



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

*POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA*

---

**EVALUACIÓN DE DIFERENTES  
MATERIALES GEOLÓGICOS PARA LA  
RETENCIÓN DE ARSÉNICO ACUOSO  
DE LOS CUERPOS DE AGUA  
CONTAMINADOS DE MATEHUALA,  
SAN LUIS POTOSÍ, MÉXICO**

---

PARA OPTAR POR EL GRADO DE: MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
TIERRA

*PRESENTA:*

***JACKSON MCCAULEY WHITEKER***

*DIRECTOR DE TESIS:*

***DR. FRANCISCO MARTÍN ROMERO***

*INSTITUTO DE GEOLOGÍA*

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, MÉXICO, NOVIEMBRE 2021



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

Al Dr. Francisco Martín Romero por su gran liderazgo y apoyo a lo largo del proyecto.

Al Dr. Luis Gerardo Martínez Jardines por compartir sus conocimientos y sabiduría, en las campañas de muestreo y los experimentos de laboratorio.

Al comité revisor de tesis: Dr. José Luz González Chávez, Dr. Mario Villalobos Peñalosa, Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas, Dr. Francisco Martín Romero, y Dr. Rafael del Río Salas, por sus comentarios y correcciones.

Al Laboratorio de Geoquímica Ambiental y el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental por brindar las instalaciones para realizar los diferentes experimentos y análisis de este proyecto.

A la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas, junto con su grupo de investigación del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, por su colaboración intelectual, y en campo.

A la Quim. Ástrid Vázquez Salgado, la Quim. Alicia Santana Silva, la Quim. Laura Cristobal, y la Quim. Jessica Anaíd Cano por su pericia con los equipos de laboratorio, su paciencia, y su apoyo firme en todos los experimentos que se realizaron.

Al Quim. Inés Ramos y el Ing. Óscar Valdez Camparán, por los conocimientos que me compartieron, y su amistad a lo largo de la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología por la beca que se otorgó para cursar la maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

# RESUMEN

La zona de estudio, de este trabajo de investigación, se ubica en la región de los poblados de Villa de la Paz, Matehuala, y Cerrito Blanco, en el estado de San Luis Potosí en México. En la zona, la intensa actividad minero-metalúrgica, que se desarrolló en el pasado y que sigue actualmente, ha dejado varios depósitos de residuos mineros y metalúrgicos inactivos, que han sido abandonados sin ningún control ambiental. Es importante señalar, que actualmente sólo se desarrolla la actividad minera en la zona de Villa de la Paz.

En esta zona de estudio se ha reportado la existencia de un acuífero regional denominado el Acuífero Regional Cedral-Matehuala. Adicionalmente, se ha documentado la existencia de un acuífero local somero, con una extensión limitada que incluye la mayoría de la zona metropolitana de Matehuala y sus alrededores. El Qanat de Cerrito Blanco es un sistema antiguo de túneles y canales, excavados en rocas evaporíticas (yeso), que capta el agua del acuífero local y la conduce hacia un pequeño estanque (Cerrito Blanco). Las aguas del Qanat de Cerrito Blanco se utilizan para las actividades recreativas y el riego de cultivos de la zona.

Diferentes estudios han reportado la afectación de la calidad del agua del Qanat de Cerrito Blanco y de dos aprovechamientos aún más contaminados del acuífero local en la zona metropolitana de Matehuala. Estos dos aprovechamientos y el Qanat de Cerrito Blanco forman una pluma de contaminación, debido a la presencia de arsénico.

Considerando el riesgo ambiental y a la salud humana de la población expuesta a estas aguas, se realizó un estudio hidrogeoquímico en la zona Villa de la Paz-Matehuala-Cerrito Blanco, con el propósito principal de valorar diferentes materiales geológicos para la remoción de arsénico acuoso del agua altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco.

Se determinó el valor de fondo de arsénico en el acuífero local, y se comparó con las concentraciones de los aprovechamientos contaminados del acuífero local, y del Qanat de Cerrito Blanco. Se analizaron las posibles fuentes de contaminación antropogénica de los cuerpos de agua de la zona de estudio (depósitos de residuos mineros en Villa de la Paz, agua de laboreo de mina, y residuos de la antigua fundición de plomo en Matehuala). Finalmente, se identificaron y probaron los diferentes materiales geológicos que pueden ser utilizados para la retención del arsénico acuoso de los cuerpos de agua contaminados de la zona de estudio.

El muestreo y los análisis de laboratorio se realizaron entre 2018 y 2020: (i) Se tomaron muestras de los cuerpos de agua, incluyendo del acuífero local, el Acuífero Regional Cedral-Matehuala, el Qanat de Cerrito Blanco, y de cuerpos superficiales, para la determinación de los parámetros generales (pH, conductividad eléctrica y Eh) y las concentraciones totales y solubles de arsénico y de otros elementos traza; así como de los iones mayores. (ii) Se tomaron muestras de los diferentes depósitos de jales, activos e inactivos, generados por la industria minero-metalúrgica; para la determinación de la concentración total y geodisponible de arsénico y de otros elementos potencialmente tóxicos. (iii) Se tomaron muestras de diferentes materiales geológicos de la zona con los

que se realizaron pruebas de retención, en lotes, de arsénico disuelto en muestras de agua contaminadas artificialmente; y adicionalmente, se realizaron pruebas de retención, en lotes, de arsénico en muestras reales de aguas contaminadas del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, con el fin de valorar el papel de otros iones disueltos en el potencial de los materiales geológicos para retener arsénico. Es importante resaltar que, en las pruebas de retención, adicionalmente, se utilizaron muestras de coque y residuos del proceso de coquización de la antigua planta de Nueva Rosita, Coahuila; debido a la capacidad alta documentada de materiales parecidos para la retención de arsénico y otros elementos tóxicos.

Entre las principales conclusiones del estudio destaca:

1. Las concentraciones totales y solubles ( $<0.45 \mu\text{m}$ ) de arsénico fueron similares en todos los aprovechamientos que se estudiaron, lo que indica que las partículas suspendidas tenían sólo una pequeña influencia en la concentración total de arsénico. Considerando las características de las aguas junto con diagramas de Eh versus pH, el arsénico se encontraba como As(V) en los cuerpos de agua de la zona de estudio.
2. La concentración soluble de fondo de arsénico en los cuerpos de agua de la zona de estudio, incluyendo el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, varió entre  $<0.05$  y  $0.09 \text{ mg/L}$ . En cambio, en las muestras de agua de laboreo de la mina, y que fluye constantemente hacia la superficie, las concentraciones solubles de arsénico variaron entre  $1.18$  y  $1.50 \text{ mg/L}$ . Así mismo, en las muestras de agua, del aprovechamiento más contaminado del acuífero local (Club de Tiro), las concentraciones de arsénico soluble variaron entre  $32.06$  y  $55.74 \text{ mg/L}$ . Finalmente, en las muestras de agua del Qanat de Cerrito Blanco se determinaron concentraciones de arsénico soluble entre  $2.49$  y  $4.86 \text{ mg/L}$ .
3. En la zona de estudio, se identificaron una fuente principal y tres fuentes secundarias del arsénico acuoso en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. La fuente principal fue la de los polvos/suelos del sitio que ocupó la antigua fundición de Matehuala. Las fuentes secundarias incluyeron el agua de laboreo de la mina, los jales mineros de Villa de la Paz, y las escorias pirometalúrgicas de la antigua fundición de Matehuala.

Fuente principal: En la zona de la antigua actividad metalúrgica de Matehuala, en un estudio previo, se identificaron pequeños volúmenes de polvos/suelos con altas concentraciones de arsénico geodisponible (media  $\text{As}_{\text{geodisponible}} = 20.3 \text{ mg/L}$ , con un valor máximo de  $150 \text{ mg/L}$ ).

El análisis de los datos del estudio actual, junto con los del estudio previo, permite corroborar conclusiones previamente publicadas, que los suelos de la antigua fundición son la fuente principal del arsénico acuoso que resulta en la puma de contaminación en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, ya que se identificó una correlación positiva entre las concentraciones geodisponibles del manganeso y del arsénico en estos materiales, que coincide con la correlación de estos elementos en el agua del aprovechamiento más contaminado de la zona (Club de Tiro).

Fuentes secundarias: (a) En la zona minera de Villa de la Paz se identificaron tres depósitos de jales relativamente grandes con arsénico geodisponible (media  $As_{\text{geodisponible}} = 0.06 - 0.82 \text{ mg/L}$ ) y (b) descargas de aguas de laboreo que contienen arsénico disuelto que podrían ser una fuente importante de As en la región. (c) Así mismo, en la zona adyacente a la antigua fundición de Matehuala, se localiza un depósito de escorias pirometalúrgicas con concentraciones relativamente bajas de arsénico geodisponible (media  $As_{\text{geodisponible}} = 0.06 \text{ mg/L}$ ).

4. La interpretación de los datos obtenidos en este estudio, en conjunto con datos históricos publicados, indica que existen dos mecanismos que regulan las concentraciones del arsénico soluble en la zona contaminada del acuífero local y del Qanat de Cerrito Blanco:
  - (i) El equilibrio de solubilidad de arseniatos de calcio, contenidos en los suelos de la antigua fundición de Matehuala, es la causa principal de las altas concentraciones de arsénico en el agua del acuífero local en el aprovechamiento más contaminado de la pluma de contaminación (Club de Tiro).
  - (ii) La homogenización progresiva del arsénico acuoso dentro del acuífero local, parecida a un proceso de dilución, tiene un papel significativo en la disminución de las concentraciones de arsénico en la zona de influencia de la antigua fundición de Matehuala, específicamente entre el aprovechamiento más contaminado (Club de Tiro) y el comienzo del Qanat de Cerrito Blanco. Esta afirmación se sustentó por la fuerte correlación entre la concentración del arsénico y la concentración de los iones inertes como el cloruro y el sodio, además de la similitud hidrogeoquímica del agua del Qanat de Cerrito Blanco y el acuífero local.
5. En cuanto a la pruebas de retención de As, en muestras de agua contaminadas artificialmente, se pudo concluir que todos los nueve materiales geológicos utilizados, con excepción del yeso, fueron capaces de remover el arsénico acuoso en porcentajes mayores al 95% en los casos de concentraciones iniciales “bajas” ( $As = 4.37 \text{ mg/L}$ ) e “intermedias” ( $13.4 \text{ mg/L}$ ); lo que sería suficiente para obtener una calidad adecuada para que el agua pueda ser utilizada en riego agrícola o en actividades de recreación, de acuerdo con los límites permisibles nacionales e internacionales.

Para las pruebas con agua natural contaminada del Qanat de Cerrito Blanco y del aprovechamiento segundo más contaminado de la zona, en el Hotel las Palmas, sólo se utilizaron los dos materiales más eficientes, de la prueba con agua artificialmente contaminada (caliza de la Formación El Abra y caliza-lutita de la Formación Indidura). Los resultados indican que la caliza-lutita tuvo la mayor capacidad de retención de As (entre 78% y 88%); por lo que se considera el mejor candidato para la remediación de las aguas del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco.

El análisis de los resultados sugirió que la remoción de arsénico en las pruebas pudo explicarse por su retención en la superficie de los óxidos de hierro en los materiales geológicos. Esto se sustentó por la correlación fuerte entre la

concentración total de hierro en cada material y su eficiencia para remover el arsénico durante las pruebas. Por otro lado, la modelación hidrogeoquímica con MINEQL+ indicó que el arsénico no pudo estar siendo retenido debido a la precipitación del arseniato de calcio, pero que se favorecen los procesos de adsorción (esfera interna y externa) en los minerales carbonatados y los materiales carbonosos del material geológico utilizado.

# ABSTRACT

## “Evaluation of Geologic Materials for the Removal of Aqueous Arsenic from Contaminated Bodies of Water in Matehuala, San Luis Potosi, Mexico”

The study area of this project encompasses the settlements of Villa de la Paz, Matehuala, and Cerrito Blanco, in the northern section of the Mexican state of San Luis Potosí. Beginning more than 200 years ago, intensive mining and metallurgical activities have generated numerous deposits of mining wastes in the region, including deposits of overburden, tailings, and metallurgical slag and dust. These waste deposits have largely been abandoned without a waste management plan. Although metallurgical activities in the region were halted in 1965, mining and mineral processing are currently performed in Villa de la Paz.

In the center of the study area, the presence of a shallow, local aquifer has been documented along with an associated qanat. This qanat, referred to as the Cerrito Blanco Qanat, is an ancient system of tunnels and canals, constructed within the lacustrine gypsum deposit to the east of Matehuala. Starting in Matehuala, the qanat captures water from the local aquifer and conducts it by gravity approximately 5 km to a small pond in the town of Cerrito Blanco. Beginning in 1999, a series of studies have documented the presence of high concentrations of arsenic in the water of the Cerrito Blanco Qanat, along with two water sources (one well and one spring) in Matehuala that correspond to the local aquifer. The water sources in Matehuala, along with the Cerrito Blanco Qanat, form a contaminant plume that emanates from an abandoned lead smelter in Matehuala.

Water from the Cerrito Blanco Qanat is currently used for agricultural irrigation and recreational purposes in the area, thereby generating a high risk of exposure for the habitants of the area. Considering this risk, an environmental site assessment was conducted in the study area. We determined the natural background level of arsenic of the local aquifer, and of the Cerrito Blanco Qanat, and analyzed the possible sources of the aqueous arsenic in the study area (tailings deposits in Villa de la Paz, mine water, and the deposits of slag and dust generated by the abandoned lead smelter in Matehuala). Additionally, autochthonous and allochthonous geologic materials were assessed regarding their potential to remove aqueous arsenic from the highly contaminated water in the area.

The sampling and laboratory analyses in this thesis were performed between 2018 and 2020. They included the following: (i) Water samples were collected, including from the local aquifer, the regional aquifer, the Cerrito Blanco Qanat, and surface bodies. With each sample, general parameters (pH, conductivity, and redox potential) were determined in the field. Additionally, concentrations of soluble trace elements, total trace elements, and major ions were determined in the laboratory. (ii) Surface and subsurface samples were collected of four tailings deposits, and the materials were analyzed for total concentrations of elements as well as their geoavailability under conditions that resemble those of the interaction with rainwater in situ. The characteristics of these tailings deposits were analyzed along with those of the other possible sources of aqueous arsenic in the region. (iii) Natural, local rocks, a local



overburden deposit, and five allochthonous waste deposits were sampled and used in batch arsenic removal tests, with both artificially contaminated waters and natural waters from the study area, with the goal of evaluating each material's potential to retain aqueous arsenic.

The principal conclusions of this thesis include:

1. The total and soluble ( $<0.45 \mu\text{m}$ ) arsenic concentrations were similar in all individual water sources studied. This indicated that suspended particles had a negligible effect, compared to aqueous arsenic, on the total concentration of arsenic in the water sources of the study area. Considering the pH and Eh of the contaminated waters along with Pourbaix diagrams, it was determined that As(V) was the predominant oxidation state aqueous arsenic in all cases.
2. The natural background level of aqueous arsenic in the local aquifer and Cerrito Blanco Qanat was determined to be between  $<0.05$  and  $0.09 \text{ mg/L}$ . In contrast, samples of mine water, which flows constantly to the surface in the area of the active mines, had soluble arsenic concentrations between  $1.18$  and  $1.50 \text{ mg/L}$ . Water samples from the most contaminated water source (Club de Tiro) presented soluble arsenic concentrations between  $32.06$  and  $55.74 \text{ mg/L}$ , and water samples from the Cerrito Blanco Qanat presented soluble arsenic concentrations between  $2.49$  and  $4.86 \text{ mg/L}$ .
3. Based on the results of geoavailability tests, the spatial distribution of aqueous arsenic in the bodies of water, and an estimate of the theoretical capacity of each entire deposit to liberate aqueous arsenic, it was determined that there were multiple sources of arsenic in the local aquifer and the Cerrito Blanco Qanat. These included one primary and three secondary sources. The primary source was determined to be the highly contaminated soils of the abandoned smelter in Matehuala, where batch geoavailability tests liberated up to  $150 \text{ mg/L}$  aqueous arsenic. This conclusion was supported by the identification of a positive correlation between soluble arsenic and manganese concentrations in geoavailability tests and in water samples from the most contaminated site (Club de Tiro). Secondary sources were determined to include the mine water and tailings deposits (average  $A_{S_{\text{geoavailable}}} = 0.06 - 0.82 \text{ mg/L}$ ) in Villa de la Paz, as well as the deposit of metallurgical slag (average  $A_{S_{\text{geoavailable}}} = 0.06 \text{ mg/L}$ ) in Matehuala.
4. Considering hydrogeochemical analyses of the data from this work and others, it was concluded that two different mechanisms regulate the concentrations of aqueous arsenic in the contaminant plume in the local aquifer and the Cerrito Blanco Qanat:
  - (i) The solubility equilibrium of calcium arsenates in the soils of the abandoned smelter is the primary cause of the high arsenic concentrations in the most contaminated site, and therefore in the entire contaminant plume.
  - (ii) The progressive homogenization, or dilution, of aqueous arsenic within the local aquifer, along its primary flow path, generates the concentration

gradient observed in the contaminant plume. This conclusion was supported by a high positive correlation between dissolved arsenic concentrations and concentrations of conservative ions like  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$ , along with previously published geophysical data of the local aquifer.

5. Regarding the batch arsenic removal tests, with artificial waters prepared in laboratory, eight of the nine geologic materials removed more than 95% of the initial aqueous arsenic concentrations, with initial concentrations of 4.37 mg/L and 13.4 mg/L. This result would, in theory, permit the treated water to be used in agricultural irrigation and recreational activities, according to the relevant Mexican and international regulations. A number of geologic materials were eliminated as possible candidates due to the liberation of additional toxic metals like zinc, cadmium, and lead.

The batch arsenic removal tests that utilized real samples of contaminated water from the study area proved less efficient, presumably due to the competition for adsorption sites between sulfate and arsenate species. However, one local material, a calcareous lutite (Indidura formation) showed a promising arsenic retention capacity (78-88%) without liberating additional toxic elements.

Analysis of the batch arsenic removal tests suggested that the retention capacities of the different geologic materials were attributed primarily to the presence of iron oxides, with important contributions from the suspected formation of inner and outer sphere complexes with calcite and carbonaceous materials. Additionally, modeling with MINEQL+ indicated that no arsenate species were precipitated under the conditions of the batch tests.

# Índice General

<b>RESUMEN .....</b>	<b>2</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>17</b>
1.1 ANTECEDENTES .....	21
1.2 JUSTIFICACIÓN .....	25
1.3 OBJETIVOS.....	26
1.4 HIPÓTESIS.....	27
<b>2 DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.....</b>	<b>27</b>
2.1 LOCALIZACIÓN.....	27
2.2 ASPECTOS CLIMATOLÓGICOS .....	28
2.3 HIDROLOGÍA .....	29
2.4 MINERALOGÍA.....	32
2.4.1 <i>Mineralogía superficial</i> .....	32
2.4.2 <i>Yacimientos mineros</i> .....	34
2.5 HISTORIA MINERA Y DE RESIDUOS.....	34
2.5.1 <i>Depósitos de jales y terreros</i> .....	34
2.5.2 <i>Antiguas fundiciones</i> .....	35
2.6 MODELO CONCEPTUAL DE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA EN MATEHUALA .....	37
2.7 VALORES DE FONDO DE LAS AGUAS NATURALES .....	38
<b>3 MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>41</b>
3.1 MOVILIZACIÓN DEL ARSÉNICO .....	41
3.2 CONSIDERACIONES PARA LA REMEDIACIÓN DE LAS AGUAS CONTAMINADAS CON ARSÉNICO .....	43
3.3 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DEL ARSÉNICO .....	47
3.4 NORMAS OFICIALES MEXICANAS E INTERNACIONALES .....	48
<b>4 MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
4.1 MUESTREO .....	50
4.1.1 <i>Aguas superficiales y subterráneas</i> .....	51
4.1.2 <i>Rocas y residuos</i> .....	54
4.2 ANÁLISIS DE LABORATORIO .....	57
4.2.1 <i>Aguas</i> .....	57
4.2.2 <i>Rocas y residuos</i> .....	61
4.3 PRUEBAS DE RETENCIÓN DE ARSÉNICO EN LOTE.....	63
4.3.1 <i>Sorbentes</i> .....	63
4.3.2 <i>Pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales</i> .....	64
4.3.3 <i>Pruebas de retención de arsénico con aguas naturales</i> .....	65
<b>5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>67</b>

5.1	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LAS AGUAS NATURALES .....	67
5.1.1	<i>Iones mayores y elementos potencialmente tóxicos</i> .....	68
5.1.2	<i>Correlaciones hidrogeoquímicas</i> .....	78
5.2	FUENTES POSIBLES DE ARSÉNICO EN EL ACUÍFERO LOCAL Y EL QANAT DE CERRITO BLANCO... 92	
5.2.1	<i>Caracterización de las fuentes sólidas potenciales de arsénico</i> .....	93
5.2.2	<i>Pruebas de geodisponibilidad</i> .....	94
5.2.3	<i>Relación entre aguas naturales contaminadas y las posibles fuentes de arsénico acuoso</i> ... 97	
5.3	PRUEBAS DE RETENCIÓN DEL ARSÉNICO.....	104
5.3.1	<i>Caracterización de materiales geológicos</i> .....	104
5.3.2	<i>Pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales</i> .....	106
5.3.3	<i>Pruebas de retención de arsénico con aguas naturales</i> .....	113
5.3.4	<i>Usos potenciales del agua remediada</i> .....	116
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>121</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>130</b>
8.1	ANEXO 1: MUESTRAS DE AGUAS, CONCENTRACIONES DE IONES MAYORES (MG/L) .....	130
8.2	ANEXO 2: SITIOS DE MUESTREO DE MATERIALES GEOLÓGICOS Y DE RESIDUOS MINEROS .....	133
8.3	ANEXO 3: AGUAS NATURALES: CONCENTRACIONES SOLUBLES DE ELEMENTOS TRAZA (MG/L) 136	
8.4	ANEXO 4: AGUAS NATURALES: CONCENTRACIONES TOTALES DE ELEMENTOS TRAZA (MG/L) 137	
8.5	ANEXO 5: FRX DE MATERIALES SÓLIDOS (MG/KG) .....	140
8.6	ANEXO 6: DIFRACTOGRAMAS DE LOS MATERIALES SÓLIDOS .....	145
8.7	ANEXO 7: PRUEBAS DE GEODISPONIBILIDAD DE DEPÓSITOS DE JALES (MG/L) .....	150
8.8	ANEXO 8: PRUEBAS DE RETENCIÓN DE ARSÉNICO CON AGUAS ARTIFICIALES (MG/L) (LAS PRUEBAS QUE UTILIZARON YESO SE REALIZARON APARTE DE LAS PRUEBAS CON LOS DEMÁS MATERIALES GEOLÓGICOS. LAS PRUEBAS CON YESO UTILIZARON TRES DISOLUCIONES ARTIFICIALES (AS BAJO, MEDIANO, Y ALTO) INDEPENDIENTES, Y POR LO TANTO SE DEBEN COMPARAR CON “BLANCO YESO AS BAJO,” “BLANCO YESO AS MEDIANO,” Y “BLANCO YESO AS ALTO” PARA EVALUAR LA CAPACIDAD DEL MATERIAL PARA RETENER ARSÉNICO).....	153
8.9	ANEXO 9: PRUEBAS DE RETENCIÓN DE ARSÉNICO CON AGUAS NATURALES (MG/L).....	157

## Lista de Figuras

Figura 1: La ubicación de la zona de estudio, junto con las ubicaciones de los depósitos relevantes de residuos mineros, las dos minas activas, las dos zonas urbanas, el depósito de yesos evaporíticos, el manto freático del Club de Tiro (aprovechamiento más contaminado), el pozo de Hotel Las Palmas (aprovechamiento segundo más contaminado), el Qanat de Cerrito Blanco, el estanque de Cerrito Blanco, y el Qanat de Carbonera. ....	22
Figura 2: Las profundidades del Acuífero Regional Cedral-Matehuala en toda la región, junto con el polígono que indica su extensión (Tomada de González Grijalva, 2009). 30	
Figura 3: Las elevaciones del nivel estático de los pozos que corresponden al Acuífero Regional Cedral-Matehuala (Tomada de Rodríguez Rodríguez, 2016). ....	31
Figura 4: El mapa de la mineralogía superficial de la zona de estudio (Figura adaptada de Rodríguez Rodríguez, 2016). ....	33
Figura 5: La antigua fundición de Matehuala antes de su demolición (Tomada de (Nava, 1997)). ....	36
Figura 6: La red hidrográfica de la zona de estudio, junto con el Qanat de Carbonera y el Qanat de Cerrito Blanco (Red Hidrográfica, 2010). ....	40
Figura 7: El diagrama Eh versus pH de arsénico y la especie dominante bajo cada conjunto de condiciones de pH y Eh. La “a” en paréntesis representa la carga que corresponde a cada especie (Outukumpu Research, s. f.). ....	45
Figura 8: La zona de estudio con los puntos de muestreo de agua de las cuatro campañas de muestreo, junto con los cuatro depósitos de jales de la NEMISA, la antigua fundición de Matehuala, y el depósito de escorias pirometalúrgicas. ....	52
Figura 9: Los puntos de muestreo de las rocas naturales y del terrero minero de la zona de estudio. ....	55
Figura 10: Los puntos de muestreo de los cuatro depósitos de jales de la NEMISA. ...	57
Figura 11: Los intervalos de concentraciones de arsénico soluble en los aprovechamientos de la zona de estudio. ....	68
Figura 12: El mapa de la zona de estudio con los diagramas de Stiff que corresponden a los puntos de muestreo de agua. La región resaltada en amarillo corresponde a la unidad de yeso evaporítico. ....	70

Figura 13: El diagrama de Pourbaix que corresponde al arsénico, con el intervalo de pH y Eh que corresponden a los valores más comunes para las aguas naturales (Outokumpu Research, s. f.).	77
Figura 14: El comportamiento de las concentraciones de arsénico soluble y los iones mayores a lo largo del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Los puntos de LR1 y LR2 corresponden a las dos campañas de muestreo de un estudio previo (Lara del Río, 2015). Las etiquetas de los diferentes sitios corresponden a las claves de la campaña de muestreo de septiembre 2019.	81
Figura 15: La relación entre las concentraciones de Na <sup>+</sup> y de arsénico soluble en la primera zona de la pluma de contaminación con arsénico. También se incluyó un punto que corresponde a las aguas del acuífero local (noria Colonia la Forestal).	82
Figura 16: La relación entre las concentraciones de sodio y de arsénico soluble en las aguas de la gran pluma de contaminación de la zona de estudio. También se incluyeron puntos que correspondieron a aprovechamientos no contaminados del acuífero local en la zona de Matehuala (Lara del Río, 2015).	84
Figura 17: El comportamiento de las concentraciones de sodio y de arsénico soluble entre el manto freático del Club de Tiro y del comienzo del Qanat de Cerrito Blanco (datos de Martínez-Villegas et al., 2013).	84
Figura 18: La relación entre las concentraciones de cloruro con respecto a las de arsénico soluble en los aprovechamientos de la zona de alto gradiente de concentración del arsénico en la gran pluma de contaminación (primera zona). El punto, en cada uno de los tres conjuntos de datos, que tiene la concentración muy baja de arsénico, corresponde a un aprovechamiento no contaminado del acuífero local en la zona de Matehuala (Lara del Río, 2015).	85
Figura 19: La figura que se utilizó para comprobar la precipitación de un arseniato de calcio como el mecanismo de regulación del arsénico dentro del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco (tomada de Martínez-Villegas et al., 2013).	87
Figura 20: Las relaciones entre el eje de abscisas ( $\text{pH} + 0.5\text{pHAsO}_4^{-2}$ ) y el eje de ordenadas ( $\text{pH} - 0.5\text{pCa}^{2+}$ ) de la Figura 19 y el valor de pH que correspondía a cada muestra de agua, junto con la gráfica de ( $\text{pH} - 0.5\text{pCa}^{2+}$ ) versus ( $\text{pH} + 0.5\text{pHAsO}_4^{-2}$ ). En cada gráfica se muestran los puntos de pH versus pH para cada muestra que se tomó durante el estudio de Martínez-Villegas et al. (2003). Las letras de la leyenda corresponden a los cinco puntos que se consideraron durante el análisis; “A” representa	

el manto freático del Club de Tiro, mientras que “B”, “E”, “F”, “H” representan el Qanat de Cerrito Blanco.....	89
Figura 21: La relación entre el pH y $(5/2 pCa^{2+} + 2pHAsO_4^{2-})$ de las muestras de agua altamente contaminadas del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, con una regresión lineal y el valor de $R^2$ , considerando los datos de (Martínez-Villegas et al., 2013). .....	90
Figura 22: La aproximación de las composiciones de las aguas del comienzo del Qanat de Cerrito Blanco en tres campañas de muestreo distintos (dos de Lara del Río, 2015 y uno del estudio presente de junio 2019), respecto a las contribuciones del agua del aprovechamiento más contaminado, el manto freático del Club de Tiro, junto con la de un aprovechamiento no contaminado del acuífero local. Se muestran las proporciones de agua no contaminada del acuífero local respecto al agua del Club de Tiro, cuales teóricamente establecen la homogenización por difusión, resultando en la pluma de contaminación que se observa en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. ....	92
Figura 23: La relación entre la concentración de Mn soluble y la concentración de As soluble, determinadas por ICP-AES, en el manto freático del Club de Tiro (Martínez-Villegas et al., 2013). .....	101
Figura 24: La correlación entre las concentraciones solubles de arsénico y de manganeso en el Club de Tiro y en los extractos de las pruebas de geodisponibilidad de los suelos de la antigua fundición de Matchuala (Martínez-Villegas et al., 2013). ....	103
Figura 25: El nivel estático de la zona, junto con la antigua fundición, el depósito de escorias, los dos aprovechamientos más contaminados del acuífero local, y la ubicación del Qanat de Cerrito Blanco (González Grijalva, 2009; Rodríguez Rodríguez, 2016). .....	104
Figura 26: La relación entre el arsénico retenido en cada material geológico (mg As/g material geológico) y la concentración total de hierro en el material del análisis de FRX (mg Fe/kg). Los datos corresponden a las pruebas de retención de As con las aguas artificiales, con el uso de la disolución inicial de concentración alta de As. ....	109
Figura 27: Los diferentes complejos de esfera interna que comúnmente se forman entre la superficie de la calcita y del arseniato. Los tetrahedros representan el ion arseniato, con el arsénico en el centro, mientras que los círculos negros representan los octahedros de calcio (tomada de Alexandratos et al., 2007).....	110

## Lista de Tablas

Tabla 1: El resumen de las normas mexicanas e internacionales que corresponden a los usos del agua, incluyendo la potabilización, el depósito de las aguas residuales en los campos agrícolas, y los usos recreativos (Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, 1999; NOM-001-ECOL-1996, 1997; World Health Organization, 2003).....	50
Tabla 2: Los valores de índice de saturación de yeso y de calcita en una variedad de aprovechamientos de la zona de estudio, calculadas con MINEQL+ (Schecher, 2015). .....	71
Tabla 3: Los resultados del experimento del efecto de las partículas suspendidas en las concentraciones medidas de EPTs.....	75
Tabla 4: Los valores promedio de las concentraciones totales de los EPTs principales en los diferentes depósitos de residuos, determinadas con la espectroscopía de FRX (Caicedo Quintero, 2021; Sierra Salamanca, 2020). ....	93
Tabla 5: Las concentraciones medias de los EPTs liberados en las pruebas de geodisponibilidad con los depósitos de residuos mineros.....	95
Tabla 6: Los resultados del cálculo de la masa total teórica de arsénico que cada depósito de residuos podría liberar a la fase acuosa (Caicedo Quintero, 2021; Sierra Salamanca, 2020).....	97
Tabla 7: Las concentraciones totales de elementos de los diferentes materiales geológicos que se utilizaron en las pruebas de retención de As, en unidades de mg/kg. Se determinaron con la espectroscopía de FRX. ....	105
Tabla 8: Los valores de porcentaje del As retenido y la concentración de As adsorbido, con cada uno de los materiales geológicos, con las tres diferentes concentraciones iniciales de arsénico de las pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales...	108
Tabla 9: Las concentraciones de EPTs que se midieron en las pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales, con la concentración inicial baja de arsénico. ....	112
Tabla 10: Las concentraciones iniciales y finales de arsénico de las pruebas de retención de arsénico con las aguas naturales y artificiales, junto con cada % de remoción de arsénico, y la concentración sorbida. ....	114
Tabla 11: Las concentraciones de iones mayores antes y después de las pruebas de retención de arsénico con las aguas naturales, y el porcentaje de cambio de la concentración de cada ion. Las concentraciones se muestran en unidades de mg/L...	116



Tabla 12: Las concentraciones de EPTs solubles de las disoluciones después de las pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales con cada material geológico, y corresponden a los promedios de las dos pruebas duplicadas. Los valores son de las pruebas con la concentración inicial baja de arsénico. Los valores resaltados en rojo rebasaron la norma que corresponde a las descargas de aguas residuales en los campos agrícolas (NOM-001-ECOL-1996, 1997)..... 117

Tabla 13: Las concentraciones solubles de EPTs después de las pruebas de retención de arsénico con las aguas artificiales. Las celdas rojas indican que el valor rebasó el límite permisible de la norma de la Organización Mundial de la Salud que rige las aguas para usos recreativos. Los valores corresponden a las pruebas con la concentración inicial baja de arsénico. .... 118

## Lista de Abreviaturas y Signos

$C_f$	Concentración final
$C_i$	Concentración inicial
CE	Conductividad eléctrica
$\Delta$	Cambio de
DRX	Difracción de rayos X
Eh	Potencial de reducción
EPT	Elemento potencialmente tóxico
FRX	Fluorescencia de rayos X
ICP-AES	Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplada inductivamente
n	Número de iteraciones/muestras
N/A	No aplicable
OMS	Organización Mundial de la Salud
pH	Potencial de hidrógeno
$\rho$	Densidad
SD	Sin determinar

# 1 INTRODUCCIÓN

El arsénico representa uno de los elementos de mayor interés en la geoquímica ambiental debido a: su ubicuidad en la corteza terrestre, su presencia en concentraciones elevadas en muchos cuerpos de agua alrededor del mundo, y sus efectos resultantes muy dañinos para la salud humana, incluso cuando se presenta en concentraciones muy bajas. Debido a estas características, el arsénico ha generado graves daños a la salud humana en varias partes del mundo (Mandal & Suzuki, 2002).

El arsénico acuoso llega a presentarse en los cuerpos de agua naturales, a través de las fuentes naturales y antropogénicas. La fuente natural principal de arsénico, que contribuye a su liberación a los cuerpos de agua naturales, es la meteorización física y química de las rocas (Mandal & Suzuki, 2002). La meteorización química involucra la movilización del arsénico a través de la disolución de los compuestos químicos que contienen los arsenitos, As(III), y los arseniatos, As(V), las cuales representan las especies de arsénico acuoso más comunes en los ámbitos naturales. Los procesos naturales son los culpables de generar las concentraciones elevadas de arsénico en la mayoría de los casos en el mundo (Mandal & Suzuki, 2002; Mohan & Pittman, 2007). Sin embargo, a pesar de tener un efecto espacial menor en comparación con los procesos naturales, las actividades antropogénicas liberan tres veces más arsénico al año que los procesos naturales. Además, las concentraciones más elevadas de arsénico se encuentran en los sitios de contaminación antropogénica (Mandal & Suzuki, 2002).

El arsénico todavía tiene una multitud de usos actuales como en los pesticidas, los herbicidas, los desecantes, y las drogas. Por lo tanto, todavía existe la minería que se enfoca en su extracción, aunque estos usos se están volviendo anticuados debido al riesgo extremo que implican para la salud humana. Sin embargo, la movilización de arsénico por la minería sigue en aumento, principalmente debido a que comúnmente se presenta en concentraciones elevadas en los mismos yacimientos donde se encuentran otros elementos de importancia económica, como el oro, la plata, el cobre, el zinc, el níquel, el cobalto, y el plomo, junto con los combustibles fósiles (Mandal & Suzuki, 2002). Por lo tanto, los procesos de extracción, beneficio, y transformación de estos

elementos de interés económico siguen liberando cantidades inmensas de arsénico al medio ambiente cada año.

Es clave diferenciar entre las fuentes naturales y antropogénicas, cuando uno considera la remediación de un sitio que tiene concentraciones elevadas de arsénico. Los casos de contaminación, que se atribuyen a las actividades antropogénicas, se deben principalmente a la presencia de las fuentes de contaminación puntuales y superficiales, aunque también una dispersión de los contaminantes puede generar fuentes más difusas de contaminantes. En contraste, los casos de concentraciones elevadas naturales de contaminantes principalmente se deben a la presencia de las fuentes más difusas de contaminantes (Mandal & Suzuki, 2002).

En los casos que involucran la contaminación antropogénica, un cambio del comportamiento humano puede eliminar los nuevos aportes del material contaminador, y un proceso de remediación puede enfocarse en las fuentes principales del contaminante, a través del aislamiento, la contención, y la estabilización del material contaminador en cuestión (Mulligan et al., 2001). En conjunto, un proceso de tratamiento del agua contaminada puede resultar en la disminución drástica en la exposición de las poblaciones afectadas a la contaminación.

Las zonas mineras suelen representar uno de los retos de mayor complejidad en relación con el control de las fuentes de contaminantes como el arsénico (Mandal & Suzuki, 2002). En estas zonas, normalmente existen aportes importantes naturales dispersos por tener una litología rica en EPTs. Aparte, debido a los procesos de la extracción, beneficio, y transformación de los elementos de interés, se generan fuentes antropogénicas del arsénico que pueden ser puntuales, dispersas, o una combinación de las dos. En estos casos, tiende a ser imposible el aislamiento, la contención, y la estabilización de la fuente, y por lo tanto el mejor camino a seguir es tratar el agua contaminada, o restringir su uso.

En una zona minera donde se presentan concentraciones elevadas de arsénico soluble en sus sistemas de aguas naturales, es necesario evaluar cuidadosamente las características hidrogeoquímicas de los sistemas para determinar cuáles de todas las fuentes posibles representan las fuentes principales y las fuentes secundarias de la

contaminación. Una fuente principal es un material que aporta la mayoría de la contaminación que se observa en un cuerpo de agua contaminado y rige, a grosso modo, las concentraciones de EPTs en las aguas. Las fuentes secundarias son las que no rigen las concentraciones de EPTs en las aguas contaminadas, pero, aun así, contribuyen de manera significativa a la contaminación del cuerpo de agua en cuestión. Si solamente se estabiliza la fuente principal de la contaminación de un sistema, sin considerar las fuentes secundarias, es posible que las aguas sigan bastante contaminadas debido a la influencia de las fuentes secundarias.

