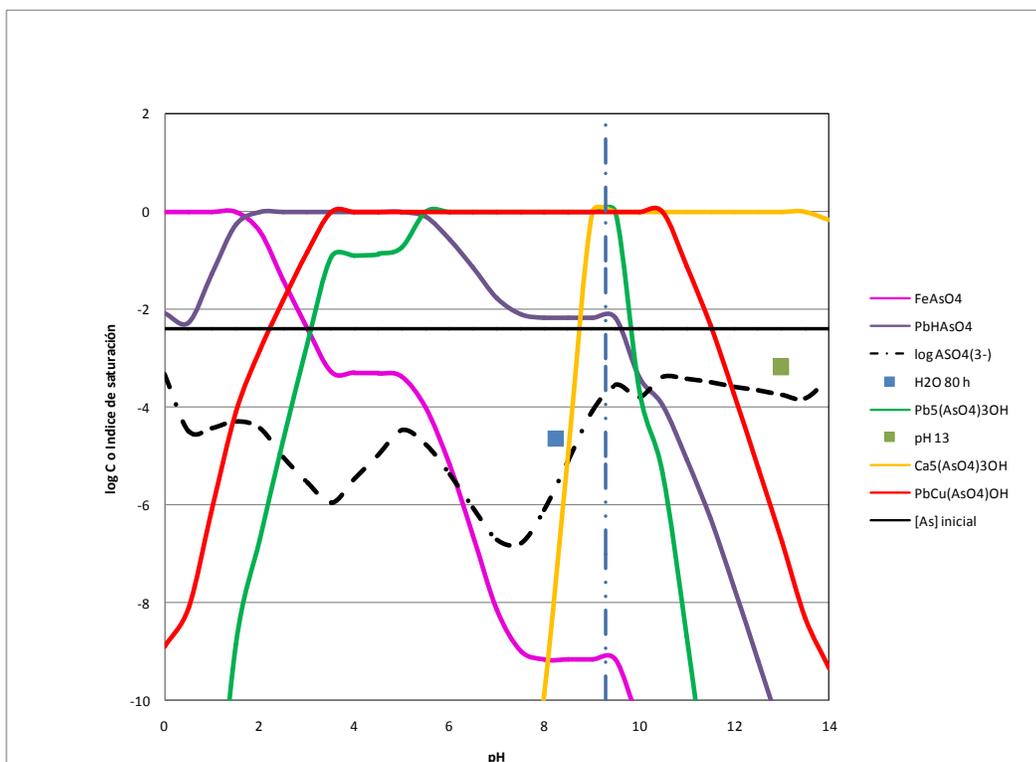


Figura 4.28. Simulación termodinámica del comportamiento del As en la muestra PT-06 en el intervalo de pH de 0 a 14 y valores experimentales

Las muestras PT-08 y PT-15 se seleccionaron como ejemplos del comportamiento predicho para los suelos en los que se extrae el As en diferentes fracciones, especialmente en HCl a pH 3.4, ya que presentan las mayores solubilidades y pH.

Los valores experimentales no concuerdan con las simulaciones realizadas en varias muestras de este grupo, como sucede con la muestra PT-36 y las muestras PT-28 y PT-14, las cuales prácticamente no liberan a ningún elemento, incluyendo As. Posiblemente pueden contener *escoria vitrificada*, que es un residuo abundante en el sitio de estudio y mucho más insoluble que las *paspurrias* o *escorias de antimonio*.

En la muestra PT-08, a un pH de 9.72 domina el $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ que precipita desde pH 9.5 a 13.5. Se predice que el As soluble es igual al As total desde pH 3.5 hasta 8.5. Inclusive a pH alto la solubilidad es alta, lo cual concuerda con el valor experimental de 53 % de As recuperado en las 4 fracciones. En esta muestra se predice, como en las anteriores la formación de arseniatos de Fe, Ca y Pb, y además el de Zn, pero solamente en un muy pequeño intervalo de pH (Figura 4.29).

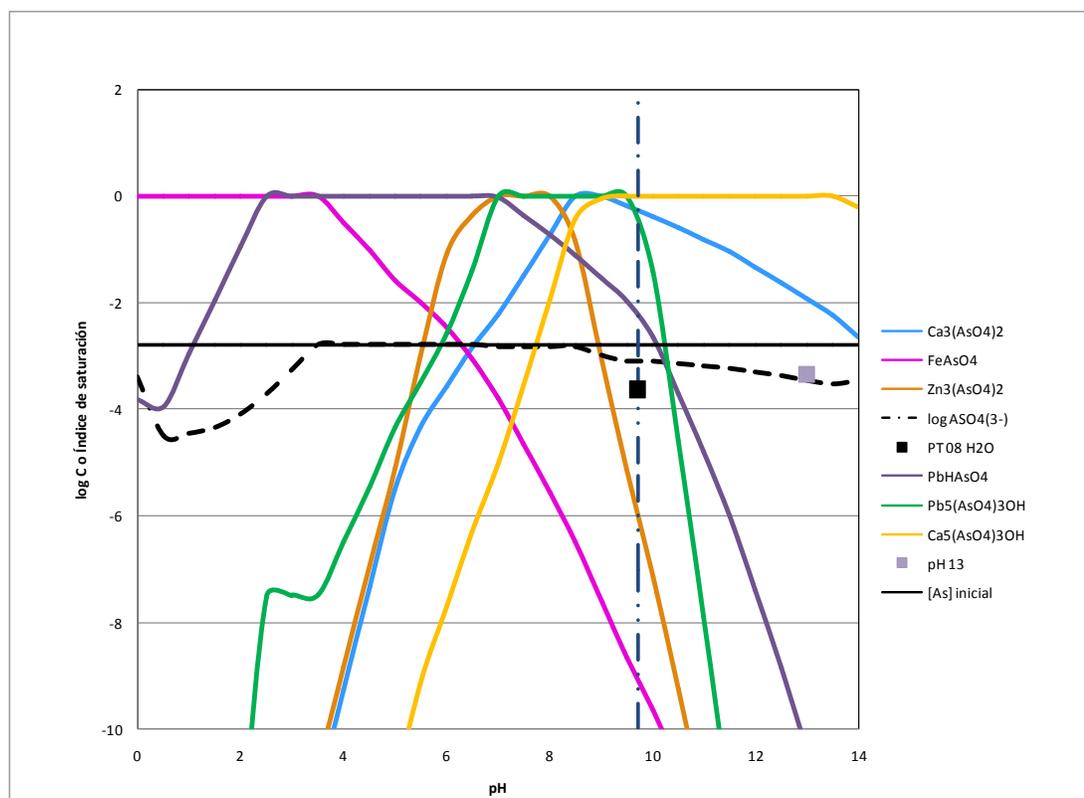


Figura 4.29. Simulación termodinámica del comportamiento del As en la muestra PT-08 en el intervalo de pH de 0 a 14

Por último, se debe considerar que en las muestras donde no se observó que los datos teóricos concordaran con los datos experimentales del fraccionamiento, pueden haber procesos de sorción de arseniatos. Especialmente resulta importante considerar la posibilidad de que los óxidos e hidróxidos de plomo en un ambiente alcalino extremo como el que generan las *paspurrias*, dominen los procesos de adsorción, pues su punto

de carga cero (PCZ) es de 11 mientras que la de los óxidos de hierro no son mayores a 9 (Cuadro 4.12).

Cuadro 4.12 Valores reportados de puntos de carga cero de los óxidos de Fe, Zn y Pb más comunes

	valores reportados PZC											intervalo	moda	
Fe ₂ O ₃	8	8.5	6.5	10	5.8	5.6	8.8	8.5	7.5	6.5	6.2	7.6	5.6-10	8.5
Fe OOH	8.5	7.7	9.2	8.1	9.2	7.8	8.8	9.3					7.7-9.3	9.2
ZnO	9.2	8.7	8.6	9.8	9.2	9							8.6-9.8	9.2
PbO	11												11	

Valores tomados de: Kosmulski, M. (2002).

La simulación de la muestra PT-15A (Figura 4.30) predice la formación de precipitados de As en todo el intervalo de pH, los cuales son; escorodita FeAsO₄ (pH 0 -3.5), schultenita PbHAsO₄ (pH 2-6.5), duftita PbCuAsO₄(OH) (pH 3.5-10.5) y Zn₃(AsO₄)₂ de pH 6 a 8. Por otra parte la hidroximimetita Pb₅(AsO₄)₃(OH) se forma en el intervalo de pH de 7 a 9.5. Dos arseniatos de calcio de fórmula Ca₅(AsO₄)₃(OH) y Ca₃(AsO₄)₂ se forman a pH de 9 a 14 el primero y de 7.5 a 9, el segundo.

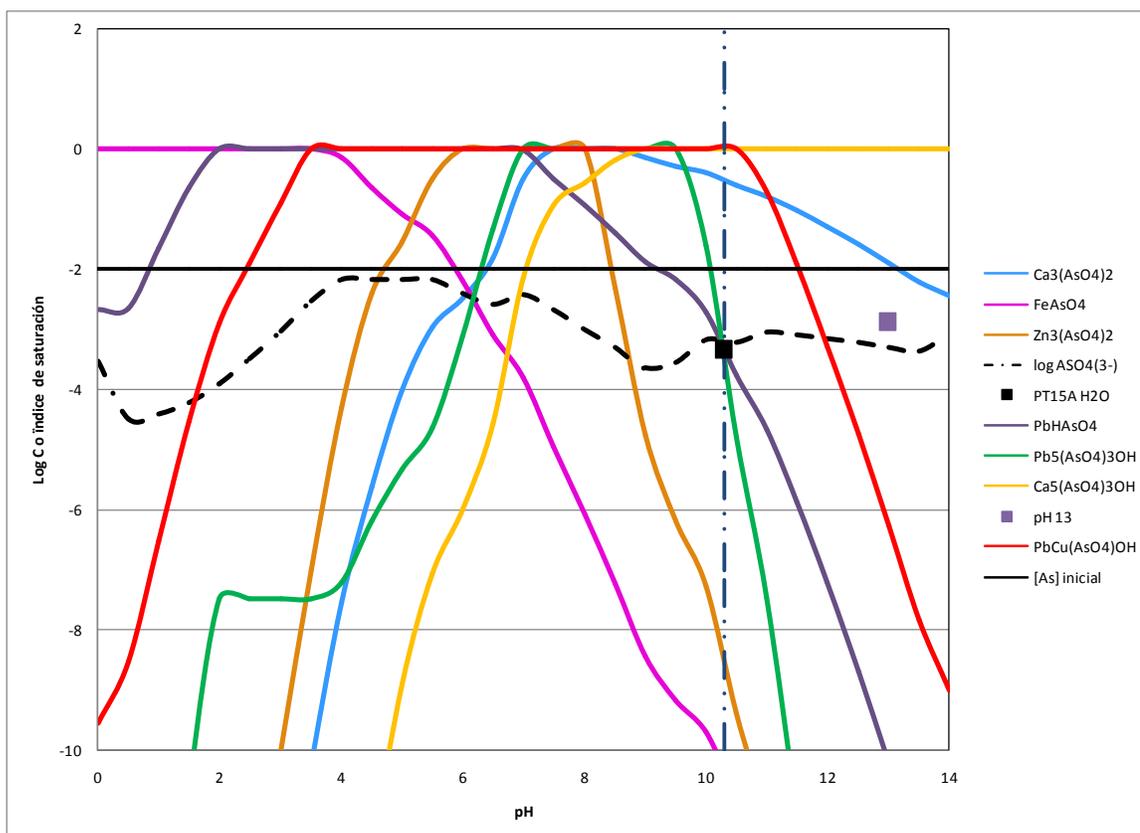


Figura 4.30. Simulación del comportamiento del As en la muestra PT-15A en el intervalo de pH de 0 a 14

La simulación de la muestra PT-15A predice una mayor solubilidad de As en esta muestra que en las otras antes analizadas, similar a la obtenida experimentalmente. Considerando el pH de la muestra y los valores de solubilidad, los compuestos que pueden estar presentes en esta muestra son arseniato de calcio $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ y duftita $\text{PbCuAsO}_4(\text{OH})$.

En el Cuadro 4.13 se muestra un resumen de la base de datos usada en el MINEQL+ con sus respectivas constantes de equilibrio y la región de pH en la que precipitan.

Cuadro 4.13. Constantes de equilibrio de los arseniatos que forman parte de la base de datos del programa modificado de MINEQL+, señalando las regiones en que se encuentran precipitados

Nombre	Fórmula	Valores nuevos en Mineql+		REGION PRECIPITACION
		K_f	$\log K_f$	
Schultenita	PbHAsO_4	9.3198×10^{23}	23.9694	2.5-5
Mimetita	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	3.7276×10^{83}	83.5714	
Hidroximimetita	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$	1.3037×10^{76}	62.1152	4-9
Duftita	$\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	3.2484×10^{34}	20.5117	4-10
Bayldonita	$\text{PbCu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$	1.1214×10^{65}	37.0498	
	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$		24.04	9-14
	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$		21	8.5- 9
Ferrarisita	$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		31.49	
Guerinita	$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		30.69	
	$\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		16.39	
Escorodita	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		25.83 ^a	0-2
	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$		28.8210 ^b	6.5- 8
	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$		35.1192 ^c	
	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$		28.7959 ^d	
	$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$		15.4962	
	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$		20.1965	
	MnHAsO_4		18.9116	
	NiHAsO_4		16.5626	
	$\text{Sn}_3(\text{AsO}_4)_2$		47.8297	

^a $\log K_f = 20.300$ en la base de datos original de Mineql+ v. 4.5.

^b Se asignó el valor de $\log K_f$ indicado a la especie $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (originalmente con $\log K_f = 27.546$).

^c Se asignó el valor de $\log K_f$ indicado a la especie $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (originalmente con $\log K_f = 35.300$).

^d $\log K_f = 28.366$ en la base de datos original de Mineql+ v. 4.5.

4.3.4 Análisis no destructivos

Se seleccionaron las muestras PT-06 y PT-36 en las que con base en los resultados de la simulación termodinámica y el fraccionamiento se consideró que se habían formado arseniatos de metales transicionales, especialmente Pb.

Para obtener las partículas con diámetro inferior a 40 μm en las que la concentración de los EPT es mayor (Roussel et al, 2000), se homogenizaron los suelos y se tamizaron utilizando una malla 400.

Se determinó la composición mineralógica de las muestras seleccionadas mediante difracción de Rayos-X "DRX" y se identificó su composición elemental por fluorescencia de Rayos-X "FRX". Los resultados completos de Rayos-X se presentan en el Apéndice E 4.3. En el Cuadro 4.14 se muestra un resumen de los datos obtenidos por "FRX", en el que se observa que los elementos que dominan ambas muestras son Ca y Si, aunque también contiene Fe, Al, Pb, As, Sb, Mg y Zn. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los análisis por vía húmeda y confirma que los datos con que se alimentó el programa MINEQL+ fueron los correctos, pues se consideraron todos estos elementos además del Cu. También se observa una concordancia con los resultados de "DRX" ya que se identificaron como componentes principales a la calcita y al cuarzo. Adicionalmente se analizó por esta última técnica la muestra PT-08 y se confirmó la presencia de arseniato de calcio de fórmula $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$, la cual había sido predicha mediante la simulación termodinámica. Los difractogramas se presentan en el Apéndice E4.3.

Cuadro 4.14. Resultados del Análisis por fluorescencia de Rayos X

Muestra PT-36		Muestra PT-06	
Elemento	%	Elemento	%
CaO	44.3	SiO ₂	26.2
SiO ₂	23.3	CaO	25
Fe₂O₃	7.49	PbO₂	13.2
Al ₂ O ₃	5.01	MgO	12.5
PbO₂	4.72	Al ₂ O ₃	5.84
Sb ₂ O ₅	3.58	Fe₂O₃	4.29
As₂O₃	2.52	ZnO	4.24
MgO	2.42	As₂O₃	2.01
ZnO	2.03	Sb ₂ O ₅	1.91

El análisis de las concentraciones totales obtenidas por fluorescencia muestran que las relaciones Pb/As y Pb/Fe para la muestra PT-06 son 7.5 y 3.8 respectivamente, es decir la concentración de Pb es mucho mayor que la de As y Fe. En la muestra PT-36 las relaciones Pb/As y Pb/Fe son 0.80 y 0.77 respectivamente, es decir la concentración de As es un poco mayor que la de Pb y la de Fe es prácticamente igual que la de As, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por vía húmeda.

Las muestras PT-06 y PT-36 concentradas ($\varnothing < 40 \mu\text{m}$) se analizaron por Microscopía electrónica de barrido acoplada con espectrometría de rayos X por energía dispersa (MEB-EDS). El equipo utilizado fue un microscopio de barrido JEOL JSM-5900 LV.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de un sólido en alta resolución. Su funcionamiento está basado en “barrer” la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella (Yacamán et al, 1995).

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan varios tipos de señales que permiten obtener una imagen topográfica de las muestras (electrones secundarios y retrodispersados) y su composición química elemental (Rayos-X).

La micrografía de la muestra PT-06 se presenta en la Figura 4.31. En esta imagen se observa que es un material heterogéneo con partículas amorfas, algunas de las cuales presentan formas definidas. En todo el universo observado en esta imagen se detectaron partículas brillantes compuestas con los elementos de interés (As, Pb, Zn, Cu y Fe) y se realizó un análisis semicuantitativo de las mismas (MEB-EDS). Los resultados de los análisis MEB-EDS se muestran en el Cuadro 4.15.

Las partículas identificadas presentan diferentes composiciones, pero con excepción de la partícula 1 todas contienen As. En las partículas 4 y 5 se realizó un análisis a mayor resolución. En la Figura 4.32 se presenta la imagen de la partícula 4 con un aumento de 5 000, así como los resultados del análisis semi-cuantitativo por MEB-EDS y en la Figura 4.33, la de la partícula 5 en la que también aparece la partícula 1.

Con los resultados semicuantitativos se calculó que la relación Pb/As es de 8.80, la cual es mayor que la esperada para los precipitados predichos con base en la simulación termodinámica. Por ejemplo, en la duftita, $\text{PbCu}(\text{AsO}_4)\text{OH}$ la relación entre Pb y As es de 2.80 y para la hidroximetita, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ de 4.60. Esta diferencia no implica que no se hayan formado estos compuestos sino que la partícula puede contener una mezcla de diferentes compuestos, pues el análisis señala la presencia de Ca, Si, Al, Mg y Zn.

Con un aumento de la imagen de 1 700 se observan las partículas 1 y 5 (Figura 4.33) que tienen un tamaño aproximado de $10 \mu\text{m}$. La partícula 1 no mostró presencia de As en forma similar a lo obtenido en la imagen de menor resolución, por lo que se enfocó la imagen en la partícula 5 con aumentos de X 5 000 ($5 \mu\text{m}$) y X10 000 ($1 \mu\text{m}$). En este caso la relación Pb/As resultó en promedio de 3.5, la cual es mucho más cercana a la esperada para los arseniatos predichos teóricamente: $\text{PbCu}(\text{AsO}_4)\text{OH}$, $\text{Pb/As} = 2.8$ y $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Pb/As} = 4.6$ (promedio equimolar = 3.7).

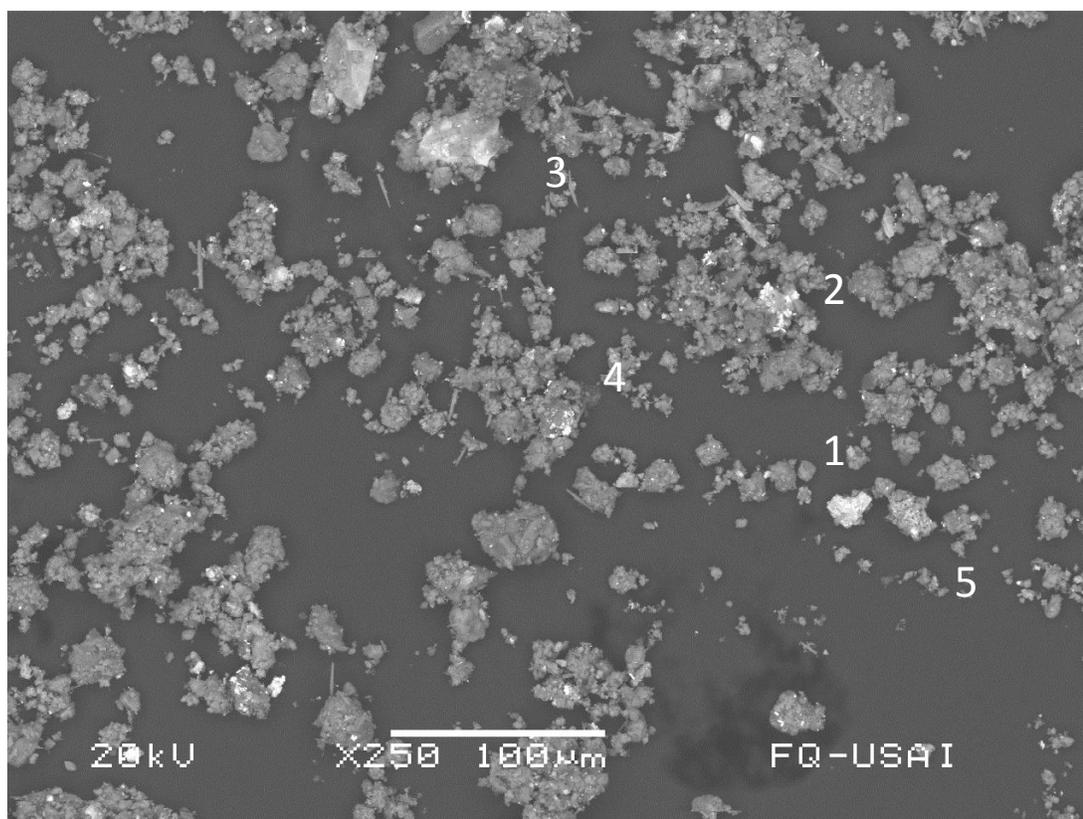


Figura 4.31. Imagen de la micrografía de la muestra PT-06 (X250)

Cuadro 4.15. Resultados del Análisis semicuantitativo MEB-EDS para la muestra PT-06

Elemento	Partícula1 % Peso	Partícula2 % Peso	Partícula3 % Peso	Partícula4 % Peso	Partícula5 % Peso
O	24.43	25.95	24.16	9.80	29.22
Mg	1.12	6.72	9.65	2.01	18.52
Al	0.90	0.99	0.75	0.37	2.45
Si	1.66	4.78	6.10	1.55	9.32
Fe	0.73				6.89
Zn	6.40				10.2
Sb	53.73				
As		3.81	3.91	8.67	3.26
Pb	11.04	57.76	55.43	69.31	11.85
Ca				5.84	6.04
Cu				2.45	1.07
Cl					1.18

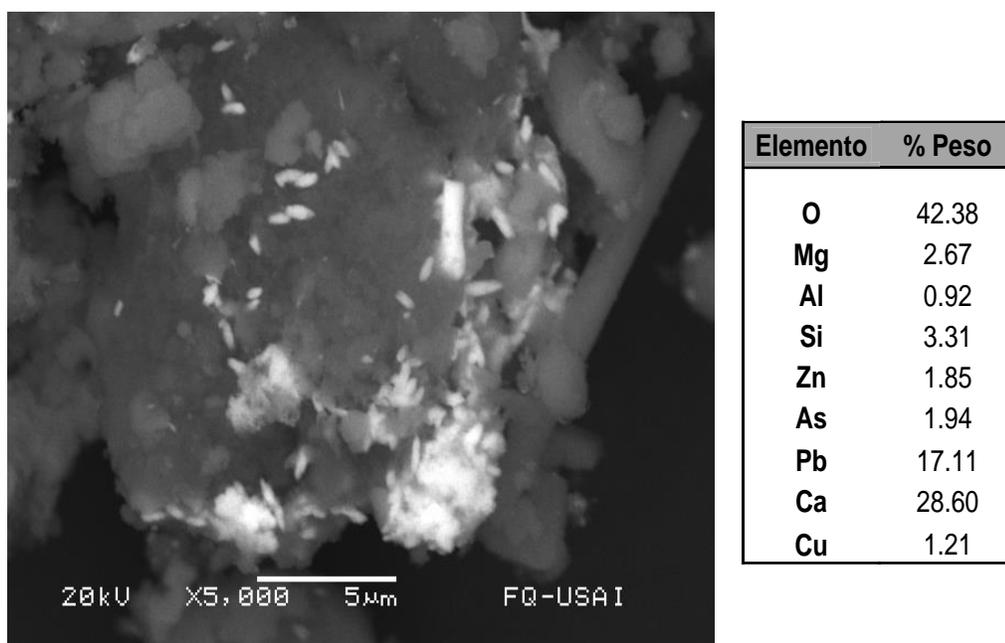


Figura 4.32. Imagen de la partícula 4 de la muestra PT-06 con un aumento (X 5000) y resultados del análisis semi-cuantitativo por MEB-EDS

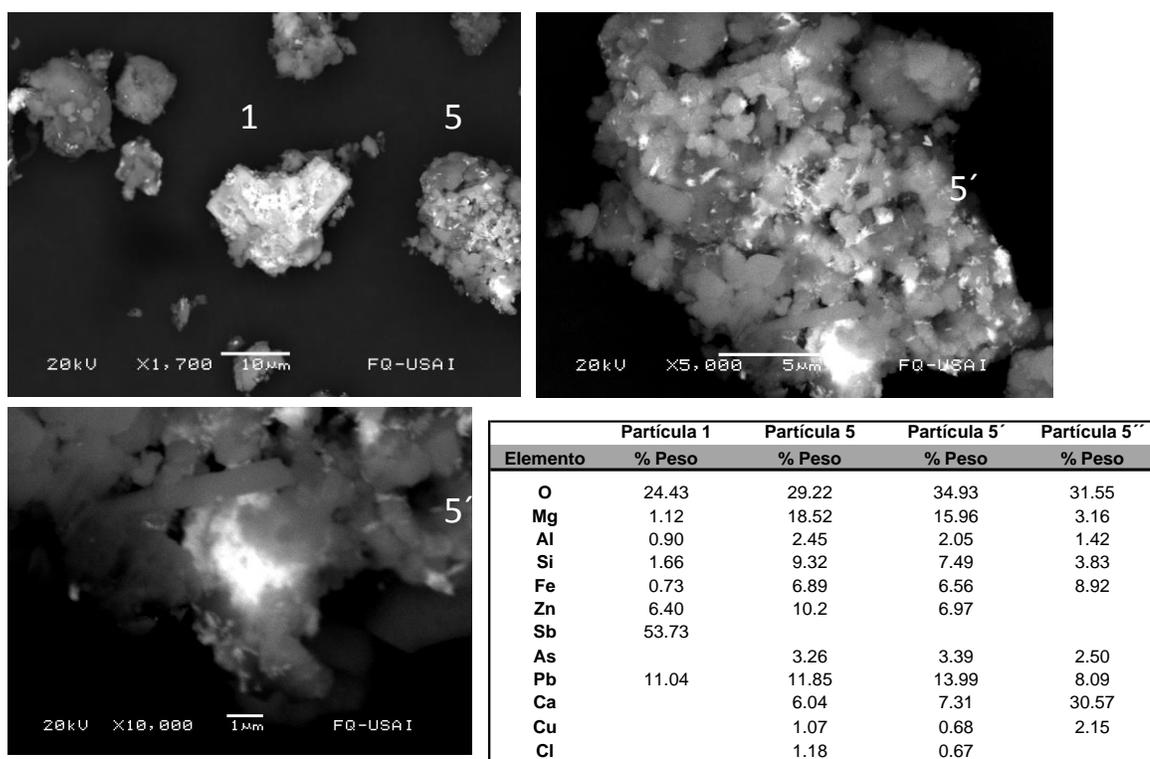


Figura 4.33. Imagen con un aumento de X 1 700 en la que se observan las partículas 1 y 5 de la muestra PT-06 y resultados de los análisis elementales semicuantitativos

En la Figura 4.34 se presenta la imagen general de la muestra PT-36, en la cual se observa que es amorfa con partículas de diferente luminosidad, formas y composiciones. En este caso se encontraron menos partículas que contuvieran As y Pb. En la Figura 4.35 se muestra una partícula con un tamaño aproximado de 5 μm , con relación de concentraciones de Pb/As de 4.5, que también podría ser un arseniato de Pb, lo cual concuerda con los resultados del fraccionamiento, pero también podría ser arseniato de calcio o una mezcla de ambos, pues a diferencia de la PT-06, la fracción más importante que se recuperó en esta muestra, - aunque es casi igual a la de NaOH, corresponde a la de HCl.

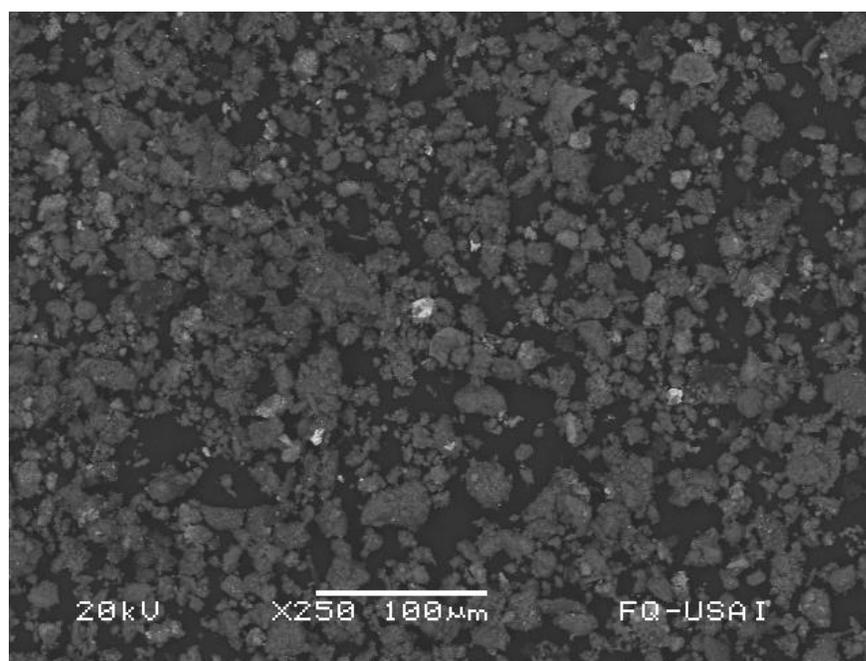
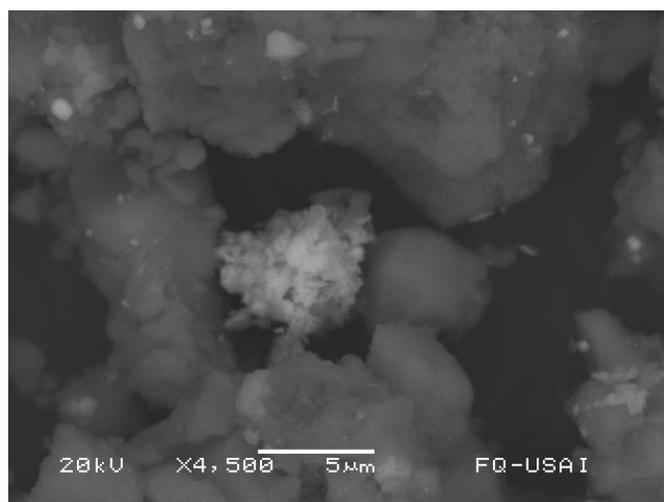


Figura 4.34. Imagen de partículas de < 40 μm de la muestra PT-36 (X 250)



Elemento	% Peso
O	35.72
Al	1.98
Si	5.07
Ca	20.84
Fe	1.50
As	6.37
Pb	28.52

Figura 4.35. Imagen con un aumento de X 4,500 de una partícula de aproximadamente 5 μm de la muestra PT-36

Dado que los resultados del análisis MEB-EDS de la muestra PT-06 mostraron más evidencias de la presencia de arseniatos de plomo que la PT-36, se le seleccionó para ser analizada por Microscopia electrónica de transmisión (MET) en un equipo JEOL JEM-2010.

El análisis consiste en obtener el patrón de difracción de electrones y microfotografías de alta resolución. Debido a la intensidad del haz de electrones que incide en la muestra se generan además de electrones secundarios y retrodispersados, electrones transmitidos y electrones difractados; ambos aportan información sobre las características estructurales de la muestra, ya que forman un patrón de difracción cuyo análisis permite el estudio de la estructura atómica de la muestra. (Yacamán et al, 1995).

La muestra previamente tamizada por malla 400 se reconcentró para poder separar las partículas más finas mediante un proceso de sedimentación en etanol. La muestra se agitó en el disolvente por una hora, se tomaron alícuotas del sobrenadante cada 15 minutos durante dos horas, tiempo en el cual la muestra sedimentó totalmente. Para el análisis se utilizó el material de la primera alícuota, se evaporó el etanol y se montó el sólido obtenido en una rejilla de Cu.

Las imágenes obtenidas en este microscopio tienen mayor resolución que las anteriores. En la Figura 4.36 se muestran las imágenes con una resolución de 0.5 μm y hasta 5 nm (micrografía de alta resolución), tamaño al cual se pueden medir las distancias interplanares que permiten la identificación de compuestos. En las imágenes de menor resolución se identificaron partículas amorfas con diferentes composiciones, pero al disminuir la escala hasta llegar a la micrografía de alta resolución, solamente se pudo observar una partícula esférica que presentaba un arreglo definido.

Se obtuvieron 60 micrografías de alta resolución de la muestra y a partir de ellas se obtuvo el patrón de difracción de electrones utilizando el programa *Digital Micrograph*, en el cual se miden las distancias interplanares. En la Figura 4.37 se muestra la micrografía de alta resolución y el patrón de difracción de electrones con la distancia medida que fue de 0.227 nm. Es importante mencionar que en todos los casos se obtuvo únicamente la distancia entre dos planos, ya que las partículas analizadas no tuvieron la cristalinidad suficiente para producir un patrón de electrones con mayor simetría que permitiera medir varias distancias y ángulos entre los planos. Esta fue la razón de que se analizaron 60 micrografías para obtener el mayor número posible de distancias, y de cada una de ellas se analizara tres veces para promediar las distancias. Este procedimiento generó 4 distancias interplanares; 0.330, 0.290, 0.227 y 0.209 nm. Un resumen de las micrografías más representativas con las distancias interplanares medidas se presenta en el Apéndice E4.4.