Las fuentes antropogénicas de contaminantes en las zonas mineras comúnmente se relacionan con los depósitos de residuos mineros. Los residuos que se generan en las actividades mineras se producen principalmente debido a tres actividades distintas: la explotación de la mena que contiene los minerales de interés, la concentración de estos minerales, y la transformación química de esos minerales a productos de mayor pureza (Fuerstenau & Han, 2003; Kennedy, 1990; Rosenqvist, 2004). Cada uno de estos procesos genera sus propios residuos con características distintas. La minería incluye el levantamiento de los yacimientos mineros a la superficie terrestre; el material que cubre los yacimientos se remueve y se coloca en pilas de material residual que se denominan terreros. Este proceso de explotación expone los minerales a la atmósfera oxidante, los cuales previamente se encontraban bajo la superficie terrestre. Esto puede causar la oxidación de sulfuros metálicos del material y la disolución de los minerales solubles, causando la movilización de los EPTs en la forma de drenaje ácido de mina (Kennedy, 1990).

Los procesos que se emplean en la concentración, o el beneficio de los minerales, suceden después de la extracción de la mena, e involucran los procesos físicos y químicos que producen un material que contiene una mayor concentración de los minerales de interés sin generar reacciones químicas con los mismos minerales. Esta separación se basa en las propiedades físicas de los minerales de interés, como la densidad, en comparación con las de los otros minerales menos valiosos de la mena (Fuerstenau & Han, 2003). Los residuos generados durante el beneficio se denominan jales, o relaves, y tienden a contener concentraciones elevadas de ciertos EPTs. De manera parecida a lo que sucede con los terreros, los minerales en los jales, que ahora se

encuentran expuestos a un ambiente oxidante, pueden reaccionar para liberar los EPTs, resultando en la contaminación de los cuerpos de agua aledaños.

El material generado en los procesos de beneficio, enriquecido en los minerales de importancia económica, después pasa a través de diversos procesos de transformación química para concentrar los elementos de interés. En el caso de los yacimientos de sulfuros metálicos, la transformación comúnmente involucra altas temperaturas y condiciones reductoras, que permiten la evaporación o sublimación de los elementos de interés. Este tipo de transformación se denomina la pirometalurgia. Los procesos pueden llegar a liberar los contaminantes, incluyendo arsénico, a la atmósfera, donde pueden depositarse y generar grandes problemas de contaminación que afectan las vidas de millones de personas (Rosenqvist, 2004).

En las zonas mineras que se encuentran en climas áridos, el proceso de oxidación y liberación de los EPTs en los depósitos de los sulfuros metálicos puede tardar de décadas a cientos de años para comenzar a generar concentraciones elevadas en los cuerpos de agua naturales aledaños, y los efectos pueden durar hasta miles de años (Kempton & Atkins, 2000). En las zonas mineras que presentan condiciones de contaminación de los cuerpos de agua con EPTs, ya sea por causas antropogénicas o naturales, es imperativo tomar acciones para remediar los cuerpos de agua afectados, para disminuir los efectos dañinos a la salud humana y a la naturaleza. En el caso de las aguas contaminadas con arsénico soluble, hay cuatro clases de tecnologías de remediación: la oxidación y la precipitación; la coagulación y la coprecipitación; las tecnologías que involucran el uso de las membranas para filtrar el agua contaminada; y la adsorción y el intercambio iónico (Mandal & Suzuki, 2002). Los tratamientos pueden implementarse in situ, como en el caso de las barreras permeables reactivas, o de forma más común, se implementa un proceso de bombeo y tratamiento de las aguas en cuestión (Litter et al., 2014). En el caso de las aguas contaminadas con arsénico soluble, las tecnologías que emplean la adsorción se favorecen debido a su capacidad para disminuir las concentraciones de arsénico a niveles muy bajos. Sin embargo, estos procesos tienen la desventaja de que en muchos casos los adsorbentes industriales, principalmente hechos de óxidos de hierro, tienen un costo económico alto, especialmente cuando el material se encuentra lejos de la zona contaminada (Mandal & Suzuki, 2002). Por lo tanto, generalmente se prefiere utilizar un sorbente local de bajo

costo cuando es posible identificar un candidato, y se ha documentado el uso de una colección diversa de materiales geológicos en los procesos de remediación de las aguas contaminadas (Aregu et al., 2018).

Esta tesis se enfoca en evaluar las fuentes más importantes del arsénico en el acuífero local contaminado de la zona de estudio, para poder dar fundamento a los planes de estabilización o eliminación de los residuos culpables, la identificación de materiales geológicos que podrían servir en un tratamiento de las aguas altamente contaminadas en la zona de estudio.

## 1.1 Antecedentes

La zona minera de Santa María de la Paz, en el norte del Estado de San Luis Potosí, México, ha estado activa con la explotación de sus yacimientos de sulfuros metálicos desde hace más de 200 años, debido a la presencia de dos tipos de yacimientos: una veta epitermal de plata, plomo, y zinc al este, y una mineralización tipo skarn de cobre y oro al oeste (Castro-Larragoitia, 1997). Como consecuencia de los procesos históricos de extracción y beneficio, junto con los que operan actualmente en las dos minas activas y la planta de beneficio, se ha acumulado una multitud de terreros y depósitos de jales alrededor de la zona de las minas y del pueblo de Villa de la Paz. En la Figura 1, se muestran los cuatro depósitos, o presas, de jales, la antigua fundición de Matehuala, el depósito de escorias pirometalúrgicas, y las dos minas activas de la zona. Como resultado del beneficio de los minerales económicamente importantes de la mena, y la erosión hídrica y eólica de los depósitos de jales, se ha documentado la presencia en concentraciones elevadas de arsénico, plomo, cobre, y zinc en los suelos de una región amplia entre Villa de la Paz y Matehuala (Castro-Larragoitia, 1997; Razo et al., 2004; Valdez Camparán, 2021).

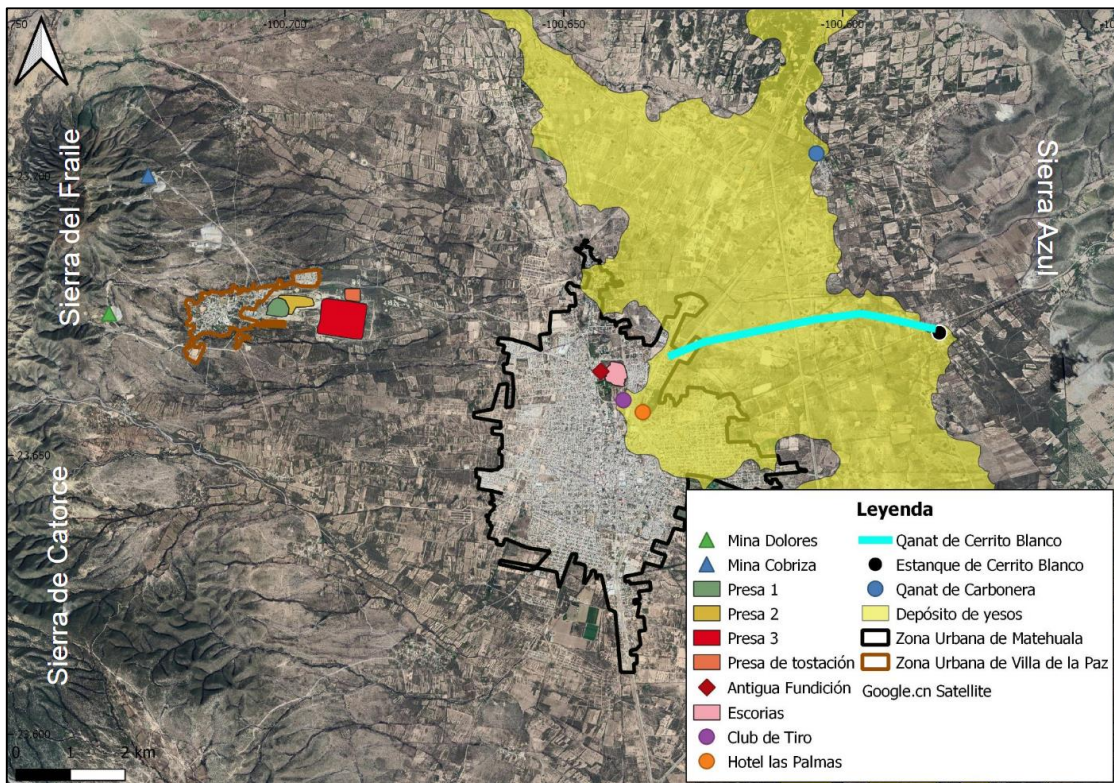


Figura 1: La ubicación de la zona de estudio, junto con las ubicaciones de los depósitos relevantes de residuos mineros, las dos minas activas, las dos zonas urbanas, el depósito de yesos evaporíticos, el manto freático del Club de Tiro (aprovechamiento más contaminado), el pozo de Hotel Las Palmas (aprovechamiento segundo más contaminado), el Qanat de Cerrito Blanco, el estanque de Cerrito Blanco, y el Qanat de Carbonera.

Terminando en el año 1965, en la ciudad de Matehuala operaba una fundición, donde se empleaba la pirometalurgia para purificar los elementos de interés económico (Castro-Larragoitia, 1997; Razo, 2004). Las actividades de la antigua fundición de plomo en Matehuala generaron un gran depósito de escorias pirometalúrgicas, junto con una región de suelos altamente contaminados (Razo, 2004; Martínez-Villegas et al, 2013; Sierra Salamanca, 2020).

En el año 1999, se documentó por primera vez la presencia de concentraciones elevadas de arsénico en un cuerpo de agua de la zona, siendo el Qanat de Cerrito Blanco. Este sistema antropogénico representa un qanat antiguo que capta el agua del acuífero local y la conduce, a través de un sistema de túneles y canales, desde el Instituto Tecnológico de Matehuala hasta el estanque de Cerrito Blanco (Figura 1) (Díaz Barriga, 1999). Posteriormente, se documentó la presencia de una pluma de



contaminación con arsénico dentro del acuífero local, al este de la antigua fundición de Matchuala (Gómez-Hernández et al., 2020; Lara del Río, 2015; Martínez-Villegas et al., 2013). Las concentraciones más altas de arsénico se han documentado en el manto freático del Club de Tiro, concentraciones menores se han documentado en el pozo del Hotel las Palmas, y concentraciones aún menores se encuentran a lo largo del Qanat de Cerrito Blanco (Gómez-Hernández et al., 2020; Lara del Río, 2015; Martínez-Villegas et al., 2013). La conexión hidráulica entre estos aprovechamientos se comprobó con la correlación alta entre la concentración de arsénico en el Club de Tiro y en el comienzo del Qanat de Cerrito Blanco con un muestreo mensual a lo largo de un año (Martínez-Villegas et al., 2013).

Durante las últimas dos décadas, desde que se identificó originalmente la situación de la contaminación de este sistema de agua, se ha realizado una multitud de estudios que se relacionan con la determinación de los mecanismos de liberación y control del arsénico en la pluma de contaminación (Martínez-Villegas et al., 2013; Gómez-Hernández et al., 2020; Rodríguez Rodríguez, 2016; Del Ángel Ríos, 2020). El mecanismo que actualmente tiene mayor sustento involucra la disolución de los arseniatos de calcio en los suelos de la antigua fundición de Matchuala, y la regulación de las concentraciones de arsénico a lo largo del sistema a través del equilibrio de disolución/precipitación de un sólido con la siguiente estequiometría:  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Se concluyó, a través de modelaciones computacionales, que las actividades de  $\text{Ca}^{2+}$  se rigen por las concentraciones de sulfato en las aguas, y las interacciones entre estas especies determinan el estado del equilibrio de disolución/precipitación del arseniato de calcio, y por lo tanto la concentración de arsénico en cada aprovechamiento (Martínez-Villegas et al., 2013).

Se considera que existen cuatro fuentes posibles del arsénico en la zona contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, que se clasifican en diferentes grupos por sus distribuciones espaciales junto con sus características físico-químicas. Según estudios previos, los suelos de la antigua fundición representan la fuente principal de arsénico que genera la contaminación observada en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco (Manz & Castro, 1997; Razo et al., 2004; Martínez-Villegas et al., 2013; Salamanca, 2020). Sin embargo, existen otras fuentes que podrían estar aportando cantidades considerables de arsénico al sistema contaminado.

El depósito de escorias, que resultó de las actividades pirometalúrgicas en la antigua fundición, podría representar una fuente secundaria importante (Caicedo Quintero, 2021; Manz & Castro, 1997). Adicionalmente, las fuentes naturales de arsénico podrían contribuir de manera significativa. Éstas se atribuyen a la meteorización química de los suelos y las rocas de la región alrededor de Villa de la Paz, las cuales naturalmente contienen concentraciones elevadas de arsénico (Razo et al., 2004). El agua de laboreo de las minas también podría considerarse como una fuente importante. Otra fuente sería la multitud de los depósitos de jales y terreros que se encuentran alrededor de la zona minera Santa María de la Paz, junto con los suelos que se contaminaron debido a la erosión de estos depósitos. Por último, la gestión inadecuada de los pozos de extracción, y los aportes domésticos e industriales, podrían estar contribuyendo en cierto grado a las concentraciones elevadas de arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco (Gómez-Hernández et al., 2020).

Desde el año 2017, el grupo de investigación del Dr. Francisco Martín Romero de la Universidad Nacional Autónoma de México, en colaboración con el grupo de investigación de la Dra. Nadia Martínez Villegas, del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., ha estado involucrado en la investigación de la situación de la contaminación de los cuerpos de agua, los suelos, y los sedimentos en Villa de la Paz, Matehuala, y Cerrito Blanco. Previo al estudio que se presenta en esta tesis, se realizaron estudios de los suelos de la antigua fundición y del depósito de escorias en Matehuala, y se analizaron los materiales con pruebas de geodisponibilidad, o pruebas de extracción de EPTs con agua de lluvia, de los diferentes depósitos de residuos y los suelos contaminadores (Caicedo Quintero, 2021; Sierra Salamanca, 2020). En el estudio actual, se consideraron las conclusiones de los estudios previos para planear una evaluación ambiental de los aprovechamientos de agua locales, una evaluación de las posibles fuentes de arsénico previamente mencionados, y un estudio de los posibles materiales geológicos que podrían servir para tratar las aguas altamente contaminadas con arsénico en la zona.

## 1.2 Justificación

Antes de que se documentara la situación de la contaminación del agua del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, ya se había estudiado la presencia de concentraciones elevadas de EPTs como arsénico, plomo, zinc, y cobre en los suelos entre Villa de la Paz y Matehuala (Castro-Larragoitia, 1997). En estudios posteriores se reportó, por la primera vez, la presencia de arsénico en concentraciones altas en el estanque de Cerrito Blanco, y también se reportaron concentraciones elevadas de arsénico y plomo en la sangre y orina de niños de Villa de la Paz (Díaz Barriga, 1999; Monroy et al., 2002). Se atribuyó el arsénico y plomo en los cuerpos de los niños de la zona de Villa de la Paz a la exposición a los diferentes depósitos de jales de la zona y a los suelos que se contaminaron debido a la dispersión de estos jales (Díaz Barriga, 1999). Los autores concluyeron que la exposición al arsénico y al plomo estaban causando daños neurológicos en los niños de la zona, atribuyendo este fenómeno principalmente a la inhalación y consumo de polvos que provienen de los depósitos de residuos mineros como los depósitos de jales de Villa de la Paz y los suelos contaminados de la antigua fundición de Matehuala (Díaz Barriga, 1999). Según Díaz Barriga, también era común en aquel tiempo observar a los niños nadando en el estanque de Cerrito Blanco. Considerando lo anterior, se identificaron como mecanismos de exposición el contacto con las aguas del estanque de Cerrito Blanco, y el consumo de los cultivos que se riegan con el agua contaminada del Qanat de Cerrito Blanco (Díaz Barriga, 1999).

En los últimos veinte años se han estudiado a mayor profundidad los mecanismos de la exposición de los habitantes al arsénico y plomo en la zona de estudio, y en particular el mecanismo de exposición de la población al arsénico a través del agua contaminada del Qanat de Cerrito Blanco. Se considera que los principales mecanismos de exposición al arsénico de los residentes de Cerrito Blanco involucran el riego de unos campos de maíz y campos de fútbol cercanos al Qanat de Cerrito Blanco con el agua contaminada, junto con la exposición a través de las actividades recreativas en el estanque de Cerrito Blanco (Hernández Ruiz, 2017; Martínez-Villegas et al., 2017). Debido a estas actividades, se han reportado concentraciones elevadas de

arsénico en el cabello de las poblaciones cerca del qanat contaminado (Lara del Río, 2015; Gómez-Hernández et al., 2020)

La exposición de la población local a la contaminación exige la toma de acciones de remediación de las concentraciones altas del arsénico soluble en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. El estudio actual se realizó para tomar los primeros pasos hacia un plan de remediación de las aguas contaminadas de la zona, con el propósito de disminuir la exposición de la población al arsénico.

### 1.3 Objetivos

Los objetivos principales del estudio actual se relacionan con el desarrollo de un plan de remediación de las aguas altamente contaminadas en la zona de estudio, siendo la zona contaminada del acuífero local somero y el Qanat de Cerrito Blanco. El trabajo se enfoca en los primeros pasos de este plan de remediación, involucrando principalmente la identificación de los materiales geológicos más eficientes para la remoción del arsénico acuoso de los cuerpos de agua contaminados, con el empleo de pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales y naturales de la zona de estudio. Aparte del objetivo principal, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Para delimitar la zona donde la contaminación se atribuye a las actividades antropogénicas, determinar los valores de fondo del arsénico acuoso en el acuífero local.
- Para entender mejor la naturaleza de la contaminación dentro del sistema contaminado, identificar los fenómenos geoquímicos que expliquen el comportamiento del arsénico acuoso en los cuerpos de agua contaminados de la zona de estudio.
- Con el enfoque en un eventual plan de remediación, identificar las fuentes antropogénicas relevantes de arsénico a través de la correlación entre un análisis hidrogeoquímico del sistema contaminado y las características químicas de los

lixiviados de las posibles fuentes de arsénico, junto con un análisis espacial de la contaminación en la zona de estudio.

## 1.4 Hipótesis

El estudio actual tiene el propósito de investigar la naturaleza hidrogeoquímica de la contaminación que se observa en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, para luego proponer un tratamiento del agua de la zona, utilizando un material geológico como sorbente. Si se realiza una evaluación ambiental de las aguas naturales y las posibles fuentes de arsénico en la zona de estudio, se anticipa poder identificar las fuentes principales y secundarias de la contaminación, y por lo tanto establecer los pasos necesarios para la remediación de las aguas contaminadas. Con el análisis de los materiales geológicos relevantes de la zona de estudio, se anticipa identificar los materiales que podrían servir para la remoción del arsénico de las aguas naturales contaminadas hasta alcanzar concentraciones permisibles en las normas oficiales mexicanas e internacionales.

# 2 DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

## 2.1 Localización

La zona de estudio se ubica en el norte del estado de San Luis Potosí, en el noreste de México. Se encuentra en la parte occidental de la Sierra Madre Oriental, entre la Sierra de Catorce y la Sierra Azul (Figura 1) (Castro-Larragoitia, 1997). La zona incluye el pueblo de Villa de la Paz y la ciudad de Matehuala, junto con sus alrededores. Matehuala es una ciudad de tamaño pequeño pero creciente, con una población de 102 199 en el año 2020 (Censo de Población y Vivienda, 2020). A aproximadamente siete kilómetros de distancia de Matehuala hacia el noroeste, subiendo la Sierra del Fraile, se encuentra Villa de la Paz, un pueblo que tenía 5 298 habitantes en el año 2020 (Censo de Población y Vivienda, 2020).

En el extremo occidental de Villa de la Paz, en la ladera oriental de la Sierra del Fraile, se encuentran las dos minas activas de la zona minera Santa María de la Paz. La zona de estudio abarca una variedad de diferentes zonas con sus respectivos aspectos climatológicos, hidrológicos, y geológicos. Se eligió esta zona con la finalidad de obtener una perspectiva general que incluye; las aguas contaminadas y las que estaban en condiciones naturales, todas las posibles fuentes del arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, y una variedad de rocas naturales que podrían servir para tratar las aguas contaminadas de la zona.

## 2.2 Aspectos climatológicos

La estación meteorológica en Matehuala (Servicio Meteorológico Nacional 00024040) registró durante el periodo de 1951-2010 una precipitación promedio anual de 497.5 mm. En la región, la precipitación tiende a variar bastante de un año al otro; los años particularmente lluviosos pueden tener más de 700 mm, mientras que los años secos pueden llegar a tener menos de 300 mm. En general, el mes de septiembre es el mes con más precipitación (prom. 87.5 mm), mientras que el mes de noviembre es el mes con menos precipitación (prom. 12.6 mm) (Servicio Meteorológico Nacional, 2010).

Debido a que se encuentra en una región con relativamente poca humedad, la temperatura de la zona de estudio cambia drásticamente del día a la noche; la diferencia entre la temperatura máxima normal mensual y la temperatura mínima normal mensual llega hasta 18 °C en un determinado mes. El mes con la mayor temperatura media mensual es junio (24.5 °C), y el mes con la menor temperatura media mensual es enero (14.4 °C) (Servicio Meteorológico Nacional, 2010). En la estación meteorológica de Matehuala, y en la mayoría de la zona de estudio, el clima se clasifica como semiárido cálido (BSh), según el sistema de clasificación climática de Köppen (INEGI, 1989). Una zona que abarca la Sierra del Fraile y la región occidental de Villa de la Paz tiene un clima ligeramente más frío, debido a su mayor elevación. Por lo tanto, esta zona se clasifica como semiárido templado (BSk) (INEGI, 1989).

## 2.3 Hidrología

En la zona de estudio, debido a que se presenta una litología generalmente porosa y permeable, junto con un clima seco, existen pocos cuerpos naturales de agua superficial, excepto unos pequeños estanques. En contraste, existe un gran cuerpo de agua subterráneo que fluye dentro de la llanura aluvial que se encuentra en el centro de la zona de estudio. Este acuífero regional abarca una región amplia desde el noroeste de la ciudad de Cedral hasta el sureste de Matehuala; se limita en sus extremos orientales y occidentales por regiones montañosas (González Grijalva, 2009). Este acuífero regional, denominado el Acuífero Regional Cedral-Matehuala, representa un acuífero libre que se compone de una mezcla heterogénea de depósitos aluviales, con un basamento de caliza de la Formación El Abra del período Cretácico, siendo la misma formación que se aflora en el extremo oriental de la zona de estudio (Gómez-Hernández et al., 2020; Rodríguez Rodríguez, 2016). Se ha documentado que la profundidad del nivel estático de este acuífero varía bastante a lo largo de su área de extensión (Rodríguez Rodríguez, 2016; González Grijalva, 2009). Como se ve en la Figura 2, el nivel estático se encuentra a mayores profundidades en las zonas elevadas y en la zona del noroeste del acuífero, cerca del poblado de Cedral, donde se extrae la mayoría del agua potable que abastece a las poblaciones de la región, incluyendo la de Matehuala (González Grijalva, 2009). La sobreexplotación del acuífero en la zona de Cedral ha causado el abatimiento del nivel freático que se observa actualmente (González Grijalva, 2009).

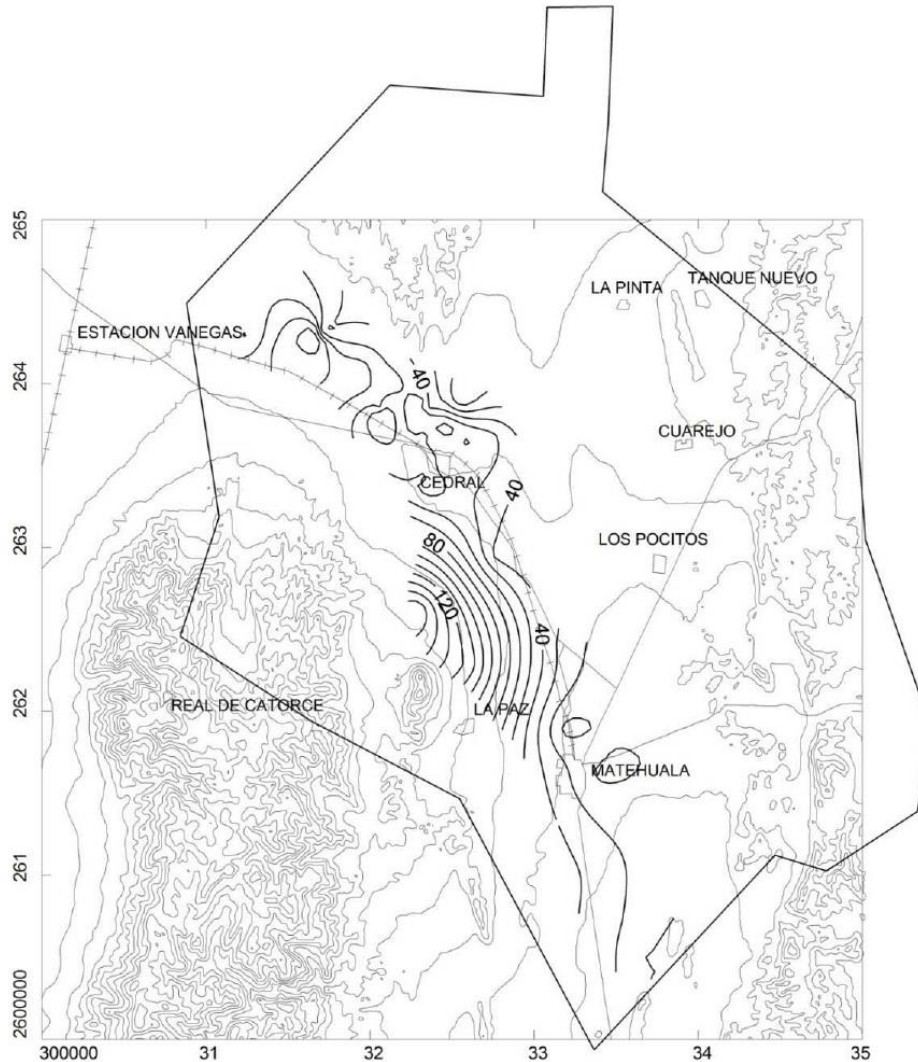


Figura 2: Las profundidades del Acuífero Regional Cedral-Matehuala en toda la región, junto con el polígono que indica su extensión (Tomada de González Grijalva, 2009).

Considerando la elevación del nivel estático de la zona, mostrada en la Figura 3, se puede inferir que la dirección de flujo del acuífero sería desde las zonas de mayor elevación del nivel estático hacia las zonas de menor elevación del nivel estático. Por lo tanto, se considera que el agua fluye desde el noroeste hacia el sureste (González Grijalva, 2009; Rodríguez Rodríguez, 2016). Otras evidencias de la dirección de flujo vienen con el análisis hidrogeoquímico de la variedad de aprovechamientos que corresponden a este acuífero. Considerando el comportamiento de las sales solubles en el sistema, se puede inferir que el agua fluye desde su zona de recarga en Cedral, SLP, donde se presentan concentraciones bajas de sales y concentraciones mayores relativas de bicarbonatos, hacia la ciudad de Matehuala, donde se presentan concentraciones



elevadas de sales, y especialmente de sulfato, y concentraciones relativamente menores de bicarbonatos (González Grijalva, 2009).

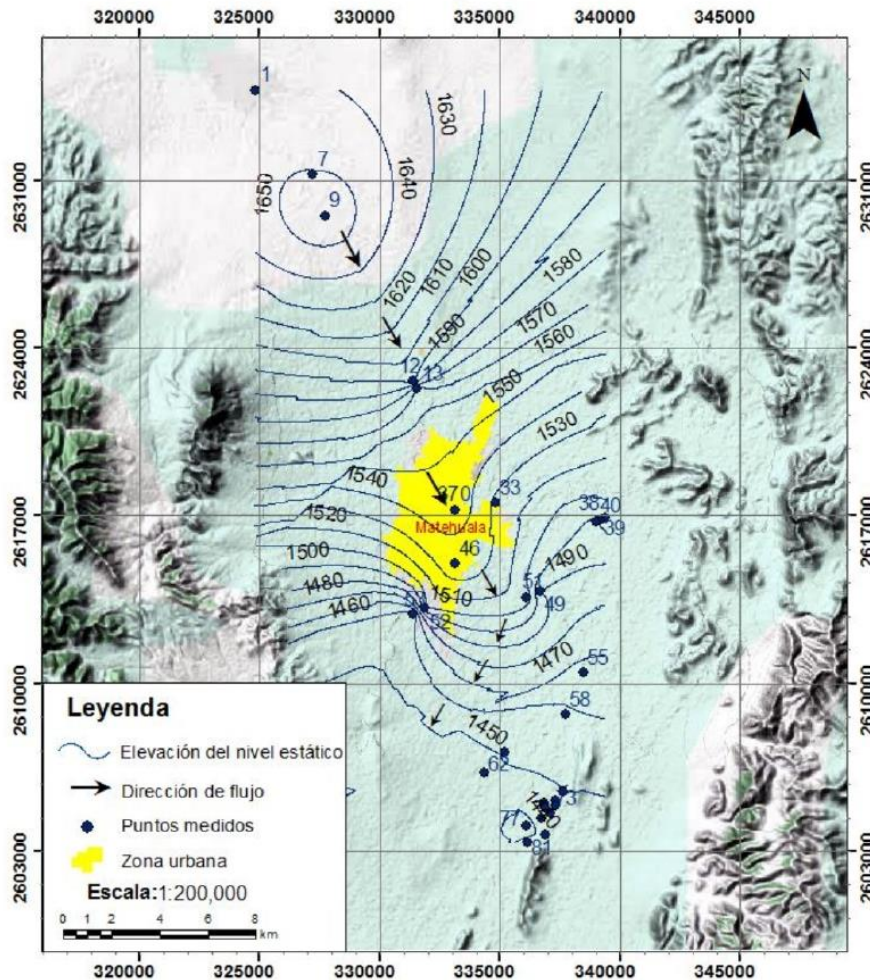


Figura 3: Las elevaciones del nivel estático de los pozos que corresponden al Acuífero Regional Cedral-Matehuala (Tomada de Rodríguez Rodríguez, 2016).

En contraste con las profundidades mayores del Acuífero Regional Cedral-Matehuala, alrededor de la zona urbana de Matehuala, el nivel estático se encuentra a profundidades mucho menores, donde alcanza profundidades por debajo de cinco metros. Con estudios geofísicos recientes, se ha concluido que esta zona de nivel estático somero representa un acuífero independiente, denominado el acuífero local (Del Ángel Ríos, 2020; Gómez-Hernández, 2020). El acuífero local somero alimenta un artefacto hidrológico de origen humano llamado un qanat, que funciona como un tubo, desempeñando el papel de guiar una corriente de agua por un sistema de túneles y canales, terminando en el estanque de Cerrito Blanco. El Qanat de Cerrito Blanco es

subterráneo al comienzo y después se vuelve superficial, con una extensión aproximada de 5 km en total. Se construyó para generar aprovechamientos de agua en la forma de los canales y el estanque de Cerrito Blanco, principalmente para los usos agrícolas. La unidad de yesos evaporíticos forma el material dentro del cual se excavó el qanat; su baja permeabilidad hidráulica permite que la unidad funcione como acuitardo y restringe la recarga de las aguas del qanat al acuífero regional subyacente (Gómez-Hernández et al., 2020).

En una zona del acuífero local, junto con el Qanat de Cerrito Blanco, se presentan aguas con un grado alto de contaminación con arsénico. Se ha documentado la presencia de una pluma de contaminación de arsénico acuoso en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco (Lara del Río, 2015; Martínez Villegas et al., 2013). Las concentraciones mayores (hasta 158 mg/L) se encuentran en un pequeño estanque, o manto freático, en el Club de Tiro que se encuentra cerca de los depósitos de residuos de la antigua fundición de Matehuala (Martínez-Villegas et al., 2013). El aprovechamiento segundo más contaminado, con concentraciones de arsénico entre 6 y 20 mg/L, corresponde a un pozo en el Hotel las Palmas, en las afueras de la ciudad, aproximadamente 500 m más lejos de la antigua fundición que el Club de Tiro. Finalmente, con concentraciones menores aún de arsénico (1-19 mg/L), y aún más lejos de los depósitos de residuos mineros, se encuentra el Qanat de Cerrito Blanco (Lara del Río, 2015; Martínez-Villegas et al., 2013). Notablemente, el agua contaminada del acuífero local y del Qanat de Cerrito Blanco no llega a contaminar el acuífero regional aguas abajo (Martínez-Villegas et al., 2013; Razo et al., 2004; Gómez-Hernández et al., 2020). Las ubicaciones del Club de Tiro, el Hotel las Palmas, y el Qanat de Cerrito Blanco se muestran en la Figura 1.

## 2.4 Mineralogía

### 2.4.1 Mineralogía superficial

La mineralogía superficial en la zona de estudio se diferencia principalmente entre las zonas planas, donde se presentan sedimentos aluviales y depósitos lacustres, y las zonas de piedemonte. En las zonas de piedemontes de los extremos occidentales (la Sierra de Catorce y la Sierra del Fraile) y orientales (la Sierra Azul) de la zona de estudio, se encuentran principalmente rocas sedimentarias, con pocas intrusiones ígneas en la zona de las minas. En el extremo occidental se encuentra una mayor variedad de rocas que en el extremo oriental, con la presencia de caliza, caliza-lutita, lutita-arenisca, conglomerado polimíctico, y con intrusiones ígneas de granodiorita y las rocas metamórficas asociadas. En el extremo oriental se encuentran casi exclusivamente caliza y conglomerado polimíctico. En las zonas planas en el centro de la zona de estudio, se encuentran principalmente zonas de depósitos aluviales, que son ricos en calcita y yeso.

Al este de la ciudad de Matehuala, se encuentra un depósito amplio de yeso evaporítico que se rodea por zonas de depósitos aluviales. Este depósito continúa hacia el este del estanque de Cerrito Blanco, pero tiene una extensión mucho más amplia en la dirección N-S que en la dirección E-O. La mineralogía superficial de la zona de estudio, incluyendo la unidad de yesos, se muestra en la Figura 4.

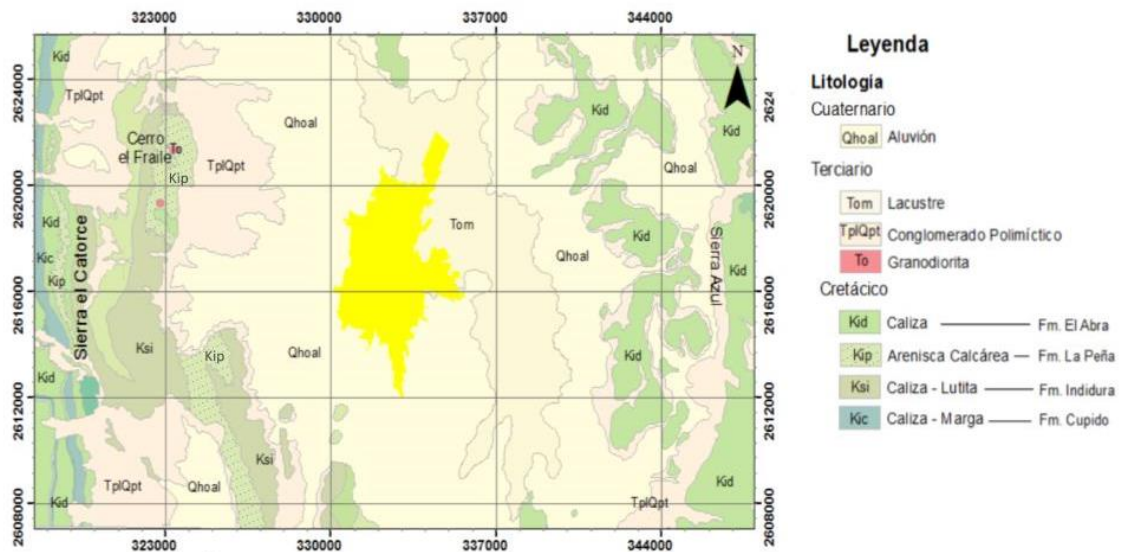


Figura 4: El mapa de la mineralogía superficial de la zona de estudio (Figura adaptada de Rodríguez Rodríguez, 2016).

## 2.4.2 Yacimientos mineros

En la zona de estudio existen diferentes tipos de yacimientos, separados por una falla en la franja oriental la Sierra del Fraile que tiene la dirección N-S. La mineralización en la zona occidental de la Sierra del Fraile es de Cu-Au (Zn) del tipo skarn. La mineralización en la zona oriental de la Sierra del Fraile es un cuerpo epitermal de Pb-Zn-Ag (Castro-Larragoitia, 1997). Ambas mineralizaciones se encuentran dentro de una unidad encajante de caliza, y ambas han sido explotadas extensivamente. Los dos tipos de mineralizaciones se componen principalmente de sulfuros metálicos como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), la galena ( $\text{PbS}$ ), y la esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), junto con sulfosales de cobre y antimonio (Razo et al., 2004).

## 2.5 Historia minera y de residuos

La explotación de la mena de estas dos mineralizaciones ha ocurrido en la región desde hace más de 200 años (Castro-Larragoitia, 1997). Actualmente, sólo se explota la mineralización de Cu-Au (Zn), ya que la mineralización de Pb-Zn-Ag se dejó de explotar en el año 1992 (Razo et al., 2004). La mena de la mineralización de Cu-Au (Zn), que se encuentra en la región occidental de la sierra, actualmente se extrae a través de dos minas subterráneas activas, la mina Dolores y la mina Cobriza, las cuales han estado activas desde el año 1870 (Razo et al., 2004). Actualmente, las dos minas le pertenecen a la Negociación Minera Santa María de la Paz y Anexos, S.A. y C.V. (NEMISA), junto con los cuatro grandes depósitos de jales de Villa de la Paz.

### 2.5.1 Depósitos de jales y terreros

La NEMISA tiene únicamente un depósito de jales, o presa de jales, activo, denominada la Presa 3, que comenzó a operar en el año 2008. A este depósito de jales se adicionan aproximadamente 10 000 toneladas de material al día. Adicionalmente, la empresa posee y gestiona otros tres depósitos de jales inactivos; la Presa 1 y la Presa 2 son depósitos de jales que generó la NEMISA, mientras que hay una presa de jales de

tostación adicional que heredó la empresa. La Presa 1 operaba desde el año 1974 al año 1980, mientras que la Presa 2 operaba desde el año 1980 al año 2008. Entre la Presa 1, la Presa 2, y la Presa 3, se estima que hay un total de 80 millones de toneladas de material. Los cuatro depósitos de jales, que le pertenecen a la NEMISA, se muestran en la Figura 1. Aparte de estos cuatro depósitos, existen varios otros depósitos de jales antiguos y hasta ocho terreros antiguos alrededor de Villa de la Paz y la Sierra del Fraile (Razo et al., 2004).