Se obtuvo el análisis semicuantitativo por TEM-EDS de la nanopartícula y los resultados se presentan en el Cuadro 4.16. Se trata de una partícula de As, posiblemente un arseniato de Pb pero contiene también Zn y Fe. Estos resultados son análogos a los obtenidos por MEB-EDS e indican que a pesar de su pequeño tamaño, puede ser una solución sólida mixta o que contiene varios compuestos.

Las distancias interplanares medidas a través de microscopia de alta resolución se compararon con los datos reportados para minerales existentes que tuvieran As y Pb,

para ello se utilizó el programa Crystal Impact y adicionalmente la base de datos reportada en WWW-MINCRYST (*new revision*) que se denomina “Crystallographic and Crystal Chemical Database for Mineral and their Structure Analogues”.

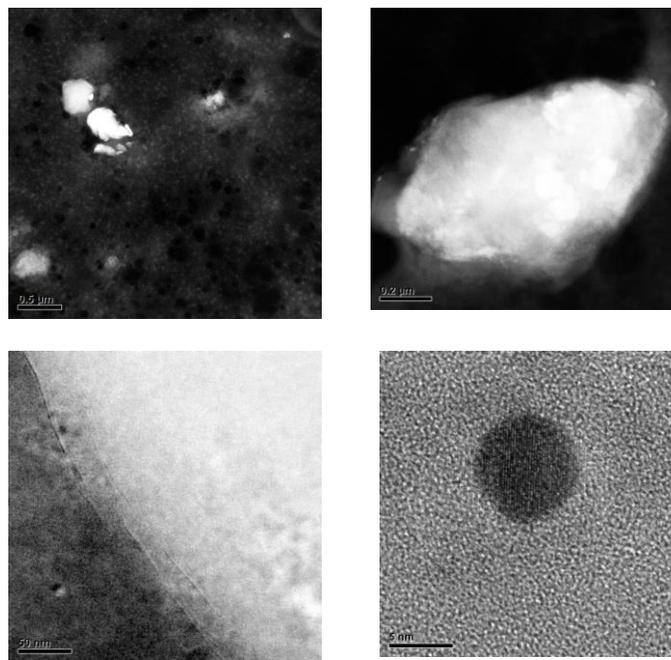


Figura 4.36. Micrografía de alta resolución (MET) de una partícula de aproximadamente 5 nm de la muestra PT-06

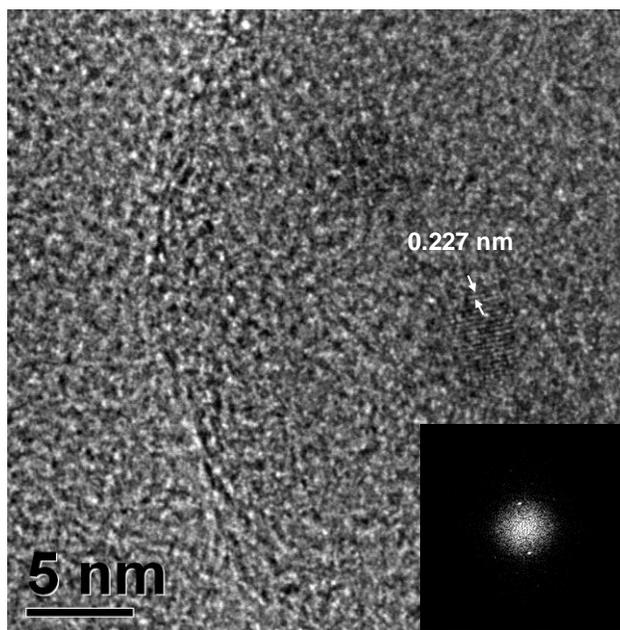


Figura 4.37. Micrografía de alta resolución y el patrón de difracción de electrones de una nanopartícula rica en As y Pb de la muestra PT-06

Los resultados de la comparación de los datos experimentales con las distancias de minerales caracterizados se resumen en el Cuadro 4.17. Los valores de distancias reportadas para los minerales se encuentran ordenados en forma decreciente con respecto a intensidad y únicamente se están comparando las 20 señales más intensas.

Cuadro 4.16. Resultados del análisis semicuantitativo por TEM-EDS de una nanopartícula rica en As y Pb, de la muestra PT-06

Elemento	% Peso	Relación Pb/As
As	5.87	3.39
Pb	19.91	
Zn	15.82	
Fe	10.82	
Ca	47.59	

Cuadro 4.17. Comparación de las distancias interplanares obtenidas por microscopía de alta resolución para una nanopartícula rica en As y Pb de la muestra PT-06. “Crystallographic and Crystallochemical Database for Mineral and their Structural Analogues”

DUFTITA Fórmula CuPbAsO ₄ (OH) d(hkl)	Distancias experimentales TEM d (A°)	Diferencia Porcentual Relativa %	HIDROXIMIMETITA Fórmula Pb ₅ (AsO ₄) ₃ (OH) d(hkl)	Distancias experimentales TEM d (A°)	Diferencia Porcentual Relativa %
3.26032	3.3	1.22	3.04		
2.85538	2.9	1.56	3.02		
2.67733			2.932	2.9	1.09
2.57823			3.32	3.3	0.60
2.66102			3.46		
1.87973			2.104		
4.22028			2.001		
2.9995	2.9	3.32	1.897		
5.02687			1.95		
3.884			1.92		
3.3058	3.3	0.18	4.41		
2.51343			4.21		
2.06813	2.09	1.06	2.046	2.09	2.15
2.29886	2.27	1.26	1.879		
1.25835			3.75		
1.53867			2.019		
1.77787			1.582		
1.63016			2.246	2.27	1.07
4.6055			2.198		
1.40676			1.662		

Distancia porcentual relativa= valor absoluto [100-distancia experimental(100/distancia teórica)]

Cuadro 4.17. (continuación)

ARSENBRACKEBUSCHITA Fórmula $Pb_2(Fe,Zn)[AsO_4]_2[OH,H_2O]$ d(hkl)	Distancias experimentales TEM d (A°)	Diferencia Porcentual Relativa %	ARSENTSUMEBITA Fórmula $Pb_2Cu[(As,S)O_4]_2(OH)$ d(hkl)	Distancias experimentales TEM d (A°)	Diferencia Porcentual Relativa %
3.26326	3.3	1.13	3.2488	3.3	1.58
2.77375			4.8023		
3.023			2.75783		
3.00729			2.98798		
2.99501	2.9	3.17	2.945	2.9	1.53
4.89408			3.64647		
2.13201	2.09	1.97	2.28209	2.27	0.53
2.31132	2.27	1.79	2.97454		
3.67623			3.1211		
3.43138			2.09746	2.09	0.36
8.33524			2.62243		
2.62506			1.88304		
1.89326			2.08551		
1.78811			3.3909		
1.72211			1.75319		
2.84187	2.9	2.05	2.77525		
1.69314			3.89487		
1.63163			3.44631		
1.74527			8.29417		
1.5115			2.40695		

Distancia porcentual relativa= valor absoluto [100-distancia experimental(100/distancia teórica)]

Para el caso de la duftita se identificaron 6 distancias reportadas que pueden corresponder a las medidas experimentales y dos de ellas son las más intensas. Cuatro distancias coinciden con las reportadas para la hidroximetita. Los otros compuestos posibles considerando las distancias identificadas son: 1) arsenbrackebuschita que es un arseniato de fórmula $Pb_2(Fe,Zn)[AsO_4]_2[OH,H_2O]$, para el cual coinciden 5 distancias y una de ellas es la más intensa y 2) el mineral arsentsumebita con fórmula $Pb_2Cu[(As,S)O_4]_2(OH)$ para el cual corresponden 4 de las distancias encontradas, incluyendo la más intensa.

4.3.5 Discusión

El intervalo de valores de pH en las muestras analizadas fue de 7.9 a 10 con una media de 9 lo cual se debe a que todos los residuos que contienen As y Pb son alcalinos; ya sean paspurrias o escorias antimoniales, mientras que el valor de los suelos no afectados es de alrededor de 8 similar al valor de fondo.

La similitud entre las concentraciones de As extraído con diferentes sustancias a diferentes pH, con los valores calculados con las simulaciones termodinámicas²¹, es una prueba de que la precipitación es el mecanismo más importante de remoción de As en estos suelos.

²¹ En las simulaciones termodinámicas no se consideraron los procesos de adsorción.

El que la concentración de As soluble sea independiente de la concentración total de As, se explica considerando que los contaminantes han estado en contacto con los suelos durante 100 años, por lo que posiblemente los suelos han alcanzado el equilibrio y la solubilidad del As depende del compuesto más insoluble que se forma bajo las condiciones de pH y pE.

La muestra PT-08 es un típico ejemplo de cómo la solubilidad depende del precipitado dominante. Esta muestra contiene paspurrias (arseniatos de calcio) y presenta una alta solubilidad de As y el pH es mayor a 9.7, valor en el cual únicamente se predice la existencia de $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ que es el componente principal de estos residuos alcalinos y cuya presencia fue identificada experimentalmente por DRX (Apéndice E 4.3). Presenta una concentración de As total de 1 773 mg/kg, de Pb total de 661 mg/kg y la fracción soluble de As es de 17.5 mg/L. Los datos teóricos de solubilidad concuerdan perfectamente con las concentraciones obtenidas durante las extracciones, en las cuales se recupera más del 50 % del total de As, siendo la fracción más importante la de HCl. El contenido de Fe es bajo, con un intervalo de valores de 1.7 a 3.6 % y una media de 2.4%.

En el caso opuesto de la muestra PT-08 se encuentra la PT-06 (pH=9.28) que contiene una concentración total de 6 043 mg/kg y soluble de 0.84 mg/L de As, y en la cual se predijo la formación de arseniatos de plomo. De acuerdo a los resultados de la simulación en el equilibrio a pH=8.25 en la muestra PT-06 se predice la coexistencia de dos sólidos: duftita [$\text{PbCu}(\text{AsO}_4)\text{OH}$] e hidroximimetita [$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$], los cuales también se identificaron mediante el análisis semicuantitativo TEM-EDS y las imágenes de alta resolución por TEM. En la extracción secuencial solamente se recupera el 16.6 % del total de As, en su mayor parte en la fracción de de NaOH. Con HCl solamente se obtiene el 0.2 %, lo que indica que la concentración de arseniato de calcio no es importante. La diferencia más importante respecto a la muestra PT-08 es que la concentración de Pb es muy alta (31 420 mg/kg) y la concentración de Fe es similar (1.8 %).

De acuerdo al modelo al disminuir el pH a 5.5 la duftita y la hidroximimetita se disuelven y se precipita la shultenita (PbHAsO_4) y a pH más bajo se forma la escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). No obstante, hay que considerar que a pH ácidos puede ocurrir la reducción y/o procesos de adsorción que no fueron considerados en la simulación. Solamente se predice que a pH=0 se disuelve el As, pero hay que considerar que puede haber fenómenos de reducción o de adsorción, ya que a tan bajas condiciones de acidez, las arcillas presentan carga positiva (Kosmulski, 2002).

Los resultados de la extracción utilizando una solución de bicarbonato, que es uno de los métodos más utilizados para extraer arseniatos adsorbidos en óxidos minerales (Pantsar-Kallio y Manninen, 1997; Shioatana et al, 2001; Loeppert et al, 2003; Anawar et al, 2004; Goh y Lim, 2005; Frau et al, 2008); no coincidieron con los calculados en las simulaciones, lo cual se puede deber a la disolución de los arseniatos de plomo y formación de los carbonatos de plomo. Estos resultados indicaron que es muy importante que en las extracciones secuenciales se consideren los fenómenos de precipitación-disolución y no únicamente los de sorción- desorción.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se considera que un posible mecanismo que explica la formación de arseniatos de plomo en algunas de las muestras analizadas, es el siguiente:

Cuando el residuo, que contiene arseniato de calcio, carbonato de calcio e hidróxido de plomo se deposita en el suelo, aumenta el pH original del suelo (pH \cong 8) arriba de 10. Bajo estas condiciones, de acuerdo a los resultados de la simulación para un sistema cerrado a

CO₂, la especie soluble del As es HAsO₄²⁻ (Figura 4.38) y la fase sólida es arseniato de calcio, y el Pb se encuentra como hidróxido de muy baja solubilidad (Figura 4.39). La relación Pb/As en estas muestras es más alta que la de Fe/As; y el Pb(OH)₂ presenta un punto de carga cero (PZC) de 11, lo cual implica que en su superficie hay cargas positivas bajo condiciones alcalinas más altas que los óxidos de Fe para los cuales el valor más alto reportado de PZC es de 9.4 (Kosmulski, 2002). Bajo estas condiciones, cuando el residuo entra en contacto con el suelo, los arseniatos solubles se pueden adsorber en la superficie de las partículas de Pb cargadas negativamente y con el tiempo el pH disminuye por efecto del CO₂ hasta valores en el que los arseniatos de plomo coprecipitan o precipitan.

Este fenómeno se favorece por la alta relación de Pb/As respecto a la de Fe/As en los suelos afectados por los residuos lo cual no se observa en suelos naturales. Un comportamiento similar del As fue observado en muestras de jales del estado de Zacatecas en las que el proceso de concentración se realizaba a pH 11 y durante el transporte de los jales a la presa se creaba un ambiente rico en aire que oxidaba la arsenopirita a arseniatos (Gutiérrez-Ruiz, M.E. et al. 1999). En estas muestras la extracción secuencial indicó que dependiendo de el tiempo en que habían estado en contacto los jales más finos con el suelo podía ocurría una adsorción física de los arseniatos, o una adsorción química e inclusive, en los que tenían más tiempo y el pH había disminuido, era posible que ocurrieran coprecipitaciones de arseniatos mixtos, aunque en ese caso no fue posible confirmar experimentalmente su presencia en los suelos (Villalobos et al, 2003).

En los suelos en los cuales no se observa la formación de arseniatos de plomo, se considera que los principales factores que determinan el que no ocurra la formación de este compuesto son los siguientes:

- ❑ En suelos en que la relación Pb/As en relación a la de Fe/As es baja se desfavorece la precipitación de arseniatos de plomo y el arsénico es retenido por el hierro
- ❑ En los suelos poco contaminados en las cuales la concentración del residuo no es suficiente para subir el pH por arriba de 9.5, los arseniatos se sorben a los óxidos de Fe que presentan carga positiva.
- ❑ Cuando los suelos contienen muy alta concentración de residuos alcalinos, los valores de pH se mantienen altos ya que hay poco contacto con aire y la especie estable es el arseniato de calcio. Estas muestras presentan las concentraciones de arsénico soluble más altas en relación a la concentración total.

Estos mismos factores explican el que en suelos contaminados con plaguicidas ricos en arseniatos de plomo se haya reportado que el As se retiene lentamente en los óxidos de hierro (Arai et al, 2006), pues la relación Fe/As en suelos naturales es alta y seguramente el pH era menor a 9.5, intervalo en el que los óxidos de hierro presentan cargas positivas en su superficie.

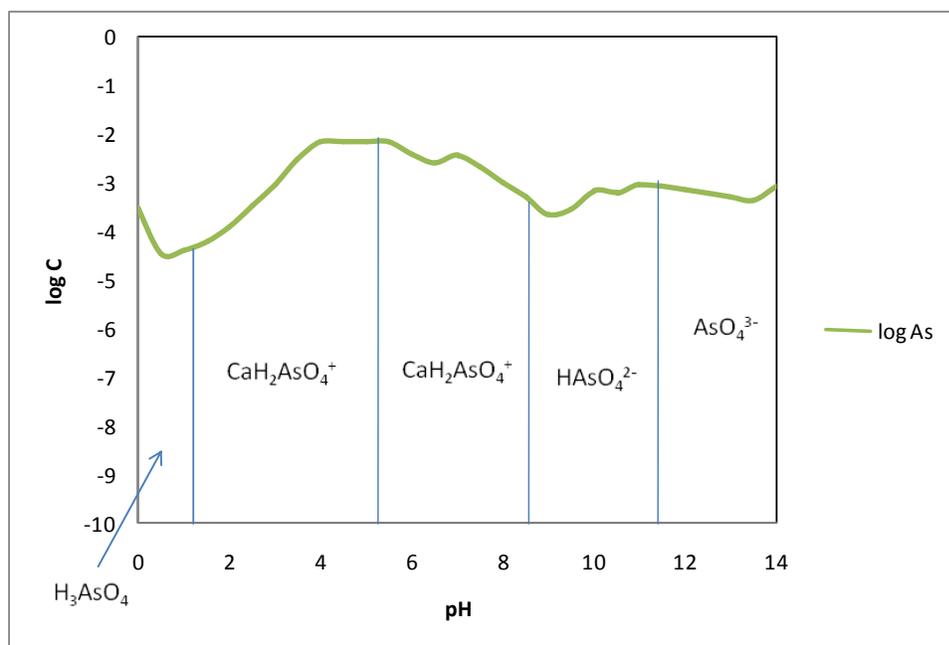


Figura 4.38 Predominio de especies del As⁵⁺ de acuerdo a los resultados de la simulación realizada para la muestra 15-A en un sistema cerrado a CO₂

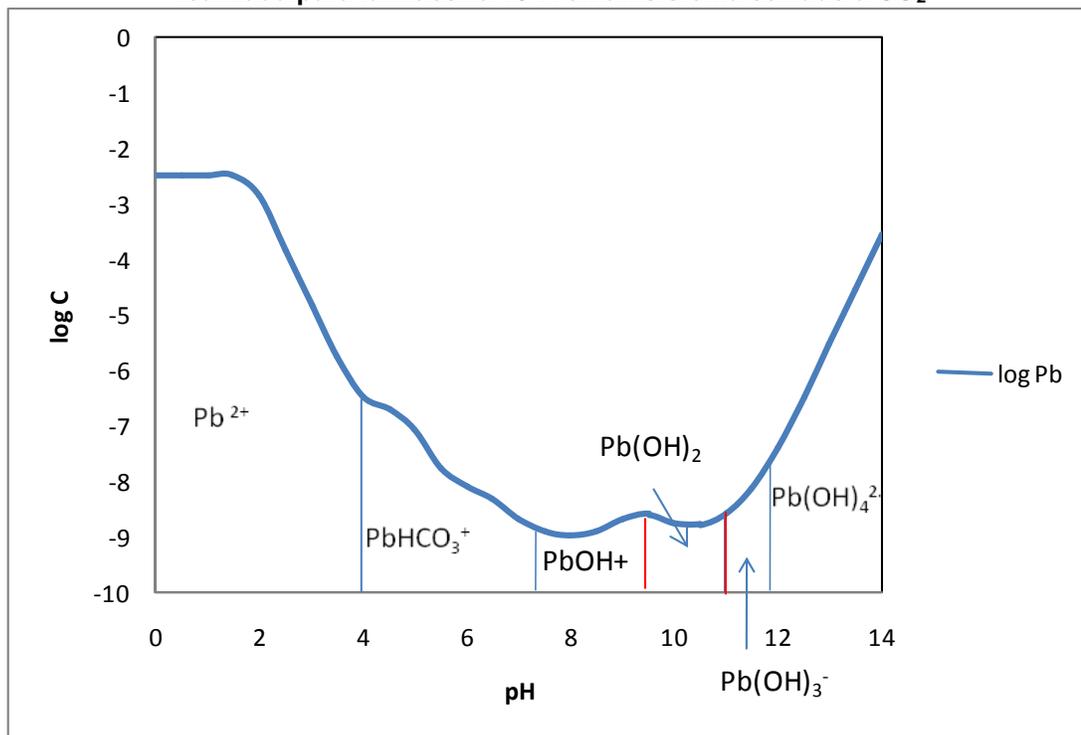


Figura 4.39. Predominio de especies del Pb²⁺ de acuerdo a los resultados de la simulación realizada para la muestra 15-A en un sistema cerrado a CO₂

5 CRITERIOS DE RESTAURACIÓN

5.1 *Modelo conceptual*

Se encontró que el As era el elemento más móvil y abundante en los residuos dispersos, además de que su presencia estaba relacionada con la del resto de los elementos potencialmente tóxicos, por lo que un control basado en este elemento permitía el control general de todos los contaminantes.

Los resultados analíticos de agua y suelo, así como las simulaciones termodinámicas realizadas (Capítulos 2, 3 y 4) indicaron que la concentración total es un parámetro insuficiente para determinar el riesgo y establecer criterios de restauración²², ya que la solubilidad de los diferentes contaminantes es muy variable y, en muchos casos, independiente de la concentración total.

Para que una especie química represente un riesgo que es función del peligro y la vulnerabilidad se requiere, en primer término, que se pueda transportar en el ambiente. Con base en este postulado y considerando los factores de peligro: naturaleza química (toxicidad y/o reactividad), dosis-cantidad y la geodisponibilidad que está relacionada con propiedades físicas como el estado físico, volatilidad, solubilidad, polaridad, etc. (Gutiérrez-Ruiz y Macías-Guzmán, 1999), se desarrolló un modelo conceptual que permite analizar en forma lógica las propiedades de los contaminantes y la vulnerabilidad, para determinar las medidas de control y orientar para la determinación de los límites de limpieza de los suelos adecuados a cada caso.

En la figura 5.1 se presenta el modelo y su aplicación al caso de estudio, para lo cual se consideraron los siguientes factores: a) todos los residuos contenían altas concentraciones de EPT con muy diferente solubilidad, b) se confirmó la presencia de dos capas de arcilla en el subsuelo, donde la más superficial protege prácticamente a todo el terreno; y c) en algunos suelos ocurrieron reacciones en que el As formó arseniatos de metales pesados que reducen la solubilidad inicial de los compuestos presentes en los residuos.

A continuación se describen con más detalle las características antes señaladas:

a) Acuífero y subsuelo

- ❑ El acuífero es de bajo potencial de producción, confinado y de uso industrial.
- ❑ El acuífero está protegido físicamente por una barrera formada por dos capas de arcilla, excepto donde se realizaron obras que removieron la capa superficial de arcilla en donde se construyeron pozos de monitoreo y se crearon drenajes artificiales.
- ❑ La capa superficial de arcilla está distribuida en todo el predio de la planta y su techo en general se encuentra a 60.0 cm de profundidad.

²² Este estudio sirvió de base para la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio; en la cual se incluyó la fracción soluble como un criterio para determinar los niveles de limpieza de suelos contaminados.

- ❑ El clima local es un factor adicional de seguridad para la protección del acuífero, pues la precipitación es 3 veces menor que la evapotranspiración, por lo que las condiciones de saturación (indispensable para que haya infiltración) son, prácticamente, inalcanzables.

b) Aspectos químicos de solubilidad y mecanismos de atenuación natural:

- ❑ La solubilidad de los compuestos de metales pesados es muy baja y en el caso del As es variable. Sin embargo, se comprobó que en los suelos ocurrieron procesos de formación de arseniatos de metales transicionales, especialmente de plomo, que disminuyen la solubilidad de este elemento.
- ❑ Las muestras que presentan alta solubilidad de As son aquellas en que los residuos no han sufrido transformaciones importantes y presentan alto pH y son los que representan un riesgo potencial para el ambiente.
- ❑ La presencia de As y Se en agua subterránea somera de pozos externos de la zona industrial, junto con Cr (VI) (datos internos de la empresa), se relaciona con otros tipos de actividad, como la producción de vidrio.

La presencia de As y Se en pozos del predio en estudio posiblemente se debe al arrastre de suelos contaminados por agua de lluvia (como sólidos o lixiviado), que se introdujo al acuífero en los sitios donde se destruyó la capa de arcilla. Esta conclusión se basa en el comportamiento estacional que presentaba las concentraciones de As y Se. La afectación del agua es de carácter local ya que el acuífero está confinado y es de bajo caudal.

c) Transporte de partículas:

- ❑ El terreno estaba en su mayor parte cubierto con vegetación ya que había agua acumulada procedente de una rotura de la tubería que transportaba agua de la Mitras al predio, que prácticamente formó un lago por la impermeabilidad del subsuelo. La vegetación limitó la erosión del suelo y, en consecuencia, el movimiento de partículas por viento, en la mayor parte del predio.
- ❑ En las canchas deportivas se observó movimientos de polvo, aunque los suelos eran los menos contaminados.
- ❑ El mayor riesgo de movimiento de polvos lo representaba la zona norte, en donde no hay vegetación y se determinó que los suelos contenían residuos en sus composiciones originales.
- ❑ El predio se encuentra ubicado en una zona impactada por las emisiones de las industrias en activo y el tráfico vehicular.

d) Flora y fauna

- ❑ La disponibilidad de agua ha creado un paisaje de vegetación más abundante que en el paisaje normal de la región.
- ❑ No se encontraron especies que requieran ningún tipo de protección especial considerando su singularidad, abundancia y distribución.

e) Población

- Hasta antes de las actividades de limpieza y a partir del cierre de la planta metalúrgica, el predio no era utilizado para ninguna actividad específica, por lo que no había población en el sitio. No obstante se consideró que el predio colindaba con escuelas y casas-habitación, y está rodeado de fábricas.

A continuación se muestra el diagrama del modelo conceptual aplicado al predio en estudio (Figura 5.1) y en el cual se especifican las medidas de control recomendadas.

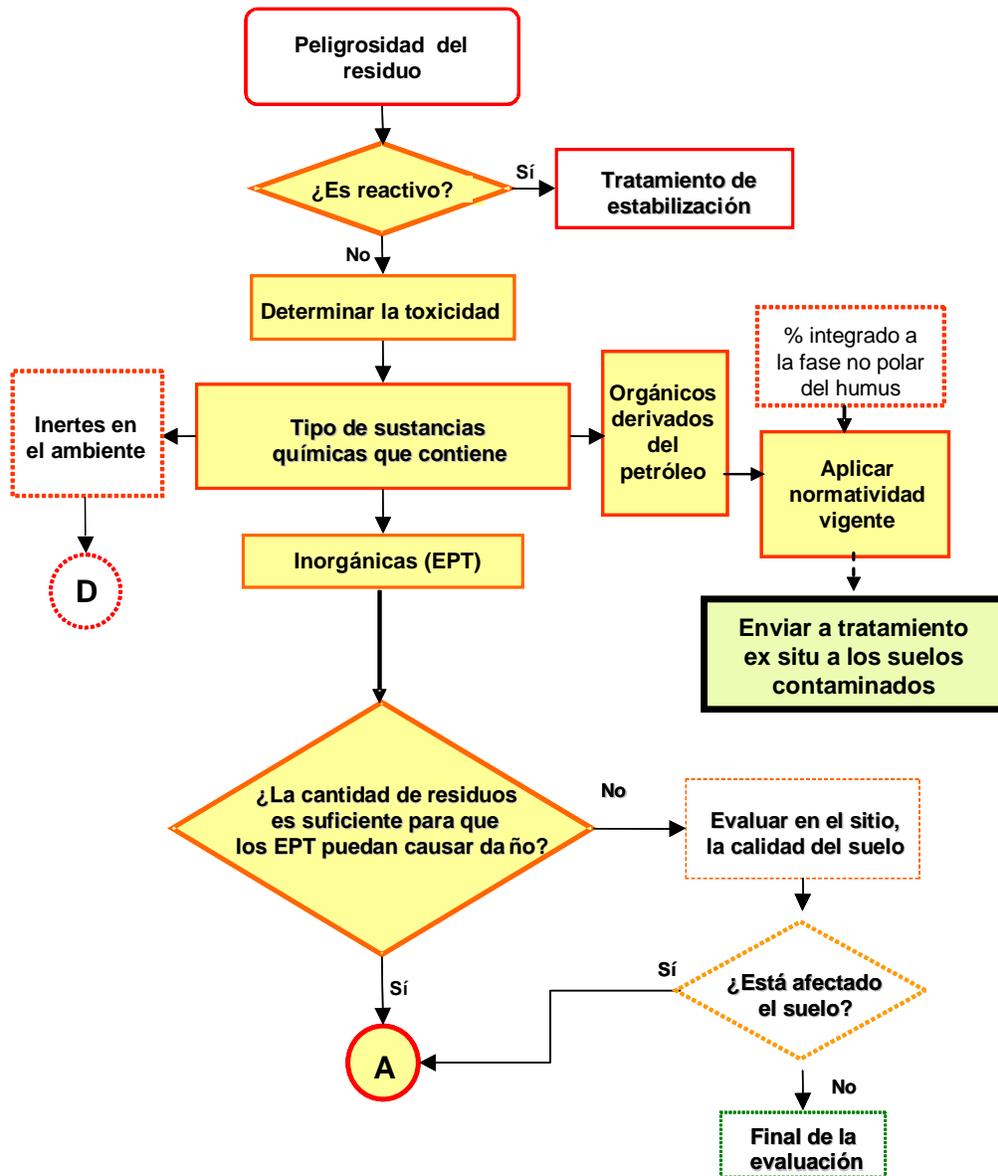


Figura 5.1. Modelo conceptual de riesgo ambiental y su aplicación al predio en estudio (los recuadros con fondo en color señalan los pasos aplicados al predio en estudio)

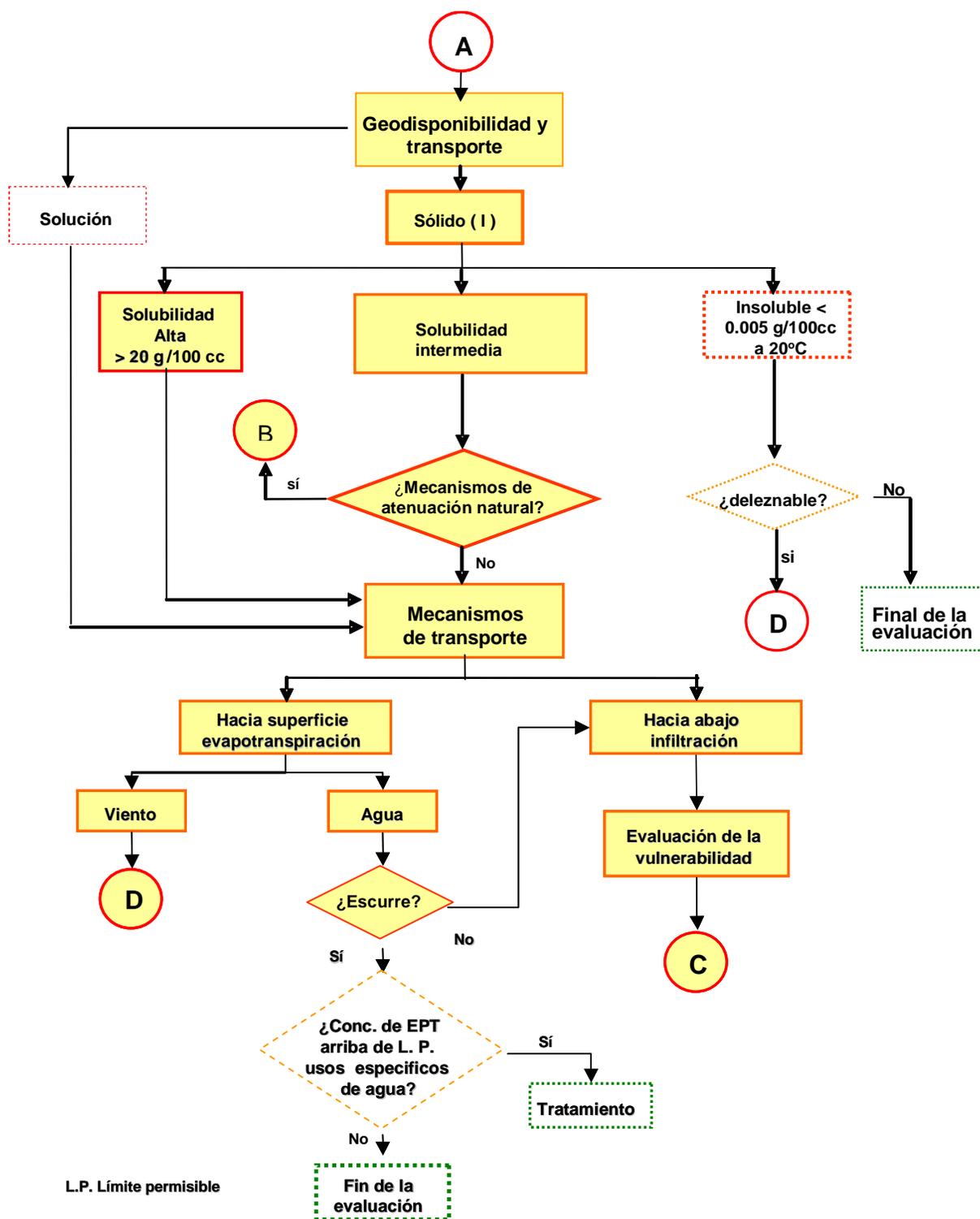


Figura 5.1. Modelo conceptual de riesgo ambiental y su aplicación al predio en estudio (los recuadros con fondo en color señalan los pasos aplicados al predio en estudio) (continuación)