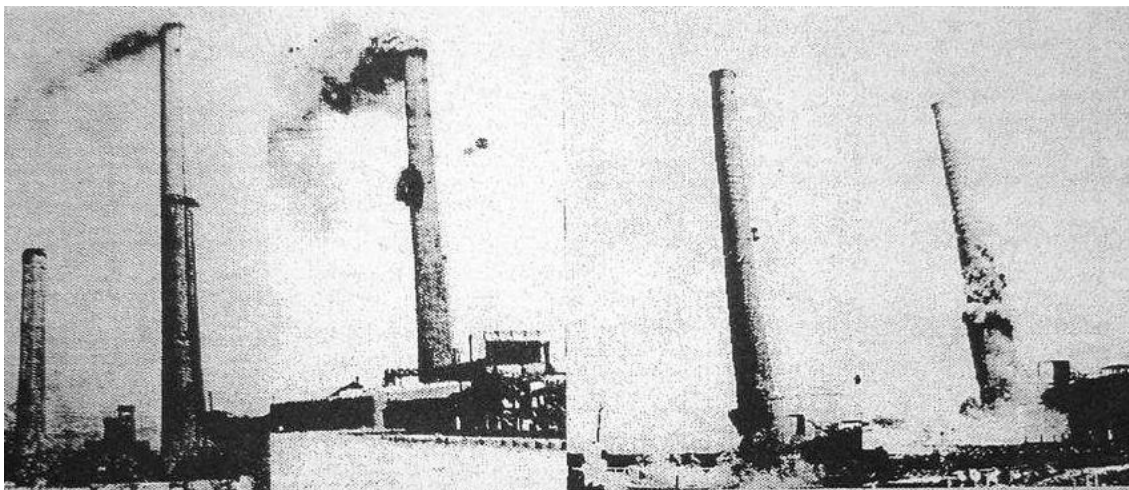
Al terminar de operar la Presa 1 y la Presa 2, la NEMISA realizó un proceso de control ambiental, o de estabilización, de estos dos depósitos de jales con la deposición de una capa de sedimento y el establecimiento de una cobertura vegetal superficial, con la esperanza de disminuir la erosión y la dispersión de los jales. Sin embargo, la eficacia de esta obra de estabilización es dudosa debido a la presencia de rasgos claros de la erosión hídrica intensa de los depósitos en la forma de surcos profundos en sus costados. Como resultado de la erosión hídrica de los depósitos de jales, en los cauces de los arroyos entre Villa de la Paz y Matehuala, se puede observar la presencia de los jales que se depositaron allí después de erosionarse de los depósitos. Basándose en la distribución espacial de la contaminación, se considera que la fuente principal de la contaminación en los suelos y sedimentos de la región es la erosión hídrica del material de las presas de jales (Razo et al., 2004). Aparte, se ha observado la erosión eólica agresiva de principalmente la Presa 3 en la forma de nubes inmensas de material que se levantan con el viento.

### 2.5.2 Antiguas fundiciones

En la zona de estudio, sólo se realizan las actividades de la extracción y el beneficio de la mena; actualmente, no se realiza localmente ninguna actividad que involucre la transformación química. Posterior a los procesos de beneficio, el material enriquecido en los minerales de valor económico se traslada a otros sitios para realizar su fundición y purificación.

Sin embargo, en el pasado se realizaba esta transformación química localmente, empleando los procesos de la pirometalurgia en la zona metropolitana de Matehuala. En la actualidad existen las ruinas de la fundición más reciente de la zona, en la parte noreste de la ciudad. Esta antigua fundición de plomo fue operada por la empresa American Smelting and Refining Company (ASARCO), una filial de Grupo México. La fundición funcionaba desde el año 1905 hasta el año 1965, y utilizaba condiciones de alta temperatura y condiciones reductoras para separar los diferentes minerales a través de la sublimación selectiva, generando los óxidos de cada elemento a una pureza alta (Manz & Castro, 1997). Una fotografía de la antigua fundición se muestra en la Figura 5.

Debido a los procesos pirometalúrgicos que se utilizaban en la antigua fundición de plomo en Matehuala, los suelos que se encuentran en su alrededor tienen concentraciones muy elevadas de arsénico, plomo, cadmio, y zinc (Martínez-Villegas et al., 2013). Al oeste de la antigua fundición se encuentra otro depósito de residuos que generó la antigua fundición, un depósito de escorias pirometalúrgicas, denominado “El Grasero” por los habitantes de la zona. Este inmenso depósito de escorias se ha estudiado, pero existen conclusiones conflictivas sobre su potencial para liberar arsénico y otros contaminantes (Caicedo Quintero, 2021; Manz & Castro, 1997).



*Figura 5: La antigua fundición de Matehuala antes de su demolición (Tomada de (Nava, 1997)).*

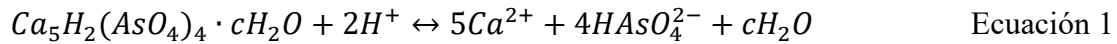
## 2.6 Modelo conceptual de la contaminación del agua en Matehuala

En el año 2013, se propuso por primera vez un mecanismo que explicaba el comportamiento del arsénico en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco (Martínez-Villegas et al., 2013). El estudio extenso de Martínez-Villegas et al. monitoreó las características hidrogeoquímicas del sistema durante trece meses. Se logró comprobar la conexión hidrológica que existe entre el manto freático del Club de Tiro de Matehuala y el comienzo del Qanat de Cerrito Blanco, a través de la correlación positiva alta entre las concentraciones de arsénico en el Club de Tiro y el comienzo del qanat en cada mes, a lo largo del año (Martínez-Villegas et al., 2013).

El manto freático del Club de Tiro representa el aprovechamiento donde se han medido las mayores concentraciones de arsénico en la zona (Martínez-Villegas et al., 2013, Gómez-Hernández et al., 2020). Con la alta correlación entre las concentraciones solubles de calcio y de arsénico en el Club de Tiro, se concluyó que la infiltración del agua de lluvia, que interactúa con los arseniatos de calcio en los suelos contaminados de la antigua fundición, genera la contaminación que se presentaba en el manto freático del Club de Tiro, y por lo tanto en toda la pluma de contaminación (Martínez-Villegas et al., 2013). Con estudios geofísicos posteriores, se descubrió la presencia de un acuífero local, separado del Acuífero Regional Cedral-Matehuala, en la zona urbana de Matehuala, que fluye a través de una serie de paleocanales hasta llegar a la unidad de yesos evaporíticos al este de Matehuala (Del Ángel Ríos, 2020; Gómez-Hernández et al., 2020). Este acuífero local somero se presenta en varios aprovechamientos alrededor de la ciudad, con concentraciones variadas de arsénico, desde niveles traza hasta los más altos de la zona en el Club de Tiro.

En el estudio de 2013 de Martínez-Villegas et al., también se estableció el mecanismo que actualmente se acepta para explicar el comportamiento espacial y temporal del arsénico, en relación con los cambios drásticos que se observan a lo largo del sistema, y a lo largo del año. Con una linealización doblemente logarítmica de una ecuación de la constante del producto de solubilidad, con la estequiometría del sólido de

la Ecuación 1, se pudieron ajustar los valores de las actividades del arseniato monoprotonado, el  $\text{Ca}^{2+}$  libre, y el pH en los aprovechamientos altamente contaminados del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco a lo largo del año (Essington, 2004; Martínez-Villegas et al., 2013). La ecuación de disolución/precipitación del arseniato de calcio se muestra en la Ecuación 1, y la linealización doblemente logarítmica se muestra en la Ecuación 2.



$$[\text{pH} - 0.5\text{pCa}^{2+}] = 0.8[\text{pH} + 0.5\text{pHAsO}_4^{2-}] + \frac{\log K_{ps}}{4} \quad \text{Ecuación 2}$$

Con la alta correlación entre los valores de  $[\text{pH} - 0.5\text{pCa}^{2+}]$  y  $[\text{pH} + 0.5\text{pHAsO}_4^{2-}]$  de la linealización de la Ecuación 2, los autores concluyeron que el equilibrio de disolución/precipitación de un sólido con la estequiometría de la ecuación 1 determina las concentraciones de arsénico soluble de manera temporal y espacial en el sistema (Martínez-Villegas et al., 2013). Según Martínez-Villegas et al., la disminución drástica de la concentración de arsénico que se observa, entre el Club de Tiro y el comienzo del Qanat de Cerrito Blanco, se atribuye a la precipitación de este arseniato de calcio en el subsuelo entre los dos puntos, y que el precipitado se está acumulando gradualmente en el subsuelo debido a este fenómeno (Martínez-Villegas et al., 2013).

## 2.7 Valores de fondo de las aguas naturales

El acuífero local y el qanat contaminado asociado son los enfoques del estudio actual. A una distancia de aproximadamente 3 km al norte del Qanat de Cerrito Blanco, se encuentra un sistema hidráulico análogo en la zona denominada Carbonera. Este otro sistema de túneles y canales fue excavado de manera análoga, dentro de la misma unidad de yesos evaporíticos que el Qanat de Cerrito Blanco. Según los datos de la literatura, las aguas del Qanat de Carbonera presentan características hidrogeoquímicas muy parecidas a las del Qanat de Cerrito Blanco, con concentraciones casi idénticas de



sulfato, calcio, sodio, y cloruro (Razo Soto, 2002; Razo et al., 2004). La diferencia clave entre las aguas de estos dos qanats es que el Qanat de Cerrito Blanco presenta concentraciones muy elevadas de arsénico, mientras que el Qanat de Carbonera presenta concentraciones casi nulas de arsénico. Estos hechos permiten la consideración de que las concentraciones de arsénico en el Qanat de Carbonera se aproximan a los valores de fondo del agua de la región, o los valores naturales sin la influencia de las actividades antropogénicas (Razo Soto, 2002; Razo et al., 2004). Además, la red hidrográfica de los arroyos que se dirigen a la zona de cada uno de estos qanats, indica que las aguas que alimentan ambos sistemas provienen de la Sierra del Fraile, pero que las aguas de los dos sistemas provienen de dos zonas distintas de la sierra. El sistema de Cerrito Blanco se alimenta con las aguas que caen en la mayoría de la Sierra del Fraile, donde se presentan suelos que se formaron de las mineralizaciones y también donde están ubicadas las actividades mineras antiguas y actuales, incluyendo las minas y los depósitos de jales. En contraste, el sistema de Carbonera se alimenta parcialmente con las aguas que caen en una zona limitada en la ladera occidental de la sierra, donde existen suelos que se formaron de las mineralizaciones, pero, notablemente, no existe la presencia de las actividades mineras (Red Hidrográfica, 2010; Servicio Geológico Mexicano, 1999). La Figura 6 muestra la red hidrográfica de la zona de estudio junto con los dos sistemas.

Por todas las razones mencionadas, los dos sistemas se consideran ser análogos. La única diferencia entre los dos sistemas es la concentración de arsénico. En contraste con las aguas contaminadas del Qanat de Cerrito Blanco, las aguas del Qanat de Carbonera se encuentran fuera de la zona de influencia de las actividades mineras de la zona y con concentraciones muy bajas de arsénico (Razo et al., 2004).

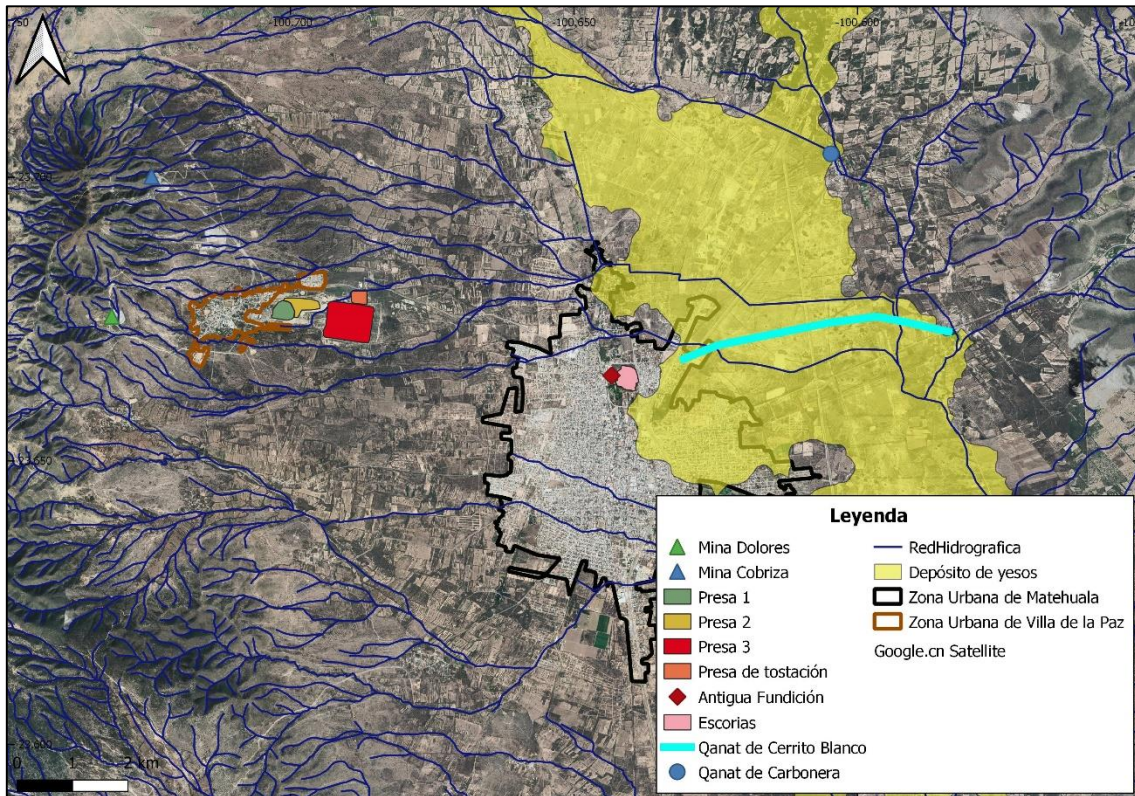


Figura 6: La red hidrológica de la zona de estudio, junto con el Qanat de Carbonera y el Qanat de Cerrito Blanco (Red Hidrológica, 2010).

Mundialmente, las aguas naturales tienen concentraciones naturales muy bajas de arsénico, de 13-16  $\mu\text{g/L}$  (Razo et al., 2004). Se considera que el valor de fondo de arsénico soluble en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco se encuentra ligeramente elevado en comparación, debido a la presencia natural de concentraciones elevadas de minerales ricos en arsénico en la zona. En toda la zona de estudio, incluyendo los cuerpos de agua naturales subterráneos y superficiales, se considera que el valor de fondo del arsénico soluble se encuentra entre 8-21  $\mu\text{g/L}$ , basándose en las concentraciones del Qanat de Carbonera (Razo et al., 2004). Por el contrario, las concentraciones de arsénico que se han medido en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, son entre dos y tres órdenes de magnitud mayores que las concentraciones naturales (Martínez-Villegas et al., 2013; Razo et al., 2004).

## 3 MARCO TEÓRICO

### 3.1 Movilización del arsénico

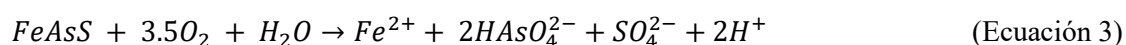
La movilización natural, o geológica, de arsénico al aire, al suelo, y a los cuerpos de agua en la Tierra, se atribuye principalmente a la meteorización química de los minerales enriquecidos en arsénico de la corteza terrestre, y también tiene contribuciones importantes de las emisiones volcánicas y la actividad biológica. Los minerales ricos en arsénico incluyen los que se encuentran en las rocas ígneas y metamórficas, como los sulfuros metálicos, y las rocas sedimentarias con los arseniatos y los arsenitos que se encuentran como precipitados junto con un metal catiónico como el calcio, el hierro, y el plomo (Mandal & Suzuki, 2002; Villalobos et al., 2010). Aparte de encontrarse en depósitos concentrados, el arsénico también se distribuye ubicuamente, en diferentes grados, en todos los tipos de rocas y sedimentos terrestres (Mandal & Suzuki, 2002).

A través de los procesos naturales, se liberan cantidades inmensas de arsénico cada año. Sin embargo, la gran mayoría del arsénico que actualmente se moviliza se debe a las acciones antropogénicas (Mandal & Suzuki, 2002). Los compuestos que contienen arsénico se utilizan directamente en varias industrias, incluyendo en los conservadores de la madera y en algunas pesticidas, aunque estos usos van en descenso debido a la alta toxicidad de los compuestos de arsénico. Sin embargo, a nivel mundial, la movilización por la minería de otros elementos de interés sigue liberando cantidades muy grandes de arsénico cada año. Los procesos de fundición de los metales no ferrosos y la producción de los combustibles fósiles son los dos principales procesos industriales que movilizan el arsénico y contribuyen a la contaminación de los cuerpos de agua, los suelos, y la atmósfera (Järup, 2003). En particular, la fundición metalúrgica es el contribuidor principal antropogénico a la contaminación atmosférica mundialmente (Järup, 2003).

En la explotación de los depósitos ricos en sulfuros metálicos, el procesamiento de la mena normalmente involucra dos diferentes etapas de separación, con ambas

etapas dirigidas hacia el enriquecimiento de algún elemento económicamente importante. El primer paso del procesamiento mineral es el beneficio, que involucra la separación de los minerales de valor y los minerales no deseados de la mena, utilizando las diferencias físicas y químicas, como la densidad y la acidez, de los diferentes minerales de la mena (Fuerstenau & Han, 2003). Durante los procesos de beneficio, el material residual se denomina jales. Este material comúnmente se genera en cantidades extremadamente grandes y contienen concentraciones altas de elementos potencialmente tóxicos (Eckstrand et al., 1995). Los jales usualmente se colocan en enormes depósitos, o presas, donde frecuentemente se encuentran expuestos a los procesos de la erosión sin ningún control ambiental.

La erosión eólica e hídrica de los depósitos de jales pueden dispersar los jales en una región muy amplia, y la meteorización química de los minerales puede causar la movilización de los EPTs a los cuerpos de agua. En los jales que se generan de una mena rica en sulfuros metálicos, la mayoría del arsénico se encuentra en minerales reducidos como la arsenopirita. Al exponerse al ambiente oxidante de la superficie terrestre, se pueden oxidar y liberar una corriente rica en ácido sulfúrico junto con los EPTs, llamado drenaje ácido de mina. La reacción química que representa esta transformación con la arsenopirita se muestra en la Ecuación 3. Las reacciones con los otros sulfuros metálicos son análogas, y las condiciones de muy bajo pH resultan en altas solubilidades de muchos metales tóxicos (Kennedy, 1990). En muchos casos, los suelos alrededor de los depósitos de jales contienen cantidades importantes de minerales que neutralizan el drenaje ácido, como los carbonatos y los óxidos de silicio y aluminio. En estos ambientes, la neutralización de la acidez por los minerales alcalinos resulta en la precipitación, y por lo tanto la inmovilización, de muchos de los EPTs. Cuando el drenaje ácido de mina tiene una concentración suficiente de hierro, el arsénico se precipita en la forma de arseniatos de hierro (Kennedy, 1990). En otros casos, cuando no hay suficiente hierro en el ambiente para inducir su precipitación o adsorberlo en los óxidos de hierro, el arsénico frecuentemente resulta ser el contaminante que presenta el mayor riesgo a la salud humana. Su alta solubilidad a un amplio intervalo de pH complica la remediación y atenuación de este contaminante.



El segundo proceso de procesamiento de los yacimientos de sulfuros metálicos es la transformación química de los minerales valiosos, previamente aislados en los procesos de beneficio. En la transformación, para generar compuestos aún más concentrados en los elementos de interés económica, se usan temperaturas extremadamente altas junto con condiciones reductoras para favorecer la reducción y facilitar la separación de los metales de interés por la sublimación selectiva (Manz & Castro, 1997). Si los minerales fundidos contienen arsénico, como es el caso en muchos yacimientos de sulfuros metálicos, estas condiciones también pueden causar la vaporización de compuestos de arsénico. Cuando no existen medidas para prevenir este fenómeno, el arsénico puede llegar a depositarse en los suelos alrededor de la fundición (Rosenqvist, 2004). El arsénico que se libera puede entonces movilizarse fácilmente a la fase acuosa y llegar a contaminar los cuerpos de agua superficiales y subterráneas de la zona.

### 3.2 Consideraciones para la remediación de las aguas contaminadas con arsénico

Cuando existen concentraciones elevadas de arsénico en algún cuerpo de agua que tiene contacto con los humanos de la zona, a menudo implica que es necesario implementar un proceso de remediación, para disminuir la exposición de los habitantes a la contaminación. Los usos deseados del agua remediada determinan las concentraciones máximas aceptadas de contaminantes posterior al tratamiento. Estos límites permisibles varían drásticamente si el agua es para la potabilización, los usos domésticos, los usos recreativos, los usos agrícolas, etc.

Aunque existen varios métodos y tipos de tratamientos para disminuir la concentración de arsénico en el agua, incluyendo los que emplean la precipitación, la coprecipitación, la filtración con las membranas, entre otros. Sin embargo, principalmente se emplean los tratamientos que utilizan la adsorción en la superficie de las partículas como el método principal para tratar las aguas contaminadas con arsénico (Mohan & Pittman, 2007). Esto se debe a que, con muchos de los métodos mencionados, es posible remediar una concentración alta inicial de arsénico (<100

mg/L) para llegar a una concentración mediana de arsénico; pero para disminuir la concentración hasta niveles traza, como exigen las normas más restrictivas, el método más eficaz y rentable es el uso de los materiales que retienen el arsénico en la superficie de las partículas a través de la adsorción (Mohan & Pittman, 2007).

La adsorción en la superficie de las partículas abarca dos fenómenos parecidos pero diferentes en esencia, siendo la formación de los complejos de esfera interna y la formación de los complejos de esfera externa. Los complejos de esfera interna generalmente tienden a ser de mayor estabilidad en comparación con los complejos de esfera externa (Sposito, 2017). Los complejos de esfera interna representan la formación de uno o más enlaces covalentes entre la especie soluble (adsorbato) y la superficie de las partículas del sólido (adsorbente). La estabilidad de los complejos de esfera interna se rige por la afinidad química junto con la carga superficial del adsorbente y la carga del adsorbato (Fu & Wang, 2011). En comparación con los complejos de esfera interna, la estabilidad de los complejos de esfera externa se rige exclusivamente por la atracción electrostática, sin la influencia de la afinidad química. Por ende, para formar estos complejos, es necesario que la carga superficial del adsorbente sea opuesta a la carga del adsorbato (Fu & Wang, 2011; Sposito, 2017). Por lo mismo, las especies solubilizadas neutras no pueden formar los complejos de esfera externa.

En los cuerpos de agua naturales, el arsénico típicamente se encuentra en dos estados de oxidación diferentes, formando dos oxianiones diferentes, con cargas que se varían con el pH del agua en cuestión (Mandal & Suzuki, 2002). La especie oxidada pentavalente, [As(V)], aparece como el arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) o sus análogos mono- di- o tri-protonados, y se encuentra bajo condiciones oxidantes y alcalinas. La especie trivalente [As(III)] aparece como el arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y sus análogos mono- di- o tri-protonados, y se estabiliza a valores de pH más ácidos y bajo condiciones reductoras (Mohan & Pittman, 2007). Como se ve en el diagrama de Eh versus pH en la Figura 7, a lo largo del intervalo de pH, la especie pentavalente y la especie trivalente pueden encontrarse como especies neutras, o con una, dos, o tres cargas negativas. Entre los oxianiones de As(V) y As(III), existe una diferencia relativamente drástica en sus tres constantes de acidez ( $\text{pK}_{a1}$ ,  $\text{pK}_{a2}$ , y  $\text{pK}_{a3}$ ).

Como se ve en la Figura 7,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  es un ácido mucho más fuerte que  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .

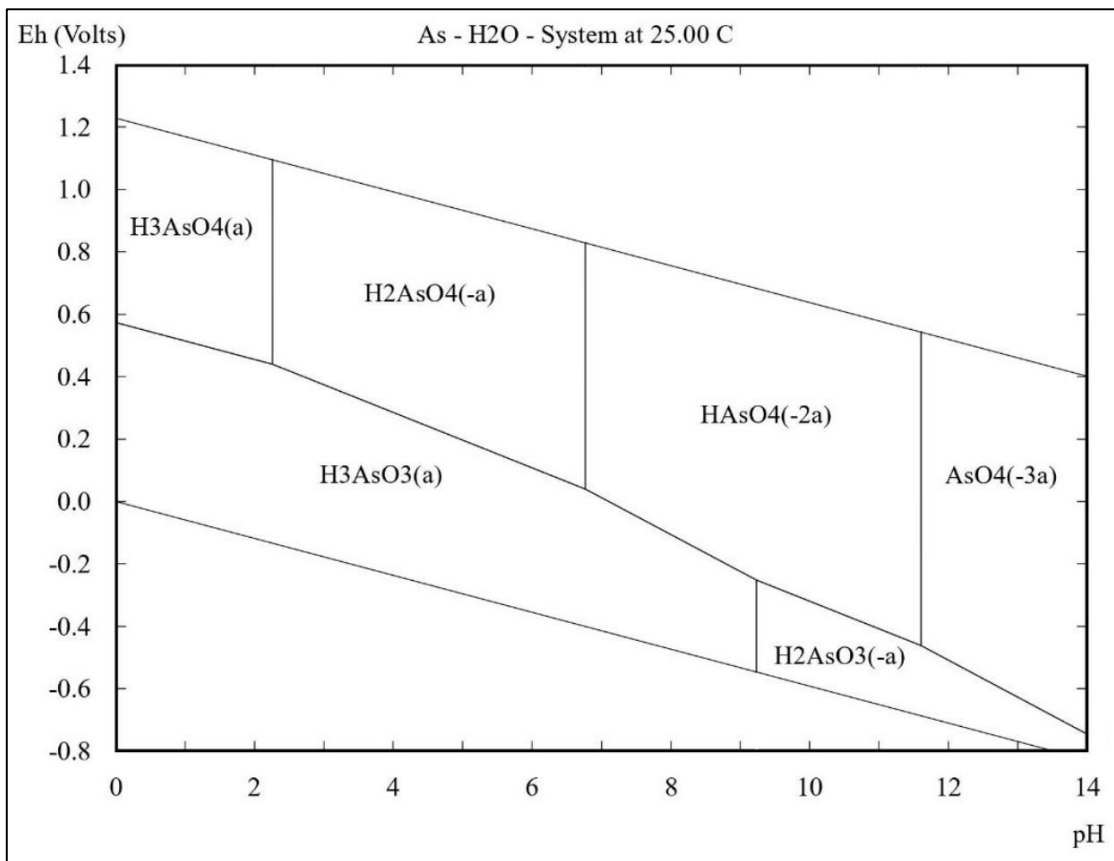


Figura 7: El diagrama Eh versus pH de arsénico y la especie dominante bajo cada conjunto de condiciones de pH y Eh. La “a” en paréntesis representa la carga que corresponde a cada especie (Outukumpu Research, s. f.).

Como se puede observar en la Figura 7, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, la especie neutra de As(V), domina a valores de pH menores de 2.2, lo cual implica que arriba de este valor de pH se favorece su desprotonación para tener una carga negativa, ya sea mono, doble o triple, dependiendo del valor de pH; esta carga fomenta la formación de los complejos de esfera interna y de esfera externa cuando el adsorbente tiene una carga superficial positiva. En contraste, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, la especie neutra de As(III), se encuentra en su forma tri-protonada y neutra a valores de pH menores a 9.2. Debido a que esta especie no tiene carga, no puede formar los complejos de esfera externa, y no se favorece la formación de los complejos de esfera interna. Debido a que los cuerpos de agua naturales tienden a tener valores de pH alrededor de 7, el As(III) se presenta bajo estas condiciones como una especie neutra, y puede dificultar drásticamente el tratamiento del agua (Mandal & Suzuki, 2002). Por lo tanto, cuando el As(III) es la especie de arsénico predominante en un sistema, en el proceso de remediación, se limita el uso de muchos de los posibles

adsorbentes que forman los complejos de esfera externa con los oxianiones de arsénico. En unos casos incluso puede ser necesario primero oxidar el As(III) al As(V) para facilitar su remoción posterior, vía el tratamiento de las aguas con el adsorbente (Mohan & Pittman, 2007).

Comúnmente se utilizan los óxidos de hierro como adsorbentes para la retención de arsénico acuoso, debido a que estos minerales forman complejos de esfera interna fuertes con los oxianiones de As(III) y As(V), a lo largo de un intervalo amplio de pH (Choong et al., 2007; Mohan & Pittman, 2007). La estabilidad de estos complejos se mantiene bastante alta con los cambios de pH, debido a la alta estabilidad del enlace covalente que se forma (Choong et al., 2007; Mohan & Pittman, 2007). Sin embargo, debido al elevado costo de los materiales ferrosos en muchos sitios que requieren de la remediación de las aguas con arsénico, el uso de otras clases de adsorbentes se favorece en muchos casos (Babel & Kurniawan, 2003). Existe una amplia variedad de materiales que adsorben el arsénico, incluyendo los óxidos de aluminio, los óxidos de manganeso, los materiales carbonosos, los minerales carbonatados, entre otros (Mandal & Suzuki, 2002; Mohan & Pittman, 2007; Romero et al., 2004).

Los materiales carbonosos tienen un potencial especialmente alto para remover el arsénico acuoso, junto con una amplia variedad de otros EPTs y compuestos orgánicos del agua. El área específica extremadamente alta del carbón activado (hasta 2000 m<sup>2</sup>/g) proporciona una superficie reactiva enorme, e implica el uso de menor cantidad de material para los procesos de remediación (Bansal & Goyal, 2005; Mohan & Pittman, 2007). Existe una alta variabilidad en las estructuras cristalinas de los materiales carbonosos, la cual genera pares de electrones no compartidos que pueden atraer los adsorbatos a través de la atracción electrostática. Además, la alta concentración de los grupos funcionales cargados con oxígeno, nitrógeno, azufre, y halógenos, permite la retención de una gran variedad de especies de cargas variadas en su superficie (Bansal & Goyal, 2005; Mohan & Pittman, 2007).

Los minerales que contienen carbonatos de magnesio y calcio también tienen capacidades sustanciales para la retención del arsénico en la superficie de sus partículas. A pesar de no ser tan estudiados como los óxidos de hierro y los materiales carbonosos, son viables en ciertos casos para el tratamiento de aguas con arsénico acuoso. Se



considera que hay tres diferentes mecanismos de retención que resultan en la disminución de la concentración de arsénico soluble con el uso de los minerales carbonatados. Estos incluyen la adsorción en la superficie del mineral para formar complejos de esfera interna, la precipitación de los arseniatos y los arsenitos de calcio, y la coprecipitación, o la incorporación del arsénico dentro de la estructura cristalina del mineral durante la interacción entre la superficie del mineral carbonatado y la disolución (Alexandratos et al., 2007; Romero et al., 2004; Sørensen et al., 2008)

No todo el arsénico en los cuerpos de agua se encuentra como arsénico soluble, sino que también puede haber contribuciones importantes de las partículas suspendidas que contienen arsénico en el estado sólido. Estas partículas pueden constituirse de minerales que contienen arsénico en su estructura. O, en contraste, pueden ser partículas de minerales que no contienen arsénico, como los óxidos de hierro, los óxidos de aluminio, los óxidos de manganeso, e incluso la materia orgánica, que tienen los oxianiones de arsénico adsorbidos en su superficie (Fu & Wang, 2011). Es importante diferenciar entre las contribuciones del arsénico soluble con el arsénico que se encuentra en la forma de las partículas suspendidas, debido a que el proceso de remediación en los dos tipos de casos sería distinto. En el caso de las aguas contaminadas con partículas suspendidas que contienen arsénico, la floculación y la sedimentación serían pasos importantes para disminuir la concentración suspendida del arsénico (Fu & Wang, 2011).

### 3.3 Problemática ambiental del arsénico

El arsénico es un elemento ubicuo en la corteza terrestre. Es el elemento vigésimo de mayor concentración en la corteza terrestre, el elemento decimocuarto de mayor concentración en el mar, y el elemento duodécimo de mayor concentración en la sangre humana (Mandal & Suzuki, 2002). El arsénico llega a concentraciones dañinas a la salud humana debido a los procesos naturales y antropogénicos. Tan solo en la región del sureste de Asia, casi 50 millones de personas se ven afectadas por concentraciones elevadas de arsénico; considerando a todas las poblaciones afectadas mundialmente, el número sería mucho mayor (Ravenscroft et al., 2009). En México, se estima que 205

000 niños ingieren agua con una concentración de arsénico que supera la norma que rige las aguas potables (Limón-Pacheco et al., 2018).

Las posibles rutas de exposición del arsénico al cuerpo humano incluyen la inhalación de las partículas o gases que contienen arsénico, la exposición dérmica, y la ingestión, con la última siendo la ruta de exposición más importante respecto a la salud humana global (Mandal & Suzuki, 2002). La exposición al arsénico puede llegar a ser agudamente tóxica, causando síntomas gastrointestinales, disturbios severos del sistema cardiovascular y del sistema nervioso central, y eventualmente la muerte (Järup, 2003). La intoxicación aguda, a pesar de implicar un gran riesgo para la gente que se expone a concentraciones altas de arsénico, no llega a ser el mayor problema mundialmente respecto a la intoxicación con arsénico. Más bien, la intoxicación crónica afecta a un número mucho mayor de personas, principalmente debido a la contaminación de los productos agrícolas y de los cuerpos de agua superficiales y subterráneas (Järup, 2003).

Las concentraciones tan bajas como 50  $\mu\text{g/L}$  en las aguas usadas para las actividades domésticas, incluyendo el agua potable, han llegado a la observación de un aumento en la incidencia de precursores al cáncer en las poblaciones afectadas (Järup, 2003). Concentraciones entre 50-100  $\mu\text{g/L}$  pueden llegar a aumentar drásticamente las tasas de incidencia de cáncer de piel, pulmón, vejiga, y riñón. Los estudios sobre otros efectos de la exposición crónica al arsénico no son tan conclusivos, pero apoyan la hipótesis de que su exposición también puede llegar a causar la hipertensión, la diabetes, y propiciar los efectos neurológicos, entre otros efectos (Järup, 2003).

### 3.4 Normas oficiales mexicanas e internacionales

En general, para poder establecer los requisitos o la meta final de un proceso de remediación de un cuerpo de agua, es necesario identificar los usos potenciales deseados del agua remediada. Las normas que rigen las concentraciones máximas de arsénico en las aguas pueden variar de hasta dos órdenes de magnitud, dependiendo del uso específico. En México, en comparación con otros países, existen relativamente pocas normas que rigen la calidad de las aguas naturales. Los reguladores se han

enfocado en la calidad del agua potable, junto con la calidad de las descargas de aguas residuales en los diferentes tipos de bienes nacionales. La NOM-127-SSA1-1994, modificada en el año 1999, establece los límites permisibles de los EPTs y iones para determinar si el agua sería potable (Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, 1999). Esta norma representa la norma de calidad de agua más estricta en México, puesto que la ingestión de los EPTs en el agua contaminada tiene un potencial particularmente alto para generar daños severos para la salud humana; sin embargo, la norma no aplica directamente al proyecto actual debido a que las aguas del Qanat de Cerrito Blanco no se utilizan para el consumo humano (Mandal & Suzuki, 2002).

Las concentraciones de EPTs en las aguas residuales que se descargan en los bienes nacionales, incluyendo en los cuerpos de agua y los suelos, también se regulan en México, con los límites permisibles determinados por la NOM-001-ECOL-1996 (NOM-001-ECOL-1996, 1997). Esta norma es pertinente para el estudio actual debido a que rige la descarga de las aguas residuales en los suelos agrícolas, lo cual representa uno de los usos del agua contaminada del Qanat de Cerrito Blanco. Debido a que el agua que se regula por esta norma no se ingiere directamente por los humanos, se permiten concentraciones mucho más elevadas de EPTs en comparación con la norma que rige las aguas potables.

Además del uso del agua contaminada en el riego agrícola, las aguas del Qanat de Cerrito Blanco también se utilizan para fines recreativos, en el estanque de Cerrito Blanco y con el riego de campos de fútbol de la zona (Hernández Ruiz, 2017; Martínez-Villegas et al., 2017). Desafortunadamente, a diferencia de varios otros países, México no establece ninguna norma oficial que rija las concentraciones de EPTs en los cuerpos de agua de usos recreativos. Por lo tanto, es necesario recurrir a las normas internacionales que proporcionan recomendaciones sobre los cuerpos de agua de estos usos. A pesar de no ser ejecutables bajo las leyes mexicanas, estas normas aún pueden utilizarse para establecer las metas de un proceso de remediación. La Organización Mundial de la Salud establece una recomendación para las aguas de los usos recreativos, que es de 10 veces la concentración de su recomendación para las concentraciones de EPTs en las aguas potables, ya que durante las actividades recreativas se estima que los participantes ingieren cierto volumen del agua en cuestión

(World Health Organization, 2003). Un resumen de las tres normas que pertenecen al estudio actual se muestra en la Tabla 1.

Norma	Contaminante (mg/L)																		
	Al	As	Ba	Cd	Cl	Cr	Cu	Fe	Fl	Hg	Mn	Na	Ni	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pb	Sb	Se	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Zn
NOM-127-SSA1-1994	0.2	0.025	0.7	0.01	250	0.05	2.0	0.3	1.5	0.001	0.15	200	X	10	0.03	X	X	400	5.0
NOM-001-ECOL-1996	X	0.4	X	0.1	X	1.0	6.0	X	X	0.01	X	X	4.0	X	10	X	X	X	20
OMS Normas para ambientes recreativos seguros	X	0.1	13	0.03	X	0.5	20	X	15	0.06	X	500	0.7	500	0.1	0.2	0.4	X	X

Tabla 1: El resumen de las normas mexicanas e internacionales que corresponden a los usos del agua, incluyendo la potabilización, el depósito de las aguas residuales en los campos agrícolas, y los usos recreativos (Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, 1999; NOM-001-ECOL-1996, 1997; World Health Organization, 2003).

## 4 MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1 Muestreo

Entre junio de 2018 y agosto de 2020, el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Francisco Martín Romero y el Dr. Luis Gerardo Martínez Jardines, recolectó las muestras de aguas, rocas, y residuos mineros que se utilizaron en los análisis de laboratorio del trabajo actual. Las muestras que se recolectaron fueron en su mayoría de la zona de estudio, pero incluyeron también muestras de residuos mineros de Nueva Rosita, Coahuila.

Se recolectaron muestras de aguas de la zona de estudio con el propósito de evaluar las características de los cuerpos de agua superficiales y subterráneas naturales, en aprovechamientos contaminados y no contaminados. Se recolectaron muestras de cuatro depósitos de jales para evaluarlos como posibles fuentes del arsénico en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Se recolectaron muestras de tres formaciones de rocas y un terrero minero de la zona de estudio, junto con muestras de cinco materiales geológicos de una planta de coquización en Nueva Rosita, Coahuila, con la meta de encontrar un material geológico con un potencial alto de retener el arsénico acuoso, para poder avanzar a su eventual empleo en un tratamiento o plan de remediación del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco.