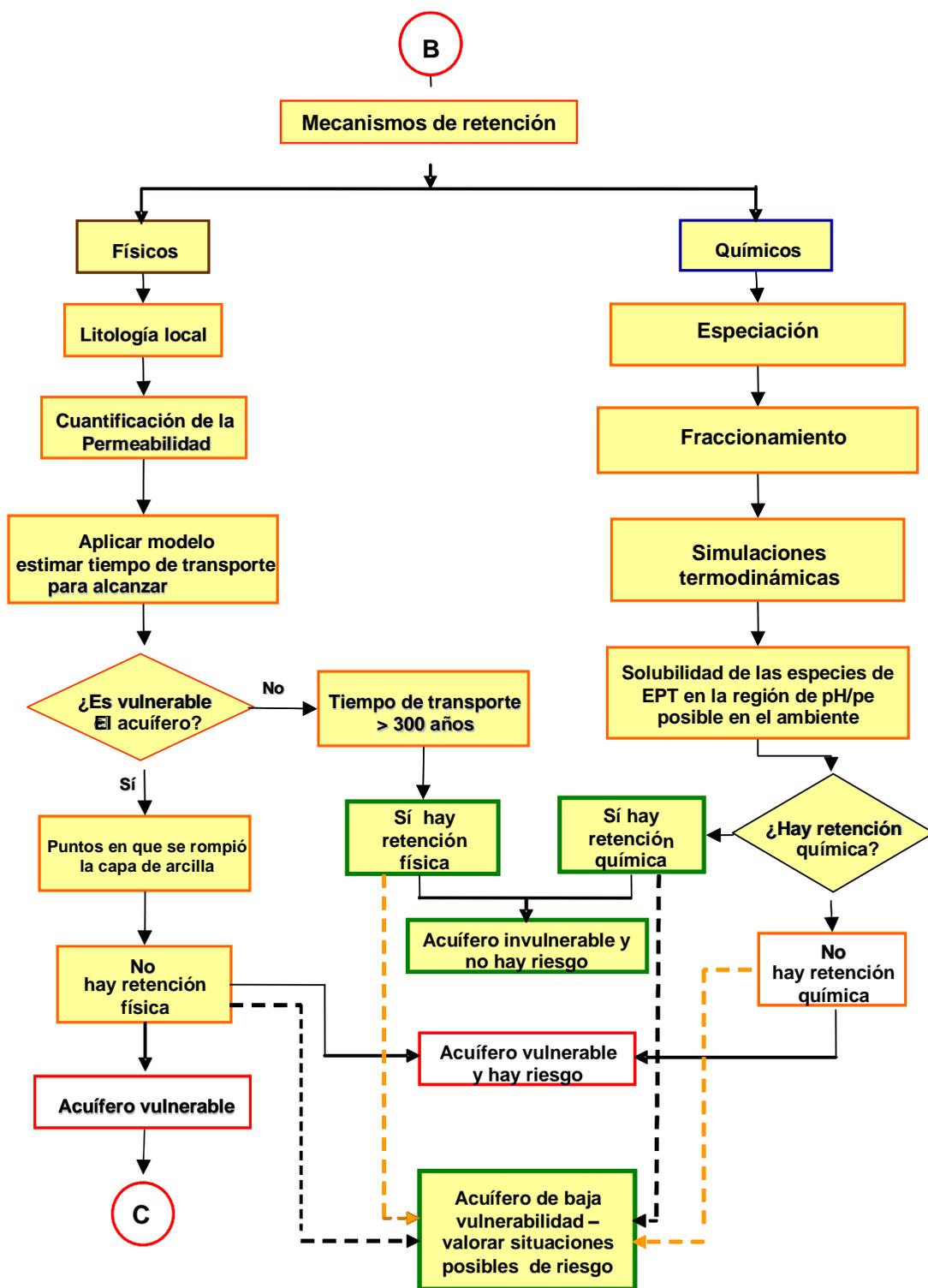


Figura 5.1. Modelo conceptual de riesgo ambiental y su aplicación al predio en estudio (los recuadros con fondo en color señalan los pasos aplicados al predio en estudio) (continuación)

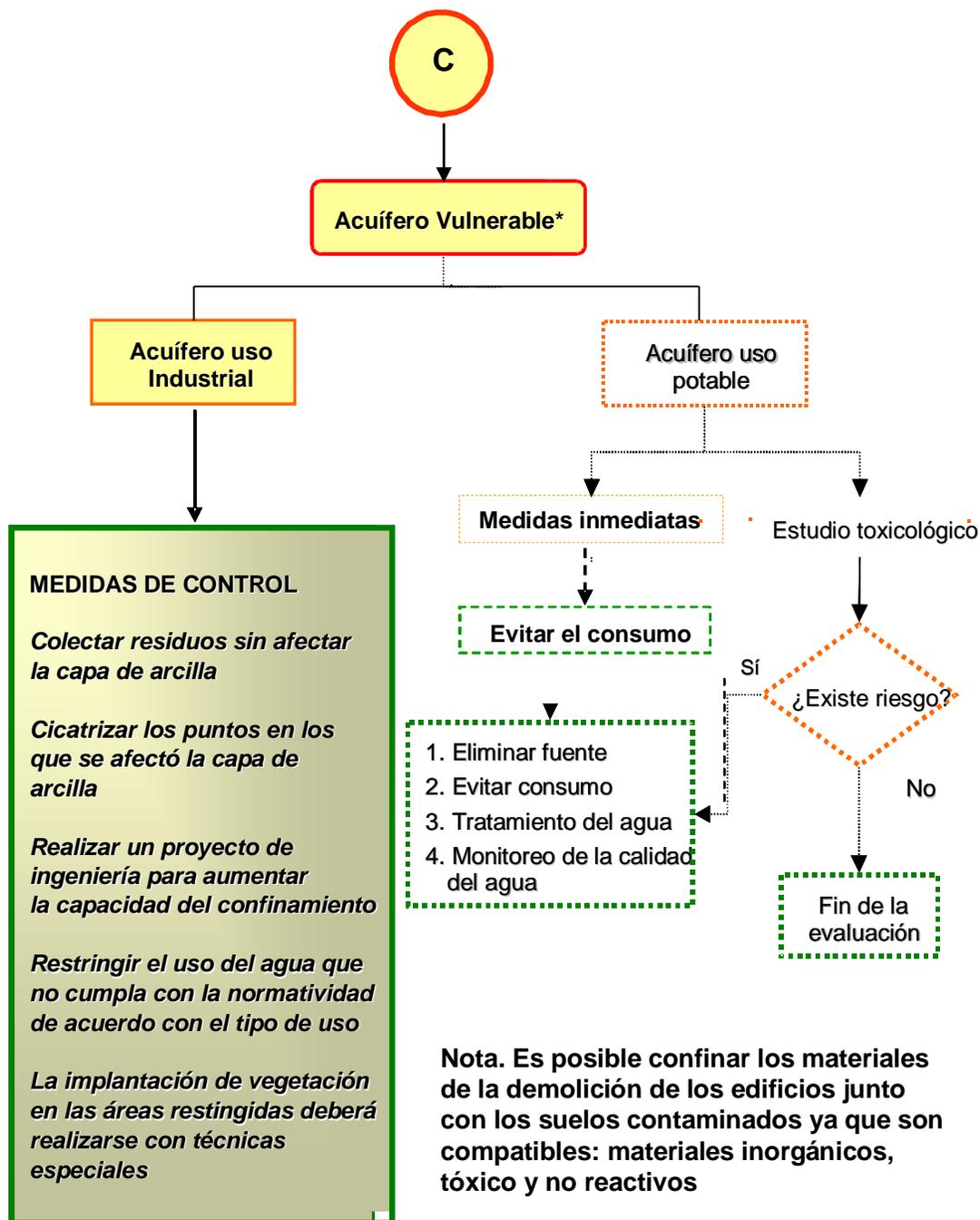


Figura 5.1. Modelo conceptual de riesgo ambiental y su aplicación al predio en estudio (los recuadros con fondo en color señalan los pasos aplicados al predio en estudio) (continuación)

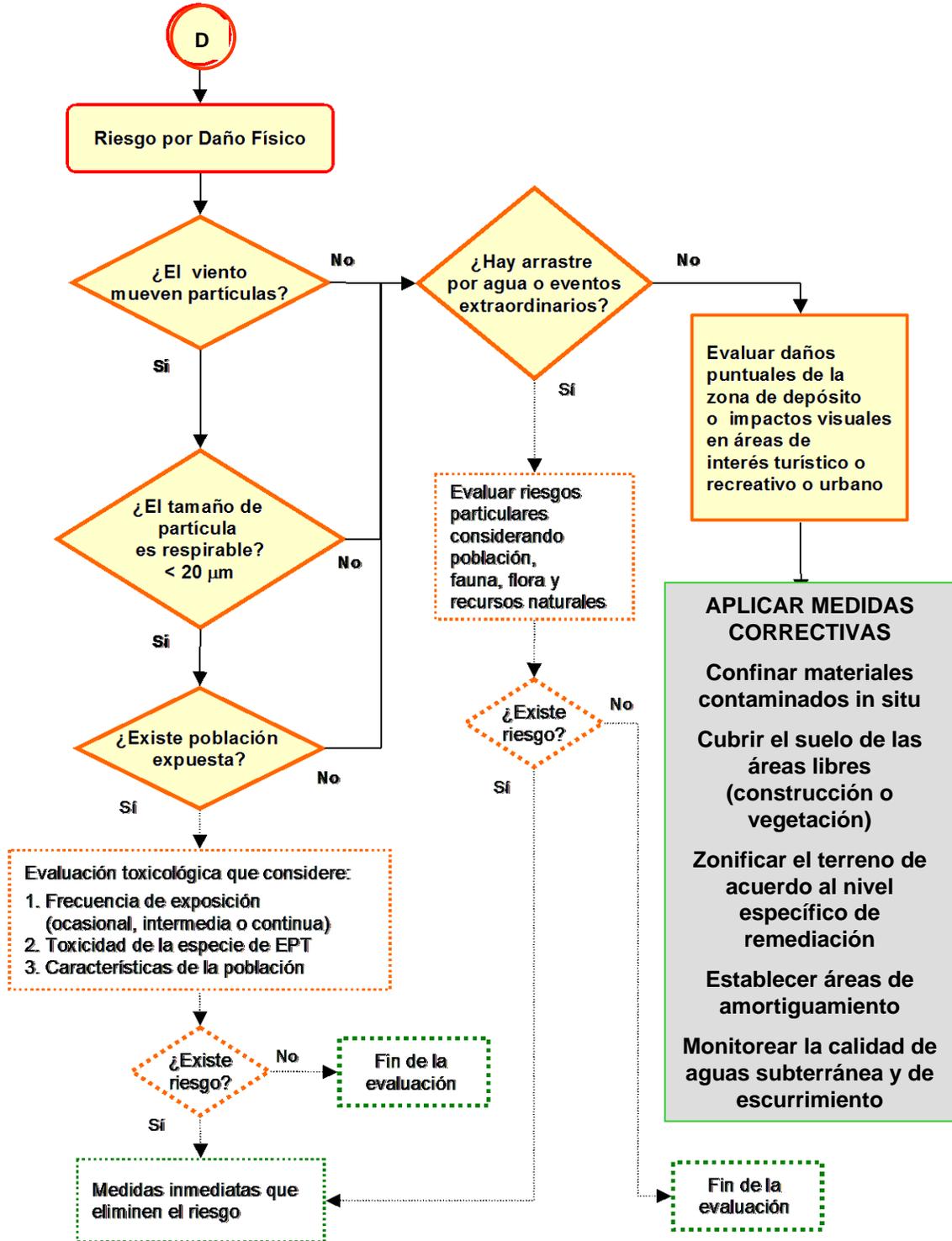


Figura 5.1. Modelo conceptual de riesgo ambiental y su aplicación al predio en estudio (los recuadros con fondo en color señalan los pasos aplicados al predio en estudio) (continuación)

5.2 *Determinación del nivel de remediación de los suelos*

El nivel de remediación de los suelos se fundamentó en los valores de geodisponibilidad del As. La concentración máxima permisible de la fracción soluble determinada para el sitio en estudio fue de 5 mg/L, que es la concentración límite permisible que se utiliza en la norma NOM-052-SEMARNAT-2005 para clasificar a un material como peligroso o no peligroso. También se calculó mediante la aplicación de un modelo de riesgo a la salud, la concentración total de As máxima permisible en el suelo (230 a 500 mg/kg).

Las bases para fundamentar que la concentración geodisponible de 5 mg/L no representa un riesgo para los cuerpos de agua, bajo las condiciones del sitio en estudio; así como las medidas para proteger a la población, son las siguientes:

- a) El As presenta una alta variabilidad de la solubilidad ya que es un elemento de frontera, a diferencia de la mayor parte de los contaminantes que son metales transicionales, los cuales forman especies insolubles a pH básicos como los que presentan los suelos calcáreos del predio en estudio. La valoración de la geodisponibilidad conforma un mejor criterio para establecer concentraciones de remediación de los suelos en estudio que la concentración total, ya que cuando contienen especies diferentes a las originalmente presentes en los residuos industriales, la fracción soluble es independiente de la concentración total²³. En el predio en estudio se identificaron muestras con alto contenido de As total y bajo de As soluble y, en forma opuesta, en otros suelos el contenido total era relativamente bajo pero la fracción soluble era alta. Por ejemplo, la muestra PT-18 contiene 997 mg de As/kg de suelo, pero la concentración soluble es 0.08 mg/L; mientras que la concentración total de As en la muestra PT-12 es de 555 mg/kg, pero su solubilidad es de 0.6 mg de As/L que es casi 10 veces más alta que en la muestra PT-18.
- b) La concentración de As está correlacionada con el resto de los contaminantes, como ya se comentó en los anteriores capítulos, por lo que al remediar suelos con base en la geodisponibilidad de este elemento (fracción soluble en agua meteórica) se logra un control generalizado de todos los EPT, incluyendo al Se.
- c) La Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, determina que no son peligrosos los residuos que liberan menos de 5.0 mg/L de As en el extracto PECT (solución amortiguadora de ácido acético).

La concentración máxima permisible de As en agua potable en México es de 0.025 mg/L y los residuos que contienen una concentración ≤ 5 mg/L de As en su lixiviado no se clasifican como peligrosos, por lo que se considera que los suelos presentan un factor generalizado de retardo de 200.

²³ Lindsay(1979) señala que en suelos que han alcanzado el equilibrio, el mineral más insoluble determina la concentración del elemento potencialmente tóxico en la solución del suelo, y que es independiente de la concentración total.

Cabe mencionar que este factor se puede aplicar al predio en estudio, ya que existen dos capas de arcilla que protegen al acuífero somero²⁴.

Las concentraciones totales de As para la remediación del sitio, se calcularon aplicando el modelo conocido como RBCA, Risk Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites Guide (ASTM-E1739-95). Este modelo como su nombre lo indica fue diseñado para evaluar sitios con derrames de hidrocarburos y en 1988 se adaptó para poder medir el efecto de algunos metales, especialmente Hg y Cd (ASTM- PS104-98).

En el modelo RBCA se toman en cuenta las diferentes rutas de dispersión de contaminantes (mecanismos de transporte) como son aire, aguas subterráneas, subsuelo y suelos superficiales, asumiendo que existen vías de exposición (la manera que un contaminante entra en contacto con el organismo: inhalación, ingestión, contacto dérmico) y organismos expuestos.

Las preguntas que el modelo considera son las siguientes :

- ❑ ¿A cuántos mg de arsénico puede estar expuesto un individuo tomando en cuenta la dosis de exposición expresada en mg de suelo/día?
- ❑ Considerando el periodo de exposición y el peso del individuo, ¿cuál es la cantidad total ingerida, inhalada y absorbida, por las diferentes rutas de exposición?
- ❑ Considerando la expectativa de vida del individuo expuesto ¿cuál es la cantidad total que ingresa en su organismo por día?
- ❑ De la cantidad total de As que entra en el organismo ¿cuál es la cantidad que absorbe respecto a lo que se elimina?

El modelo utiliza dos criterios de cálculo del riesgo, uno para contaminantes que pueden generar efectos tóxicos no cancerígenos y otro cuando es causa probable de cáncer.

En el primer caso (no cancerígeno) se determina el índice de peligro (HQ), que es directamente proporcional a la ingesta de suelo contaminado (I), expresado como mg del suelo ingerido por el peso del individuo en kg por día, e inversamente proporcional a la dosis de referencia oral, que es un valor propio para cada elemento potencialmente tóxico. A continuación se muestra la fórmula:

$$HQ = \frac{I}{RfD} \quad (1)$$

HQ : Índice de peligro (adimensional)

RfD : Dosis de referencia (mg/kg-día), considerada como la dosis de seguridad a la cual no hay efecto alguno (INE, 1999)

Cuando $HQ < 1$, la ingesta del elemento tóxico es menor a la dosis de referencia y, por lo tanto, no se esperan efectos adversos en la salud y la concentración en el suelo no se considera peligrosa. Cuando $HQ \geq 1$, la ingesta del elemento tóxico es mayor que la

²⁴ Para evitar la formación de polvo que pudiera afectar a la población se estableció que la superficie del terreno debía ser cubierta con pasto, cemento y otros materiales.

dosis de referencia, por lo cual se considera que hay probabilidad de daño en humanos y se requiere de acciones de remediación.

En el caso cancerígeno, se calcula el riesgo (R) como el producto de la ingesta de suelo contaminado y la pendiente de la curva dosis-respuesta.

El riesgo de cáncer asociado a un EPT (R) se mide como la probabilidad de que ocurra en una persona respecto a una determinada población.

Los valores aceptables varían de $1.0E-04$ a $1.0E-06$, lo que significa que se acepta que solamente una persona pueda contraer cáncer en poblaciones de diez mil o en un millón de habitantes.

A continuación se muestra la ecuación:

$$R = I \times SF \quad (2)$$

donde:

R : Riesgo

SF : Pendiente de cáncer ("Slope Factor") (mg/kg/día)⁻¹

I : Ingesta de suelos contaminados (mg/kg/día)

En ambos casos el valor de I se obtiene con la siguiente ecuación (3), utilizando los datos recomendados por EPA (1989):

$$I = \frac{CS \times IR \times CF \times FI \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (3)$$

donde:

CS : Concentración del As en suelos y polvos (mg/kg)

IR : Tasa de ingestión de suelos (niños= 200, adultos= 100), (mg-suelo/día)

CF : Factor de conversión ($CF= 1.0E-06$), (adimensional)

FI : Factor de Ingesta ($FI= 1.0$)²⁵

EF : Frecuencia de la exposición ($EF= 350$ días/año)

ED : Duración de la exposición expresada en años (ED en niños = 6 y ED en adultos = 24)

BW : Peso corporal expresado en kg (BW niños = 15 y BW adultos = 70)

AT : Tiempo promedio de exposición expresado en días:

Para el caso "no cancerígeno se consideran 30 años =10 950 días

Para el caso "cancerígeno" se consideran 70 años =25 550 días

El SF es el "*slope factor*" que también se conoce como CSF y es, como ya se comentó, es la pendiente de la gráfica dosis vs respuesta. Este factor representa la potencia del compuesto cancerígeno y se expresa en (mg/kg/día)⁻¹ (Mosler Ed., 2002).

²⁵ Fracción ingerida de la fuente y es adimensional

US-EPA (1996) informa que el RfD para el As es de 0.0003 mg/kg/día y el SF de 1.5. Estos valores fueron obtenidos de los datos de estudios realizados en Taiwan que reportan los efectos a la salud por ingesta “de agua con altas concentraciones de As”, los cuales de acuerdo a Valberg et al. (1997) no son aplicables para valorar la toxicidad de As en suelos, ya que en el agua está soluble y en los suelos se encuentra como minerales o complejos de sorción, cuyas solubilidades son muy variables.

Esta ecuación se aplicó a los suelos del predio en estudio bajo un escenario extremadamente conservador, el cual supuso una exposición continua de la población por ingestión e inhalación de suelo, y que todos los residuos contenían compuestos de As solubles. No obstante, no se consideró la ingestión de agua contaminada pues el agua de los pozos era de uso exclusivamente industrial y se eliminó el factor de absorción cutánea y la inhalación de sustancias volátiles, pues los contaminantes son especies inorgánicas.

Para compensar la sobrestimación del riesgo se incorporó en las ecuaciones el *factor de biodisponibilidad del As* (AA^{26}), que es un valor que expresa cual es la concentración que actúa dentro del organismo.

Las ecuaciones corregidas son:

$$HQ = I * RAF / RfD$$

$$R = I * SF * RAF$$

Donde:

$RAF = B_{\text{suelo}}/B_{\text{referencia}}$ (factor relativo de absorción = biodisponibilidad absoluta en el suelo/ biodisponibilidad absoluta en la sal de prueba)

En el caso de los contaminantes inorgánicos la solubilidad es el principal factor del cual depende la biodisponibilidad. El valor máximo de este factor es 1 y según es menor la acción tóxica de una sustancia dentro de los organismos, el valor tiende a disminuir a 0.

Diferentes compuestos que contienen a un mismo elemento inorgánico potencialmente tóxico, pueden presentar distintos valores de biodisponibilidad, los cuales están relacionados con la solubilidad de cada uno²⁷. Por ejemplo, Freeman *et al.*, (1995) proponen valores de biodisponibilidad del As de 0.20 para suelos y 0.28 para polvo en la zona de influencia de una planta de cobre ubicada en Anaconda, Montana, EEUUA, con condiciones comparables a las del sitio de estudio. Estos valores de biodisponibilidad relativa fueron calculados con base en los resultados de un experimento realizado con monos que se consideran organismos fisiológicamente similares a los humanos y que fueron criados en un ambiente libre de EPT. Durante el experimento se les administró, por vía oral suelo y polvo con As de Anaconda y después se midió la cantidad que habían absorbido de este elemento.

De acuerdo a Davis *et al.* (1996) los valores de biodisponibilidad que se obtuvieron del experimento con monos, son hasta cinco veces más bajos que cuando se calculan para agua contaminada con As, ya que los residuos mineros contienen principalmente arseniatos de metales transicionales o arsenopirita, que no son totalmente solubles.

²⁶ AA= “Arsenic Absorption”

²⁷ Medir la biodisponibilidad requiere de mucho tiempo y recursos, por lo que se valora la bioaccesibilidad, que es la solubilidad del compuesto potencialmente tóxico bajo condiciones que simulan las del sistema digestivo (estómago -intestino).

Cuando se aplican estos datos de biodisponibilidad en las fórmulas (1) y (2), para una población infantil con un riesgo aceptable de $1.0E-04$ para el caso cancerígeno y un índice de peligro (HQ) de 0.8 para el caso no cancerígeno, se obtiene un intervalo de concentración máxima permisible para As en suelos de 220 a 500 mg/kg (Cuadro 5.1).

Cuadro 5.1. Concentración de As en suelos (mg/kg) calculada para un riesgo de 1×10^{-4}

Caso	Riesgo (R)	Índice de peligro (HQ)	Biodisponibilidad del As (AA)	Concentración de As en suelos, (mg/kg)
Cancerígeno	1.00E-04		0.28	220
	1.00E-04		0.2	325
No Cancerígeno		0.8	0.28	350
		0.8	0.2	500

En la Figura 5.2 se muestran las áreas en que los suelos presentaban valores de pH mayor a 8.8 (mediana de este parámetro en los suelos de la zona habitacional), concentraciones geodisponibles mayores a 5 mg/L y concentraciones de As total arriba de 400 mg/kg, valor que está dentro del intervalo de concentraciones permisibles con base en el riesgo a la salud (Cuadro 5.1). La mayor parte de los suelos que tuvieron que colectarse y confinarse durante las actividades de limpieza pertenecen a estas áreas. Como se puede ver en la Figura 5.2 el pH es un parámetro importante para la zonificación, ya que como ya se ha comentado, los residuos presentaban una alta basicidad, especialmente las paspurrias (carbonatos y arseniatos de calcio).

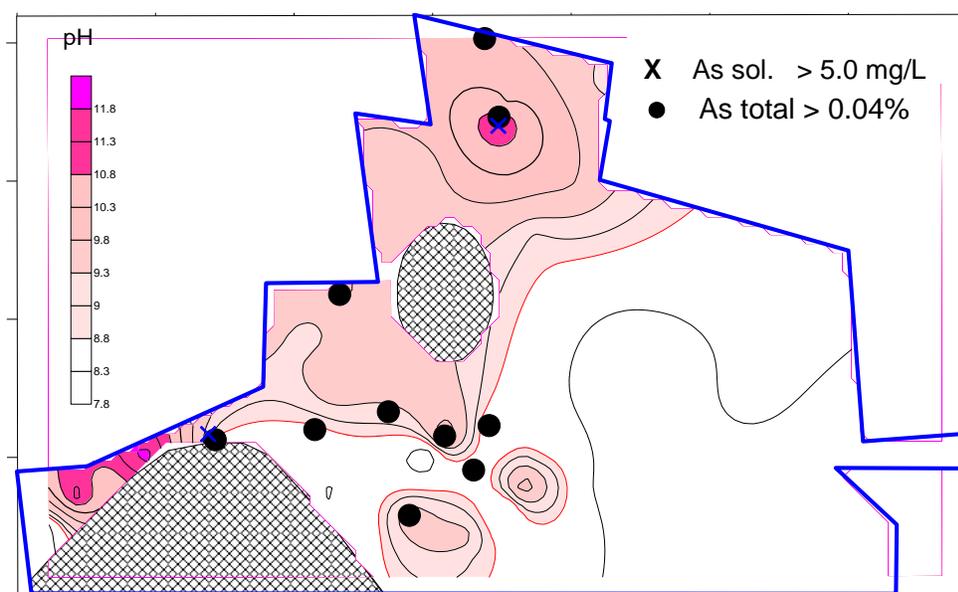


Figura 5.2. Áreas de influencia de suelos con pH mayores a 8.8, y con sitios con As soluble mayores a 5.0 mg/L y concentraciones de As total superiores a 400 mg/kg

5.3 Propuesta de zonificación

Se plantearon las siguientes zonas para el predio con el objeto de minimizar el riesgo ambiental y respetar los usos del suelo que contemplaba el proyecto arquitectónico.

- ❑ Zona del confinamiento “I”
- ❑ Zona de amortiguamiento “II” (áreas de jardines, usos recreativos y estacionamiento)
- ❑ Zona usos habitacional y servicios “III”
- ❑ Zonas no estudiadas (edificios) “IV”

Para cada una de ellas, se establecieron condiciones de limpieza y condicionantes específicas, las cuales se describen a continuación:

a) Zona confinamiento “I”

Comprende el área del confinamiento existente antes del estudio (3 hectáreas) y el área propuesta para construir el segundo confinamiento. Las recomendaciones fueron:

- ❑ Establecer un área libre perimetral de 12 metros de ancho alrededor del confinamiento
- ❑ Construir pozos de monitoreo en zonas no contaminadas y realizar análisis de agua con una periodicidad semestral o anual para controlar los valores de concentración del As y Se.
- ❑ Realizar las acciones inmediatas de mantenimiento del área del confinamiento: revisar las fisuras externas en el costado norte, limpiar el sistema de captación de agua pluvial con la canaleta perimetral de la base, dar mantenimiento a los canales, revisar anualmente el recubrimiento de arcilla en los taludes y hacer un levantamiento topográfico del confinamiento.
- ❑ Establecer un sistema de mantenimiento del confinamiento a largo plazo.
- ❑ No utilizar la zona de confinamiento que incluye los 12 metros de restricción para habitación o servicios; excepto para estacionamiento de autos. Las obras que requiere el estacionamiento no deben provocar cambios que puedan afectar el proyecto original, respecto a la seguridad y funcionalidad del mismo.
- ❑ El proyecto de ingeniería para la construcción del nuevo confinamiento o la ampliación del existente debe cumplir con los lineamientos de confinamientos en formación geológica estable.
- ❑ En caso de establecer vegetación en la zona de confinamiento, se deberá evitar que las raíces traspasen la capa de arcilla compactada, para lo cual se recomienda seleccionar especies cuyas raíces sean someras y requieran de poca agua, o manipular los árboles para que las raíces crezcan en sentido horizontal, de acuerdo a las técnicas para establecer vegetación arbórea en confinamientos (Cairney T., 1995).

b) Zona de amortiguamiento "II"

En el área que históricamente fueron almacenados residuos y donde se identificaron la mayor cantidad de residuos en los suelos, incluyendo a los que son alcalinos y las concentraciones solubles son las más altas, se requiere:

- ❑ Remover los materiales contaminados hasta una profundidad máxima de 60 cm, con el fin de no alterar la capa de arcilla superior y enviarlos a confinamiento en formación geológica estable (*in-situ*). Para determinar hasta donde se remueven los materiales se recomienda medir el pH, pues los materiales no afectados presentan un pH menor a 8.8.
- ❑ El control final debe realizarse cuantificando la concentración soluble o total del As en los suelos para asegurarse que no sobrepasan los valores de remediación establecidos: 500 g de As_{total} /kg de suelo o 5 mg/L de $As_{soluble}$ (fracción extraíble en agua meteórica, en relación de 1:50 sólido:agua con agitación de 16 a 24 horas).
- ❑ En las zonas abiertas en las que se establezca vegetación se debe proteger la superficie con una capa de material limpio y grava que evitará los movimientos de agua del subsuelo hacia la superficie (evapotranspiración). Se pueden utilizar materiales orgánicos, como la composta y luego colocar la vegetación, evitando mover suelo de zonas alejadas y generar un impacto colateral. En las áreas recreativas que se ubiquen en esta zona se recomienda utilizar la misma técnica cuando no se cubra el piso con cemento u otros materiales de construcción.
- ❑ En los puntos donde se rompió la capa de arcilla, se debe remover el material impactado hasta una profundidad aproximada de 3 metros, se debe rellenar con arcilla limpia y compactarse para sellar eficientemente. La profundidad exacta debe determinarse durante los trabajos de limpieza con base en la concentración de As, la cual no deberá ser mayor a los niveles de remediación establecidos
- ❑ Los usos permitidos en esta zona de amortiguamiento son área de jardines, actividades recreativas y estacionamiento.

c) Zona de uso habitacional y de servicios "III"

- ❑ Se ubicarán las casas habitación en esta zona que es la menos impactada (área sur del predio), ya que sus niveles de contaminación son bajos y no representan un riesgo inclusive sin realizar ninguna actividad de limpieza.

d) Zonas no estudiadas "IV"

- ❑ Las zonas donde había construcciones de oficinas y de operación no fueron muestreadas, por lo que es necesario que cuando se demuelan las construcciones se lleve a cabo la evaluación del suelo y se determine si la capa de arcilla está afectada, en cuyo caso habrá que cicatrizarla y cumplir con las condiciones de remediación acordes al uso que se les vaya a dar.
- ❑ Los materiales de la demolición podrán ser confinados junto con los residuos colectados, pues no existe incompatibilidad química. Los materiales reciclables como metales y vidrio deberán ser preferentemente reciclados.

Si en estas áreas se encontraran residuos diferentes a los antes descritos, se deben seguir las siguientes indicaciones:

- ❑ Residuos y materiales que contengan sustancias orgánicas no biodegradables como hidrocarburos, plaguicidas, etc., así como residuos reactivos o explosivos deberán ser enviados a una empresa autorizada para su manejo y no mezclarse con los residuos de origen inorgánico que van a ser confinados.
- ❑ Residuos corrosivos de origen inorgánico podrán ser estabilizados y confinados *in situ*.

Recomendaciones Generales:

- ❑ Las aguas de escurrimiento deben ser enviadas a un depósito, por ejemplo, el tanque redondo y se controlará su calidad. De acuerdo a los resultados de los análisis se determinará si es posible utilizarla directamente o requiere de un tratamiento previo. Los límites de concentración de los contaminantes se establecerán con base en la normatividad vigente para cada uso.
- ❑ En el caso de que se utilice agua de los pozos para riego deberá confirmarse si cumple con la calidad para ese fin, especialmente en lo relacionado con su contenido de sales de Na, As y Se.

5.4 Ejemplo de una distribución de la zonificación

En la Figura 5.3 se presenta un ejemplo de la zonificación del predio que minimiza la cantidad de materiales a confinar, evita el transporte de materiales peligrosos y aumenta la seguridad desde un punto de vista ambiental, pues facilita las labores de mantenimiento y monitoreo, además de que se crean zonas verdes en un área altamente impactada. Además, puede funcionar como un paradigma de solución para muchos otros sitios con situaciones similares.

En este ejemplo, las áreas de vivienda, deportiva y las zonas de edificios se incluyen en la zona de uso habitacional y de servicios. Desde la zona habitacional y de servicios el paisaje, los confinamientos se visualizan como lomeríos o mastabas²⁸, rodeados de vegetación y con un fondo de estructuras industriales muy elevadas que semejan esculturas industriales.

Se propone construir otro confinamiento y se señala un área posible (sin forma definida la cual dependerá del proyecto de ingeniería). Se considera no destruir la capa de arcilla natural, así como se busca crear un conjunto visualmente agradable por estar rodeado de zonas verdes, las cuales deben desarrollarse preferentemente con flora local, y que cuente con áreas libres para realizar deporte y actividades culturales. Se recomienda mantener el humedal ya que purifica el agua y crea un ambiente refrescante.

²⁸ **Mastaba** (voz árabe que significa *banco*) es la edificación funeraria del **antiguo Egipto**, con forma troncopiramidal, de base rectangular.

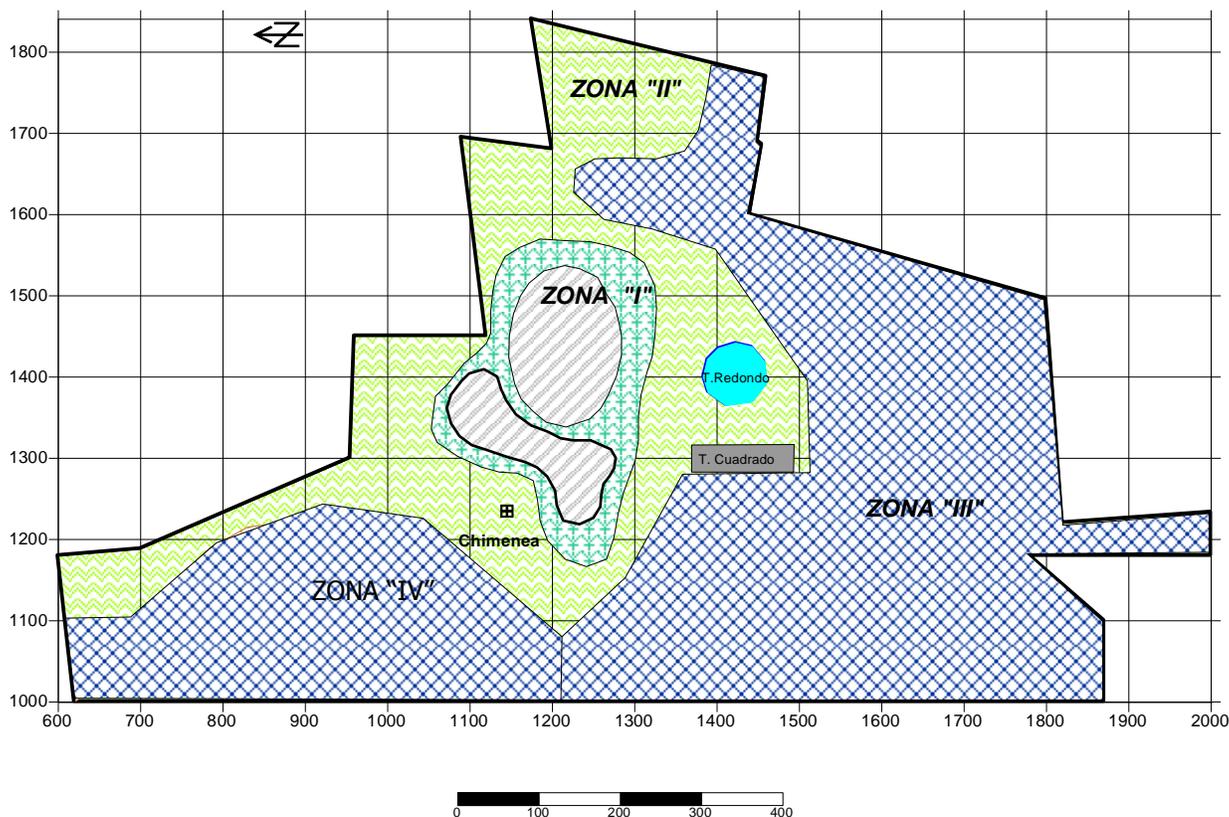


Figura 5.3. Propuesta de zonificación

5.5 Seguimiento de los trabajos de remediación del predio en estudio

A partir de que las autoridades ambientales competentes dieron la autorización a la empresa para remediar el sitio y aislar definitivamente sus residuos peligrosos en el predio de su antigua Planta Monterrey (Autorización No. 19-39-GM-VIII-15-2001), se iniciaron las actividades de remediación cumpliendo las recomendaciones del estudio. Fue el primer caso en México, en el que se permitió la construcción de un confinamiento "in situ" y se autorizó la construcción de casas y servicios.