Con cada muestra sólida, se recolectó una sola vez de cada sitio, con la suposición de que los materiales geológicos eran relativamente estables en la escala de tiempo entre los muestreos. En contraste, con las muestras de aguas naturales, con los sitios altamente contaminados, se monitorearon con una serie de muestreos de los mismos aprovechamientos entre junio de 2019 y agosto de 2020. Las muestras se distribuyeron de la siguiente manera:

- 50 muestras de un total de 42 aprovechamientos de aguas naturales
- 8 muestras de rocas
- 95 muestras de residuos mineros

#### 4.1.1 Aguas superficiales y subterráneas

Se recolectaron muestras de una variedad de aprovechamientos de agua superficiales y subterráneos en la zona de estudio, para obtener una idea representativa de las condiciones de los diferentes cuerpos de agua, incluyendo los aprovechamientos contaminados y no contaminados. Se realizaron los muestreos de agua con los siguientes tres propósitos: la determinación de las condiciones naturales del acuífero local, junto con una caracterización de las zonas altamente contaminadas del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco; el análisis de las posibles fuentes primarias y secundarias del arsénico que se encuentra en el acuífero local, y los mecanismos de control espacial y temporal de la contaminación a través de los análisis hidrogeoquímicos; y finalmente, el uso de las aguas naturales contaminadas en pruebas de retención de arsénico con materiales geológicos, con la meta de identificar un material que podría utilizarse para tratar las aguas altamente contaminadas de la zona de estudio. El mapa de los sitios de muestreo de agua se encuentra en la Figura 8. Las coordenadas de cada sitio de muestreo de agua se encuentran en el Anexo 1.

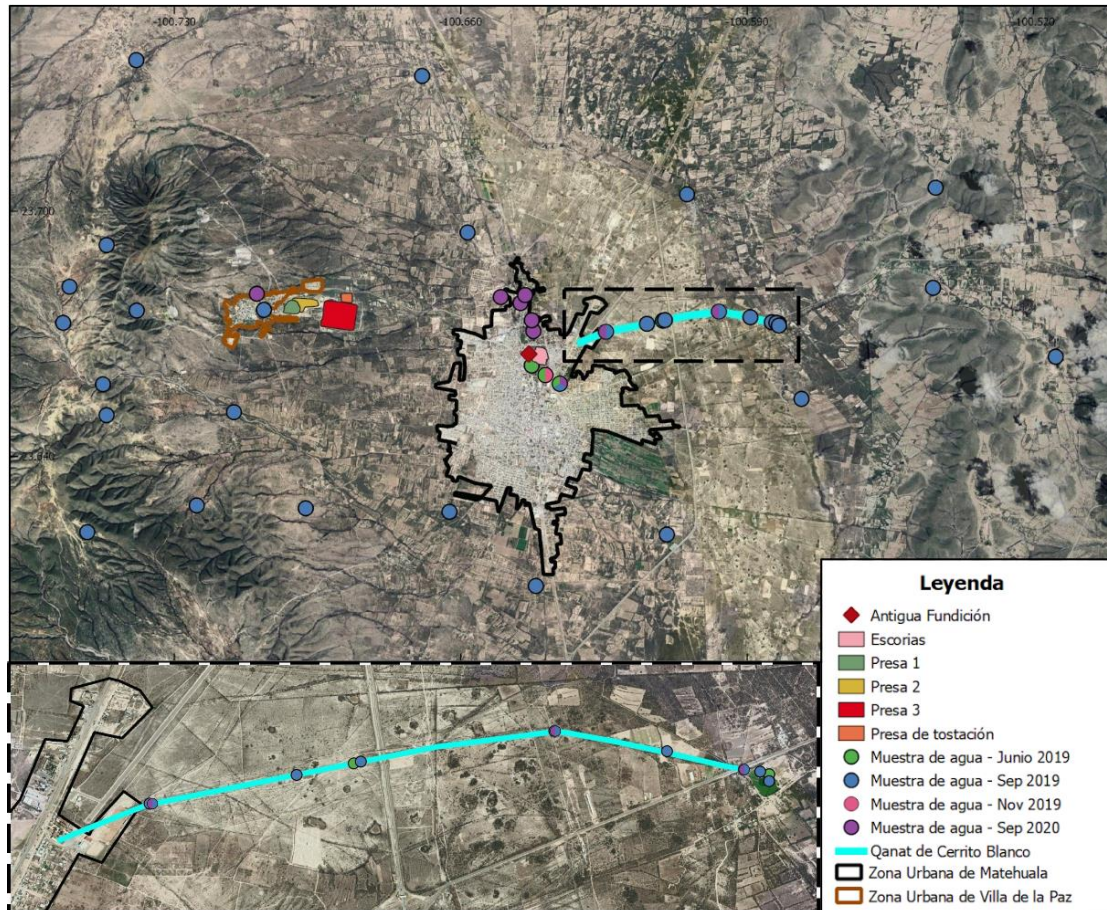


Figura 8: La zona de estudio con los puntos de muestreo de agua de las cuatro campañas de muestreo, junto con los cuatro depósitos de jales de la NEMISA, la antigua fundición de Matehuala, y el depósito de escorias pirometalúrgicas.

En cada sitio de muestreo de agua, se determinaron las coordenadas geográficas y la elevación con el uso de los celulares móviles. También se anotó la descripción cualitativa de las condiciones en las cuales se encontraba cada aprovechamiento de agua, incluyendo el color, el olor, y la infraestructura cercana. La profundidad del nivel estático se midió con un muestreador horizontal con una cuerda calibrada.

Las muestras superficiales se recolectaron directamente con la botella. Las muestras subterráneas se recolectaron con el empleo de un muestreador horizontal de policarbonato de 5 L de la marca Aquatic Research Instruments. Cada campaña de muestreo, en cada sitio de muestreo de agua, se llenaron cuatro botellas de polietileno. En cada sitio, una botella de 1 L se llenó para servir como el retenido original. Las demás tres botellas en cada sitio fueron de 60 mL. Una botella de 60 mL se llenó con agua filtrada en campo con una membrana de celulosa de tamaño de poro 0.45  $\mu\text{m}$ , para posteriormente analizar los iones mayores en laboratorio con la cromatografía iónica;

una botella de 60 mL se llenó con agua sin filtrar y se acidificó con dos gotas de HNO<sub>3</sub> de 70%, para posteriormente analizar las concentraciones totales en laboratorio con la ICP-AES. La última botella de 60 mL se llenó con agua que se filtró en campo con una membrana de celulosa de tamaño de poro 0.45 µm, y se acidificó con dos gotas de HNO<sub>3</sub> de 70%, para el análisis de las concentraciones solubles en laboratorio con ICP-AES. En el muestreo de septiembre 2019, en los sitios de 19-SLPM-A-12 (0.45 m) y el Hotel las Palmas, se recolectó una muestra adicional de 60 mL, la cual se llenó con agua que se filtró en campo con una membrana de celulosa de tamaño de poro 0.22 µm y se acidificó con dos gotas de HNO<sub>3</sub> de 70%. Estas muestras, filtradas con la membrana de 0.22 µm, se analizaron posteriormente en laboratorio con ICP-AES, para poder comparar sus concentraciones de arsénico con las de las muestras filtradas con la membrana de 0.45 µm y las que no se filtraron. Con esta comparación, se esperó evaluar las contribuciones a las concentraciones de arsénico de las partículas suspendidas con diámetros entre 0.45 y 0.22 µm, y las con diámetros arriba de 0.45 µm.

Después de recolectar cada muestra de agua, se almacenó a aproximadamente 4 °C hasta que se analizó, y se realizaron los análisis de laboratorio dentro de un mes de la fecha de muestreo.

Adicionalmente, durante el muestreo de agosto de 2020, se recolectaron 20 L de agua en una botella de polietileno, sin filtrar, del pozo del Hotel las Palmas, y del centro del Qanat de Cerrito Blanco, para utilizarse posteriormente en las pruebas de retención de arsénico con las aguas naturales (Sección 4.3.3).

#### 4.1.1.1 Análisis en campo

En los aprovechamientos que correspondieron a la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, se determinó el pH, la CE, y la temperatura con la sonda multiparamétrica PCTestr 35 de Oakton. Se determinó el Eh y la temperatura con la sonda multiparamétrica ORP/Temperature Tester de Hanna Instruments.

#### 4.1.2 Rocas y residuos

Durante los muestreos de junio de 2018, junio de 2019, septiembre de 2019, y noviembre de 2019, se recolectaron las muestras de rocas y residuos que se utilizaron en los experimentos de esta tesis. Se recolectaron las muestras de jales mineros para aplicarles pruebas de geodisponibilidad, con el fin de analizarlas como posibles fuentes del arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Las muestras de rocas naturales y terreros se recolectaron para su uso en las pruebas de retención de arsénico.

En la zona de estudio, se identificaron tres tipos de roca que teóricamente podrían servir para retener arsénico acuoso en un posible tratamiento del agua contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, considerando sus características químicas para anticipar sus capacidades para retener arsénico. Se eligieron las siguientes tres formaciones: la caliza-lutita de la parte occidental de la zona de estudio (Formación Indidura), la caliza gris de la región oriental (Formación El Abra), y el depósito de yesos evaporíticos lacustres que se encuentran al este de Matehuala (Servicio Geológico Mexicano, 2012; Servicio Geológico Mexicano, 1999). Cuando posible, se recolectaron muestras de diferentes afloramientos de las mismas formaciones con el propósito de representar las variaciones naturales químicas que se presentan en cada formación. Aparte de las rocas naturales que se identificaron, también se recolectó una muestra de un terrero minero en Villa de la Paz; tenía un color rojizo oscuro, y por lo tanto se sospechó que tenía una concentración alta de óxidos de hierro y una capacidad alta para retener arsénico. La Figura 9 muestra los puntos de muestreo de las rocas y del terrero.



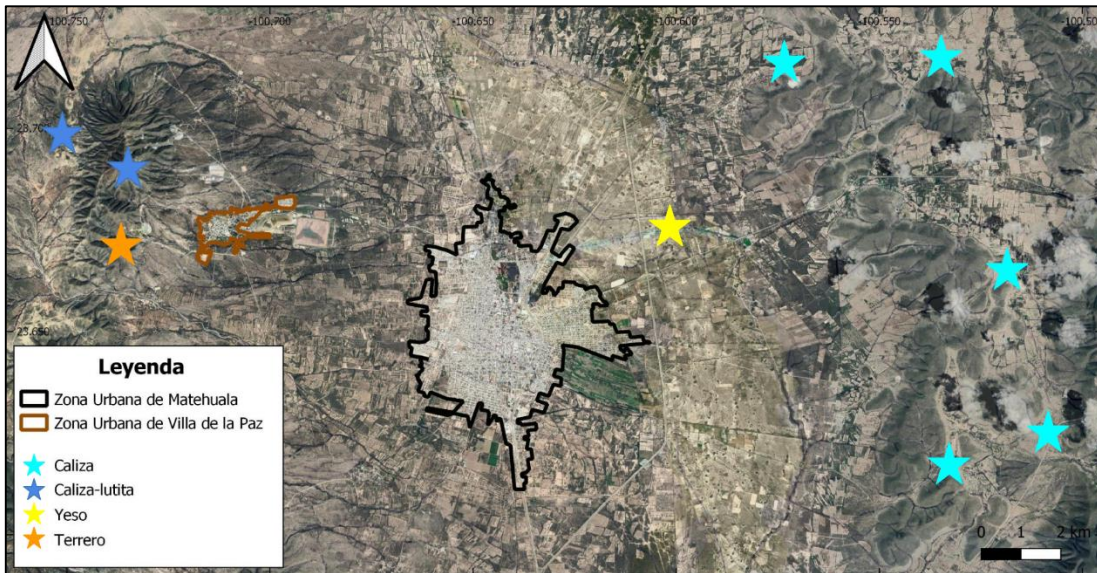


Figura 9: Los puntos de muestreo de las rocas naturales y del terrero minero de la zona de estudio.

Aparte de los materiales locales de la zona de estudio, se recolectaron cinco muestras de residuos mineros adicionales que se originan de otra zona minera, de la región carbonífera de Nueva Rosita, Coahuila. Estos materiales geológicos se recolectaron para utilizarlos como sorbentes en las pruebas de retención de arsénico. Se consideró que el uso de estos materiales en un tratamiento de las aguas del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco sería factible, porque la empresa Grupo México es el dueño de los depósitos de residuos en Nueva Rosita, al igual que de los depósitos de escorias y de la antigua fundición de Matehuala. En teoría, se podrían trasladar estos materiales adicionales alóctonos desde Nueva Rosita a Matehuala para permitir la remediación de las aguas contaminadas de la zona de estudio. Los materiales geológicos adicionales incluyeron muestras sencillas de tres materiales residuales distintos de la producción de coque (Terrero NR 1, Terrero NR 2, y Terrero NR 3), junto con una muestra sencilla de coque (Coque NR) y una muestra sencilla de carbón mineral de la zona (Carbón NR). Debido a la concentración elevada de hierro en los residuos de Nueva Rosita, junto con sus altos contenidos en materiales carbonosos, se vieron como una opción prometedora para la remediación de los aprovechamientos altamente contaminados de la zona de estudio. Las coordenadas de los sitios de muestreo de las rocas y los residuos mineros se muestran en el Anexo 2.

En cada sitio de muestreo de roca y residuo minero, se recolectó una muestra sencilla, utilizando picas de geólogo y espátulas para recolectar las muestras. Se purgó cada equipo dos veces con el material de muestreo antes de recolectar cada muestra. Con las rocas naturales, en doble bolsa de polietileno se recolectó aproximadamente 1 kg de material que no presentaba rasgos de la meteorización. En los sitios de muestreo de los terreros, se recolectó aproximadamente un kilogramo de material de la superficie (0-5 cm) y se depositó en doble bolsa de polietileno. Después de recolectar cada muestra, todas las bolsas se sellaron con cinta canela y se almacenaron a temperatura ambiente hasta llegar al laboratorio para el procesamiento de las muestras.

Al llegar al laboratorio, las muestras de rocas y de residuos mineros se esparcieron en charolas y se secaron a temperatura ambiente hasta que el material se desmoronaba fácilmente, o durante aproximadamente una semana, dependiendo de su humedad inicial. Posteriormente, se almacenaron las muestras sólidas a temperatura ambiente en bolsas de polietileno, selladas con cinta canela, hasta su fecha de análisis.

Las muestras superficiales de los depósitos de jales mineros se recolectaron de manera análoga a la muestra del terrero. Las ubicaciones de los sitios de muestreo de los jales mineros se muestran en la Figura 10. En los depósitos de jales, se eligieron ocho puntos para cavar zanjas con el empleo de una retroexcavadora. Cuando posible, estas zanjas llegaron a una profundidad de 2 m. En cada zanja, se identificaron los diferentes horizontes, o capas, y se tomó una muestra de cada uno que presentaba rasgos distintos, como la textura, el color, y la humedad. Sin la presencia de horizontes distintos, se dividió el perfil en secciones de 50 cm, y se recolectó una muestra de cada sección.

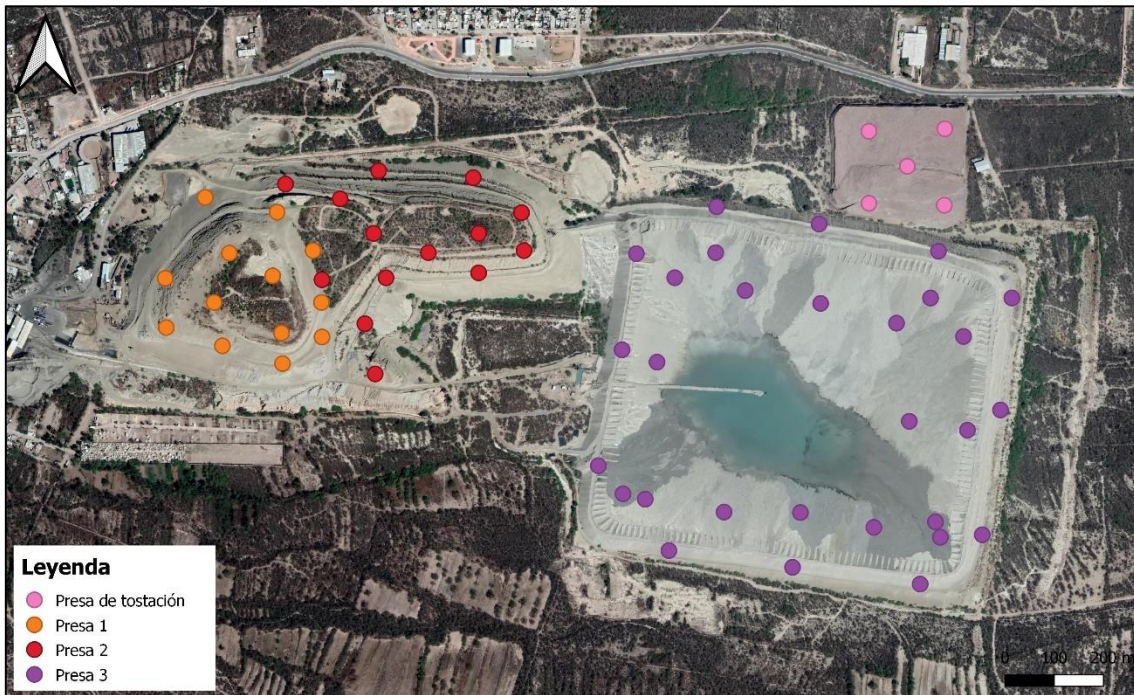


Figura 10: Los puntos de muestreo de los cuatro depósitos de jales de la NEMISA.

## 4.2 Análisis de laboratorio

Las muestras de aguas de la zona de estudio se analizaron con el propósito de determinar las condiciones naturales y de la zona altamente contaminada del acuífero local y del Qanat de Cerrito Blanco. Las muestras de jales mineros se recolectaron para analizarlas como posibles fuentes del arsénico acuoso en el sistema. Las muestras de rocas naturales locales, del terrero local, y de los cinco materiales de Nueva Rosita, se analizaron para determinar si podrían servir como sorbentes para tratar las aguas altamente contaminadas de la zona.

### 4.2.1 Aguas

Al llegar al laboratorio después de cada campaña de muestreo, se analizaron las características químicas de las aguas naturales. Los parámetros de las aguas que se analizaron incluyeron el pH, la CE, la alcalinidad, la concentración de iones mayores, la

concentración de elementos traza solubles y totales, y las contribuciones de las partículas suspendidas de diferentes tamaños a las concentraciones de arsénico. Los detalles de cada análisis se describen enseguida.

#### 4.2.1.1 Conductividad eléctrica y pH

En el laboratorio se determinó el pH y la CE de las muestras de agua no filtradas de cada aprovechamiento, tomadas de las muestras de 1 L. La CE se determinó con un conductímetro CON 700 de la marca Oakton. Antes de iniciar las mediciones, se calibró el equipo con una disolución estándar de CE de 1413  $\mu\text{m}$  de la marca Oakton. El pH de cada muestra se determinó con el equipo potenciométrico UB-10 de la marca Denver Instruments, con el electrodo de pH HI1043 de la misma marca. Se calibró el equipo con el uso de tres disoluciones estándares de valores de pH 3, 7, y 10 a 25 °C de la marca Oakton.

#### 4.2.1.2 Iones mayores y elementos potencialmente tóxicos solubles

Los análisis de los iones mayores y de la alcalinidad se realizaron con el uso de las muestras que se filtraron in situ con las membranas de celulosa de tamaño de poro 0.45  $\mu\text{m}$  sin acidificar. Los iones principales que se analizaron incluyeron  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , y  $\text{SO}_4^{2-}$ . El método de cromatografía iónica que se utilizó proporcionó valores de concentración total disuelta de cada elemento o componente enumerado arriba; el pH de la fase móvil en cada análisis inhibió la formación de los complejos. La determinación de las concentraciones de cationes y aniones principales de las muestras de agua se realizó con el uso del cromatógrafo de iones de la marca Metrohm, modelo 883 IC plus, con un detector integrado de conductividad eléctrica. Para el análisis de cationes se utilizó una columna de sílica gel con grupos carboxílicos Metrosep C4-250/4.0, con una fase móvil de ácido oxálico y  $\text{HNO}_3$  y un flujo de 0.9 mL/min. Se evaluó la exactitud a partir de la preparación de una disolución estándar de 10 mg/L a partir de la disolución Multielement SM-1595-209 de la marca High Purity Standards de  $1000 \pm 10$  mg/L en  $\text{H}_2\text{O}$ . Para el análisis de aniones se utilizó una columna de copolímero de

poliestireno/divinilbenceno con grupos de amonio cuaternario A supp 1Hs 50/4.6 de la marca Metrosep, con una fase móvil de carbonato de sodio y un flujo de 1.0 mL/min. Se evaluó la exactitud de los análisis a través de la preparación de una disolución estándar de 10 mg/L a partir de la disolución Multielement IC Std 2 Solution A de la marca High Purity Standards de  $1000 \pm 10$  mg/L en H<sub>2</sub>O.

La alcalinidad total de cada muestra de agua se determinó con la muestra que se filtró en campo con una membrana de celulosa de tamaño de poro 0.45  $\mu$ m. Se determinó con una titulación potenciométrica con el uso del equipo potenciométrico de pH de Denver Instruments mencionado en la sección previa, con el uso de ácido hidrocórico estandarizado de 0.02 N como el titulante, siguiendo el procedimiento de la norma mexicana que rige la determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales, y residuales tratadas (NMX-AA-036-SCFI-2001, 2001).

Después de determinar las concentraciones de los iones mayores y la alcalinidad, se calculó el balance iónico de las muestras de agua, para asegurar un control de calidad adecuado. Se consideró que las aguas que tenían un balance iónico con un error mayor que 10% indicaba errores significativos en los análisis de iones mayores. El porcentaje de error del balance iónico de cada muestra se encuentra en el Anexo 1.

Las muestras de agua de cada sitio de muestreo, filtradas en campo con las membranas de celulosa de tamaño de poro 0.45  $\mu$ m, se analizaron con un equipo de ICP-AES en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental del Instituto de Geografía de la UNAM. Antes del análisis con ICP-AES, se realizó una digestión con ácido de cada muestra de agua. Estas digestiones se realizaron con las muestras filtradas y las muestras no filtradas, para mantener la uniformidad con los análisis de elementos traza totales. Las digestiones consistieron en colocar 20 mL de la muestra junto con 5 mL de HNO<sub>3</sub> de 70% en un frasco destapado de polietileno de 30 mL, y calentar a 86 °C durante dos horas en un bloque de calefacción SC154 HotBlock de la marca Environmental Express. Posteriormente, se dejaron enfriar hasta llegar a temperatura ambiente, y se aforaron los frascos con agua desionizada hasta llegar a un volumen total de 25 mL. Para analizar todas las muestras de aguas naturales, menos las de agosto 2020, se empleó el equipo ICP-AES 5100 de la marca Agilent Technologies para

determinar las concentraciones solubles de los elementos traza, y en particular de los EPTs. Las especificaciones del método incluyeron un flujo de plasma de 12 L/min, un nebulizador concéntrico, un flujo de nebulizador de 0.7 L/min, y una potencia de frecuencia de radio de 1.2 kW. Para analizar las muestras de agosto de 2020, se utilizó un equipo de ICP-MS, siguiendo la metodología descrita en EPA 6020B-2014.

Después de realizar los análisis de iones mayores y de elementos traza, se modeló el comportamiento de las aguas de los aprovechamientos contaminados con el uso de MINEQL+, respecto a los índices de saturación de los diferentes minerales que podrían encontrarse saturados o sobresaturados, como el yeso y la calcita, entre otros minerales. Este análisis se realizó con la esperanza de entender mejor el comportamiento de los iones mayores y el arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco.

#### 4.2.1.3 Partículas suspendidas y especies solubles

Para determinar las contribuciones de las partículas suspendidas y las especies solubles respecto a las concentraciones de EPTs en el agua, en cada sitio de muestreo de agua, se determinaron las concentraciones de los elementos traza con ICP-AES de las muestras no filtradas, para poder comparar estos valores con las concentraciones de elementos traza de las muestras que se filtraron en campo. De acuerdo con el procedimiento en la sección anterior, se realizaron digestiones y se analizaron las disoluciones resultantes con ICP-AES.

En dos aprovechamientos altamente contaminados, siendo el pozo del Hotel las Palmas y el estanque de Cerrito Blanco, se recolectaron muestras adicionales que se filtraron en campo con una membrana de celulosa de tamaño de poro 0.22  $\mu\text{m}$ , acidificadas con dos gotas de  $\text{HNO}_3$  de 70%. Con estas muestras adicionales de los dos sitios, se realizaron digestiones de acuerdo con el procedimiento de la sección anterior, y se analizaron con ICP-AES para investigar la influencia de las partículas suspendidas en las concentraciones de arsénico en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco.

## 4.2.2 Rocas y residuos

Con todas las muestras sólidas que se recolectaron, se realizó un proceso de caracterización para determinar las fases minerales dominantes y las composiciones elementales, junto con las concentraciones de EPTs presentes en cada muestra. Con todas las muestras sólidas, se determinaron las concentraciones totales de elementos con la espectroscopía de FRX. Las fases minerales principales se determinaron con la DRX. Los materiales de los depósitos de jales se evaluaron como posibles fuentes del arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Con los jales mineros, se realizó una caracterización con la espectroscopía de FRX y la DRX, y adicionalmente se realizaron pruebas de geodisponibilidad para averiguar la capacidad de cada material para liberar contaminantes a la fase acuosa.

### 4.2.2.1 Fluorescencia de rayos X

Se analizaron los materiales sólidos con la espectroscopía de FRX, utilizando el equipo Niton XL3t Ultra de la marca Thermo Scientific. Al inicio de cada día analítico, se realizó la calibración instrumental, se analizó un blanco de SiO<sub>2</sub>, y se verificó la calibración con el material de referencia de suelo I, Montana 2710 a. Antes de analizar cada muestra sólida con espectroscopía de FRX, se molió con una pulverizadora Pulverisette 9, de la marca Fritsch, hasta que todo el material pasaba por un tamiz de malla #100.

### 4.2.2.2 Difracción de rayos X

Los materiales sólidos se analizaron con la DRX en polvo con el espectrómetro portátil TERRA II de la marca Olympus, que aplica una geometría de transmisión. Antes de analizar, se molieron las muestras con la pulverizadora Pulverisette 9, de la marca Fritsch, hasta que todo el material pasaba por un tamiz de malla #100. Se colocó aproximadamente 15 mg de la muestra en la celda. El detector del equipo leyó en un intervalo de  $\theta$  de 5° a 50°, con 50 iteraciones que duraron 20 segundos cada una. Se



analizó el patrón de difracción con el uso del software X Powder con la base de datos PDF-2 de la International Centre for Diffraction Data.

#### 4.2.2.3 Pruebas de geodisponibilidad de las posibles fuentes de arsénico

Se realizaron pruebas de geodisponibilidad, o pruebas de extracción de constituyentes tóxicos, de acuerdo con la norma oficial mexicana que establece el procedimiento para caracterizar los jales, con las muestras de los cuatro depósitos de jales que le pertenecen a la NEMISA (NOM-141-SEMARNAT-2003, 2004). La NOM-141-SEMARNAT-2003 especifica una relación de sólido a líquido de 1:20 y un tiempo de agitación de 18 horas, entre otras especificaciones. La única desviación de la metodología de la norma fue aumentar la velocidad de agitación a 300 revoluciones/s, utilizando un agitador orbital MAXQ2000 de la marca Thermo Barnstead. Al terminar el tiempo de agitación, se filtraron los extractos con una membrana de celulosa de tamaño de poro 0.45  $\mu\text{m}$ , y se determinó el pH y la CE de cada extracto. Posteriormente, se analizaron los extractos en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental con ICP-AES, según las mismas especificaciones que se explicaron en la sección 4.2.1.2, para determinar las concentraciones de elementos traza solubles.

Para obtener una perspectiva general de los depósitos de residuos que podrían ser fuentes primarias y secundarias en la zona, se analizaron los resultados de las pruebas de geodisponibilidad de los cuatro depósitos de jales mineros, junto con los resultados de pruebas de geodisponibilidad de estudios previos de dos otras fuentes posibles del arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, siendo los suelos de la antigua fundición de Matehuala y las escorias pirometalúrgicas adyacentes (Caicedo Quintero, 2021; Sierra Salamanca, 2020). Para determinar la capacidad teórica de cada depósito para liberar contaminantes, se utilizó la concentración de arsénico liberado en las pruebas de geodisponibilidad, el volumen de cada depósito, la densidad de cada depósito, y un factor de dilución de 0.05. Los volúmenes de cada depósito se determinaron con el uso de fotografías satelitales y mediciones de la altura de cada depósito. Las densidades de los materiales, utilizadas en el cálculo, fueron las siguientes: jales ( $1\ 800\ \text{kg/m}^3$ ), escorias ( $2\ 500\ \text{kg/m}^3$ ), y suelos de la antigua fundición ( $1\ 400\ \text{kg/m}^3$ ). El análisis estequiométrico se muestra enseguida:



$$\frac{mg\ As}{L\ extracto} * \frac{L\ extracto}{50\ g\ residuo} * \rho\ residuo * L\ residuo = mg\ As\ total\ teórico$$

### 4.3 Pruebas de retención de arsénico en lote

Se realizaron pruebas de retención de arsénico en lote para evaluar las capacidades de los diferentes materiales geológicos para retener arsénico acuoso, para considerar su viabilidad en un tratamiento de las aguas altamente contaminadas de la zona de estudio, siendo las del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Inicialmente, se realizaron pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales que imitaban las aguas naturales contaminadas de la zona de estudio. Posteriormente, se avanzó a las pruebas de retención de arsénico con aguas reales naturales de la zona de estudio.

#### 4.3.1 Sorbentes

En las pruebas de retención de arsénico, se utilizaron nueve materiales geológicos distintos. Los materiales de la zona de estudio incluyeron la muestra compuesta de la caliza-lutita (LGA-1408-19), de la región occidental de la zona de estudio, que correspondió a la Formación Indidura, la muestra compuesta de la caliza (LGA-1407-19) de la región oriental de la zona de estudio, que correspondió a la Formación El Abra, la muestra sencilla de los yesos evaporíticos (LGA-1409-19) de la región central de la zona de estudio, y la muestra sencilla de un terrero antiguo de la zona (LGA-1406-19). Las muestras compuestas se prepararon de la siguiente manera: primero se molió cada muestra sencilla con una pulverizadora Pulverisette 9, de la marca Fritsch, hasta que todo el material pasaba por un tamiz de malla 100. Posteriormente se mezclaron las muestras sencillas molidas de cada formación a partes iguales (por masa) para generar cada muestra compuesta.

Se eligieron los materiales geológicos locales de la zona de estudio debido a sus capacidades teóricas para retener el arsénico. En estudios previos, se ha comprobado

que las rocas carbonatadas, como la caliza y la caliza-lutita, tienen capacidades altas para retener el arsénico a través de la adsorción, la precipitación, y la coprecipitación (Alexandratos et al., 2007). Los yesos, en contraste, tienen la capacidad de incorporar el arseniato a su estructura cristalina, y por lo tanto podrían teóricamente remover el arsénico del agua (Fernández-Martínez et al., 2006). Adicionalmente se incluyeron las muestras sencillas de los cinco materiales de la planta de producción de coque en Nueva Rosita, Coahuila, debido a su alto contenido de hierro y carbono junto con el hecho de que su dueño, Grupo México, también es dueño de las fuentes presuntas principales del arsénico acuoso en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, siendo los suelos de la antigua fundición de Matehuala y el depósito de escorias.

#### 4.3.2 Pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales

Para determinar las capacidades de los diferentes materiales geológicos para retener arsénico, primero se analizó cada material con el uso pruebas de retención de arsénico con disoluciones artificiales con arsénico. Estas aguas contenían solamente arseniato y sodio, sin la presencia de otros iones mayores que podrían interferir, con la meta de optimizar las condiciones para la retención de arsénico sin tener que considerar la competencia para los sitios de adsorción que podrían ocurrir con la presencia de otros iones. Las condiciones de las pruebas en lote se basaron de manera aproximada en las pruebas de geodisponibilidad, o para realizar la extracción de metales y metaloides en residuos mineros de la NOM-141-SEMARNAT-2003, pero con unos desvíos importantes de la metodología de esta norma (2004). La disolución inicial, antes de adicionar el material geológico, contenía una de tres concentraciones iniciales de arsénico, en concentraciones iniciales que se denominaron bajas (aproximándose a las del Qanat de Cerrito Blanco), medianas (Hotel las Palmas), y altas (Club de Tiro), que se prepararon para imitar las tres concentraciones distintas de arsénico que se encuentran en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Las tres concentraciones iniciales de arsénico que se utilizaron en las pruebas fueron de 4 mg/L (17.12 mM  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 15 mg/L (64.18 mM  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), y 30 mg/L (128.4 mM  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). El  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  que se utilizó fue de Sigma-Aldrich (Lot #1376826V), y se preparó la disolución con agua desionizada.

Para optimizar la remoción del arsénico por los materiales geológicos, se estableció una relación de masa de sólido a líquido de 1:10, siendo dos veces lo establecido en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004). Se realizaron las pruebas con material con una granulometría muy fina del sorbente ( $<44 \mu\text{m}$ ), para aumentar la superficie específica de las partículas suspendidas. Con una superficie específica alta, se esperaba optimizar la capacidad de cada material para retener arsénico a través de la precipitación de las especies de baja solubilidad, la coprecipitación, y la adsorción. Para obtener los materiales con esta granulometría, se molió cada material con la pulverizadora Pulverisette 9, descrita en la sección 4.2.2.1, hasta que todo el material pasaba por un tamiz de malla #325. Aparte de estas desviaciones, las pruebas siguieron la metodología de las pruebas de geodisponibilidad descrita en la sección 4.2.2.3, y se realizó cada prueba en duplicado para asegurar un control de calidad adecuado.

Al terminar las 18 horas de agitación, se filtró cada muestra con una membrana de celulosa de tamaño de poro  $0.45 \mu\text{m}$ , se determinó el pH y la CE con los equipos descritos en la sección 4.2.1.1, y se determinaron las concentraciones de los elementos traza de la porción acuosa con ICP-AES, con el método descrito en la sección 4.2.1.2.

#### 4.3.3 Pruebas de retención de arsénico con aguas naturales

Al analizar las pruebas de retención de arsénico con las aguas artificiales, se determinó que los dos materiales más prometedores para el uso en un plan de remediación de las aguas del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, serían la caliza de la Formación El Abra y la caliza-lutita carbonosa de la Formación Indidura. A pesar de las capacidades evidentemente altas de los materiales de Nueva Rosita, y del terrero de Matehuala, estos materiales liberaban otros EPTs solubles a la disolución durante las pruebas, incluyendo zinc, manganeso, y plomo. Este fenómeno podría complicar un proceso de remediación de las aguas contaminadas de la zona de estudio, y requerirían de pasos adicionales para disminuir las concentraciones de los EPTs secundarios. Por lo tanto, se eligió avanzar con los dos materiales carbonatados de la zona de estudio, que mostraron capacidades altas para retener el arsénico en las pruebas sin liberar EPTs

adicionales; además, el hecho de que son materiales locales y altamente disponibles podría implicar un menor costo económico en comparación con la propuesta de trasladar algún material desde Nueva Rosita, Coahuila hasta Matehuala, San Luis Potosí, una distancia de casi 500 km.

Al planear las pruebas de retención de arsénico con las aguas naturales de la zona, se decidió utilizar las mismas características de las pruebas de retención de arsénico con las aguas artificiales respecto a la granulometría de los materiales geológicos ( $<44\ \mu\text{m}$ ), el tiempo de agitación (18 h), y la relación de sólido a líquido (1:10). Debido a que las pruebas con las aguas artificiales habían sido exitosas con las concentraciones iniciales medianas (13 mg/L) y bajas (4 mg/L) iniciales de arsénico, se decidió utilizar solamente las aguas del qanat (concentraciones bajas de arsénico) y del pozo de Hotel las Palmas (concentraciones medianas de arsénico). Las aguas extremadamente contaminadas del manto freático del Club de Tiro no se consideraron en estas pruebas, ya que se comprobó que las pruebas con las aguas artificiales no fueron muy exitosas con la concentración inicial alta de arsénico, incluso sin la presencia de otros iones disueltos que podrían interferir con la retención del arseniato.

En fin, las pruebas siguieron la misma metodología de las pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales, descrita en la sección 4.3.2, pero con el uso de aguas naturales del Qanat de Cerrito Blanco y del pozo del Hotel las Palmas del muestreo de agosto de 2020. Cada prueba se realizó por duplicado para asegurar un control de calidad. Al terminar las pruebas, se determinó el pH y la CE de las disoluciones resultantes según la metodología descrita en la sección 4.2.1.1. También se analizaron las concentraciones de los elementos traza después de las pruebas con un equipo de ICP-AES Optima 8300 de la marca Perkin Elmer, y se determinaron las concentraciones de iones mayores según la metodología de 4.2.1.2.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Caracterización química de las aguas naturales

Los cuerpos de agua superficiales y subterráneas de la zona de estudio se analizaron como parte de un análisis ambiental, con el enfoque en diferenciar los diferentes cuerpos de agua de la zona por sus características químicas, e identificar las zonas de influencia y las zonas no contaminadas. Con el análisis de los iones mayores se identificaron las facies hidrogeoquímicas que se presentan en los diferentes cuerpos de aguas naturales. Con la determinación de las concentraciones de EPTs se identificaron las correlaciones hidrogeoquímicas que revelaron el mecanismo que explica el gradiente de concentración de arsénico en el acuífero local somero y el Qanat de Cerrito Blanco, siendo la homogenización horizontal y vertical progresiva de las concentraciones de arsénico por difusión dentro del acuífero, a lo largo de la dirección de flujo del agua.

El análisis de las posibles fuentes de arsénico con las pruebas de geodisponibilidad permitió descartar las aguas de mina y los depósitos de jales como fuentes principales del arsénico acuoso en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, mientras que se encontraron evidencias geoquímicas que apoyaron la hipótesis de Martínez-Villegas et al. de 2013, que los suelos contaminados de la antigua fundición de Matehuala son la fuente principal del arsénico soluble en el sistema (Martínez-Villegas et al., 2013).

Aparte, con el fin de delimitar los parámetros necesarios para un tratamiento eventual de las aguas del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, se determinó que la especie oxidada del arsénico probablemente es la que se encuentra en el acuífero local y el qanat contaminado. Se determinó que las partículas suspendidas no estaban contribuyendo de manera significativa a las concentraciones de arsénico que se observan en los aprovechamientos contaminados, y que el arsénico que se presenta es principalmente soluble.