Durante las labores de remediación se contó con la participación de firmas de ingeniería, consultores y especialistas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM). A continuación se describen los principales resultados de los trabajos de remediación, de acuerdo a los datos aportados por los grupos participantes y las visitas de campo realizadas.

Se construyó un nuevo confinamiento (Confinamiento 2) ya que los estudios geotécnicos indicaron que se requería un nuevo sitio de disposición, pues el aumento de material en el Confinamiento 1 afectaría su estabilidad física al excederse la capacidad de carga del terreno. El volumen de materiales que se almacenaron en este nuevo Confinamiento 2 fue de aproximadamente 156 000 m³ y quedó distribuido de la siguiente manera:

a) residuos más suelos, 42 %; b) escombros, 37 %; c) arcilla limpia en taludes y capelo, 18 % y d) base de grava-arena para el capelo, 3 %.

Se removió una primera capa de aproximadamente 30 cm de espesor de los residuos y suelos contaminados donde las concentraciones de As soluble superaron el límite de remediación establecido (5.0 mg/L); así como en donde no había datos de As soluble, pero las concentraciones de As total eran más altas que el valor máximo establecido y presentaban un pH > 8.8, valores que indicaban indirectamente la presencia de residuos.

Después de la remoción de los residuos y suelos contaminados, el laboratorio ITESM (Clave CCA-LGA-0270204-r1) realizó los análisis de control en 237 muestras de suelos tomadas en una red (cuadros de 50 x 50 m) que abarcaba todo el terreno incluyendo la zona de demolición. Esta actividad fue supervisada por personal del Departamento de Ingeniería Ambiental de la UANL. El análisis de los datos se realizó por áreas de exposición de acuerdo a lo que recomienda la US-EPA (1996) para valorar el riesgo. Las 237 muestras se distribuyeron en 42 áreas de exposición. El número de las áreas de exposición y sus dimensiones (aprox. 1.4 hectáreas) se definieron con base en la forma irregular del terreno. Al 88 % de las áreas de exposición de aproximadamente 1.4 hectáreas le correspondieron 6 muestras simples y al resto de menor dimensión (< 0.5 hectáreas) entre 2 y 4 muestras simples.

Se removió una segunda capa adicional de suelo contaminado en los 17 sitios de las diferentes áreas de exposición donde la concentración de As soluble varió entre 6.2 y 27.2 mg/L, concentraciones superiores al límite de remediación establecido (5.0 mg/L). Como una medida adicional en 27 sitios de otras áreas de exposición donde las concentraciones de As soluble variaron entre 2.0 y 4.9 mg/L también se removió una segunda capa adicional de suelo y se envió al confinamiento.

Una vez retirada la segunda capa adicional de suelo en los sitios antes señalados, el ITESM realizó los análisis de control respectivos. El análisis de los resultados indicó que en 14 sitios se obtuvieron concentraciones de As soluble superiores al límite de remediación establecido; por lo que en estos sitios fue necesario remover una tercera capa adicional de suelo contaminado.

Una vez removida la tercera capa adicional de suelo en estos 14 sitios, el ITESM volvió a tomar muestras para un nuevo control. Un resumen de los resultados de los análisis se presentan a continuación:

- ❑ La media (1.2 mg/L) y la mediana (0.7 mg/L) de las concentraciones de As soluble muestran una disminución con relación a los análisis realizados en la etapa I de remediación.
- ❑ En cada una de las áreas de exposición (AE) de la “zona industrial” la media y la mediana de las concentraciones de arsénico soluble variaron entre 0.2 y 3.4 mg/L y entre 0.2 y 2.1 mg/L respectivamente, que son inferiores al límite de remediación establecido.

En las Figuras 5.4 y 5.5 se puede observar el aspecto general del predio en estudio después de los trabajos de remediación para su integración urbana.



Figura. 5.4 Vista aérea del predio después de la remediación de los suelos en donde se pueden observar los dos confinamientos construidos para almacenar los residuos de naturaleza inorgánica



Figura 5.5 Vista de los confinamientos construidos en el predio en estudio

■ CONCLUSIONES

El aporte más importante de este estudio fue la identificación de los mecanismos de atenuación del As mediante la formación de arseniatos de Pb simples o mixtos. Se demostró teórica y experimentalmente la formación de estos compuestos de baja solubilidad en sitios donde hubo actividad minero-metalúrgica, que reducen en forma muy importante la geodisponibilidad del As y, en consecuencia, su peligrosidad.

En la literatura internacional se ha informado que los mecanismos de atenuación natural del As están relacionados con la formación de precipitados con Fe o a procesos de sorción²⁹ en oxi-hidróxidos de Fe, o en calizas y arcillas. Sin embargo, en las muestras estudiadas, el Pb juega un papel más importante que el Fe o el Ca, lo cual no ha sido reportado en la literatura, posiblemente por las condiciones que imperan en la mayor parte de los sitios que se han llevado a cabo los estudios.

En los suelos contaminados del predio en estudio, la relación de Pb/As era mucho más alta que la de Fe/As como generalmente sucede en suelos naturales en los cuales la concentración de Pb es muy baja y la de Fe es la dominante.

En suelos con valores de pH análogos a los de suelos no afectados de la región, las concentraciones solubles de As determinadas en agua meteórica resultaron bajas e independientes de la concentración de As total.

En los suelos donde no ocurrieron procesos de atenuación, se determinaron los más altos valores de pH y de As soluble, ya que este elemento estaba formando arseniatos de calcio. La medición del pH y la C.E. fueron parámetros que permitieron identificar en campo los sitios de mayor riesgo.

Las extracciones secuenciales permitieron identificar a los suelos en que habían ocurrido mecanismos de atenuación natural, ya que se observó que presentaban bajas extracciones con agua y altas con solución NaOH, y el mayor porcentaje correspondía a la fracción residual. Sin embargo, en los sistemas en los que domina la precipitación por sobre la sorción, como es el caso de estudio, la interpretación de los resultados de las extracciones debe ser muy cuidadosa. Por ejemplo, la extracción con bicarbonato que generalmente se asocia a fenómenos de desorción física, produjo un aumento del pH y la consecuente disolución de precipitados.

Los valores calculados teóricamente mediante simulaciones termodinámicas³⁰ fueron análogos a los valores experimentales de As obtenidos durante el fraccionamiento a diferentes pH, lo cual conforma una robusta evidencia de que la precipitación es el mecanismo más importante de control de la solubilidad de este elemento.

Mediante microscopía electrónica MEB-EDS y MET se identificaron partículas que contenían arseniatos de plomo, los cuales habían sido predichos en las simulaciones teóricas. Esto constituye una evidencia irrefutable de la presencia de estos compuestos en

²⁹ El término "sorción" se utiliza para todos los posibles mecanismos por los cuales una especie química presente en la solución entra en contacto con la superficie de un sólido (adsorción física, adsorción química, absorción y coprecipitación) (Hochella, Jr. M.F. y White, A. F. 1990).

³⁰ En las simulaciones termodinámicas no se consideraron los procesos de adsorción.

los suelos que reducen la solubilidad del As respecto a los compuestos presentes en los residuos. Los arseniatos de plomo que se identificaron por TEM y mediante modelación teórica son la *duftita* y la *hidroximetita*; aunque también con base en las distancias obtenidas en el patrón de difracción, se propusieron a la *arsenbrackebuschita* y la *arsentusumebita*. Estos dos últimos minerales no se incluyeron en las simulaciones termodinámicas pues no hay datos de las constantes de formación.

En conclusión, la importancia del Pb respecto al Fe como elemento que controla la solubilidad del As en sitios minero-metalúrgicos, se debe principalmente a la alta relación de Pb/Fe en estos suelos contaminados en comparación con los valores que presentan los suelos naturales. La interacción entre el $Pb(OH)_2$ y los arseniatos se favorece por las siguientes razones: a) los residuos denominados paspurrias contienen hidróxido de plomo y arseniatos de calcio ambos compuestos muy alcalinos, b) el PZC del $Pb(OH)_2$ es 11 mientras que el de los óxidos de Fe son más bajos, lo que favorece la adsorción de los arseniatos en la superficie de las partículas de plomo a pH superiores a 10; c) la reducción del pH por el efecto del CO_2 es muy importante pues se alcanzan valores en que la formación de arseniatos de plomo es más favorable que la de los arseniatos de calcio.

Respecto al diagnóstico ambiental las conclusiones más importantes son:

El estudio de la calidad de las aguas subterráneas muestra que la presencia de As y Se en el agua de los pozos de la zona de estudio no es de origen natural y está relacionado con la actividad industrial. Contribuyen en forma importante aquellas actividades en que se utilizan materias primas que contienen a estos elementos, como es la fabricación de vidrio.

Los pozos para abastecimiento de agua potable que pertenecen al Servicio de Agua y Drenaje de Monterrey (SADM), presentan concentraciones de As y Se por debajo del límite permisible de la NOM-127-SSA-1994 para aguas de consumo humano

Los muestreos realizados periódicamente en los pozos de monitoreo ubicados dentro del predio indican que la contaminación del acuífero presenta un comportamiento estacional y que la fuente del As y Se, son arrastres de partículas de suelo o lixiviados durante la época de lluvias. No se detectaron metales pesados (Pb, Cd, Zn, Cu, etc.) en el agua subterránea posiblemente por la baja solubilidad de sus compuestos.

Las dos capas de arcilla constituyen una importante protección del acuífero, siempre y cuando no se afecten por obras o actividades antropogénicas.

La presencia de As y Se en el acuífero no representa un riesgo para la población humana ya que es somero, confinado y de bajo consumo, y se usa únicamente para el abastecimiento de industrias.

Se identificaron cuatro tipos de residuos que se dispersaron en los suelos pero los más importantes son las paspurrias (carbonatos y arseniatos de calcio) y las escorias antimoniales.

Las mayores concentraciones de EPT se determinaron en la capa superficial del suelo, especialmente en las zonas en las que se observa todavía la presencia de residuos.

Los suelos contaminados con residuos se identificaron principalmente en las áreas situadas al norte del predio donde se llevaban a cabo las actividades industriales. La contaminación se presentaba en los primeros 70 cm de profundidad y disminuía drásticamente a concentraciones de fondo

La construcción del confinamiento en formación geológica estable fue la opción que representó menor riesgo ya que evitó el transporte por zonas urbanas de suelos contaminados y por las características de impermeabilidad del subsuelo garantizan el aislamiento de los residuos confinados. La decisión de construir el confinamiento sobre la superficie, evitó la destrucción de la capa de arcilla a la vez que facilita las labores de mantenimiento y monitoreo.

El modelo conceptual para evaluar el riesgo que se desarrolló con base en el comportamiento geoquímico de los contaminantes es aplicable a otros casos. La fracción geodisponible del contaminante complementariamente con la concentración total fue un criterio aplicado en este estudio que fue incluido posteriormente en la norma ambiental NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Los criterios de remediación del sitio en estudio aseguran que no haya riesgo para la población. Se establecieron lineamientos de control y recomendaciones específicas para cada una de las zonas establecidas de acuerdo a los diferentes usos urbanos.

Los criterios de remediación propuestos son:

- ❑ Límite de remediación: 500 mg As total/kg de suelo o 5 mg/L de As soluble medido en un extracto de agua meteórica. Con la concentración de As total se obtiene un valor de riesgo de 10^{-4} que es el exigido por la EPA para uso residencial.
- ❑ Zona de amortiguamiento: coleccionar los materiales que presenten una C.E. mayor a 1 000 μ mhos/cm y un pH mayor de 10.33, pues son los que pueden liberar elementos potencialmente tóxicos hasta una profundidad máxima de 60 cm, para no afectar la capa de arcilla. Comprobar la concentración de As, aplicando el límite de remediación.
- ❑ Zona de confinamiento. Sellar los puntos específicos en que la capa de arcilla se destruyó, removiendo el material hasta alcanzar el nivel de remediación establecido.

En forma general se considera importante señalar que:

Es necesario complementar los resultados de los mecanismos de atenuación natural mediante la obtención de diversos arseniatos de metales transicionales en el laboratorio y la determinación de su biodisponibilidad, pues las simulaciones termodinámicas indican que son solubles a pH=0 y no se conoce si bajo las condiciones del estómago humano se pueden disolver los precipitados o se puede reducir el As(V).

En todos los casos en que se propongan mecanismos de atenuación natural como control del riesgo ambiental, se requiere estudiar el fenómeno a nivel molecular para poder determinar si conforman soluciones seguras bajo condiciones ambientales variables.

Es importante que en la normatividad vigente se incluyan en los estudios de evaluación de riesgo ambiental, los conceptos de geodisponibilidad y biodisponibilidad; y se acote los alcances de las mediciones de las concentraciones totales.

■ BIBLIOGRAFÍA

- Anawar, H. M., Akai, J., Sakugawa, H. (2004)** Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. *Chemosphere*, 54, 753-762.
- Andelman, J. B., y Underhill, D. W. (1987)**. Health effects from hazardous waste sites, Ed. Lewis Publishers, USA, 294 pp.
- Armienta, M. A., Rodríguez, R., Aguayo, A., Cenicerros, N, Villaseñor, G y Cruz, O. (1997)**. Arsenic contamination of Groundwater at Zimapán, México. *Hydrogeology Journal*, 5(2), 39- 46
- Armienta, M.A., Villaseñor, G., Rodriguez, R., Ongley, L.K., Mango, H. (2001)** The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology*, 40 (4-5), 571-581.
- ASTM (1995)**. American Society for Testing and Materials. Risk- Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites, Designation: E 1739-95
- ASTM (1998)**. American Society for Testing and Materials. Risk- Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites, Designation: PS 104-98
- ATSDR (2007)**. Toxicological profile for arsenic U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. USA
- Azcue J. M., Nriagu, J. (1994)**. Arsenic: Historical Perspectives. En: *Arsenic in the Environment*. Part 1. Nriagu, J.O ed. *Advances in Environmental Science and Technology*. 26. John Wiley. New York.
- Bargalló M. (1962)**. Tratado de Química Inorgánica. Ed. Porrúa. México pp. 1133.
- Barnett, V. (1984)**. Elements in sampling theory. Hodder Stoushton, London.
- Bhumbla, D. K., Keefer, R. F., (1994)**. Arsenic Mobilization and bioavailability in soils. En: *Arsenic in the Environment*. Part 1. Nriagu, J.O ed. *Advances in Environmental Science and Technology*. 26. John Wiley. New York.
- Bothe, J. V., Jr. Brown, P. W., (1999)**. Arsenic Immobilization by calcium Arsenate Formation. *Environmental Science Technology*. 33, 3806-3811.
- Bowell, R.J., 1994**. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9, 279–286.
- Bratter, P. & Schramel, P. (1984)**. Trace element analytical chemistry in Medicine and Biology, Ed. Walter de Gruyter, Alemania, 761 pp.
- Buonicore, J. A. (1996)**. Clean up criteria for contaminated soil and groundwater. American Society for Testing and Materials ASTM. USA, 435 pp.
- Cairney, T. (1995)**. The re-used of contaminated land. *Handbook of pollution and hazardous materials compliance*. Merceel Dekker, Inc. USA, 503 pp.
- Cebrian, M. E., Albores, A., García-Vargas, G., del Razo, J. M. y Ostrosky-Wegman, P. (1994)**. Chronic Arsenic Poisoning in Humans. The Case of Mexico. En: JO Nriagu (ed) *Arsenic in the Environment*, Part II: Human health and ecosystem effects.