### 5.1.1 Iones mayores y elementos potencialmente tóxicos

Se determinaron las concentraciones solubles de EPTs de las muestras de agua con ICP-AES. En varios aprovechamientos de la zona de estudio, se observaron concentraciones elevadas (arriba de los límites permisibles del agua potable en México) de varios EPTs, incluyendo el arsénico, el manganeso, y el cadmio. En la zona contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, el arsénico es el único EPT que se presentó en una concentración sustancial, y se considera que proviene de una fuente antropogénica de la región, siendo la antigua fundición de Matehuala (Martínez-Villegas et al., 2013). Los resultados del análisis del arsénico soluble se muestran en la Figura 11. Todos los resultados de los análisis de elementos traza solubles y totales se muestran en los Anexos 3 y 4, respectivamente.

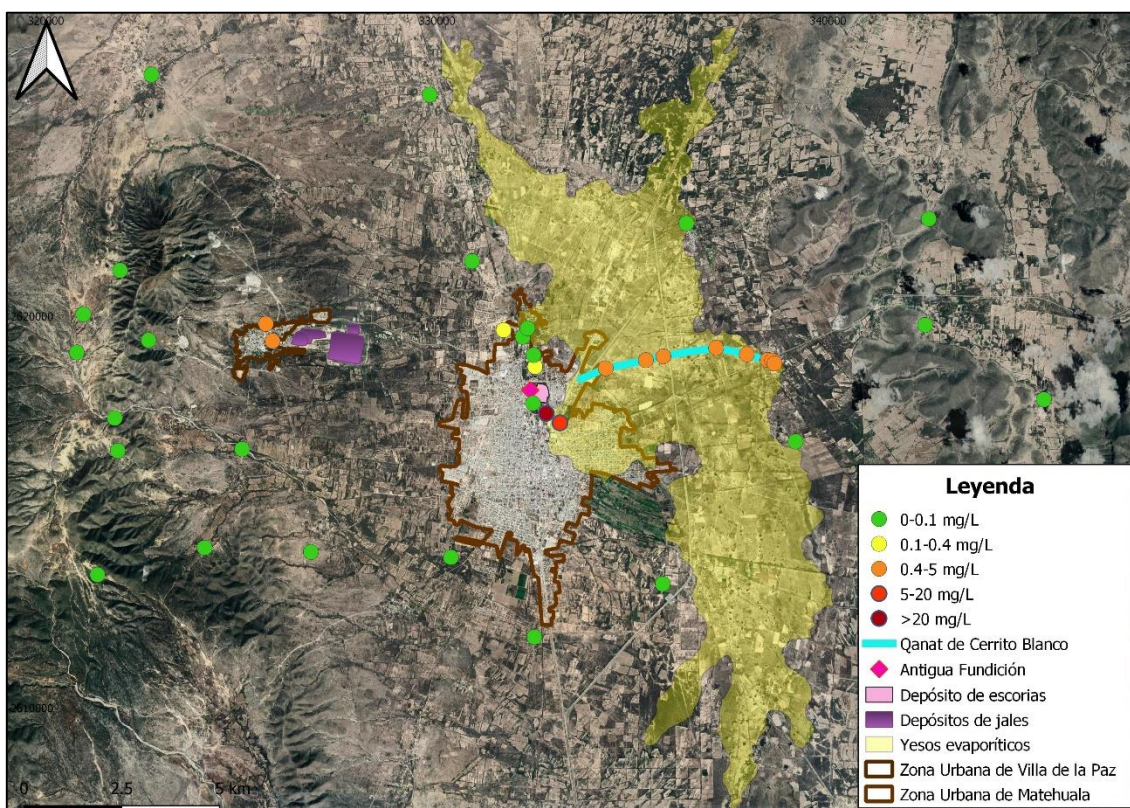


Figura 11: Los intervalos de concentraciones de arsénico soluble en los aprovechamientos de la zona de estudio.

En la Figura 11, se muestran las ubicaciones de los sitios de muestreo de agua junto con los intervalos correspondientes de concentraciones solubles de arsénico. Se clasificaron las aguas de los aprovechamientos en cinco diferentes tipos: las que

presentaban concentraciones por debajo de 0.1 mg/L, que representa el límite permisible de la norma de la Organización Mundial de la Salud para la concentración de arsénico en los cuerpos de agua que se utilizan para la recreación; las que presentaban concentraciones de arsénico entre 0.1 y 0.4 mg/L, que se rige en su valor máximo por la concentración de arsénico permisible para la descarga de las aguas residuales en los campos agrícolas; los que presentaban concentraciones de arsénico entre 0.4 y 5 mg/L; los que presentaban concentraciones de arsénico entre 5 y 20 mg/L, y finalmente los que presentaban concentraciones mayores que 20 mg/L (NOM-001-ECOL-1996, 1997; World Health Organization, 2003). Como se observa en la Figura 11, en la mayoría de la zona de estudio, los aprovechamientos presentaban concentraciones muy bajas de arsénico; sólo se detectaron concentraciones considerables de arsénico soluble en tres zonas: los aprovechamientos que forman la pluma de contaminación de alto grado en el acuífero local, incluyendo el Qanat de Cerrito Blanco; los aprovechamientos contaminados al norte de la antigua fundición de Matehuala; y dos aprovechamientos que correspondieron a las aguas residuales de las minas activas de la zona minera Santa María de la Paz.

Considerando la zona altamente contaminada del acuífero local somero y el qanat asociado, concentraciones bastante altas de arsénico se observaron a lo largo del qanat, incluyendo las muestras de aguas que se recolectaron del estanque de Cerrito Blanco. Concentraciones aún más altas se observaron en el pozo del Hotel las Palmas, entre el qanat y la antigua fundición de Matehuala; y las concentraciones más altas se observaron en el manto freático del Club de Tiro, que representa el aprovechamiento contaminado más cercano a los residuos de la antigua fundición de Matehuala. Las concentraciones de arsénico en el Club de Tiro se aproximan a las concentraciones finales de arsénico de las pruebas de geodisponibilidad de las muestras de suelos más liberadores de arsénico de la antigua fundición de Matehuala, la presunta fuente principal del arsénico en el sistema (Martínez-Villegas et al., 2013; Sierra Salamanca, 2020). La distribución espacial del arsénico está de acuerdo con los estudios previos, ya que los autores anteriores también observaron la presencia de una pluma de contaminación que emana de la antigua fundición de Matehuala (Lara del Río, 2015; Martínez-Villegas et al., 2013; Gómez-Hernández, 2020).



También se analizaron las muestras de agua de la zona de estudio para determinar las concentraciones de iones mayores en los diferentes aprovechamientos, y poder diferenciar entre los diferentes cuerpos de agua de la zona. Las concentraciones de iones mayores solubles de cada sitio de muestreo se muestran en el Anexo 1. Con los resultados de estos análisis, se generaron diagramas de Stiff que corresponden a los puntos de muestreo. El mapa de la zona de estudio que incluye los diagramas de Stiff se muestra en la Figura 12.

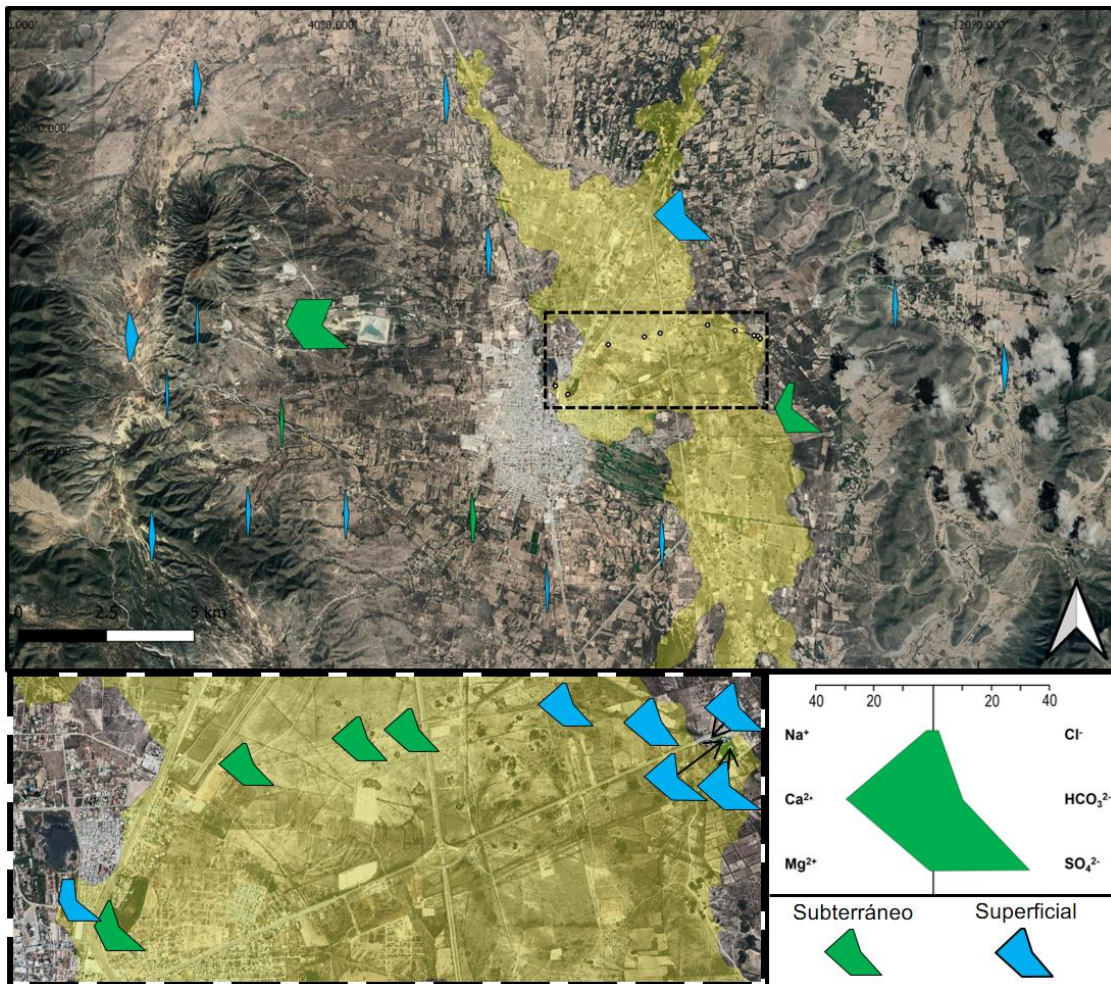


Figura 12: El mapa de la zona de estudio con los diagramas de Stiff que corresponden a los puntos de muestreo de agua. La región resaltada en amarillo corresponde a la unidad de yeso evaporítico.

Se identificaron aguas de dos distintas facies hidrogeoquímicas en la zona de estudio, siendo aguas sulfatadas-cálcicas y aguas carbonatadas-cálcicas. Los aprovechamientos que corresponden al acuífero local somero y el Qanat de Cerrito Blanco, junto con el punto que corresponde al sistema de Carbonara, representan aguas sulfatadas-cálcicas. Estas aguas probablemente deben sus características



hidrogeoquímicas a las propiedades del medio geológico de la zona, ya que se encuentran en zonas ricas en yeso y calcita; según modelaciones de los aprovechamientos altamente contaminados del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco con MINEQL+, la saturación del agua con yeso y calcita concordó con esta hipótesis (Schecher, 2015). Los índices de saturación de los aprovechamientos contaminados se muestran en la Tabla 2. Los valores de índice de saturación de cero indican que el mineral se encontraba saturado en la muestra de agua.

Clave LGA	Sistema asociado	Índice de saturación	
		Yeso	Calcita
LGA-555-19	Acuífero local (Colonia la Forestal)	-0.558	0.000
LGA-556-19	Acuífero local (Club de Tiro)	0.000	-0.088
LGA-148-20	Acuífero local (Club de Tiro)	-0.020	0.000
LGA-559-19	Acuífero local (Hotel las Palmas)	0.000	-0.079
LGA-834-19	Qanat de Cerrito Blanco	-0.018	-0.175
LGA-835-19	Qanat de Cerrito Blanco	-0.049	0.000
LGA-836-19	Qanat de Cerrito Blanco	-0.038	0.000
LGA-837-19	Qanat de Cerrito Blanco	-0.056	0.000
LGA-557-19	Qanat de Cerrito Blanco	0.000	0.000
LGA-840-19	Estanque de Cerrito Blanco	0.000	0.000
LGA-841-19	Estanque de Cerrito Blanco	0.000	0.000
LGA-854-19	Estanque de Cerrito Blanco	-0.022	0.000
LGA-855-19	Estanque de Cerrito Blanco	0.000	0.000
LGA-558-19	Estanque de Cerrito Blanco	0.000	0.000

Tabla 2: Los valores de índice de saturación de yeso y de calcita en una variedad de aprovechamientos de la zona de estudio, calculadas con MINEQL+ (Schecher, 2015).

Los resultados concordaron con estudios previos en que las aguas del Qanat de Cerrito Blanco compartieron sus características hidrogeoquímicas con las aguas en el Qanat de Carbonera, pero el Qanat de Carbonera se encuentra afuera de la zona de influencia de las fuentes de arsénico. Por esta razón, como en estudios previos, se pudo utilizar este punto como referencia para obtener la concentración natural teórica (valor de fondo) de arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco (Razo et al., 2004).

Las aguas subterráneas al oeste de la unidad de yesos evaporíticos también se clasifican como aguas sulfatadas-cálcicas, a pesar de tener concentraciones menores de calcio y de sulfatos y no encontrarse bajo condiciones de saturación de yeso, en contraste con las aguas que se encuentran dentro de la unidad. La noria Colonia la Forestal fue un ejemplo de un aprovechamiento con estas características.

Las concentraciones altas de calcio y sulfato en las aguas de la región se deben a una disolución progresiva de las partículas de yeso y calcita del aluvión, a lo largo de la dirección de flujo de agua subterránea del Acuífero Regional Cedral-Matehuala y del acuífero local. Las aguas del acuífero regional no son de recién infiltración, sino tienen una edad mayor, ya que fluyen unos 25 km desde su zona principal de recarga al noroeste de la ciudad de Cedral para llegar a los pozos en la zona de estudio. Según estudios completos previos del acuífero regional, a lo largo de esta trayectoria, las concentraciones de los iones sulfato y calcio se aumentan paulatinamente (González-Grijalva, 2009; INEGI, 2001).

Las características de las aguas del acuífero local se parecen a las aguas del acuífero regional. Esta similitud podría deberse a varios fenómenos. Las aguas de ambos acuíferos fluyen dentro de medios muy parecidos, y procesos parecidos podrían generar aguas muy parecidas sin una conexión hidráulica. Sin embargo, evidencias geofísicas recientes apoyan la hipótesis de que las aguas del acuífero local se derivan del acuífero regional (Del Ángel Ríos, 2020; Gómez-Hernández et al., 2020), y que esta conexión hidráulica probablemente explica la similitud de las características hidrogeoquímicas de ambos acuíferos.

Otro grupo de aprovechamientos, que también se clasificaron como aguas sulfatadas cálcicas, son las aguas de mina de la zona minera Santa María de la Paz, en la región del oeste de la zona de estudio. Estas aguas tenían características de iones mayores parecidas a las demás aguas de la zona de estudio de este tipo, pero tenían la diferencia de que presentaban concentraciones muy elevadas de manganeso, arsénico, sodio, y cloruros.

Los aprovechamientos en el resto de la zona de estudio representan aguas carbonatadas-cálcicas. Estas características hidrogeoquímicas indica que las aguas se

derivaron de eventos de lluvia recientes, siendo o aguas subterráneas de recién infiltración o aguas superficiales, que se encuentran en contacto con el CO<sub>2</sub> atmosférico. En el caso de las aguas subterráneas con estas características, estas aguas indican la ubicación de las zonas de recarga del Acuífero Regional Cedral-Matehuala o el acuífero local, con estas características en aguas en las zonas montañosas en las partes extremas occidentales y orientales de la zona de estudio. Esta conclusión sobre la ubicación de las zonas de recarga de este acuífero fue de acuerdo con trabajos previos (González-Grijalva, 2009; INEGI, 2001).

#### 5.1.1.1 Valor de fondo de arsénico acuoso en el acuífero local somero

Se analizaron varios aprovechamientos que correspondieron al acuífero local en la zona de Matehuala, incluyendo aprovechamientos altamente contaminados y aprovechamientos naturales, sin aportes aparentes de arsénico acuoso de fuentes antropogénicas. De acuerdo con estudios previos, se utilizaron las aguas del Qanat de Carbonera para determinar los valores de fondo del Qanat de Cerrito Blanco, debido a sus características hidrogeoquímicas análogas (Razo et al., 2004). También se consideró que este valor de fondo podría aplicarse a las aguas del acuífero local, ya que las aguas de los dos qanats se derivan del acuífero. No se anticipa que la interacción del agua con el medio de yesos de los qanats influiría de manera significativa en la concentración de arsénico acuoso. En el sistema de Carbonera, se determinó que la concentración de arsénico soluble fue de <0.05 mg/L.

Adicionalmente, se consideró un aprovechamiento no contaminado del acuífero local en la zona metropolitana de Matehuala, para determinar el valor de fondo del arsénico en el agua de la zona. Este aprovechamiento, denominado la noria Colonia la Forestal, se encuentra ligeramente aguas arriba de la antigua fundición de Matehuala, pero muy cerca de ella y del aprovechamiento más contaminado de la zona, el manto freático del Club de Tiro. En la noria Colonia la Forestal, se determinó que la concentración de arsénico soluble fue de 0.09 mg/L.

Considerando las concentraciones muy bajas de arsénico y nitratos en estos dos aprovechamientos, junto con la distribución espacial de arsénico en los

aprovechamientos de la zona, se consideró que ambos aprovechamientos se encontraban bajo condiciones naturales, sin la influencia de actividades antropogénicas. Por lo tanto, se consideró que el valor de fondo de arsénico acuoso, en el acuífero local, fue entre  $<0.05$  y  $0.09$  mg/L. Incluso el valor máximo de  $0.09$  mg/L fue casi tres órdenes de magnitud menor que las concentraciones de arsénico medidas en el Club de Tiro. Este hecho indica que existe una fuente importante antropogénica de arsénico acuoso en el acuífero local.

#### 5.1.1.2 Partículas suspendidas y especies solubles

Se analizaron las aguas de cada aprovechamiento que se consideró de la zona de estudio para determinar la influencia de las partículas suspendidas y de las especies solubles en las concentraciones de elementos traza que se determinó con ICP-AES. En todos los aprovechamientos contaminados, se determinó la influencia de las partículas suspendidas en las concentraciones de arsénico. En todos los casos la diferencia entre la concentración total de arsénico y la concentración de arsénico de la muestra filtrada fue menor que el error inherente del método de análisis con ICP-AES, de 10%. Por lo tanto, se concluyó que las partículas suspendidas más grandes que  $0.45 \mu\text{m}$  (el tamaño de poro de la membrana utilizada para filtrar) no contribuyeron de manera significativa a las concentraciones de arsénico en los aprovechamientos contaminados. Los resultados de concentraciones solubles y totales de cada aprovechamiento se encuentran en los Anexos 3 y 4.

En sólo dos puntos distintos, siendo el comienzo del Qanat de Cerrito Blanco y el aprovechamiento segundo más contaminado del acuífero local (Hotel las Palmas), se recolectaron muestras filtradas con membranas de celulosa de dos tamaños de poro distintos, de  $0.22$  y de  $0.45 \mu\text{m}$ , para investigar la influencia de las partículas suspendidas entre este intervalo de tamaño de partícula en la concentración de arsénico de las aguas de estos dos sitios de la gran pluma de contaminación con arsénico en la zona. Los resultados de este experimento se muestran en la Tabla 3.

Clave de la muestra	As (mg/L)
LGA-855-19 (Qanat de Cerrito Blanco) - 0.22 $\mu\text{m}$	3.05
LGA-855-19 (Qanat de Cerrito Blanco) - 0.45 $\mu\text{m}$	3.10
LGA-867-19 (Hotel las Palmas) - 0.22 $\mu\text{m}$	6.90
LGA-867-19 (Hotel las Palmas) - 0.45 $\mu\text{m}$	7.53

Tabla 3: Los resultados del experimento del efecto de las partículas suspendidas en las concentraciones medidas de EPTs.

En la Tabla 3, se muestran las concentraciones de arsénico que se determinaron con ICP-AES, de las muestras de los dos sitios que se filtraron con membranas de celulosa de los dos diferentes tamaños de poro. La diferencia entre las dos concentraciones de cada sitio indica la concentración de arsénico que se atribuyó a las partículas suspendidas con diámetros entre 0.45 y 0.22  $\mu\text{m}$ . Se observa que las partículas suspendidas entre 0.45 y 0.22  $\mu\text{m}$  sí contribuyeron a las concentraciones de arsénico que se midieron. Sin embargo, de manera parecida a la comparación anterior que se hizo entre la concentración total de arsénico y la concentración de arsénico del agua filtrada con una membrana de tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ , las diferencias de las concentraciones de arsénico, en los dos puntos de muestreo, entre las muestras filtradas con una membrana de celulosa con tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  y las que se filtraron con una membrana de celulosa de tamaño de poro de 0.22  $\mu\text{m}$ , no se observó una diferencia mayor que el error inherente del método de ICP-AES, de 10%. Sin realizar más iteraciones de estas pruebas, no es posible concluir que las partículas suspendidas estaban contribuyendo a las concentraciones de arsénico en las aguas de estos dos aprovechamientos.

En el caso de ambos experimentos que investigaron las contribuciones de las partículas suspendidas de diferentes tamaños, es importante destacar que en las muestras de agua pudo haber partículas suspendidas de diámetros menores que 0.22  $\mu\text{m}$  que contenían arsénico que estaban contribuyendo a las concentraciones que se midieron con ICP-AES. Los óxidos de hierro y de manganeso, por ejemplo, podrían estar involucrados en este mecanismo, debido a su capacidad sustancial para adsorber el arsénico en su superficie, junto con su tendencia para formar partículas de tamaño mucho menores que 0.22  $\mu\text{m}$  (Mandal & Suzuki, 2002; Mohan & Pittman, 2007). Estos óxidos son comunes en los suelos, y suelen encontrarse como nanopartículas; por

consiguiente, podrían encontrarse suspendidas en las aguas, contribuyendo a la concentración de arsénico que se mide con ICP-AES (Klaine et al., 2008). Sin embargo, si existieran estas partículas en las aguas filtradas, los análisis de ICP-AES hubieran detectado concentraciones significativas de hierro o de manganeso. Debido a que no se detectaran estos elementos, se puede descartar la hipótesis de que las partículas suspendidas estén contribuyendo de manera significativa a las concentraciones de arsénico en los aprovechamientos contaminados de la zona de estudio. Por lo tanto, en las pruebas de retención del arsénico, el tratamiento de las aguas se enfocó en la remoción de arsénico soluble.

#### 5.1.1.3 Especiación de arsénico

En los sitios de muestreo de agua que corresponden a la pluma de contaminación de la antigua fundición de Matehuala, que abarca la región altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, se determinaron los valores de pH y Eh con equipos portátiles para permitir la construcción de un diagrama de Pourbaix del arsénico, con el propósito de evaluar el estado de oxidación y la especiación del arsénico en los aprovechamientos altamente contaminados. El diagrama de Pourbaix se muestra en la Figura 13.

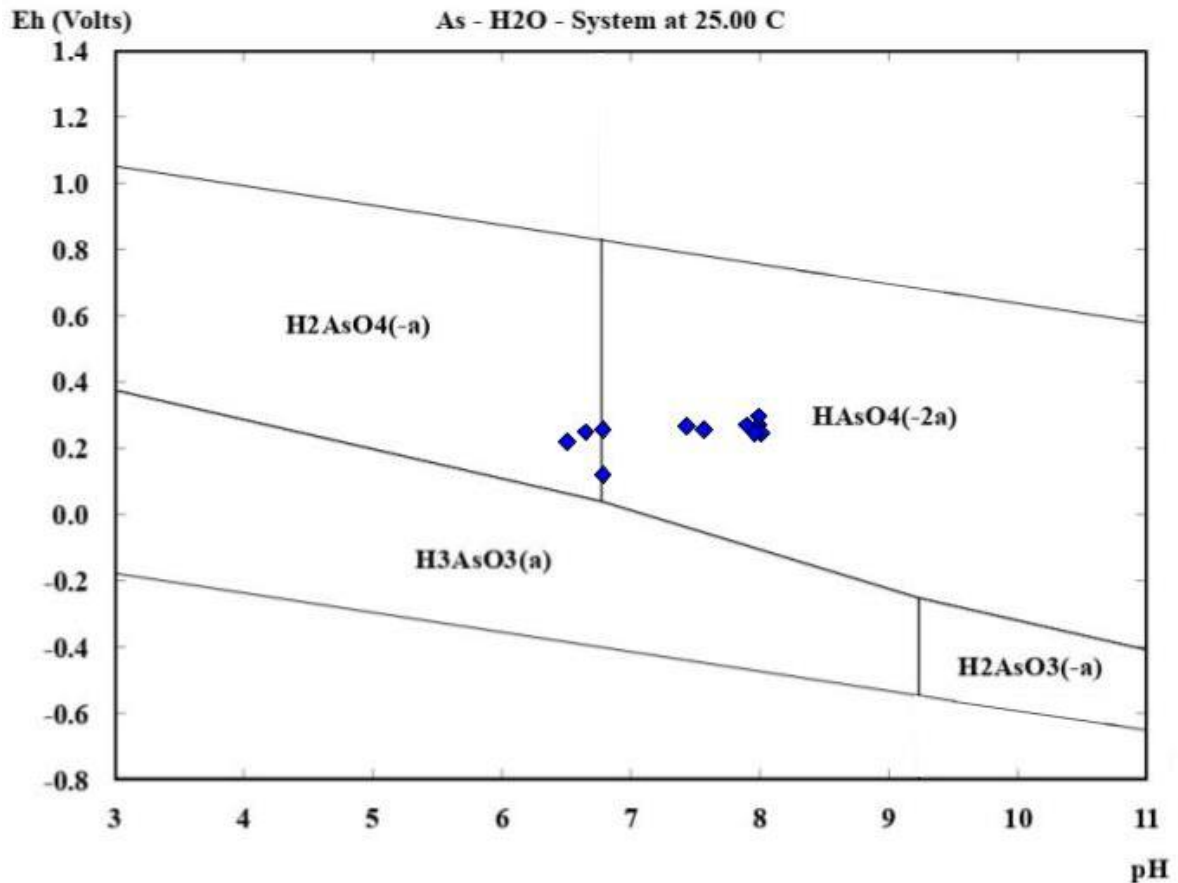


Figura 13: El diagrama de Pourbaix que corresponde al arsénico, con el intervalo de pH y Eh que corresponden a los valores más comunes para las aguas naturales (Outukumpu Research, s. f.).

Como se muestra en la Figura 13, todas las muestras de aguas contaminadas que se analizaron en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco se encontraban bajo condiciones oxidantes respecto al par redox de As(V)/As(III), y por lo tanto en todos los puntos se anticipa que el arsénico se encontraba en su estado oxidado pentavalente, As(V). Esta conclusión está de acuerdo con Martínez-Villegas et al. (2013). A los valores de pH detectados en los aprovechamientos contaminados, se espera que la especie dominante sería el  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  al comienzo de la pluma de contaminación, y mientras sube el pH a lo largo de la trayectoria del agua, el  $\text{HAsO}_4^{2-}$  se convierte en la especie dominante (Outukumpu Research, s. f.). Las implicaciones de esta conclusión en el plan de remediación de las aguas del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco fueron prometedoras, ya que las dos especies dominantes de arsénico, a lo largo del sistema contaminado, poseían una o dos cargas negativas, y por lo tanto teóricamente podrían formar complejos de esfera externa con un sorbente durante algún tratamiento. Si el As(III) fuera la especie

dominante, a estos valores de pH las especies dominantes no tendrían ninguna carga, y por lo tanto la retención vía adsorción no se favorecería, y un paso de oxidación del As(III) al As(V) sería necesario para permitir la remediación de las aguas con el uso de un sorbente.

Aunque estos resultados sugieren que el arsénico en los aprovechamientos analizados se encontraba en su estado oxidado, es posible que la especiación de arsénico no corresponda a las condiciones de pH y Eh, y que el sistema se encontraba fuera de equilibrio. Por lo tanto, se requieren de análisis adicionales que miden directamente la presencia del As(III) y el As(V). Con algún método cuantitativo directo, se podría tener mayor confianza en la certeza de la especiación del arsénico.

### 5.1.2 Correlaciones hidrogeoquímicas

Con el propósito de entender a mayor profundidad los mecanismos que rigen las concentraciones de arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, se analizó el comportamiento de los iones mayores, elementos traza, y parámetros como pH, CE, y Eh de la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. A través de estos análisis, se logró diferenciar la pluma de contaminación en dos diferentes zonas, con ambas delineadas en la Figura 14. La primera zona corresponde a la región entre el Club de Tiro y el comienzo del Qanat de Cerrito Blanco en el Instituto Tecnológico de Matehuala. En esta zona se observa una disminución drástica de la concentración de arsénico en una distancia relativamente corta, siendo una disminución de aproximadamente una orden de magnitud en una distancia de aproximadamente 1.5 km. La segunda zona de la pluma de contaminación corresponde a la zona del Qanat de Cerrito Blanco, que se extiende desde el Instituto Tecnológico de Matehuala hasta el estanque de Cerrito Blanco. En esta zona, las concentraciones de arsénico se mantienen bastante estables, con una ligera disminución de la concentración de arsénico en una distancia mucho mayor que en la primera zona. En la segunda zona, la concentración de arsénico se disminuye 5-10% en una distancia de casi 5 km, mientras el agua fluye a través del sistema de túneles y canales de yeso, los cuales sirven efectivamente como un



tubo. El comportamiento de las concentraciones del arsénico y los iones mayores se muestra en la Figura 14.

Al considerar el comportamiento de los iones mayores a lo largo de este sistema altamente contaminado, se observaron varios comportamientos distintos de los diferentes componentes químicos. El calcio y el sulfato se mantuvieron bastante estables a lo largo del sistema, debido a que las aguas del sistema se encuentran saturadas con el yeso, según modelaciones con MINEQL+ (Schecher, 2015). Los demás componentes químicos variaron a lo largo del sistema, pero a grados distintos. Las concentraciones de arsénico, sodio, y cloruro disminuyeron drásticamente entre el Club de Tiro y el comienzo del qanat, y después se mantuvieron bastante estables a lo largo del qanat. Este comportamiento a lo largo del qanat sugiere que el medio de yesos no aporta ni retiene estos iones cuando el agua interactúa con el medio. Las concentraciones de magnesio a lo largo del sistema se comportaron de manera parecida, pero la disminución en la concentración de arsénico soluble entre el Club de Tiro y el comienzo del qanat fue menos drástica que con arsénico, sodio, y cloruro. En la segunda zona, igual que con arsénico, sodio, y cloruro, las concentraciones de magnesio se mantuvieron bastante estables. Debido a este comportamiento de arsénico, sodio, cloruro, y magnesio, se considera que estos iones son conservadores en el sistema, o que no había ni aportes ni sumideros de estos iones a lo largo del camino de flujo del agua. El sodio y el cloruro típicamente funcionan como iones conservadores debido a su naturaleza inerte, pero en este caso el arsénico y el magnesio también fueron conservadores.

El potasio tuvo un comportamiento parecido, pero ligeramente diferente, que las concentraciones de los iones conservadores. En el caso del potasio, las concentraciones se disminuyeron entre el Club de Tiro y el comienzo del qanat, al igual que los iones conservadores. Pero, posteriormente, se aumentaron paulatinamente a lo largo del qanat. Este comportamiento implica que el medio estaba aportando potasio al agua durante su interacción con el yeso, y por lo tanto el potasio no se consideró como un ion conservador en el sistema.

Se consideró el comportamiento de los diferentes componentes del agua a lo largo del sistema altamente contaminado para ver su relación con el arsénico soluble.

En la primera zona de la pluma de contaminación, donde se disminuyeron drásticamente las concentraciones de arsénico y los demás iones conservadores, se encontraron correlaciones positivas altas entre las concentraciones del arsénico con las siguientes especies: sodio, cloruro, magnesio, y potasio. Debido a la naturaleza conservadora de sodio y cloruro a lo largo de la primera zona de la pluma de contaminación, junto con el cambio drástico de las concentraciones de estos dos iones que se observó en la primera zona del sistema, principalmente se compararon estos iones con el comportamiento del arsénico dentro del sistema. El magnesio no se incluyó en este análisis por el cambio relativamente menor en su concentración en la primera zona de la pluma de contaminación. El potasio no se consideró porque el aporte al agua desde el medio de yesos implicaba que el ion no era conservador en el sistema.

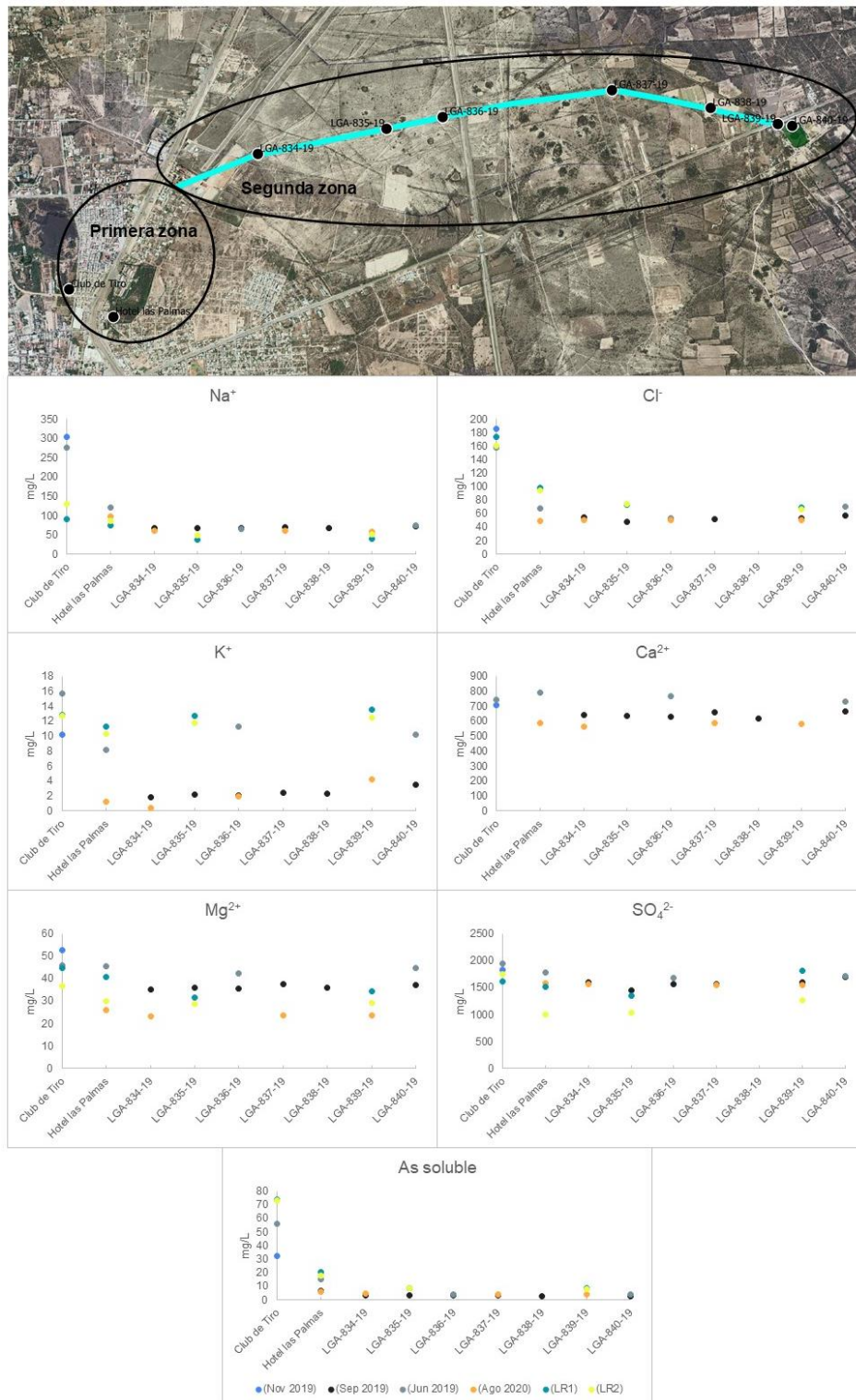


Figura 14: El comportamiento de las concentraciones de arsénico soluble y los iones mayores a lo largo del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Los puntos de LR1 y LR2 corresponden a las dos campañas de muestreo de un estudio previo (Lara del Río, 2015). Las etiquetas de los diferentes sitios corresponden a las claves de la campaña de muestreo de septiembre 2019.

La relación entre las concentraciones solubles de arsénico y sodio del muestreo de junio 2019 se muestra en la Figura 15. No se muestran los resultados del muestreo de

septiembre y noviembre del año 2019 debido a la presencia de errores con el análisis con cromatografía iónica. Como se ve en la Figura 15, existe una correlación alta ( $r^2 = 0.994$ ) entre las concentraciones de arsénico y las concentraciones de sodio a lo largo de la primera zona de la pluma de contaminación. El punto de menor concentración de arsénico en la Figura 15 corresponde a un aprovechamiento no contaminado, la noria Colonia la Forestal, que se encuentra a aproximadamente 400 m al noroeste del Club de Tiro, ligeramente aguas arriba de los suelos de la antigua fundición y del depósito de escorias pirometalúrgicas. Esta correlación entre la concentración del contaminante y las concentraciones de iones conservadores en el sistema, se parece a los resultados de estudios previos que involucraron la mezcla de dos corrientes de agua, una contaminada y una no contaminada. El hecho de que el punto que corresponde a la noria Colonia la Forestal, el aprovechamiento no contaminado del acuífero local, cae en la regresión lineal de la relación entre las concentraciones de  $\text{Na}^+$  y As, sugiere que está sucediendo un proceso parecido a la dilución progresiva de las aguas contaminadas entre el manto freático del Club de Tiro y el comienzo del Qanat de Cerrito Blanco (Turunen et al., 2020).

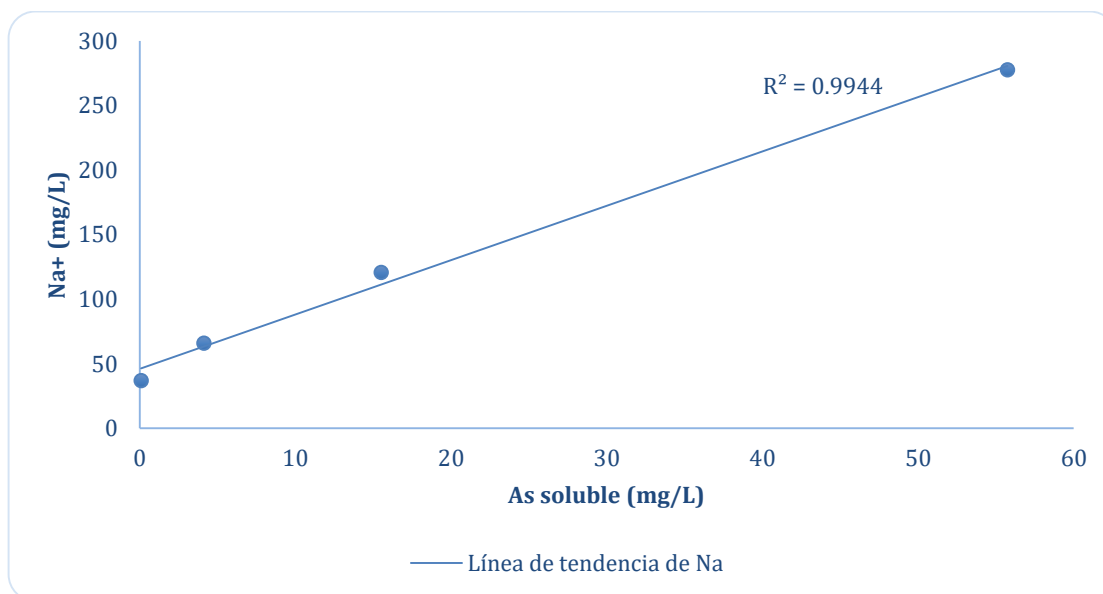


Figura 15: La relación entre las concentraciones de  $\text{Na}^+$  y de arsénico soluble en la primera zona de la pluma de contaminación con arsénico. También se incluyó un punto que corresponde a las aguas del acuífero local (noria Colonia la Forestal).

Al considerar los datos geofísicos del acuífero local en la zona metropolitana de Matehuala, es evidente que los aprovechamientos de la noria Colonia la Forestal, el

Club de Tiro, y el Hotel la Palmas corresponden al mismo acuífero local somero, de 8-20 m de grosor, y que el qanat contaminado se alimenta con aguas del mismo acuífero (Del Ángel Ríos, 2020; Gómez-Hernández et al., 2020). Por lo tanto, el comportamiento de sodio y arsénico en el sistema sugiere que a lo largo de esta primera zona la pluma de contaminación, el arsénico soluble estaba homogenizándose progresivamente dentro del acuífero debido a la difusión, a lo largo de su trayectoria de flujo. Este fenómeno generó el gradiente de concentración de arsénico y los demás iones conservadores que actualmente se observa en la primera zona de la pluma de contaminación; cuando el agua llega al comienzo del Qanat de Cerrito Blanco, el arsénico soluble ya alcanzó la mayor homogeneidad vertical y horizontal dentro del acuífero. El qanat, comenzando en este punto, drena toda el agua contaminada, e inhibe la contaminación de los aprovechamientos aguas abajo que corresponden al acuífero local y al Acuífero Regional Cedral-Matehuala.

Se genera mayor confianza en esta explicación de la variación espacial de arsénico soluble en la pluma de contaminación cuando uno considera también los datos de 2013 y 2014 que se publicaron en la tesis de Antonio Lara del Río, que incluyeron los puntos en el Club de Tiro, en el Hotel las Palmas, y en el Qanat de Cerrito Blanco, junto con puntos no contaminados que corresponden al acuífero local al oeste del qanat (Lara del Río, 2015). Estos datos se muestran en la Figura 16, junto con los datos propios del muestreo de junio 2019. Adicionalmente, a pesar de que en el estudio de Martínez-Villegas et al. (2013) no se analizaran los datos del agua del pozo de la concentración segunda mayor de arsénico, el Hotel las Palmas, aún se observó un comportamiento parecido en las concentraciones de arsénico y de sodio entre el manto freático del Club de Tiro y el comienzo del Qanat de Cerrito Blanco, en que las concentraciones de arsénico y sodio de las aguas en estos puntos, si se extrapolan, se cruzan en una zona de concentración muy parecida de sodio. Esto sugiere que la homogenización progresiva del arsénico soluble en el acuífero local explica su distribución espacial en la primera zona de la pluma de contaminación, y también que las aguas no contaminadas del acuífero local mantienen concentraciones parecidas de sodio a lo largo del año. Los datos de las campañas de muestreo de los años 2008 y 2009 se muestran en la Figura 17 (Martínez-Villegas et al., 2013).

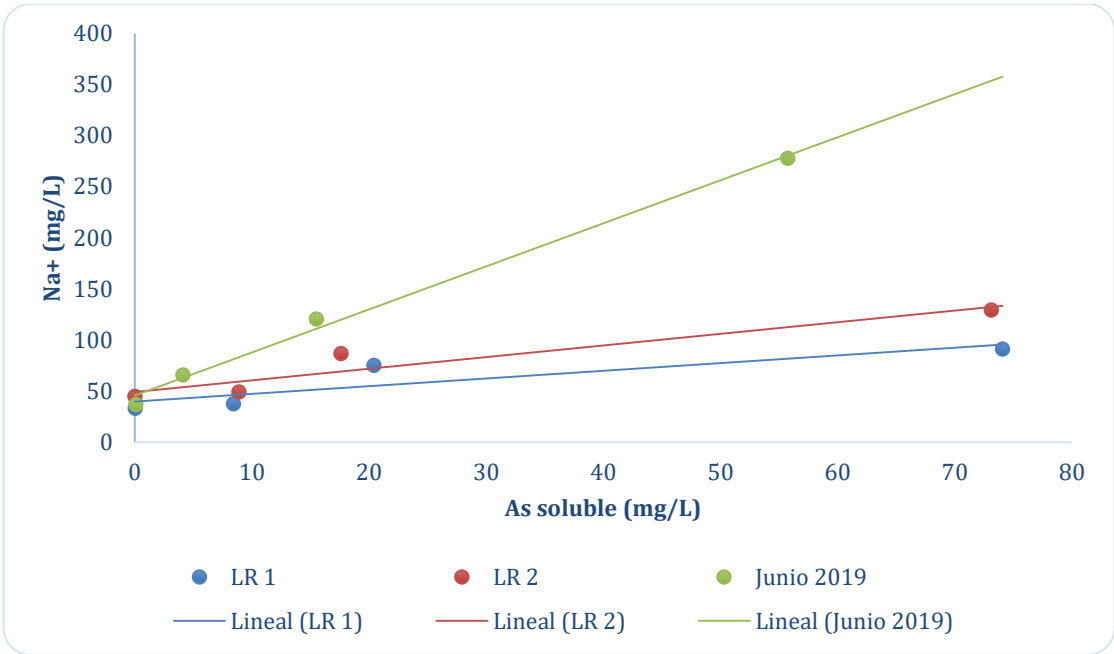


Figura 16: La relación entre las concentraciones de sodio y de arsénico soluble en las aguas de la gran pluma de contaminación de la zona de estudio. También se incluyeron puntos que correspondieron a aprovechamientos no contaminados del acuífero local en la zona de Matehuala (Lara del Río, 2015).

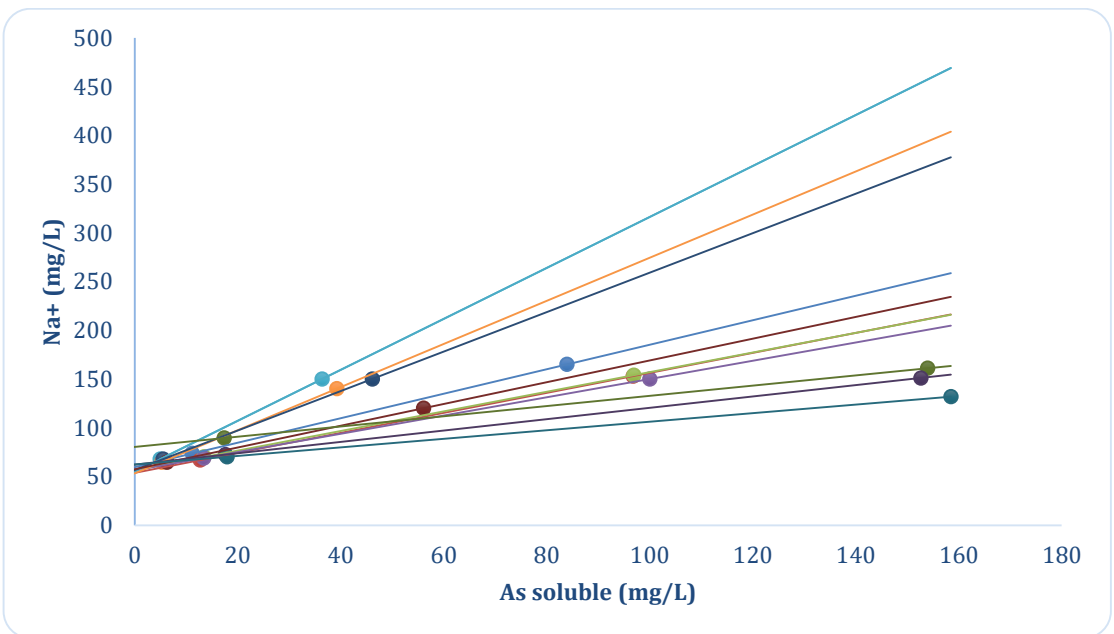


Figura 17: El comportamiento de las concentraciones de sodio y de arsénico soluble entre el manto freático del Club de Tiro y del comienzo del Qanat de Cerrito Blanco (datos de Martínez-Villegas et al., 2013).

De manera análoga, el comportamiento de las concentraciones de cloruro, en la primera zona de la pluma de contaminación de alto grado, proporcionó mayores

evidencias de que la homogenización progresiva del arsénico soluble a lo largo de esta sección del acuífero local, genera el cambio drástico de la concentración de arsénico entre el manto freático del Club de Tiro y el comienzo del Qanat de Cerrito Blanco. De manera análoga al tratamiento de los datos de sodio, se generaron gráficas de la concentración de cloruro con respecto a la concentración soluble de arsénico en los puntos del Club de Tiro, del Hotel las Palmas, del comienzo del Qanat de Cerrito Blanco y con la inclusión de un punto que corresponde al agua no contaminada del acuífero local en el norte de Matehuala. El comportamiento de los cloruros en este sistema se muestra en la Figura 18; incluye los datos de una campaña de muestreo de este estudio de junio del año 2019, junto con los datos de dos campañas de muestreo de un estudio previo (Lara del Río, 2015). De manera análoga al comportamiento de los datos de las concentraciones de sodio y arsénico, las regresiones lineales de cada campaña de muestreo tienen su intersección en una concentración de cloruro muy parecida a la del acuífero local de la zona de Matehuala.

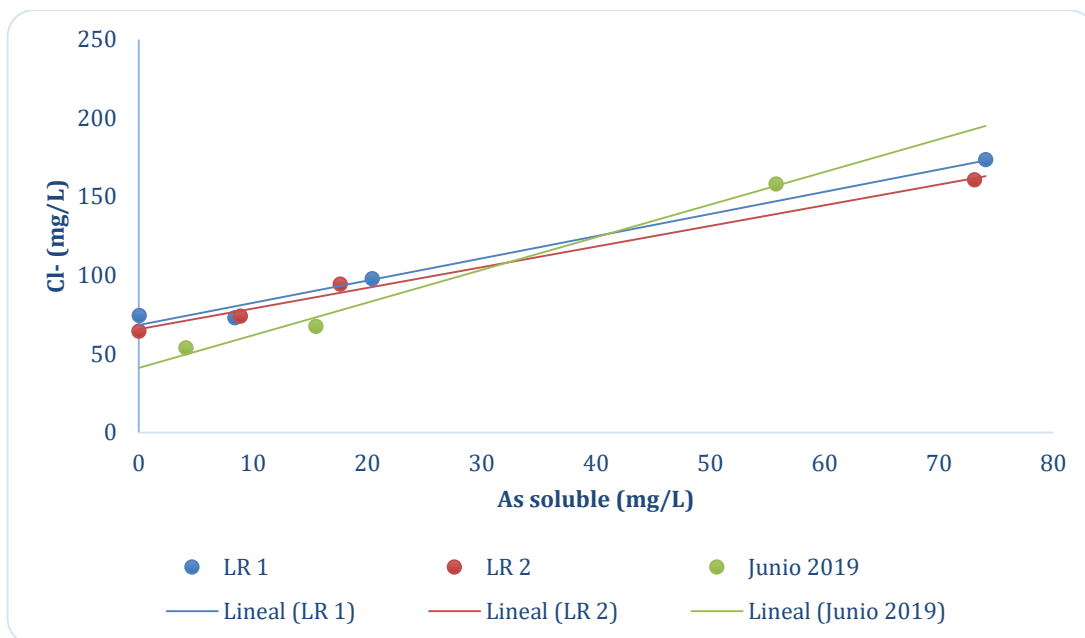


Figura 18: La relación entre las concentraciones de cloruro con respecto a las de arsénico soluble en los aprovechamientos de la zona de alto gradiente de concentración del arsénico en la gran pluma de contaminación (primera zona). El punto, en cada uno de los tres conjuntos de datos, que tiene la concentración muy baja de arsénico, corresponde a un aprovechamiento no contaminado del acuífero local en la zona de Matehuala (Lara del Río, 2015).

De manera análoga, se podrían realizar estas figuras de correlación con los iones de potasio y magnesio, pero unos factores complicarían estos análisis. Con el potasio, se

disuelven cantidades significativas a lo largo de la trayectoria de flujo de las aguas en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, así que sería complicado o imposible diferenciar entre las contribuciones de las aguas contaminadas, las de las aguas no contaminadas, y los aportes de la disolución del medio a lo largo del sistema. Las concentraciones de magnesio, por otro lado, casi no cambian a lo largo del sistema. Este fenómeno se podría atribuir a que las aguas no contaminadas del acuífero local y las aguas altamente contaminadas del Club de Tiro presentaban concentraciones parecidas de esta especie. Por lo tanto, a lo largo de esta zona de alto gradiente de arsénico, no se observó un cambio drástico en las concentraciones de magnesio.

En contraste con la primera zona de la pluma de contaminación de alto grado, que emana de la antigua fundición de Matehuala, en la segunda zona, que abarca todo el Qanat de Cerrito Blanco y termina en el estanque de Cerrito Blanco, la concentración de arsénico soluble se mantiene mucho más estable a lo largo del sistema, con una ligera disminución de la concentración de arsénico desde el comienzo del qanat en el Instituto Tecnológico de Matehuala hasta su terminación en el estanque de Cerrito Blanco. A lo largo del año, se observan cambios drásticos en la concentración de arsénico en esta zona, pero en cada momento las concentraciones a lo largo del qanat eran bastante parecidas. El análisis de las correlaciones entre las concentraciones de arsénico y de las otras especies a lo largo del qanat, reveló que el comportamiento del arsénico respecto a las otras especies es bastante diferente respecto a la primera zona de la pluma de contaminación. Dentro del Qanat de Cerrito Blanco, se encontró que las correlaciones entre el arsénico, el sodio, y el cloruro no se mantuvieron como en la primera zona; en contraste, las concentraciones de arsénico soluble tenían una correlación más fuerte con las concentraciones del calcio ( $r^2 = 0.667$ ). Esta correlación podría deberse, en principio, a la regulación de las concentraciones de arsénico, en esta región del sistema, por el equilibrio de disolución/precipitación de algún arseniato de calcio, como teorizó Martínez-Villegas et al. (2013).

Debido al conflicto que existe entre las conclusiones del estudio actual y las conclusiones del estudio de Martínez-Villegas et al. de 2013, respecto al mecanismo que explica la variación espacial de las concentraciones de arsénico en el acuífero local entre el Club de Tiro y el comienzo del qanat, se volvieron a examinar los datos y los análisis del artículo de Martínez-Villegas et al. (2013). La Figura 19 muestra la gráfica



que se presentó en el artículo de Martínez-Villegas et al. para proporcionar evidencias de que las concentraciones de arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco se rigen por la precipitación de un mineral con la estequiometría  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  (2013). Al analizar la linealización doblemente logarítmica de la expresión de equilibrio de disolución del arseniato de calcio (Ecuación 2), se observó que existe la posibilidad de que esta correlación, mostrada en la Figura 19, podría ser un artefacto, debido a que la linealización de la expresión de equilibrio de disolución del arseniato de calcio en cuestión generó ejes que ambos incluyen el pH, más o menos un valor. Esta linealización generó una gráfica de “ $\text{pH} - 0.5\text{pCa}^{2+}$ ” versus “ $\text{pH} + 0.5\text{pHAsO}_4^{2-}$ ”. En teoría, por lo tanto, la inclusión de puntos en esta linealización que varían solamente en el pH, sin cambiar las actividades de  $\text{Ca}^{2+}$  ni  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , generaría una correlación alta ( $r^2 = 1$ ) que equivocadamente indicaría la precipitación del sólido en cuestión. Por esta razón, se determinaron las contribuciones de las actividades de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a la correlación que se observó en la Figura 19.

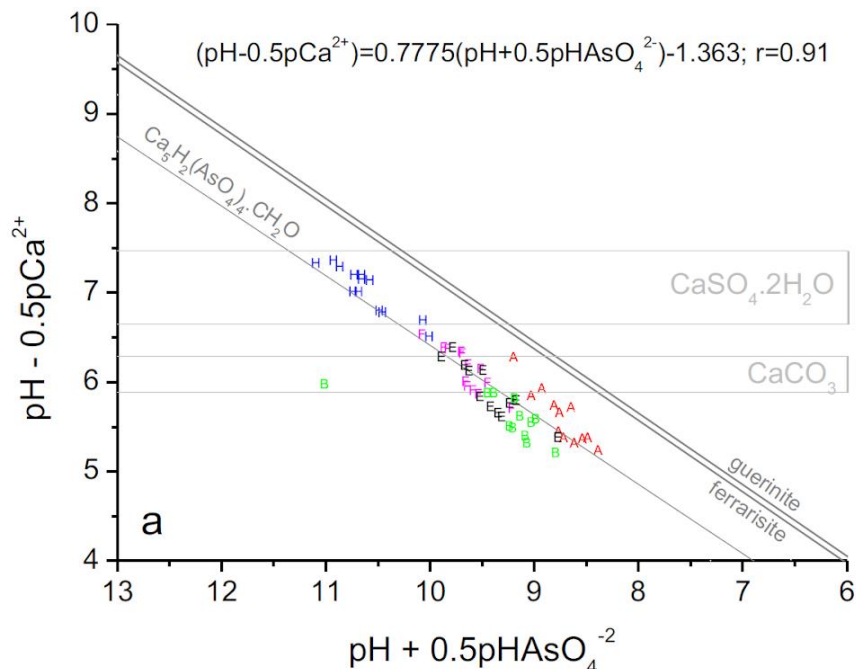
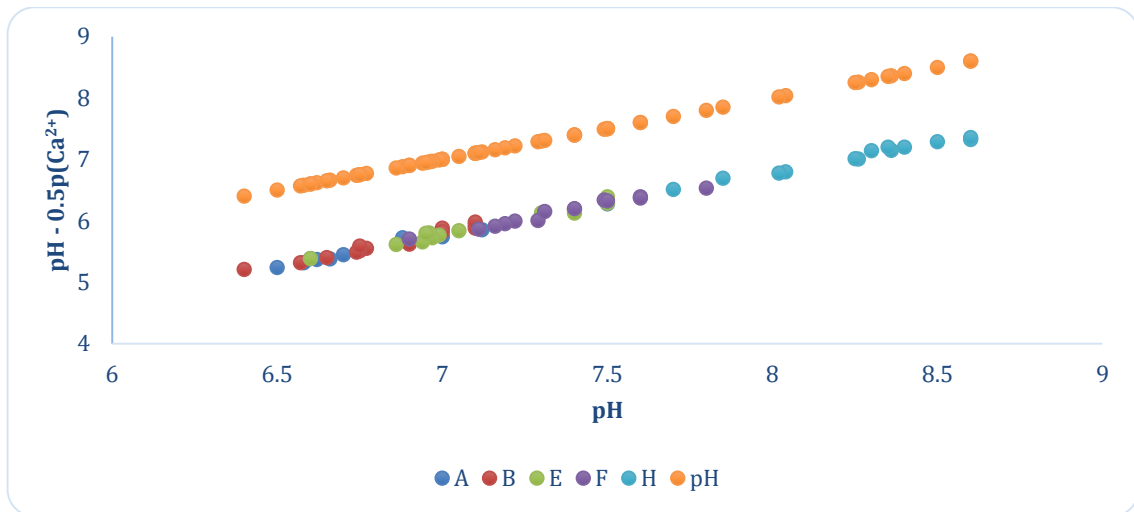


Figura 19: La figura que se utilizó para comprobar la precipitación de un arseniato de calcio como el mecanismo de regulación del arsénico dentro del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco (tomada de Martínez-Villegas et al., 2013).

Para investigar las contribuciones de las concentraciones de las dos especies en cuestión en la correlación que se observó en la Figura 19, se graficó el eje de abscisas

( $\text{pH} + 0.5\text{pHAsO}_4^{2-}$ ) y el eje de ordenadas ( $\text{pH} - 0.5\text{pCa}^{2+}$ ) de la Figura 19, individualmente, versus el valor de pH que correspondía a cada muestra. Estas dos figuras se muestran en la Figura 20. En las dos figuras también se graficó pH versus pH para cada muestra que se tomó durante el estudio de Martínez-Villegas et al. (2003), para comparar la pendiente de pH versus pH con la pendiente de la función graficada.



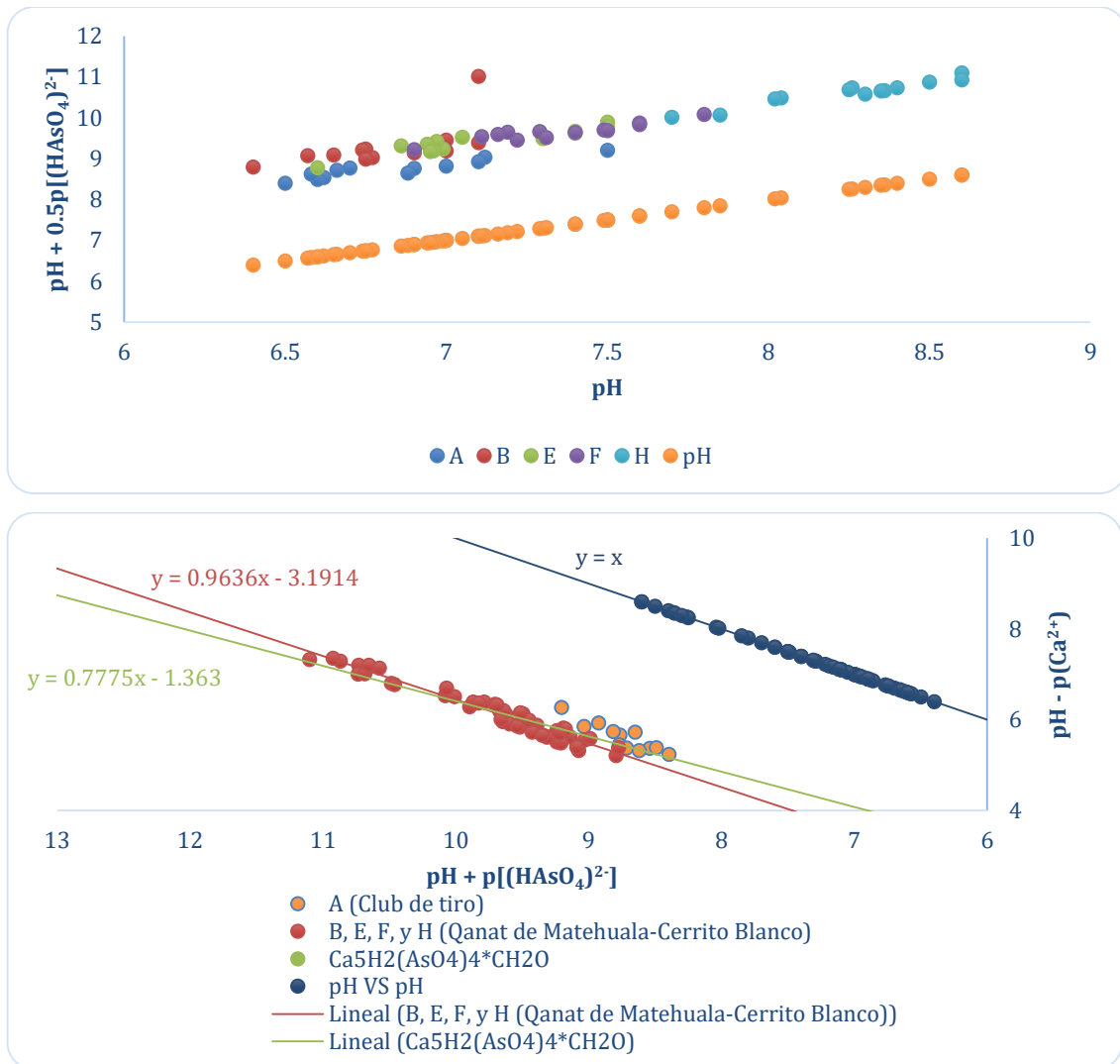


Figura 20: Las relaciones entre el eje de abscisas ( $pH + 0.5pHAsO_4^{2-}$ ) y el eje de ordenadas ( $pH - 0.5pCa^{2+}$ ) de la Figura 19 y el valor de pH que correspondía a cada muestra de agua, junto con la gráfica de  $(pH - 0.5pCa^{2+})$  versus  $(pH + 0.5pHAsO_4^{2-})$ . En cada gráfica se muestran los puntos de pH versus pH para cada muestra que se tomó durante el estudio de Martínez-Villegas et al. (2003). Las letras de la leyenda corresponden a los cinco puntos que se consideraron durante el análisis; "A" representa el manto freático del Club de Tiro, mientras que "B", "E", "F", "H" representan el Qanat de Cerrito Blanco.

Como se observa en la Figura 20, la pendiente de la regresión lineal en cada caso es igual a la pendiente de la línea de pH versus pH. Por esta razón, se puede concluir que la correlación que se observó en la Figura 19 fue un artefacto que se generó por la forma parecida que toman el "x" y el "y" de la linealización doblemente logarítmica de la expresión de solubilidad de  $Ca_5H_2(AsO_4)_4 \cdot CH_2O$ .

Más evidencias de esta conclusión se generan cuando uno analiza la expresión de equilibrio de solubilidad de  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ . Se reorganizó la ecuación para generar la siguiente linealización, mostrada en la Ecuación 4 con las actividades de los dos iones en cuestión.

$$\text{pH} = \left( \frac{5}{2} \text{pCa}^{2+} + 2\text{pHAsO}_4^{2-} \right) + \left( \frac{1}{2} \log K_{ps} \right) \quad (\text{Ecuación 4})$$

La Ecuación 4 toma la forma de la ecuación de una recta, con  $y = \text{pH}$ ,  $x = \left( \frac{5}{2} \text{pCa}^{2+} + 2\text{pHAsO}_4^{2-} \right)$ , una pendiente de uno, y la ordenada al origen igual a  $\left( \frac{1}{2} \log K_{ps} \right)$ . Al graficar  $\text{pH}$  versus  $\left( \frac{5}{2} \text{pCa}^{2+} + 2\text{pHAsO}_4^{2-} \right)$  para las muestras de agua contaminadas, uno anticipa que daría una recta con pendiente de uno, la cual respaldaría la teoría de que la precipitación de  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  está regulando la concentración de arsénico en el sistema. Sin embargo, como se muestra en la Figura 21, al graficar los datos se dio un valor de  $R^2$  muy bajo, indicando que el sólido  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  no se estaba precipitando a lo largo del sistema.

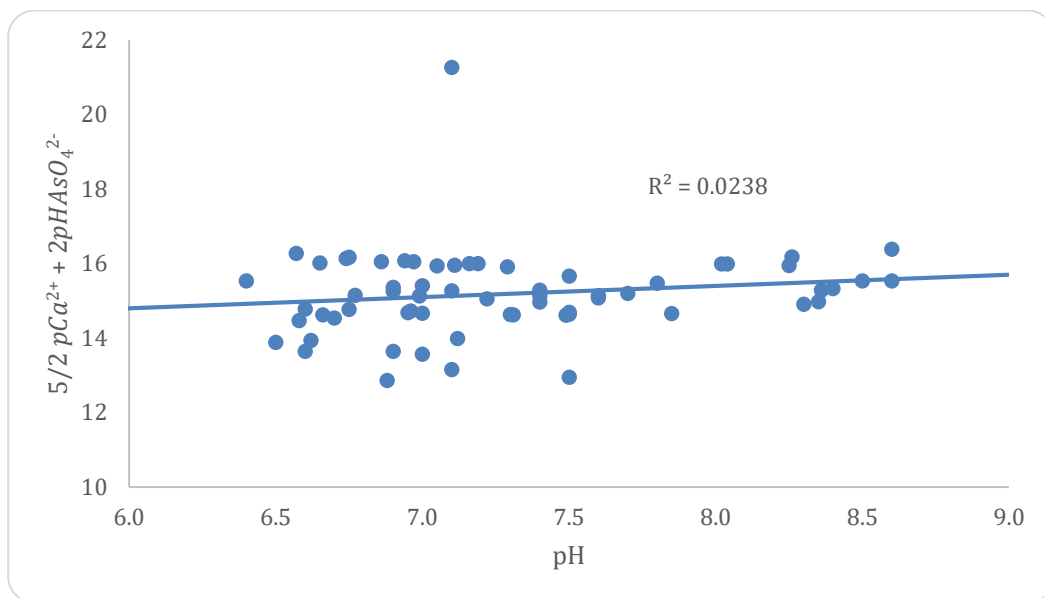


Figura 21: La relación entre el  $\text{pH}$  y  $\left( \frac{5}{2} \text{pCa}^{2+} + 2\text{pHAsO}_4^{2-} \right)$  de las muestras de agua altamente contaminadas del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, con una regresión lineal y el valor de  $R^2$ , considerando los datos de (Martínez-Villegas et al., 2013).

Por lo tanto, al eliminar la precipitación de un arseniato de calcio como el mecanismo de control espacial de arsénico en el sistema, el mecanismo que mejor

explica el gradiente de concentración que se observa en la primera zona de la pluma de contaminación, sería la homogenización progresiva del arsénico soluble dentro del acuífero, a lo largo de su trayectoria de flujo.

A pesar de que dentro del acuífero local se encuentre un gradiente complejo de concentraciones de arsénico soluble y otros iones, se puede simplificar el sistema a uno de la mezcla de dos corrientes de agua. Considerando las concentraciones de sodio del sistema, según datos propios y de la tesis de Lara del Río, se calculó que las aguas del comienzo del Qanat de Cerrito Blanco contenían entre 88 y 95% aguas del acuífero local, y 5-12% aguas del manto freático del Club de Tiro (2015). Los análisis análogos (Figura 22), basándose en las concentraciones de arsénico y cloruro, dan proporciones parecidas de las contribuciones de las aguas no contaminadas y de las aguas altamente contaminadas, en las aguas del comienzo del Qanat de Cerrito Blanco. Si estas proporciones fueran muy diferentes al considerar los diferentes iones conservadores, se indicaría que otro proceso estaba sucediendo. Sin embargo, la similitud en el comportamiento de los iones conservadores en el sistema apoya la hipótesis de que la difusión de la contaminación dentro del acuífero genera la pluma de concentraciones de As soluble en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco.

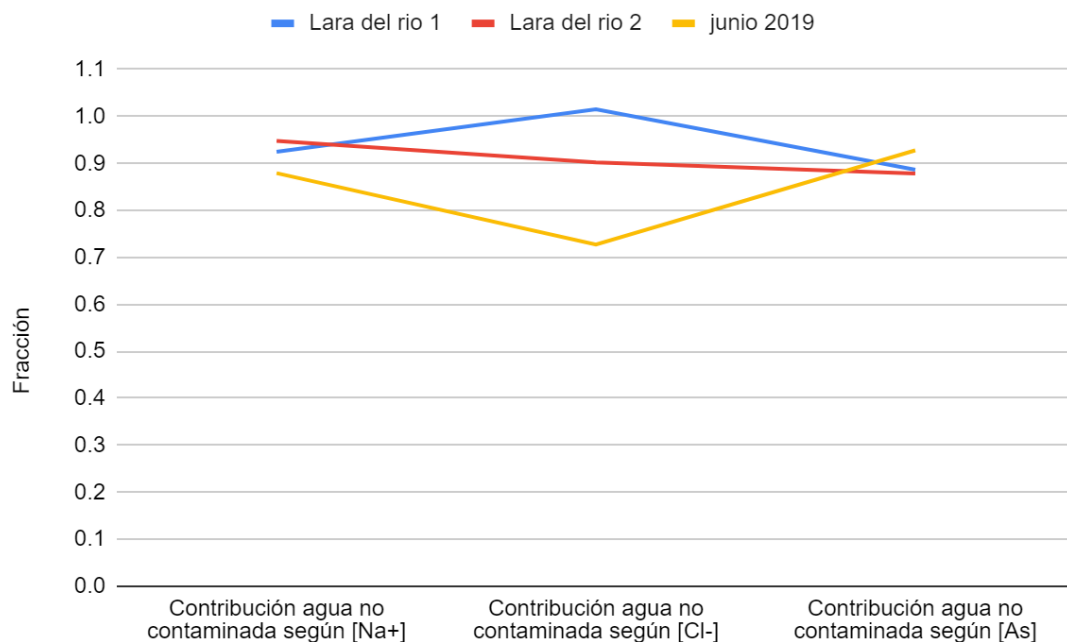


Figura 22: La aproximación de las composiciones de las aguas del comienzo del Qanat de Cerrito Blanco en tres campañas de muestreo distintos (dos de Lara del Río, 2015 y uno del estudio presente de junio 2019), respecto a las contribuciones del agua del aprovechamiento más contaminado, el manto freático del Club de Tiro, junto con la de un aprovechamiento no contaminado del acuífero local. Se muestran las proporciones de agua no contaminada del acuífero local respecto al agua del Club de Tiro, cuales teóricamente establecen la homogenización por difusión, resultando en la pluma de contaminación que se observa en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco.

## 5.2 Fuentes posibles de arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco

Para facilitar el desarrollo de un plan eventual de remediación de la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, se estableció el objetivo de analizar todas las fuentes posibles del arsénico acuoso de la zona de estudio. Se determinaron las capacidades de cada fuente para liberar arsénico, para poder evaluar las fuentes por su localización geográfica respecto a las ubicaciones de los aprovechamientos contaminados y no contaminados. Con esto se esperaba enfocar el estudio en las fuentes más probables del arsénico soluble en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. En total, se analizaron cuatro depósitos de jales que podrían ser fuentes de arsénico en el acuífero local y el qanat contaminado, y dos muestras de aguas de mina; además, se analizaron dos otras fuentes de estudios previos del LGA, siendo

los suelos de la antigua fundición de Matehuala y el depósito adyacente de escorias pirometalúrgicas (Caicedo Quintero, 2021; Sierra Salamanca, 2020). Con un análisis de las características de los lixiviados de las posibles fuentes y de las aguas altamente contaminadas del acuífero local, se encontró una correlación alta entre las concentraciones de arsénico y manganeso en las aguas naturales y en los lixiviados de los suelos de la antigua fundición de Matehuala.

### 5.2.1 Caracterización de las fuentes sólidas potenciales de arsénico

Los cuatro depósitos de jales del estudio actual se analizaron con la espectroscopía de FRX y la DRX para evaluar las concentraciones totales de elementos y las fases minerales dominantes, respectivamente. La Tabla 4 muestra las concentraciones totales promedio de los principales EPTs en los diferentes depósitos de residuos. Se muestran los datos originales de los análisis de espectroscopía de FRX en el Anexo 5.

Depósito	(mg/kg)							
	n	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Mn	Cd
Jales de tostación	7	1700	710	1600	1400	63000	15000	9.4
Presa 1	17	430	650	640	3000	100000	4800	2.1
Presa 2	21	160	1300	601	3000	97000	1600	3.1
Presa 3	44	200	840	600	2200	88000	2400	2.1
Escorias (Caicedo Quintero, 2021)	29	3100	1100	21000	1800	140000	5900	1.6
Suelos de antigua fundición (Sierra Salamanca, 2020)	13	26000	29000	6100	910	31000	610	340

Tabla 4: Los valores promedio de las concentraciones totales de los EPTs principales en los diferentes depósitos de residuos, determinadas con la espectroscopía de FRX (Caicedo Quintero, 2021; Sierra Salamanca, 2020).

Como se observa en la Tabla 4, se encontró una gran variabilidad en las concentraciones totales de los EPTs principales en cada depósito de residuos diferente. Por ejemplo, en los suelos de la antigua fundición de Matehuala, se observaron las concentraciones más altas de plomo, arsénico, y cadmio de todos los depósitos considerados, mientras que la concentración de hierro fue la más baja de todos los

depósitos que se consideraron. En contraste, las escorias pirometalúrgicas y los depósitos de jales tenían concentraciones muy elevadas de hierro, de entre 6 y 14% de su masa total, y concentraciones menores de plomo, arsénico, y cadmio.

También se identificaron las fases minerales de los cuatro depósitos de jales de la zona de estudio a través de la DRX. En el depósito de jales de tostación, se detectó la presencia de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y del cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Los principales minerales determinados en los demás depósitos de jales (Presa 1, Presa 2, y Presa 3) fueron parecidos pero no idénticos. En estos tres depósitos de jales se detectó la presencia de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), el cuarzo, la hedenbergita ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ), y la andradita ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ ). Esta similitud se debe a que estos tres depósitos de jales se generaron con la mena del mismo yacimiento, y por la misma empresa, la NEMISA. Los resultados de la espectroscopía de FRX también destacan las similitudes de los diferentes depósitos de jales. La diferencia principal entre estos tres depósitos de jales (Presa 1, Presa 2, y Presa 3) se debió al grado de oxidación de los minerales secundarios, los cuales no se detectaron con la metodología de DRX utilizada. El grado de oxidación de los minerales en los diferentes depósitos de jales probablemente genera la diferencia en la geodisponibilidad de los EPTs que se observó en la siguiente sección. Los resultados completos de DRX se muestran en el Anexo 6.

### 5.2.2 Pruebas de geodisponibilidad

Se realizaron pruebas de geodisponibilidad, o pruebas de extracción de constituyentes tóxicos, con los cuatro depósitos de jales de la NEMISA, para investigar el comportamiento de estos residuos bajo condiciones que se aproximan a la interacción con el agua meteórica in situ. Adicionalmente, se analizaron los resultados de las pruebas de geodisponibilidad de las otras posibles fuentes de arsénico del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, publicados previamente, con el objetivo de determinar la fuente principal del arsénico en el sistema (Caicedo Quintero, 2021; Sierra Salamanca, 2020). Los resultados promedio de las fuentes de la zona, incluyendo datos del estudio actual junto con los de estudios previos del LGA, se muestran en la Tabla 5. Los



resultados completos de las pruebas de geodisponibilidad, realizadas en el estudio actual, se muestran en el Anexo 7.