- CNA (1997).** Integración del inventario de agua subterránea y actividades de carácter geohidrológico en el acuífero de la zona Metropolitana de Monterrey, Nuevo León. Comisión Nacional del Agua. D.F., México.
- CNA (1998).** Estudio de simulación hidrodinámica de los acuíferos de la zona metropolitana de la ciudad de Monterrey, N.L.. Gerencia de Aguas Subterráneas. Comisión Nacional del Agua. D.F., México.
- CNA (1999).** Guía de Muestreo de Aguas Subterráneas, México, CNA, 57 pp.
- CNA (2002).** Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero área Metropolitana de Monterrey, estado de Nuevo León. Comisión Nacional del Agua. Subdirección General Técnica. Gerencia de Aguas Subterráneas. Subgerencia de Evaluación y Modelación Hidrogeológica
- Cotton, A. F., Wilkinson, G. (1973).** Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa-Wiley, México, 1173 pp.
- CRC (1974).** Handbook of chemistry and physics. Weast R.C. Editor. 55th edition. EEUUA.
- Cullen, W. & Reimer, J. K. (1989).** Arsenic Speciation in the Environment. Chemical Reviews 89. 713-764
- Dabekaussen, R., Droppert, D., Demopolous, G.P. (2001).** Ambient pressure hydrometallurgical conversion of arsenic trioxide to crystalline scorodite. CIM Bulletin, 94(1051), 116-122.
- Davis A, Ruby MV, Bloom M, Schoof R, Freeman G, Bergstrom PD (1996).** Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. Environ Sci Technol 30:392-399.
- Demopoulos, G.P., Droppert, D.J. van Weert, G. (1995).** Precipitation of crystalline scorodite (FeAsO₄.2H₂O) from chloride solution. Hydrometallurgy. 38. 245-261.
- Demopoulos, G.P., Droppert, D.J. y van Weert, G. (1994).** Options for the Immobilization of Arsenic as Crystalline Scorodite. Impurity Control and Disposal in Hydrometallurgical Process, B. Harris and E. Krause (Editors), CIM, Montreal, Canada, p. 57-69.
- Drever, J.I. (1997).** *The Geochemistry of Natural Waters*, Printers Hall, USA, 436 pp.
- EPA Method 1311.** TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).
- EPA Method 3051.** Microwave Assisted Acid Digestion (sludges, soils)
- EPA Method 6010A.** Inorganics by ICP-Atomic Emission Spectroscopy.
- EPA Method 7000A.** Metals by AA (Atomic Absorption Methods).
- EPA Method 7062.** Antimony & Arsenic-AA Gaseous Borohydride
- EPA Method 9045C.** Soil and Waste pH.
- Filippou, D. y Demopolous, G.P.(1997).** Arsenic Immobilization by Controlled Scorodite Precipitation. JOM, Vol.49. No. 12, 52-55.
- Florence, T. M. (1982)** The speciation of trace elements in waters. Talanta 29, 345-369.

- Frankenberger, Jr. W. T. (2002).** Volatilization of Arsenic. En: Frankenberger, Jr. W. T. Ed. Environmental chemistry of Arsenic. Marcel Dekker, Inc. USA.
- Frankenberger, W. T. (1998).** Effects of trace elements on arsenic volatilization Soil biology & biochemistry, 30(2), 269-274
- Frau, F., Biddau, R. y Fanfani, L., (2008)** Effect of major anions on arsenate desorption from ferrihydrite-bearing natural samples. Applied Geochemistry 23, 1451-1466.
- Freeman, G.B. , R. A. Schoof, M.V. Ruby, A.O Davis, J.A. Dili, S.C. Liao, C.A. Lapin and P.D. Bergstrom (1995).** Bioavailability of Arsenic in Soil and House Dust Impacted by Smelter Activities Following Oral Administration in Cynomolgus Monkeys. Toxicol. Sci. 28: 215-222
- Galvao, L. y Corey, G. (1987).** Arsénico. Serie Vigilancia. Ed. OMS. México.
- Garza-Villarreal, G. (1995).** Atlas de Monterrey, Gobierno del Estado de N. L., UANL, IEUNL, COLMEX, 509 pp.
- Goh, K-H. y Lim, T. (2005)** Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. Applied Geochemistry, 20,229-239.
- Greenwood, N. N. y Earnshaw, A. (1997).** Chemistry of the Elements. Pergamon Press. 2a Ed. Pp. 637-697.
- Gutiérrez Ruiz, M., Romero Chávez, F., Rosas Gómez, H. (2001).** "Fisicoquímica de los residuos mineros". En: Almacenamiento de Residuos Mineros en México. Rev. Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, México, pp.117-125
- Gutiérrez, R. M. (1998).** Evaluación de la peligrosidad de las escorias de la planta de San Luis Cobre, S.L.P., Informe técnico para Industrial Minera México. 33 pp.
- Gutiérrez, R. M., Macías, G. P. (1999.a).** Sistemas Integrales de valorización de Desechos. Revista Técnica Panorama Ambiental, AIDIS- Puerto Rico, 4(1), 21-27.
- Gutierrez-Ruiz, M. E., Palacio-Prieto, J. L. (1987)** Primeros resultados del estudio de contaminación por jales en el norte de Mexico (Sonora, Chihuahua y Coahuila). Reporte para la Direccion General de Prevencion y Control Ambiental, SEDUE, Facultad de Química-Instituto de Geografía, UNAM
- Gutiérrez-Ruiz, M., Luna-González, L. Cenicerros-Gómez, A. Morales-Manilla, L.M., Romero, F. y López Blanco-J (2008).** Valores de Fondo de Metales Potencialmente Tóxicos. . 2° Seminario Latinoamericano sobre la Remediación de Sitios Contaminados. Secretaría de Relaciones Exteriores, México D.F. 4 y 5 de Diciembre, 2008. Organizador: SEMARNAT, GTZ, ReLASC y SER.
- Gutiérrez-Ruiz, M.E., Fernández -Lomelin, P., Sommer Cervantes, I., Busch, J., Martínez, J.L. Torrents C., A.(1999.b)** "Speciation and Dispersion of Arsenic in a Tailings Dam and Surrounding Soils". In Proc. Pan-Asia Pacific Conference on Fluoride and Arsenic Research. 15-20 Aug. Shenyang City, Liaoning Province, China.
- Hydrometrics (1992).** Waste containment facility. Industrial Minera México, Monterrey Plant, Monterrey, México. Hydrometrics, Inc.. Montana, USA. 60 pp. Informe interno.
- ICGA (1991).** Estudio de mecánica de suelos para el recubrimiento de las paspurrias de la Planta Monterrey de Industrial Minera México, S.A. de C.V.. Ingenieros Civiles y Geólogos Asociados, S.A.. D.F., México. 73 pp.

- ICGA (1992a).** Informe final del estudio de confinación de residuos sólidos en la planta Monterrey. Ingenieros Civiles y Geólogos Asociados, S.A.. D.F., México. 35 pp.
- ICGA (1992b).** Estudio para el dictamen del recubrimiento impermeable del depósito de paspurrias en la Planta Monterrey de Industrial Minera México, S.A. de C.V.. Ingenieros Civiles y Geólogos Asociados, S.A.. D.F., México. 29 pp.
- IMMSA (1996).** Confinamiento de residuos en formación geológica estable. Industrial Minera México, S.A. de C.V., Documento interno México, 22 pp.
- IMMSA (1999).** Estudio de Suelos de la Planta Monterrey, Subdirección de Ecología. Industrial Minera México, S.A. de C.V., Documento interno, México.
- Jager J. W. and Ostrosky-Wegman P. (1997).** Arsenic: A Paradoxical Human Carcinogen. Mutation Research/Reviews in Mutation Research. Volume 386, No. 3, 181-184.
- Kosmulski, M. (2002).** The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge. Journal Colloid and Interface. Sciences, 253. 77-87
- Krause, E. y Ettel, V.A. (1988).** Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: new data and further discussion. American Mineralogist, 73, 850-854
- Krause, E. y Ettel, V.A. (1989).** Solubilities and Stabilities of Ferric Arsenate Compounds. Hydrometallurgy, 22, 311-337
- Lakin, H. W., Davidson, D.F. (1967).** The relation of chemistry of selenium to its occurrence in soils. Pg. 27 in Selenium in Biomedicine: A symposium, O.H. Muth Ed., Westport, Conn:AVI.
- Langmuir, D. (1997).** Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice Hall, USA, 600 pp.
- Langmuir, D., Mahoney, J., Macdonald, A., Rowson, J. (1999).** Predicting arsenic concentrations in the pore waters of buried uranium mill tailing, *Geochimica et Cosmochimica acta*, 63(19/20), 33379-33394
- Lindsay, W. (1979).** Chemical Equilibria in soils, John Wiley & Sons, USA, 450 pp.
- Loeppert, R. H., Jain. A., Abd El-Haleem, M. A., Biswas, B. K. (2003)** Quantity and speciation of arsenic in soils by chemical extraction. In ACS Sym Ser, ACS, Washington, DC.
- Lung, W. (1990)** Speciation analysis why and how? *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 337, 557-564.
- Matheron, G. (1962).** *Traité de Géostatistique Appliquée*, Vol 1. Technip, Paris
- Matheron, G. (1963).** *Traité de Géostatistique Appliquée*, Vol 2 Technip, Paris
- Matschullat, J. (2000).** Arsenic in the geosphere: a review. *The Science of the Total Environment* 249. 297-312
- Mertz, W. (1981).** The Essential Trace Elements Science, New Series, 213, No. 4514, 1332-1338
- Morin, G. & Calas, G. (2006).** Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements*, 2, 97-101
- Morton, E. & Dunette, M. (1994).** Health Effect of Environmental Arsenic. En: JO Nriagu (ed) *Arsenic in the Environment, Part II: Human health and ecosystem effects*

Naqvi, S. M., Vaishnavi, Ch. & Singh, H. (1994) Toxicity and metabolism of arsenic in vertebrates. En: JO Nriagu (ed) Arsenic in the Environment, Part II: Human health and ecosystem effects

NOM-052-SEMARNAT-2005. Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

NOM-053-ECOL-2005. Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

NOM-127-SSA1-1994, establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional.

NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales

NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.

OMS (1995). Guías para la calidad del agua potable. Organización Mundial de la Salud. 2ª ed., Ginebra.

Paktunc, D., Foster, A., Laflamme, G. (2003) Speciation and characterization of arsenic in Ketz river mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. Environmental Science Technology, 37, 2067-2074.

Pantsar-Kallio, M., Manninen, P. (1997) Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. Science Total Environment, 204, 193-200

Papassiopi, N., Vircikova, E., Nenov, V., Kontopoulos, A., Molnar, L. (1996) Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates. Three parallel experimental studies. Hydrometallurgy, 41, 243-253.

Riveros, P. A., Dutrizac, J. E., Spencer, P. (2001) Arsenic disposal practices in the metallurgical industry. Canadian Metallurgical Quarterly, 40(4), 395-420.

RIVM (2001 a). E.M.J. Verbruggen, R. Posthumus and A.P. van Wezel. Ecotoxicological Serious Risk Concentrations for soil, sediment and (ground) water: update proposals for first series of compounds. RIVM report 711701 020. RijksInstituut voor Volksgezondheid en Milieu. Bilthoven, Netherlands. April 2001.

RIVM (2001. b). J.P.A. Lizgen, A.J. Baars, P.F. Otte. M.G.J. Rikken, F.A. Swartjes, E.M.J. Verbruggen and A.P. van Wezel. Technical Evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and Groundwater. Human and ecotoxicological risk assessment and derivation of risks limits for soil, aquatic sediment and groundwater. RIVM report 711701 023. Rijks Instituut voor Volksgezondheid en Milieu. Bilthoven, Netherlands.

Rodie, A., Gerits, J. P., Azcue, J. M. (1995). Biogeochemical pathways of arsenic in lakes. Environmental Reviews, 3, 304-317

- Romero, F. M., Villalobos, M., Aguirre, R., Gutierrez, M. E. (2008)** Solid-phase control on lead bioaccessibility in smelter-impacted soils. *Archives Environmental Contamination Toxicology*, 55, 566-575.
- Romero, F., Gutiérrez-Ruiz, M., Santos Jallath, J. (2001)**. "Metodología de evaluación del riesgo asociado a elementos potencialmente tóxicos contenidos en presas de jales". En: *Almacenamiento de Residuos Mineros en México.*, Rev. Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelos, México, p.p. 125-131
- Romero-Ch., F. (2000)**. Interacción de aguas contaminadas por arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hgo. Tesis de Maestría, Instituto de Geofísica, UNAM.
- Roussel, C, Néel, C. y Bril, H. (2000)** Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Science Total Environmental*, 263, 209-219
- Sadiq, M. (1997)** Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, and Soil Pollution*, 93, 117-136
- Shiowatana, J., McLaren, R. G., Chanmekha, N., Samphao, A. (2001)**. Heavy Metals in the Environment. Fractionation of Arsenic in Soil by a Continuous-Flow Sequential Extraction Method. *Journal Environmental Quality*, 30, 1940-1949.
- Shocklette , Hansford T. y Boerngen, J. G. (1984)** Element concentrations in soils and other surficial material of the conterminous united states, U.S. Geological Survey Paper 1270, United States Government Printing Office, Washington.
- Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G. (2002)**. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- Smith, E., Naidu, R., Alston, A. M., (1998)** Arsenic in the soil environment: A review. *Advances in Agronomy*, 64, 149-195
- Spijker, J., Vriend, S.P., Van Gaans, P.F.M. (2005)** Natural and antropogenic patterns of covariance and spatial variability of minor and trace elements in agricultural topsoil. *Geoderma* 127: 24-35.
- SSSA-Book Series No.5, parte 3, (1996)** DL Sparks et al., Eds. *Methods of Soil Analysis, Part 3 — Chemical Methods*. Madison, USA
- Suter, Il G. W., (1993)**. *Ecological Risk Assessment*. Lewis publishers. EEUUA. 538 pp
- Szakova, J., Tlustos, P., Balík, J., Pavlíkova, D., Vanek, V. (1999)**. The sequential analytical procedure as a tool for evaluation of As, Cd and Zn mobility in soil. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 363, 594–596.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979)**. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844–851.
- U.S EPA (1998)**. *Soil Screening Guidance, Technical Background Document*. Second edition
- U.S. Department of Health & Human Services (1999)**. *Toxicological Profile for Arsenic*, Draft for public comment, USA, 349 pp.
- UANL (1995)**. *Pruebas de permeabilidad en campo y estratigrafía*. Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Nuevo León, México. 120 pp.

UANL (1999). Muestreo de suelos. Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Nuevo León, México. 15 pp.

US EPA (1989), US EPA Risk Assessment Guidance for Superfund model to calculate exposure assessment, toxicity assessment and risk assessment. www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/pdf/ch8.pdf

US-DDF (2002). Guide for incorporating bioavailability adjustments into human health and ecological risk assessments at US Department of Defense Facilities. USA.

US-DDF (2003). Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessments at US Department of Defense Facilities. Part 2: Technical Background Document for Assessing Metals Bioavailability. http://web.ead.anl.gov/ecorisk/related/documents/Bioavail_Part_2-final.pdf

US-EPA (1996) Arsenic, inorganic (CASRN 7440-38-2). **Integrated Risk Information System.** <http://www.epa.gov/iris/subst/0278.htm>

US-EPA 1999. National Recommended Water Quality Criteria-Correction. EPA 822-Z-99-001. <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqctable/1999table.pdf>

Valberg, P.A., Beck, B.D., Bowers, T.S., Keating, J.L., Bergstrom, P.D., Boardman, P.D. (1997) Issues in Setting Health-Based Cleanup Levels for Arsenic in Soil. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 26, 219–229

Van Stempvoort, D.V., Ewert, L. y Wassenaar, L. (1992) AVI: A method for groundwater protection mapping in the prairie provinces of Canada. PPWB pilot project, sept 1991-march 1992, 21 pages

Vaughan, D.J. (2006). Arsenic. *Elements*, 2(2); 71-75

Villalobos, M., Garcia-Payne, D. G., López-Zepeda, J. L., Cenicerros-Gómez, A. E., Gutierrez Ruiz, M. E. (2009). Solubility-controlled low arsenic mobility in soils contaminated with metallurgical wastes: I. Wet chemical and thermodynamic evidences. *Aquatic Geochemistry*, **en prensa**.

Villalobos, M., Romero, F., Gutiérrez-Ruiz, M., Fernández-Lomelín, P. (2003) “Arsenic geochemical behavior in semiarid soils contaminated by mine processing wastes”. 226th ACS National Meeting. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 226: 033-GEOC Part 1 Sept. 8, Symposium: Advances in arsenic research: Integration of experimental and observational studies and implications for mitigation, N.Y., EE.UU.

Yacamán, M. J., Reyes, J. (1995) Microscopía electrónica: Una visión del microcosmos. CONACyT-CFE, México.

Yan-Chu, H. (1994). Arsenic distribution in soils. En: Nriagu JO, ed. Arsenic in the environment, part 1: Cycling and characterization. New York, NY: John Wiley &

Páginas electrónicas

<http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>. www-minicryst Crystallographic and
Crystal Chemical Database for Mineral and their Structure Analogues.

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/arsenmcs06.pdf>.
Arsenic. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2006.

<http://www.bvsde.ops-oms.org>

**[http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-
eau/sum_guide-res_recom/summary-sommaire-eng.pdf](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/summary-sommaire-eng.pdf)**

http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetitas/191/criterios.html?id_pub=191

**[www.epa.gov/superfund/health/contaminants/
bioavailability/bioguidance.pdf](http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bioguidance.pdf)**

www.infomine.com