Depósito	(mg/L)												
	n	Al	As	Ba	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
Promedio jales de tostación	7	0.45	0.82	<0.05	<0.03	<0.01	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	0.29	0.05	<0.01
Promedio Presa 1	17	0.04	0.06	<0.05	<0.03	0.02	0.08	0.01	<0.05	<0.05	0.01	<0.05	0.01
Promedio Presa 2	21	3.28	0.41	<0.05	0.01	6.30	0.69	0.24	0.01	<0.05	0.01	<0.05	0.42
Promedio Presa 3	44	0.06	<0.04	0.01	<0.03	0.01	0.05	0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.01
Promedio suelos de antigua fundición (Sierra Salamanca, 2020)	15	1.00	20.3	<0.05	0.19	0.07	0.49	0.10	<0.05	0.28	0.18	<0.05	0.93
Promedio escorias (Caicedo Quintero, 2021)	15	SD	0.06	SD	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.03	<0.01	0.09

Tabla 5: Las concentraciones medias de los EPTs liberados en las pruebas de geodisponibilidad con los depósitos de residuos mineros.

Como se observa en la Tabla 5, todos los depósitos de residuos liberaron concentraciones de EPTs durante las pruebas. Todos los depósitos menos la Presa 3 liberaron arsénico soluble. Sin embargo, había diferencias drásticas en la cantidad de arsénico que se liberó del material cada depósito. Por cada gramo de residuo, los suelos de la antigua fundición de Matehuala liberaron concentraciones más de dos órdenes de magnitud mayores que el segundo residuo más liberador de arsénico, el material del depósito de jales de tostación. También es importante destacar que se liberaron otros EPTs en las pruebas de geodisponibilidad, incluyendo el plomo, el zinc, y el cadmio de los suelos de la antigua fundición, y el cobre, el manganeso, y el zinc del material de la Presa 2.

Se realizó un análisis de los EPTs liberados de las diferentes posibles fuentes de arsénico, para determinar si había alguna correlación entre la liberación de los diferentes

EPTs en cada material. En estudios previos de otros depósitos de jales de origen parecido a los de la zona de estudio, se encontró una correlación entre el pH de los extractos y la concentración de arsénico que se liberaba (Corrales Pérez, 2015). En el estudio actual, no se observó ninguna correlación parecida. Sin embargo, sí se notó una variabilidad en el pH de los extractos de los materiales de los diferentes depósitos de jales, con los valores más alcalinos atribuidos al depósito de jales de tostación, de entre 9 y 10. Las Presas 1 y 2 tenían valores de pH entre 7.5 y 9.5, y el depósito de jales más reciente, la Presa 3, tenía valores de pH más bajos en los extractos del material, entre 7 y 9. También fue notable que, a pesar de que tenía concentraciones totales altas de arsénico y otros EPTs (del análisis de FRX), el depósito más reciente, la Presa 3, casi no liberaba arsénico en las pruebas de geodisponibilidad. Como se mencionó anteriormente, este fenómeno probablemente se debió a que los materiales de los demás depósitos han estado expuestos a la atmósfera suficiente tiempo para oxidar sus sulfuros metálicos, liberando sales solubles como los arseniatos de calcio, mientras que los EPTs en la Presa 3 siguen en sus estados reducidos insolubles. Siguiendo esta lógica, en los próximos años, se puede anticipar que la Presa 3 va a empezar a liberar arsénico soluble y otros EPTs solubles de una forma parecida al estado actual de las Presas 1 y 2.

Considerando el potencial de cada depósito de residuos para liberar arsénico soluble, con la meta de determinar las fuentes principales de arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, se realizó un cálculo de las masas totales de arsénico que cada depósito teóricamente podría liberar. En este cálculo se consideró que el material de cada depósito entero estuviera expuesto a las condiciones de las pruebas de geodisponibilidad. Los resultados de este cálculo se muestran en la Tabla 6. Como se observa, a pesar de que los suelos de la antigua fundición de Matehuala, por gramo de residuo, liberaban más arsénico que cualquier otra fuente, debido a la masa muy baja de este depósito en comparación con los demás depósitos de residuos, el resultado es que sólo tienen la capacidad de liberar el 6.35% del arsénico del total liberado de todas las fuentes consideradas. Según este cálculo, los depósitos de jales, y en particular el depósito de jales de tostación, tienen la mayor capacidad de todos los depósitos de residuos para liberar arsénico acuoso. La Presa 3 fue la excepción, ya que prácticamente no liberó arsénico acuoso.

Depósito	Volumen de depósito (km <sup>3</sup> )	Masa de depósito (toneladas)	As liberado (toneladas)	As liberado relativo (%)
Depósito jales de tostación	6.49E-04	1.17E+09	2.69E-02	50.2
Presa 1	3.49E-03	6.28E+09	1.17E-02	21.9
Presa 2	1.96E-03	3.54E+09	9.02E-03	16.8
Presa 3	7.81E-03	1.41E+10	7.78E-05	0.15
Escorias (Caicedo Quintero, 2021)	8.00E-04	2.00E+09	2.48E-03	4.62
Suelos de antigua fundición (Sierra Salamanca, 2020)	6.00E-06	8.40E+06	3.41E-03	6.35

Tabla 6: Los resultados del cálculo de la masa total teórica de arsénico que cada depósito de residuos podría liberar a la fase acuosa (Caicedo Quintero, 2021; Sierra Salamanca, 2020).

### 5.2.3 Relación entre aguas naturales contaminadas y las posibles fuentes de arsénico acuoso

Para poder avanzar al plan de remediación de las aguas del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, se estableció el objetivo de determinar las fuentes principales y secundarias del arsénico soluble del sistema altamente contaminado. La identificación de uno de los depósitos de residuos mineros como la fuente principal de arsénico podría impulsar la remoción o estabilización in situ de dicho depósito; en contraste, si se determina que los aportes naturales son la fuente principal del arsénico en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, se aumentaría la importancia de un plan para remediación del agua, ya que no sería posible remover ni estabilizar una fuente natural que proviene de la meteorización natural de las rocas de la zona. En un caso así, la remediación del agua y la restricción de su uso serían las únicas medidas posibles para disminuir la exposición de la población a las aguas contaminadas sin restringir su uso.

Para evaluar el mecanismo de contaminación del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, se consideraron los resultados de las pruebas de geodisponibilidad de las posibles fuentes de arsénico, junto con las características hidrogeoquímicas y la distribución espacial del arsénico en los cuerpos de agua en la zona de estudio. Los cuatro depósitos de jales, junto con los suelos de la antigua fundición y el depósito de escorias de Matehuala, se analizaron respecto a su liberación de arsénico y de otros EPTs en las pruebas de geodisponibilidad. Los resultados de estos análisis revelaron

que los depósitos de jales de la NEMISA tienen un potencial muy alto para liberar el arsénico acuoso, mientras que los suelos de la antigua fundición de Matehuala y el depósito de escorias adyacente tienen un potencial drásticamente menor. Considerando solamente estos resultados, junto con la concentración considerable de arsénico en las aguas de laboreo de mina que se presentan en la zona de Villa de la Paz, sería fácil concluir que estas cuatro fuentes contribuyen a las concentraciones elevadas de arsénico que se observan en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco.

Se puede concluir que los depósitos de jales actualmente están liberando bastante arsénico acuoso debido a la erosión química por la acción del agua de lluvia; este proceso de liberación sucede tanto con los jales que se encuentran dentro de los mismos depósitos, y en los suelos de la región amplia entre Villa de la Paz y Matehuala que contienen concentraciones elevadas de jales debido a la erosión eólica e hídrica de los depósitos de jales (Razo et al., 2004; Valdez Camparán, 2021). En teoría, el agua que se contamina por la interacción con los jales podría infiltrarse y llegar a recargar el acuífero local, y por lo tanto el Qanat de Cerrito Blanco. Sin embargo, cuando uno también considera la distribución espacial de los depósitos de residuos, junto con la distribución de arsénico en los demás aprovechamientos de agua de la región, se pueden eliminar los depósitos de jales, los suelos contaminados por los jales entre Villa de la Paz y Matehuala, y el agua de mina como posibles fuentes principales del arsénico acuoso en el acuífero local y el qanat contaminado. Esta conclusión se basa en la presencia de aprovechamientos ligeramente contaminados y no contaminados que corresponden al acuífero local al norte y al oeste del Club de Tiro, en el presunto camino de flujo de agua subterránea que seguiría el agua que se infiltra en la zona de Villa de la Paz. La noria Colonia la Forestal, por ejemplo, se encuentra entre los depósitos de jales y el manto freático del Club de Tiro, y no presenta concentraciones elevadas de arsénico acuoso. Por lo tanto, sería difícil proponer un mecanismo en el cual el acuífero local se estaría contaminando por los aportes de arsénico de los depósitos de jales. Tendría que haber un camino de flujo de agua subterránea con concentraciones altas de arsénico que conecta la zona entre los depósitos de jales y el manto freático del Club de Tiro, sin que el agua estuviera contaminando los aprovechamientos aguas abajo que corresponden al acuífero regional; se considera que tal tipo de mecanismo sería muy poco probable o incluso imposible.

La misma lógica se puede aplicar con el aporte de arsénico acuoso de las aguas de mina al acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Si las aguas de mina atravesaran la zona entre Villa de la Paz y Matehuala para alimentar el acuífero local, habría cierta contribución de estas aguas contaminadas en todos los aprovechamientos del acuífero local en la zona urbana de Matehuala, y resultaría en concentraciones muy elevadas de arsénico en los aprovechamientos que corresponden al acuífero local al norte y al oeste del Club de Tiro. También se anticiparía observar arsénico soluble en los aprovechamientos aguas abajo en el Acuífero Regional Cedral-Matehuala, pero esta contaminación no se observa. Por lo tanto, se pudieron eliminar las aguas de mina y los depósitos de jales como fuentes principales del arsénico acuoso en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. La distribución espacial de arsénico en la zona, en efecto, indica que la fuente principal no podría encontrarse fuera de la zona metropolitana de Matehuala.

Los aprovechamientos que se encuentran directamente al norte de los depósitos de suelos de la antigua fundición y de las escorias de Matehuala se encuentran ligeramente contaminados, pero con concentraciones mucho menores de arsénico acuoso que la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. La contaminación ligera de estos aprovechamientos al norte de Matehuala podría atribuirse a los aportes de arsénico acuoso de los depósitos de jales y del agua de laboreo de mina; la distribución espacial de los depósitos de jales y de estos aprovechamientos apoya esta hipótesis, aunque también esta contaminación podría deberse a la misma antigua fundición de Matehuala. Debido a esta distribución espacial del arsénico acuoso en el acuífero local, se determinó que los depósitos de jales y el agua de laboreo de mina representan fuentes secundarias del arsénico acuoso en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco.

En teoría, al eliminar los depósitos de jales y el agua de mina como posibles fuentes dominantes del arsénico que se encuentra en la zona altamente contaminada del acuífero local, hay tres fuentes restantes que tienen el prerequisite de encontrarse dentro de Matehuala: una fuente teórica local natural en el subsuelo de Matehuala en la región que alimenta exclusivamente el acuífero local, los suelos altamente contaminados de la antigua fundición, y el depósito de escorias pirometalúrgicas.

Respecto a la presencia de una fuente natural importante de arsénico soluble dentro del acuífero local, para generar la pluma de contaminación que se observa, tendría que haber una zona pequeña altamente mineralizada para aportar suficiente arsénico al manto freático del Club de Tiro. Se considera que sería muy poco probable la existencia de tal fuente natural debido a que las rocas altamente mineralizadas solamente se presenten en la Sierra del Fraile y no se encuentran en la zona urbana de Matehuala (Martínez-Villegas et al., 2013; Servicio Geológico Mexicano, 1999; Servicio Geológico Mexicano, 2012).

Por lo tanto, las dos fuentes posibles del arsénico acuoso del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco serían las dos fuentes asociadas a la antigua fundición de Matehuala: los suelos de la antigua fundición de Matehuala y el depósito de escorias adyacente. Ambas fuentes de arsénico se encuentran en la zona donde se considera que se origina la pluma de contaminación de alto grado, debido a la distribución espacial de arsénico soluble en los aprovechamientos de agua subterránea de la zona de estudio. Además, ambas fuentes tienen una capacidad considerable para liberar arsénico soluble bajo condiciones naturales de la interacción con el agua meteórica. Por lo tanto, se podría considerar que ambas fuentes contribuyen de manera significativa a la contaminación del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco.

Sin embargo, al considerar las propiedades hidrogeoquímicas de las aguas contaminadas junto con las propiedades de los extractos de las pruebas de geodisponibilidad, aparecieron evidencias de que los suelos de la antigua fundición representan la fuente principal del arsénico acuoso en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Considerando los datos de los años 2008 y 2009 de Martínez-Villegas et al. en conjunto con los datos propios de los dos muestreos del manto freático del Club de Tiro del año 2019, en el punto de mayor concentración de arsénico en la zona de estudio, el manto freático del Club de Tiro, se observó una correlación fuerte entre la concentración de arsénico soluble y la concentración de manganeso (Martínez-Villegas et al., 2013). Esta correlación se mantuvo en todos los muestreos de 2008, 2009, y 2019. En la Figura 23, se muestra la relación entre las concentraciones de manganeso y las de arsénico en los diferentes muestreos del aprovechamiento del Club de Tiro.

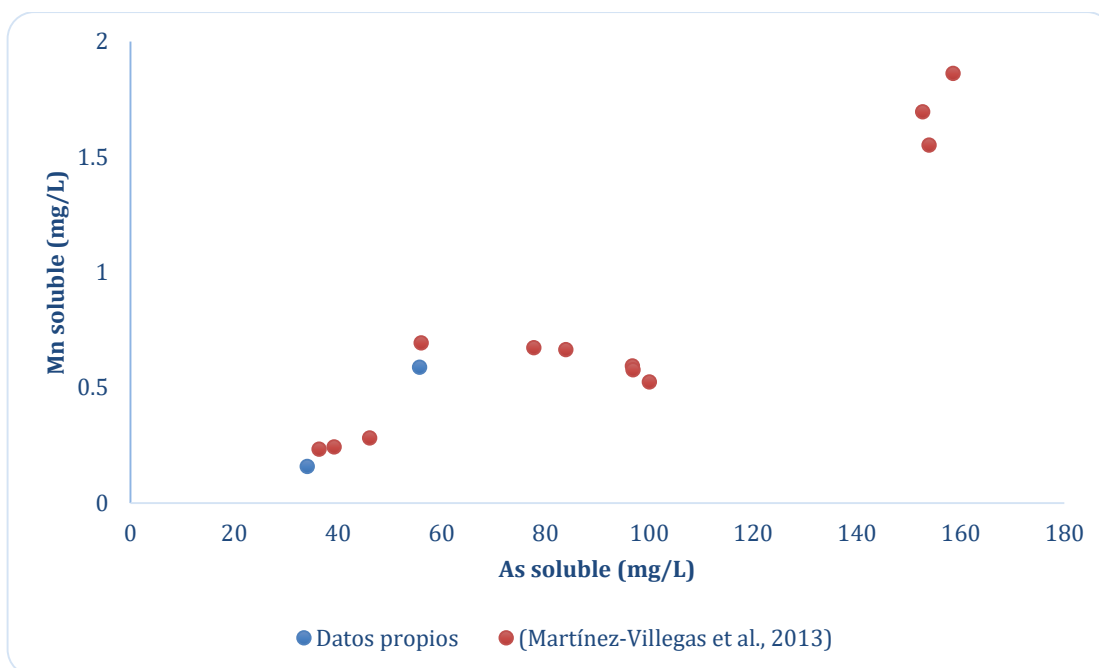


Figura 23: La relación entre la concentración de Mn soluble y la concentración de As soluble, determinadas por ICP-AES, en el manto freático del Club de Tiro (Martínez-Villegas et al., 2013).

Como resultado de un análisis análogo de las propiedades de los extractos de las pruebas de geodisponibilidad de los suelos de la antigua fundición de Matehuala de la tesis de Sierra Salamanca, se determinó que existe una correlación entre las concentraciones de los mismos dos elementos, el arsénico y el manganeso (2021). En la Figura 24, se graficaron las concentraciones solubles de manganeso y arsénico de las aguas naturales junto con las de los extractos de las pruebas de geodisponibilidad de la antigua fundición de Matehuala. Se realizó una prueba t de Student de ambos conjuntos de datos, y se determinó que los dos conjuntos de datos son equivalentes estadísticamente. Esta correlación proporciona mayores evidencias de que los suelos de la antigua fundición son la fuente principal de arsénico en el manto freático del Club de Tiro, y por lo tanto en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco.

En este estudio no se logró determinar el mecanismo que explica la correlación entre las concentraciones de manganeso y de arsénico. Es posible que esté relacionado con la sorción del arsénico acuoso en la superficie de las nanopartículas suspendidas de óxidos de manganeso. También es posible que los dos elementos no interactúan en las aguas, y que simplemente los residuos que liberan más arsénico tienden a liberar

también más manganeso. Sin embargo, sin estudios adicionales, no se pueden sacar conclusiones al respecto.

Las concentraciones de manganeso en los extractos de las pruebas de geodisponibilidad de las escorias no superaron el límite de detección del método de ICP-AES. Por lo tanto, no fue posible ni descartar ni confirmar el depósito de escorias como una posible fuente principal del arsénico acuoso en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Sin embargo, si se realizaran pruebas adicionales de geodisponibilidad de las escorias pirometalúrgicas con un método con un límite de detección menor, habría la posibilidad de evaluar mejor la contribución del depósito de escorias a las concentraciones de arsénico que se observaron en el Club de Tiro, y posiblemente eliminarlo o confirmarlo como la fuente principal del arsénico en el acuífero local y el qanat contaminado. Si se determinara que no existe ninguna correlación entre el arsénico liberado y el manganeso liberado, o incluso una correlación que es diferente estadísticamente a la de las aguas contaminadas y los extractos de los suelos de la antigua fundición, se podría descartar el depósito de escorias como la fuente principal de arsénico del sistema. Incluso sin esta información, los resultados de las pruebas de geodisponibilidad de las escorias, y los cálculos de las masas totales teóricas de arsénico que cada depósito de residuos podría liberar a la fase acuosa, sugieren que el depósito de escorias podría estar liberando cantidades de arsénico acuoso muy parecidas a los suelos de la antigua fundición. Considerando lo anterior, se concluyó que las escorias pirometalúrgicas representan una fuente secundaria del arsénico acuoso en el acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, aunque con estudios adicionales se podría determinar que representa una fuente principal.



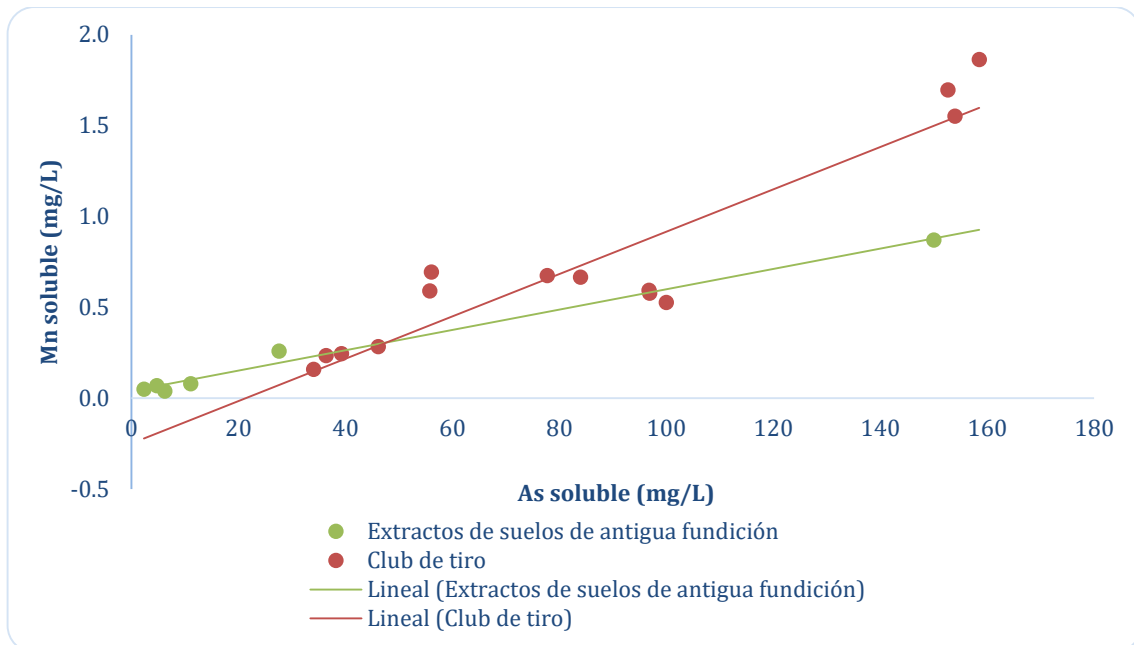


Figura 24: La correlación entre las concentraciones solubles de arsénico y de manganeso en el Club de Tiro y en los extractos de las pruebas de geodisponibilidad de los suelos de la antigua fundición de Matehuala (Martínez-Villegas et al., 2013).

Considerando lo anterior, junto con el mapa del nivel estático de la zona altamente contaminada del acuífero local, se pueden apreciar mejor los procesos hidrogeológicos que suceden a lo largo del camino de flujo del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Como se observa en la Figura 25, la construcción del Qanat de Cerrito Blanco resultó en la disminución drástica del nivel freático alrededor de su comienzo en el extremo este de la zona metropolitana de Matehuala. La presencia de este gran dren de agua resultó en una situación en la que las aguas que tienen contacto con las fuentes de arsénico en Matehuala (los suelos de la antigua fundición y el depósito de escorias), e incluso las aguas que se contaminaron por los aportes de arsénico acuoso de Villa de la Paz, fluye al qanat y termina en el estanque de Cerrito Blanco. El gran gradiente en el nivel freático no permite que las aguas contaminadas por los suelos de la antigua fundición se salgan del acuífero local y se mezclen con las del Acuífero Regional Cedral-Matehuala. Toda el agua contaminada se guía al qanat, donde se mantiene separada del acuífero regional por el acuitardo de la unidad de yesos evaporítico.

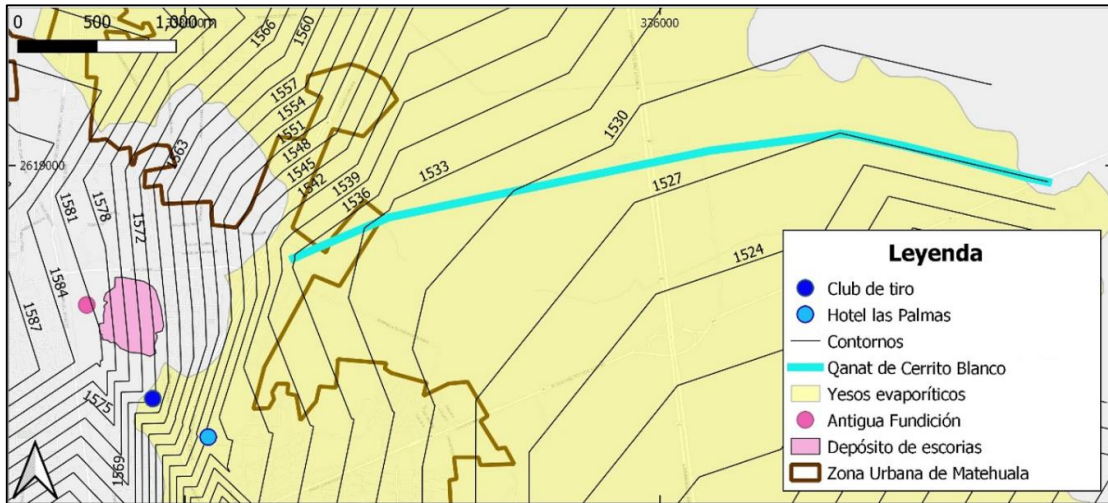


Figura 25: El nivel estático de la zona, junto con la antigua fundición, el depósito de escorias, los dos aprovechamientos más contaminados del acuífero local, y la ubicación del Qanat de Cerrito Blanco (González Grijalva, 2009; Rodríguez Rodríguez, 2016).

### 5.3 Pruebas de retención del arsénico

Para determinar la viabilidad de utilizar un material geológico en un plan eventual de remediación del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, se recolectaron muestras de nueve rocas naturales y residuos mineros, con el plan de utilizar los materiales geológicos en pruebas de retención de arsénico en lote. Los cuatro materiales locales que se utilizaron incluyeron el material de un terrero antiguo de la zona minera Santa María de la Paz y tres rocas naturales: el yeso evaporítico del centro de la zona de estudio, la caliza de la Formación El Abra, y la caliza-lutita carbonosa de la Formación Indidura. Junto con los cuatro materiales locales, también se incluyeron cinco materiales geológicos de la zona minera de Nueva Rosita, Coahuila: coque, carbón mineral, y tres terreros que se generaron durante el proceso de la coquización.

#### 5.3.1 Caracterización de materiales geológicos

Se caracterizaron los nueve materiales geológicos con la meta de proponer los mecanismos que podrían explicar la retención de arsénico por los materiales. Se caracterizaron con la espectroscopía de FRX y la DRX.

Las concentraciones totales de elementos en los nueve materiales geológicos, determinadas con la espectroscopía de FRX, se muestran en la Tabla 7. Se observó que, con todos los materiales de Nueva Rosita, y con el Terrero Matchuala, se presentaban concentraciones elevadas de una variedad de EPTs, incluyendo arsénico, cadmio, plomo, y zinc.

Material geológico	Zr	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Mn	Ti	Ca	Cd
Terrero NR 1	170	150	23	12	76	<35	21000	<85	5300	11000	<12
Terrero NR 2	300	180	150	23	6500	100	24000	120	6700	16000	14
Terrero NR 3	400	73	3600	110	320000	8400	120000	2400	3400	14000	83
Coque NR	97	56	19	14	600	39	21000	<85	3800	18000	<12
Carbón NR	80	28	<13	<11	210	35	13000	<85	3400	12000	<12
Terrero Matchuala	23	240	20000	2500	26000	680	190000	320	700	130000	270
Caliza Matchuala	<15	250	<13	19	68	37	650	250	<160	410000	<12
Caliza-lutita Matchuala	31	950	<13	<11	47	46	4300	180	190	290000	<12
Yeso Matchuala	<15	5000	31	<11	<25	<35	510	<85	<160	230000	<12

Tabla 7: Las concentraciones totales de elementos de los diferentes materiales geológicos que se utilizaron en las pruebas de retención de As, en unidades de mg/kg. Se determinaron con la espectroscopía de FRX.

Generalmente, se considera que los óxidos de hierro son los principales minerales que retienen el arsénico en los ámbitos naturales y en los procesos de remediación. Por lo tanto, se tomó en cuenta especialmente la concentración de hierro en cada material (Mohan & Pittman, 2007). Como se observa en la Tabla 7, había mucha variabilidad en las concentraciones de hierro en los diferentes materiales geológicos. Las concentraciones bajas de hierro se presentaron en las rocas naturales de la zona de estudio, con la menor siendo el yeso evaporítico dentro del cual se construyó el Qanat de Cerrito Blanco, mientras que las concentraciones más elevadas de hierro se encuentran en el Terrero Matchuala y el Terrero NR 3.

La DRX permitió la determinación de las diferentes fases minerales que se presentaron en los materiales geológicos. Se muestran todos los difractogramas de los materiales geológicos en el Anexo 6. Con dos de los materiales geológicos (Coque NR y Carbón NR), se generaron difractogramas con la presencia de señales anchas que sugirieron que los materiales tenían un carácter amorfo. Sin embargo, en estos dos difractogramas se identificó la presencia de un pico difuso en la zona del grafito, lo cual refleja la presencia del material carbonoso en los materiales.

Con los demás materiales, se produjeron difractogramas que permitieron la identificación de las fases minerales que se presentaban. Con el Terrero NR 1, se identificó la presencia del cuarzo y de la caolinita. Con el Terrero NR 2, se identificó la presencia de tres minerales silicatados: el cuarzo, la cristobalita, y la mullita. Con el Terrero NR 3, se identificó la presencia del cuarzo, la esfalerita ferrosa, la cristobalita, y la ganhita. Con las muestras de roca de la zona de estudio, se confirmó que la caliza se compone principalmente de la calcita, sin la presencia en el difractograma de picos que correspondieron a otros minerales. Con la roca caliza-lutita de Matehuala, en contraste, se identificó la presencia del cuarzo junto con la de la calcita. La muestra de yeso de Matehuala generó un difractograma que tenía contribuciones del yeso y del cuarzo. Con el material del depósito de terrero minero denominado Terrero Matehuala, se identificó la presencia del cuarzo, la calcita, y el yeso. A pesar de la alta concentración de hierro que se detectó en este material con el uso de la FRX, no se observó ningún mineral con hierro en el difractograma del Terrero Matehuala, probablemente debido al carácter amorfo de los minerales ricos en hierro (Klaine et al., 2008).

### 5.3.2 Pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales

Las pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales se realizaron con el propósito de poder justificar el uso de algún material geológico en los estudios rigurosos de la sorción de As, y en particular en las pruebas de retención de arsénico que utilizan las aguas naturales de los aprovechamientos altamente contaminados del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Los resultados de retención de arsénico en porcentaje retenido, con las tres diferentes concentraciones iniciales de arsénico y los

nueve materiales geológicos, se muestran en la Tabla 8. Todos los resultados de estas pruebas de muestran en el Anexo 8.

<b>Material geológico</b>	<b>C<sub>i</sub> de As (mg/L)</b>	<b>% remoción As</b>	<b>mg As / g sólido</b>
Terrero NR 1	4.37	>99.1	4.37E-02
	13.4	>99.7	1.34E-01
	29.5	98.4	2.90E-01
Terrero NR 2	4.37	>99.1	4.37E-02
	13.4	99.3	1.33E-01
	29.5	92.7	2.74E-01
Terrero NR 3	4.37	>99.1	4.37E-02
	13.4	>99.7	1.34E-01
	29.5	>99.9	2.95E-01
Coque NR	4.37	>99.1	4.37E-02
	13.4	98.7	1.32E-01
	29.5	78.1	2.30E-01
Carbón NR	4.37	>99.1	4.37E-02
	13.4	98.9	1.33E-01
	29.5	71.8	2.12E-01
Terrero Matehuala	4.37	>99.1	4.37E-02
	13.4	>99.7	1.34E-01
	29.5	>99.9	2.95E-01
Caliza Matehuala	4.37	97.7	4.27E-02
	13.4	89.0	1.19E-01
	29.5	51.0	1.51E-01
Caliza-lutita Matehuala	4.37	98.4	4.30E-02
	13.4	96.3	1.29E-01
	29.5	71.6	2.11E-01
Yeso Matehuala	4.16	50.1	2.08E-02

	13.4	37.4	5.01E-02
	29.2	25.0	7.30E-02

*Tabla 8: Los valores de porcentaje del As retenido y la concentración de As adsorbido, con cada uno de los materiales geológicos, con las tres diferentes concentraciones iniciales de arsénico de las pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales.*

Como se observa en la Tabla 8, con la concentración inicial baja de arsénico, todos los materiales, menos el yeso de Matehuala, removieron más del 95% del arsénico. El Terrero NR 1, el Terrero NR 2, el Terrero NR 3, el Coque NR, el Carbón NR, y el Terrero Matehuala, en las pruebas con la concentración inicial baja de arsénico, removieron el >99.1% del arsénico acuoso. Con todos los materiales geológicos, excepto con Terrero NR 3 y Terrero Matehuala, se observó una disminución del porcentaje de arsénico removido con el incremento de la concentración inicial de arsénico. En contraste, con el Terrero NR 3 y el Terrero Matehuala, se observó un porcentaje de remoción de arsénico de >99% con las tres concentraciones iniciales de arsénico.

Al analizar las concentraciones totales de los diferentes elementos en las muestras de materiales geológicos, se observó que los materiales con concentraciones más altas de hierro generalmente retuvieron más arsénico durante las pruebas. En un extremo se encuentran los dos materiales geológicos que tenían las capacidades más altas para retener el arsénico, siendo el Terrero Matehuala y el Terrero NR 3. Se podría considerar que las capacidades tan altas para retener el arsénico de estos dos materiales se debieron a sus concentraciones totales muy altas de hierro, según los resultados de la espectroscopía de FRX. Se muestra la relación entre la retención del arsénico de cada material geológico y su concentración de hierro en la Figura 26. En la figura, se excluyeron los dos materiales que retuvieron el >99.9% del arsénico con la concentración inicial alta de arsénico, debido a que los sitios de adsorción de estos dos materiales no se habían acercado a la saturación con el arseniato, causando una desviación drástica de la linealidad que se observó con los demás siete materiales, los cuales establecieron un equilibrio de sorción/desorción con la disolución con una concentración final de arsénico soluble arriba del límite de detección del método de ICP-AES.

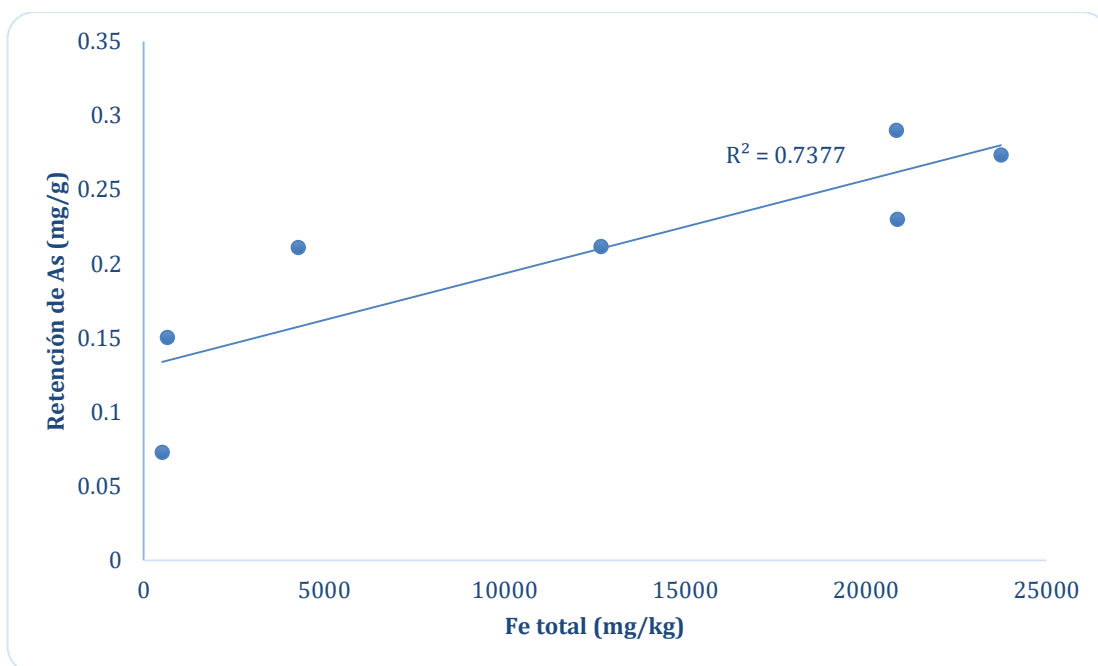


Figura 26: La relación entre el arsénico retenido en cada material geológico (mg As/g material geológico) y la concentración total de hierro en el material del análisis de FRX (mg Fe/kg). Los datos corresponden a las pruebas de retención de As con las aguas artificiales, con el uso de la disolución inicial de concentración alta de As.

El material que menos retuvo el arsénico en las pruebas, con las concentraciones iniciales bajas, medianas, y altas, fue el yeso de Matehuala, Esto probablemente se debió a que este material tenía la concentración de hierro más baja de todos los materiales. Se teorizaba que este material podría retener arsénico a través de la incorporación del arseniato en su estructura cristalina, debido a la capacidad del arseniato para sustituir el sulfato en la estructura del yeso (Fernandez-Martínez, 2007). Sin embargo, este mecanismo no se favoreció de manera adecuada como para permitir el uso del yeso como sorbente para retener el arsénico en un tratamiento de las aguas contaminadas de la zona.

En la Tabla 8, se puede observar que, a pesar de tener una concentración total muy baja de hierro, la roca caliza de la zona de estudio mostró una capacidad relativamente elevada para retener el arsénico con las concentraciones iniciales altas de arsénico. Además, con las pruebas con concentraciones iniciales bajas, logró remover casi todo el arsénico del agua. Estos resultados prometedores con la roca caliza se deben a la capacidad de la calcita para retener el arsénico, lo cual sucede a través de tres

diferentes mecanismos (Alexandratos et al., 2007; Bothe & Brown, 1999; Villalobos et al., 2010). El primer mecanismo que explica la retención del arsénico acuoso por la calcita es uno de adsorción del arseniato en la superficie de la calcita, a través de la formación de los complejos de esfera interna. Estos complejos involucran la formación de un enlace covalente entre el ion arseniato tetraédrico de la disolución y los calcio octaédricos de las esquinas y los bordes de la estructura cristalina de la calcita; pueden ser complejos mono-, bi-, o tri-dentados (Alexandratos et al., 2007). Los diferentes complejos que comúnmente se forman entre la superficie de la calcita y el ion arseniato se muestran en la Figura 27.

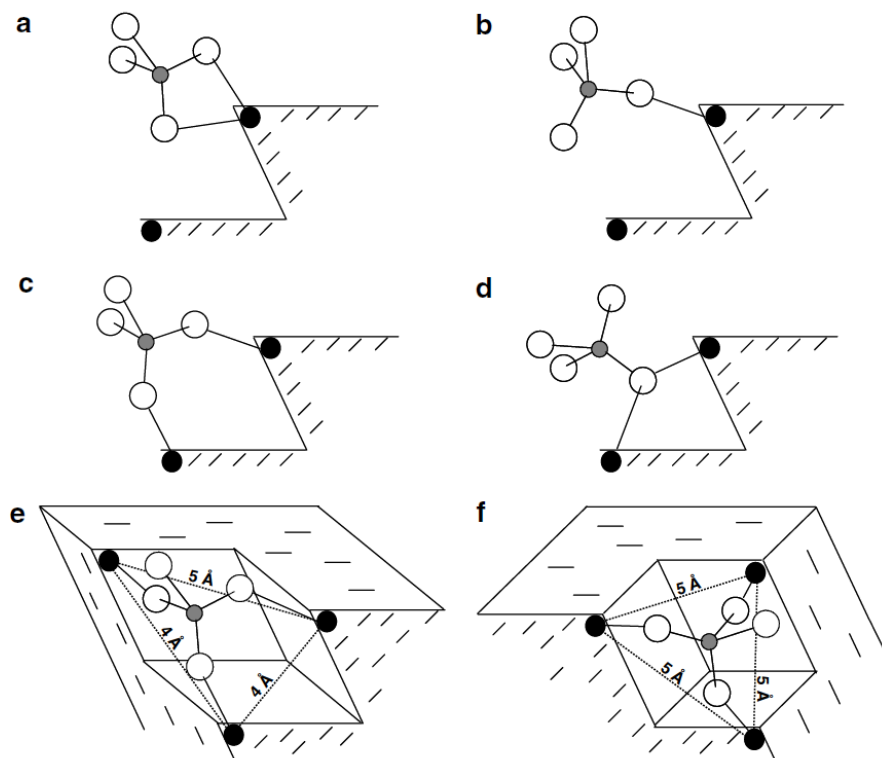


Figura 27: Los diferentes complejos de esfera interna que comúnmente se forman entre la superficie de la calcita y del arseniato. Los tetrahedros representan el ion arseniato, con el arsénico en el centro, mientras que los círculos negros representan los octahedros de calcio (tomada de Alexandratos et al., 2007).

Es importante destacar que el valor del pH de punto de carga cero de la calcita se encuentra en el intervalo de 7-10.8, ya que varía drásticamente con las características específicas de la muestra, incluyendo la cristalinidad, el grado de hidratación, las impurezas, y las especies precipitadas en su superficie. Sin embargo, en el rango de pH



(<9) que se midió en estas pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales, se puede inferir que la carga superficial de los dos materiales carbonatados sería positiva (Romero et al., 2004). Por esta razón, se puede inferir que atraerían los iones cargados negativamente de arseniato, y se favorecería la formación de los complejos de esfera interna.

Los otros dos mecanismos que podrían explicar la retención del arseniato por la calcita son: la coprecipitación e incorporación del arseniato dentro de la estructura cristalina de la calcita, y la inducción de la precipitación de los arseniatos de calcio a través de la disolución de la calcita (Alexandratos et al., 2007; Bothe & Brown, 1999; Villalobos et al., 2010). Con el aumento en la actividad de  $\text{Ca}^{2+}$  libre que se genera con la disolución de la calcita, se favorece la precipitación de los arseniatos de calcio a través del Principio de Le Châtelier (Bothe & Brown, 1999; Villalobos et al., 2010). Desafortunadamente, sin analizar los materiales con la espectroscopía de absorción de rayos-X posterior a las pruebas de retención de arsénico, sería difícil diferenciar entre los tres mecanismos de retención del arseniato por la roca caliza.

Desafortunadamente, con varios de los materiales geológicos que se utilizaron en las pruebas de retención con las aguas artificiales, se observó la liberación de concentraciones sustanciales de otros EPTs. Se analizaron los EPTs que se liberaron durante las pruebas, denominados EPTs secundarios, para determinar si la liberación de estos EPTs podría eliminar el material como una opción para la remediación de las aguas contaminadas de la zona de estudio. Las concentraciones de los EPTs secundarios se muestran en la Tabla 9. En la Tabla 9, las concentraciones corresponden a las pruebas de retención en lote de las aguas artificiales con la concentración inicial baja de arsénico, aunque las concentraciones de EPTs secundarios se mantuvieron bastante constantes en las otras pruebas con concentraciones iniciales de arsénico medianas y altas.

Como se observa en la Tabla 9, a pesar de que los materiales logaran remover el arsénico acuoso del agua artificialmente contaminada, seis de los materiales geológicos, siendo el Terrero NR 1, el Terrero NR 2, el Terrero NR 3, el Coque NR, el Carbón NR, y el Terrero NR, liberaron concentraciones sustanciales de EPTs secundarios durante las pruebas. Estos EPTs secundarios incluyeron plomo, cadmio, cobre, y zinc. Estos

elementos representan especies acuosas que tienen un potencial para hacer daños severos a la salud humana. Debido a que estos seis materiales liberaron EPTs adicionales durante las pruebas, se tuvieron que descartar como posibles sorbentes para el tratamiento de las aguas altamente contaminadas del acuífero local somero y el Qanat de Cerrito Blanco. El uso de estos materiales podría incluso empeorar la situación de contaminación de las aguas en cuestión.

Material geológico	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Sb (mg/L)	Se (mg/L)	Zn (mg/L)
Terrero NR 1	<0.03	0.16	1.75	0.16	<0.05	0.02	<0.06	1.83
Terrero NR 2	<0.03	0.01	0.39	<0.05	<0.05	<0.01	0.07	1.59
Terrero NR 3	0.14	<0.01	5.52	0.22	1.66	0.02	0.23	514
Coque NR	<0.03	0.02	1.25	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06	0.74
Carbón NR	0.07	0.02	1.98	0.15	<0.05	<0.01	<0.06	5.42
Terrero Matehuala	0.34	<0.01	1.15	<0.05	0.51	<0.01	<0.06	8.42
Caliza Matehuala	<0.03	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06	0.01
Caliza-lutita Matehuala	<0.03	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06	0.01
Yeso Matehuala	<0.03	0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.03	<0.06	<0.01

Tabla 9: Las concentraciones de EPTs que se midieron en las pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales, con la concentración inicial baja de arsénico.

En las pruebas de retención de arsénico con las aguas artificiales, la roca caliza-lutita de la zona de estudio representó el material geológico natural y local que tenía el mayor potencial para retener arsénico acuoso. Esto se puede atribuir parcialmente a la retención vía adsorción en la superficie de la calcita de la muestra, pero esta roca también tenía la ventaja de que presentaba en su estructura una cantidad de material carbonoso. El material carbonoso proporciona al material la capacidad de formar los complejos de esfera externa con los iones arseniato (Bansal & Goyal 2005). Como resultado del conjunto de estos dos mecanismos de retención paralelos, se observó una capacidad elevada para retener el arsénico acuoso. Se puede considerar que los materiales de Nueva Rosita también contenían una cantidad sustancial de material carbonoso, dado que la mayoría mostró en el análisis de DRX un pico difuso que correspondía al grafito. Este factor, junto con sus concentraciones considerables de óxidos de hierro, resultó en el potencial alto para retener el arsénico con estos cinco

materiales. Sin embargo, la liberación de los EPTs secundarios por los materiales de Nueva Rosita complicaría su uso en un tratamiento de las aguas contaminadas de la zona de estudio.

### 5.3.3 Pruebas de retención de arsénico con aguas naturales

Después de analizar los resultados de las pruebas de retención de arsénico con las aguas artificiales, fue bastante claro que dos de los materiales geológicos locales de la zona de estudio eran los mejores candidatos para utilizarse en un eventual tratamiento de las aguas contaminadas del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Estos dos materiales fueron la caliza de la Formación El Abra, y la caliza-lutita de la Formación Indidura. Ambos materiales tenían la ventaja de mostrar capacidades bastante elevadas para retener arsénico en las pruebas de retención con las aguas artificiales, y ninguno de los dos liberó EPTs secundarios durante las pruebas. Además, estos dos materiales eran locales y de alta disponibilidad en la región. Estos factores en teoría podrían permitir un proceso de remediación eficaz y de bajo costo económico. Con los resultados prometedores en las pruebas de retención de arsénico con las aguas artificiales, se decidió, con los dos materiales geológicos elegidos, realizar pruebas de retención de arsénico que utilizaron las aguas reales naturales de la zona de estudio.

Con los dos materiales geológicos locales carbonatados, se logró retener el arsénico de una manera bastante eficaz en el caso de las pruebas con las concentraciones iniciales medianas y bajas de arsénico, las cuales se aproximaban a las concentraciones de arsénico en los aprovechamientos del Hotel las Palmas y el Qanat de Cerrito Blanco, respectivamente. Sin embargo, estos dos materiales no fueron muy eficaces en las pruebas de retención de arsénico con las concentraciones iniciales altas, que se aproximaban a las concentraciones de arsénico del manto freático del Club de Tiro. Por lo tanto, se decidió avanzar con las pruebas de retención con las aguas naturales de los sitios que correspondían a las concentraciones medianas y bajas iniciales.

Los resultados de las pruebas de retención de arsénico con las aguas naturales, junto con los resultados de las pruebas anteriores con las aguas artificiales, se muestran en la Tabla 10. Todos los valores de la tabla son los valores promedios, ya que se realizó cada prueba por duplicado.

Material geológico	Tipo de agua	Ci de As (mg/L)	Cf de As (mg/L)	% remoción As	mg As / g sólido
Caliza Matchuala	Artificial	4.37	0.10	97.7	0.0427
		13.4	1.48	89.0	0.119
		29.5	14.5	51.0	0.151
	Natural	4.01	1.84	54.2	0.0217
		6.23	3.93	36.9	0.0230
Caliza-lutita Matchuala	Artificial	4.37	0.07	98.4	0.043
		13.4	0.49	96.3	0.129
		29.5	8.39	71.6	0.211
	Natural	4.01	0.55	86.4	0.0346
		6.23	1.36	78.2	0.0487

Tabla 10: Las concentraciones iniciales y finales de arsénico de las pruebas de retención de arsénico con las aguas naturales y artificiales, junto con cada % de remoción de arsénico, y la concentración sorbida.

En la Tabla 10, se puede observar que, en las pruebas de retención con las aguas naturales, al igual que en las pruebas anteriores con las aguas artificiales, la caliza-lutita de Matchuala resultó ser el material natural local más eficaz para la retención de arsénico. Sin embargo, con ambos materiales, se notó una disminución drástica en la concentración adsorbida con el uso de las aguas naturales (mg As / g sólido) en comparación con las pruebas con las aguas artificiales. Se atribuyó este fenómeno, principalmente, a las concentraciones muy elevadas (1 550-1 600 mg/L) de sulfato en las aguas del sistema contaminado. En las pruebas de retención de arsénico con las aguas artificiales, no había iones en disolución más que sodio y arseniato. El ion sulfato y el ion arseniato son bastante similares, en estructura y en carga; ambos poseen la misma geometría (tetraedro) y dos cargas negativas en el intervalo de pH de las aguas de acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. También se facilita la sustitución del sulfato por el arseniato en los sitios de adsorción por los radios termoquímicos parecidos de los dos iones, de 2.30 Å (sulfato) y 2.48 Å (arseniato) (Silva & Williams,

1991). Todas estas similitudes implican que los dos iones teóricamente pueden ocupar los mismos sitios de adsorción.

Para investigar la posibilidad de la precipitación de una especie poco soluble de arsénico como el principal mecanismo de retención de arsénico en las pruebas, se modeló el sistema con el uso de MINEQL+. Se determinó que ningún mineral de arsénico común se precipitaba bajo las condiciones de las pruebas (Schecher, 2015). Se determinaron los valores de iones mayores antes y después de las pruebas de retención de arsénico con las aguas naturales, para investigar si el cambio de concentración de arsénico correlacionaba con el cambio de concentraciones de los otros iones. No se observó ninguna tendencia significativa que podría indicar que algún mecanismo esté ocurriendo para explicar la remoción del arsénico de las disoluciones. Se notó una ligera disminución en la concentración del calcio en la mayoría de las pruebas, de hasta 13% menos que la concentración inicial; sin embargo, este fenómeno se podría explicar a través de la adsorción del calcio soluble en la superficie de los materiales carbonatados, o incluso de la precipitación de la calcita durante las pruebas. Con los demás iones mayores, no se observó ninguna tendencia con el cambio de su concentración durante las pruebas. Las concentraciones iniciales y finales de las pruebas de retención de arsénico con las aguas naturales se muestran en la Tabla 11, y todas las concentraciones finales después de las pruebas de muestran en el Anexo 8.

	Na+	%ΔNa+	K+	%ΔK+	Mg2+	%ΔMg2+	Ca2+	%ΔCa2+	Cl-	%ΔCl-	SO42-	%ΔSO42-
<b>Hotel las Palmas - sin tratamiento</b>	97.0	N/A	1.22	N/A	25.9	N/A	588	N/A	49.6	N/A	1590	N/A
<b>Qanat - sin tratamiento</b>	60.3	N/A	2.00	N/A	23.7	N/A	585	N/A	50.9	N/A	1550	N/A
<b>Caliza-lutita-Qanat</b>	59.4	-1.49	<0.03	-100	<0.04	-100	557	-4.76	SD	SD	SD	SD
<b>Caliza-lutita- Qanat - Duplicado</b>	57.4	-4.83	<0.03	-100	<0.04	-100	567	-3.00	46.6	-8.48	1470	-5.49
<b>Caliza - Qanat</b>	59.5	-1.28	5.17	159	39.6	66.9	535	-8.56	50.3	-1.24	1500	-3.52
<b>Caliza - Qanat - Duplicado</b>	55.9	-7.25	0.87	-56.5	38.7	63.1	509	-13.0	47.4	-6.85	1370	-11.5
<b>Yeso - Qanat</b>	68.4	13.4	11.5	473	23.8	0.42	580	-0.82	45.1	-11.5	1460	-5.73
<b>Yeso - Qanat - Duplicado</b>	59.1	-2.02	4.20	110	21.0	-11.7	592	1.28	47.4	-7.03	1540	-0.55
<b>Caliza-lutita- Hotel las Palmas</b>	97.2	0.20	1.71	40.2	27.5	6.14	571	-2.84	44.5	-10.2	1510	-5.06
<b>Caliza-lutita- Hotel las Palmas - Duplicado</b>	99.4	2.47	3.12	156	27.4	5.87	597	1.65	44.6	-9.93	1480	-6.92
<b>Caliza - Hotel las Palmas</b>	94.7	-2.34	<0.03	-100	39.0	50.6	512	-12.8	48.7	-1.67	1490	-6.09
<b>Caliza - Hotel las Palmas - Duplicado</b>	100	3.35	<0.03	-100	41.7	61.0	542	-7.83	46.8	-5.55	1450	-8.44
<b>Yeso - Hotel las Palmas</b>	95.5	-1.56	<0.03	-100	23.7	-8.57	580	-1.31	45.0	-9.20	1620	1.84
<b>Yeso - Hotel las Palmas - Duplicado</b>	103	6.40	2.12	73.8	25.8	-0.35	613	4.26	46.8	-5.51	1600	0.99

Tabla 11: Las concentraciones de iones mayores antes y después de las pruebas de retención de arsénico con las aguas naturales, y el porcentaje de cambio de la concentración de cada ion. Las concentraciones se muestran en unidades de mg/L.

### 5.3.4 Usos potenciales del agua remediada

A través del análisis de las pruebas de retención de arsénico en lote con las aguas artificiales y naturales, considerando las normas oficiales mexicanas e internacionales relevantes (Tabla 1), se determinaron los posibles usos del agua remediada. Debido a que actualmente en la zona de estudio los habitantes utilizan las aguas contaminadas para el riego agrícola y la recreación, se consideraron las normas que rigen las aguas para estos dos usos. Con las pruebas de retención de arsénico con las aguas artificiales, se lograron disminuir las concentraciones de arsénico drásticamente con la mayoría de los materiales. Con varios de estos materiales, se liberaron concentraciones considerables de EPTs secundarios a las aguas tratadas. La Tabla 12 muestra las concentraciones liberadas de EPTs secundarios que son pertinentes en la NOM-001-ECOL-1996, que rige las descargas de aguas residuales en los campos agrícolas. Las celdas resaltadas en rojo indican las concentraciones que rebasaron los

límites permisibles de la norma. A pesar de que los tratamientos con los cinco materiales de Nueva Rosita y el terrero de Matehuala liberaron concentraciones sustanciales de EPTs, en tres de los casos, siendo el Terrero NR 1, el Terrero NR 2, y el Coque NR, no fueron suficientemente altas las concentraciones para rebasar el límite permisible establecido en la norma.

Material geológico	(mg/L)						
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Terrero NR 1	<0.06	<0.03	<0.05	0.16	0.16	<0.05	1.83
Terrero NR 2	<0.06	<0.03	<0.05	0.01	<0.05	<0.05	1.59
Terrero NR 3	<0.06	0.14	<0.05	<0.01	0.22	1.66	514
Coque NR	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	<0.05	<0.05	0.74
Carbón NR	<0.06	0.07	<0.05	0.02	0.15	<0.05	5.42
Terrero Matehuala	<0.06	0.34	<0.05	<0.01	<0.05	0.51	8.42
Caliza Matehuala	0.10	<0.03	<0.05	<0.01	<0.05	<0.05	0.01
Caliza-lutita Matehuala	0.07	<0.03	<0.05	<0.01	<0.05	<0.05	0.01
Yeso Matehuala	2.08	<0.003	<0.002	0.027	<0.003	<0.007	0.028

*Tabla 12: Las concentraciones de EPTs solubles de las disoluciones después de las pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales con cada material geológico, y corresponden a los promedios de las dos pruebas duplicadas. Los valores son de las pruebas con la concentración inicial baja de arsénico. Los valores resaltados en rojo rebasaron la norma que corresponde a las descargas de aguas residuales en los campos agrícolas (NOM-001-ECOL-1996, 1997).*

En contraste, con la norma internacional de la Organización Mundial de la Salud que rige las concentraciones de EPTs en las aguas para los usos recreacionales, las pruebas de retención con las aguas artificiales con todos los materiales geológicos locales naturales, menos la caliza-lutita de Matehuala, produjeron aguas que rebasaron los niveles máximos establecidos en la norma. La Tabla 13 muestra las concentraciones de EPTs secundarios que son pertinentes en la norma internacional de la Organización Mundial de la Salud, que rige las concentraciones de EPTs en las aguas de usos recreativos. Las celdas resaltadas en rojo indican las concentraciones que rebasaron las que establece la norma.

Material geológico	(mg/L)								
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Se
Terrero NR 1	<0.06	0.06	<0.03	<0.05	0.16	0.16	<0.05	0.02	<0.06
Terrero NR 2	<0.06	<0.05	<0.03	<0.05	0.01	<0.05	<0.05	<0.01	0.07
Terrero NR 3	<0.06	<0.05	0.14	<0.05	<0.01	0.22	1.66	0.02	0.23
Coque NR	<0.06	<0.05	<0.03	<0.05	0.02	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06
Carbón NR	<0.06	<0.05	0.07	<0.05	0.02	0.15	<0.05	<0.01	<0.06
Terrero Matehuala	<0.06	0.10	0.34	<0.05	<0.01	<0.05	0.51	<0.01	<0.06
Caliza Matehuala	0.10	<0.05	<0.03	<0.05	<0.01	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06
Caliza-lutita Matehuala	<0.06	<0.05	<0.03	<0.05	<0.01	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06
Yeso Matehuala	2.08	0.018	<0.003	<0.002	0.027	<0.003	<0.007	SD	<0.023

Tabla 13: Las concentraciones solubles de EPTs después de las pruebas de retención de arsénico con las aguas artificiales. Las celdas rojas indican que el valor rebasó el límite permisible de la norma de la Organización Mundial de la Salud que rige las aguas para usos recreativos. Los valores corresponden a las pruebas con la concentración inicial baja de arsénico.

Respecto a las pruebas de retención de arsénico con las aguas naturales del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, debido a la disminución drástica de las eficiencias de retención del arsénico en comparación con las pruebas con aguas artificiales, no se logró disminuir la concentración de arsénico por debajo del límite permisible de arsénico para la descarga de las aguas residuales en los campos agrícolas (0.4 mg/L), incluso en las pruebas con las concentraciones iniciales “bajas” de arsénico. Sin embargo, la caliza-lutita acercó la concentración de arsénico a este valor, logrando disminuir la concentración hasta un promedio de 0.546 mg/L en las pruebas por duplicado. Por lo tanto, se considera que un ajuste pequeño en los parámetros del tratamiento, como en la proporción de sólido a líquido, podría resultar en una concentración final de arsénico por debajo de 0.5 mg/L.

Considerando la norma más estricta, la cual rige la calidad de las aguas para los usos recreativos, parece ser complicado lograr retener el arsénico con una eficacia suficientemente alta para alcanzar una remediación exitosa de las aguas del aprovechamiento, usando los materiales geológicos que se estudiaron en el estudio actual. Por lo tanto, se considera que, si se decide implementar un plan de remediación de las aguas de la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco con uno de estos materiales geológicos, sería necesario modificar las



características del tratamiento, o incluso realizar un tratamiento en cascada, para aumentar la capacidad del tratamiento para retener arsénico.

## 6 CONCLUSIONES

Desde hace 200 años, la intensa actividad minero-metalúrgica de Villa de la Paz, Matehuala, y Cerrito Blanco, en el estado de San Luis Potosí en México, ha resultado en la contaminación extensa de los suelos, sedimentos, y cuerpos de agua de la zona. En particular, una serie de estudios ha revelado que una sección del acuífero local somero de la zona y el Qanat de Cerrito Blanco asociado, se encuentran altamente contaminados con arsénico soluble. Usos recreativos y la ingestión de cultivos regados con el agua del qanat contaminado han generado daños graves para la salud de los habitantes de la zona.

Por lo tanto, en el estudio actual, se realizó un estudio hidrogeoquímico en la zona, con el propósito principal de valorar diferentes materiales geológicos para la remoción de arsénico acuoso del agua altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Se determinó el valor de fondo de arsénico en el acuífero local, y se comparó con las concentraciones de los aprovechamientos contaminados del acuífero local y del Qanat de Cerrito Blanco. Se analizaron las posibles fuentes de contaminación antropogénica de los cuerpos de agua de la zona de estudio (depósitos de jales mineros en Villa de la Paz y residuos de la antigua fundición de plomo en Matehuala). Finalmente, se identificaron y probaron los diferentes materiales geológicos, incluyendo materiales locales y de otra zona minera en Nueva Rosita, Coahuila, en pruebas de retención de arsénico con aguas artificialmente contaminadas y aguas reales naturales de la zona.

Se determinó que las concentraciones solubles ( $<0.45 \mu\text{m}$ ) y totales de arsénico fueron estadísticamente iguales en todos los aprovechamientos que se estudiaron, indicando que las partículas suspendidas tenían o una pequeña influencia o ninguna influencia en la concentración de arsénico en los aprovechamientos contaminados, y que la gran mayoría del arsénico era soluble. Considerando las características de las

aguas junto con los diagramas de Eh versus pH, se determinó que el arsénico en las aguas probablemente se encuentra como As(V).

Se determinó que la concentración soluble de fondo de arsénico en el acuífero local en la zona de Matehuala fue entre <0.05 y 0.09 mg/L. En contraste, el aprovechamiento más contaminado de la zona, el manto freático del Club de Tiro, tenía una concentración entre 32.06 y 55.74 mg/L, y el Qanat de Cerrito Blanco tenía concentraciones de arsénico entre 2.49 y 4.86 mg/L.

A través de un análisis de la distribución espacial del arsénico y las características hidrogeoquímicas de las aguas de la zona, las ubicaciones de las fuentes posibles del arsénico acuoso, y la geofísica y geoquímica de los subsuelos de la zona, se determinó que en la zona existen cuatro fuentes del arsénico del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Considerando principalmente la distribución espacial del arsénico en los aprovechamientos de la zona, y con el respaldo de una correlación alta entre las concentraciones de manganeso y arsénico en el Club de Tiro, y en los extractos de las pruebas de geodisponibilidad de los suelos de la antigua fundición, se concluyó que estos suelos representan la fuente principal de arsénico acuoso en la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco. Aparte de la fuente primaria, se identificaron tres fuentes secundarias, incluyendo los cuatro depósitos de jales mineros en Villa de la Paz, las aguas de laboreo de mina de la misma zona, y el depósito de escorias pirometalúrgicas al lado de los suelos de la antigua fundición de Matehuala.

Con el análisis hidrogeoquímico de la zona altamente contaminada del acuífero local y el Qanat de Cerrito Blanco, considerando datos propios e históricos, se determinó, con correlaciones entre las concentraciones de arsénico acuoso y las de sodio y cloruro, que la homogenización progresiva del arsénico acuoso dentro del acuífero local genera el gradiente de concentraciones (pluma de contaminación) que se observa entre el aprovechamiento más contaminado y el comienzo del Qanat de Cerrito Blanco.

Con las pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales, se logró remover el arsénico acuoso en porcentajes mayores al 95% con ocho de los nueve materiales geológicos, con las concentraciones iniciales “bajas” (As = 4.37mg/L) e “intermedias”

(13.4 mg/L). El yeso fue la única excepción. Con estos ocho materiales, se produjeron aguas que podrían ser utilizadas en riego agrícola o en actividades de recreación, de acuerdo con los límites permisibles nacionales e internacionales.

Las pruebas de retención de arsénico con aguas reales naturales de la zona altamente contaminada de la zona de estudio, incluyendo aguas del pozo del Hotel las Palmas y del Qanat de Cerrito Blanco, se realizaron con los dos materiales geológicos que lograron retener el arsénico sin liberar EPTs secundarios, la caliza de la Formación El Abra y la caliza-lutita de la Formación Indidura. Los resultados revelaron que el mejor candidato para tratar las aguas contaminadas de la zona sería la caliza-lutita local; con este material se logró retener entre 78 y 88% del arsénico acuoso en las pruebas con aguas reales naturales. A pesar de que la concentración final de arsénico en estas pruebas rebasara los límites permisibles relevantes para los usos recreativos y agrícolas, un tratamiento en cascada podría, en teoría, disminuir la concentración de arsénico hasta llegar a niveles suficientemente bajos.

Se identificó una correlación entre las concentraciones de hierro en los materiales geológicos y sus capacidades para retener arsénico en las pruebas de retención, lo cual indica que los óxidos de hierro desempeñan un papel importante en la remoción de arsénico por los materiales. Adicionalmente, los materiales carbonatados y los materiales carbonosos tenían capacidades sustanciales para retener arsénico, debido principalmente a la formación de complejos de esfera interna y externa, respectivamente, con los iones de arsénico.

## 7 BIBLIOGRAFÍA

Akcil, A. & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12), 1139-1145.

Alexandratos, V., Elzinga, E., & Reeder, R. (2007). Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(17), 4172-4187.

Aregu, M., Asfaw, B., & Khan, S. (2018). Identification of two low-cost and locally available filter media (pumice and scoria) for removal of hazardous pollutants from tannery wastewater. *Environmental Systems Research*, 7(1), 1-14.

Babel, S. & Kurniawan, T. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3), 219-243.

Bansal, R.C.; Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press.  
<https://doi.org/10.1201/9781420028812>

Bothe, J V. & Brown, P. W. (1999). Arsenic Immobilization by Calcium Arsenate Formation. *Environmental Science & Technology*, 33(21), 3806-3811.

Caicedo Quintero, J. (2021). *Evaluación de la estabilidad química de las escorias metalúrgicas de Matehuala, San Luis Potosí* [Tesis de maestría (en proceso), Universidad Nacional Autónoma de México].

Castro-Larragoitia, J., Kramar, U., & Puchelt, H. (1997). 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico — Consequences for environment and geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(1), 81-91.

Choong, T., Chuah, T., Robiah, Y., Gregory Koay, F., & Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: An overview. *Desalination*, 217(1), 139-166.

Corrales Pérez, Daniel (2015). *Evaluación de diferentes materiales geológicos para el tratamiento pasivo del drenaje ácido de minas, en Taxco-Guerrero* [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México].

Del Ángel Ríos, A. (2020). *Caracterización geofísica del subsuelo al norte del municipio de Matehuala, San Luis Potosí* [Tesis de maestría, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.].

Díaz Barriga, F. (1999). *Metodología de Identificación y Evaluación de Riesgos para la Salud en Sitios Contaminados*, OPS/CEPIS/PUB/99.34. Lima. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Organización Mundial de la Salud.

Eckstrand, O. R., Sinclair, W. D., & Thorpe, R. I. (Eds.). (1995). *Geology of Canadian Mineral Deposit Types*. Geological Survey of Canada. <https://doi.org/10.1130/dnag-gna-p1>

Essington, M.E. (2004). *Soil and Water Chemistry, an Integrative Approach*. CRC Press LLC. <https://doi.org/10.1201/b18385>

Fernández-Martínez, A., Román-Ross, G., Cuello, G., Turrillas, X., Charlet, L., Johnson, M., & Bardelli, F. (2006). Arsenic uptake by gypsum and calcite: Modelling and probing by neutron and X-ray scattering. *Physica. B, Condensed Matter*, 385-386(P2), 935-937.

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.

Fuerstenau, M.C. & Han, K.N. (2003). *Principles of Mineral Processing*. Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.05.008>

Gómez-Hernández, A., Rodríguez, R., Lara Del Río, A., Ruiz-Huerta, E., Armienta, M., Dávila-Harris, P., Sen-Gupta, B., Delgado-Rodríguez, O., Del Angel Ríos, A., & Martínez-Villegas, N. (2020). Alluvial and gypsum karst geological transition favors spreading arsenic contamination in Matehuala, Mexico. *Science of the Total Environment*, 707, 135340.

González Grijalva, M. (2009). *Evolución Espacio-Temporal de la Calidad del Agua Subterránea en el Acuífero Cedral-Matehuala: Alternativas de Uso*. [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].

Hernández Ruiz, A. Y. (2017). *Distribución de Arsénico en Suelos y Evaluación de Riesgos de las Actividades en Canchas de Fútbol Soccer Irrigadas con Agua Contaminada con Arsénico, en el Club Deportivo Joya Verde, Matehuala, San Luis Potosí* [Tesis de licenciatura, Universidad de Sonora].

INEGI (1989). *Conjunto de datos vectoriales del Continuo Nacional. Efectos climáticos regionales – F14-1*. <https://www.inegi.org.mx/temas/climatologia/>

INEGI (2001). *Estudio Hidrológico del Estado de San Luis Potosí*.

INEGI (2020). *Censo de Población y Vivienda*.

INEGI (2010). *Red Hidrográfica: RH37Ba*.

Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, 167-82.

Kaisa, T., Räsänen, T., Hämäläinen, E., Hämäläinen, M., Pajula, P., & Nieminen, S. P. (2020). Analysing Contaminant Mixing and Dilution in River Waters Influenced by Mine Water Discharges. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(6).

Kempton, H. & Atkins, D. (2000). Delayed Environmental Impacts from Mining in Semi-Arid Climates. *Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, Denver, Colorado* (1299-1308). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.

Kennedy, B. A. (1990). *Surface Mining, Second Edition*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.

Klaine, S. J., Alvarez, P. J. J., Batley, G. E., Fernandes, T. F., Handy, R. D., Lyon, D. Y., Mahendra, S., McLaughlin, M. J., & Lead, J. R. (2008). Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9), 1825-1851.

Lara del Río, A. D. J. (2015). *Determinación de arsénico en cabello de poblaciones expuestas en Matehuala, San Luis Potosí, México* [Tesis de maestría, Instituto Potosino de investigación Científica y Tecnológica, A.C.].

Limón-Pacheco, J. H, Jiménez-Córdova, M. I, Cárdenas-González, M., Sánchez Retana, I. M., Gonsebatt, M. E, & Del Razo, L. M. (2018). Potential Co-exposure to Arsenic and Fluoride and Biomonitoring Equivalents for Mexican Children. *Annals of Global Health*, 84(2), 257-273.

Litter, M. I., Cortina, J. L., Fiúza, A., Futuro, A., & Tsakiroglou, C. (2014). *In-Situ Remediation of Arsenic-Contaminated Sites* (pp. 1-33). CRC Press/Balkema, 2014 Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.1201/b17619-2>

Mandal, & Suzuki. (2002). Arsenic round the world: A review. *Talanta*, 58(1), 201-235.

Manz, M., Castro, L.J. (1997). The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district in Mexico. *Environmental Pollution*, 98, 7-13.

Martínez-Villegas, N., Briones-Gallardo, R., Ramos-Leal, J. A., Avalos-Borja, M., Castañón-Sandoval, A. D., Razo-Flores, E., & Villalobos, M. (2013). Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: A case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem. *Environmental Pollution*, 176, 114-122.

Martínez-Villegas, N., Del Pilar Gómez, A., Zamora-Morales, A., Meza-Figueroa, D., & SenGupta, B. (2019). Role of unsaturated soil above a heavily contaminated aquifer in the natural attenuation of arsenic. *E3S Web of Conferences*, 98, E3S Web of Conferences, Vol. 98.

Martínez-Villegas, N., Ruíz-Huerta, E. A., de la Garza Varela, A., Gómez-Bernal, J. M., Castillo, F., Avalos-Borja, M., & SenGupta, B. (2017). Arsenic contamination in irrigation water, agricultural soil and maize crop from an abandoned smelter site in Matehuala, Mexico. *Journal of Hazardous Materials*, 339, 330-339.

Melo Cuervo, Ricardo (2011). *Evaluación de un Pasivo Ambiental Metalúrgico*. [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].

Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para la potabilización. Diario Oficial de la Federación. (1999).

[https://agua.org.mx/wp-content/uploads/2016/10/nom127\\_modificacion\\_2000.pdf](https://agua.org.mx/wp-content/uploads/2016/10/nom127_modificacion_2000.pdf)

Mohan D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 1-53.

Monroy, M., Díaz-Barriga, F., Razo, I., & Carrizales, L. (2002). *Evaluación de la Contaminación por Arsénico y Metales Pesados (Pb, Cu, Zn) y Análisis de Riesgo en Salud en Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P.*

<http://www.ingenieroambiental.com/4030/fdbymmf-020701-notacontvpmat.pdf>

Mulligan, C.N, Yong R. N., & Gibbs B. F. (2001). Remediation Technologies for Metal-contaminated Soils and Groundwater: An Evaluation. *Engineering Geology* 60(1-4): 193-207.

Nava, M. (1997). *Matehuala: una ciudad que agoniza*. Gobierno del Estado de San Luis Potosí.

NMX-AA-036-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba. (2001).

<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166776/NMX-AA-036-SCFI-2001.pdf>

NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación. (1997).

<https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3290/1/nom-001-semarnat-1996.pdf>



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. Diario Oficial de la Federación. (2004).

<https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1317/1/nom-141-semarnat-2003.pdf>

Outokumpu Research. *HSC Chemistry* (Versión 5.1) [Software de computadora].

Razo I., Carrizales L., Castro J., Díaz-Barriga F., & Monroy M. (2004). Arsenic and heavy metal of soil, water and sediments in a semiarid climate mining area in México. *Water, Air, & Soil Pollution*, 152:129-152.

Razo Soto, I. (2002). *Evaluación de la Contaminación por Metales y del riesgo en Salud en un Sitio Minero de Sulfuros Polimetálicos: caso de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P* [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].

Ravenscroft, P., Brammer, H., & Richards, K. (2009). *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*. Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9781444308785>

Rodríguez Rodríguez, R.M. (2016). *Obtención de un Modelo Conceptual Hidrogeológico de Concentraciones de Arsénico Variables en Agua Superficial y Subterránea en Matehuala, San Luis Potosí* [Tesis de licenciatura, Universidad de Sonora].

Romero, F. M., Armienta, M. A., & Carrillo-Chavez, I. (2004). Arsenic Sorption by Carbonate-Rich Aquifer Material, a Control on Arsenic Mobility at Zimapán, Hidalgo. *Archives of Environmental Contaminations and Toxicology*, 47: 1-13.

Rosenqvist, T. (2004). *Principles of Extractive Metallurgy*, Second Edition. Tapir Academic Press. <https://doi.org/10.1201/9780203742112>

Schecher, B. (2015). MINEQL+ (Versión 5.0).

Servicio Geológico Mexicano (1999). Real de Catorce F14-A24. Carta Geológico-Minera. [http://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas\\_Online/geologia/1455\\_F14-A24\\_GM.pdf](http://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas_Online/geologia/1455_F14-A24_GM.pdf)

Servicio Geológico Mexicano (2012). Matehuala F14-A25. Carta Geológico-Minera. [http://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas\\_Online/geologia/1504\\_F14-A25\\_GM.pdf](http://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas_Online/geologia/1504_F14-A25_GM.pdf)

Servicio Meteorológico Nacional (2010). *Normales Climatológicas – Estación 00024040 Matehuala*. Normales Climatológicas por Estado. <https://smn.conagua.gob.mx/es/informacion-climatologica-por-estado?estado=slp>

Sierra Salamanca, J. (2020). *Immobilization of lead in contaminated soils in Matehuala, San Luis Potosí, Mexico to reduce environmental risk* [Tesis de maestría, Institut für Angewandte Geowissenschaften].

Silva, J. & Williams, R. (1991). *The biological chemistry of the elements: The inorganic chemistry of life*. Oxford University Press. [https://doi.org/10.1016/0307-4412\(92\)90039-O](https://doi.org/10.1016/0307-4412(92)90039-O)

Sø, H., Postma, D., Jakobsen, R., & Larsen, F. (2008). Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(24), 5871-5884.

Sposito, G. (2017). *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press.

Valdez Camparán, Ó. (2021). *Determinación de los valores de fondo y línea base de metales pesados que permitan valorar la contaminación antropogénica de suelos en la zona minera de Matehuala, San Luis Potosí, México* [Tesis de maestría (en proceso), Universidad Nacional Autónoma de México].

Villalobos, M., García-Payne, D., López-Zepeda, G., Ceniceros-Gómez, J., & Gutiérrez-Ruiz, L. (2010). Natural Arsenic Attenuation via Metal Arsenate Precipitation in Soils Contaminated with Metallurgical Wastes: I. Wet Chemical and Thermodynamic Evidences. *Aquatic Geochemistry*, 16(2): 225-250.

World Health Organization (2003). Guidelines for safe recreational environments, Volume 1: Coastal and fresh waters.

[https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en/](https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en/)

## 8 ANEXOS

### 8.1 Anexo 1: Muestras de aguas, concentraciones de iones mayores (mg/L)

Clave	Fecha (día/ mes/año)	X (UTM)	Y (UTM)	Elevación (msnm)	Elevación nivel estático (msnm)	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	pH (Campo)	T (Campo)	CE (mS) (Campo)	Eh (mV) (Campo)	% Error Balance Iónico
LGA-555-19	21/6/2019	0332451	2617794	1,588	1,582	36.9	SD	8.92	13.2	360	<0.21	14.9	<0.17	<0.29	<0.34	691	SD	7.4	23.3	1.36	SD	SD
LGA-556-19	21/6/2019	0332790	2617533	1,572	1,570	278	SD	15.7	58.2	742	<0.21	158	<0.17	<0.29	<0.34	1950	SD	6.4	24.4	3.50	SD	SD
LGA-557-19	21/6/2019	0335736	2618974	1,548	1,542	66.0	SD	11.3	45.5	768	<0.21	53.9	<0.17	15.9	<0.34	1680	SD	6.7	24.2	2.81	SD	SD
LGA-558-19	21/6/2019	0338628	2618859	1,510	1,510	73.9	SD	10.2	42.4	733	<0.21	70.4	<0.17	<0.29	<0.34	1720	SD	8.1	29.9	3.12	SD	SD
LGA-559-19	21/6/2019	0333142	2617290	1,577	1,562.50	121	SD	8.17	45.9	788	<0.21	67.6	<0.17	25.0	<0.34	1790	SD	6.5	23.6	2.91	SD	SD
LGA-834-19	13/9/2019	0334312	2618685	1,556	1,532	67.2	<0.10	1.86	35.3	641	<0.21	54.0	<0.17	<0.29	<0.34	1590	240	6.5	23.3	2.78	206	0.97
LGA-835-19	13/9/2019	0335338	2618891	1,543	1,533	68.2	<0.10	2.20	36.0	635	<0.21	47.8	<0.17	<0.29	<0.34	1460	246	6.7	22.7	2.75	216	2.65
LGA-836-19	13/9/2019	0335786	2618987	1,533	1,528.15	67.0	<0.10	2.06	35.7	628	<0.21	52.3	<0.17	<0.29	<0.34	1570	242	6.8	22.4	2.78	238	1.26
LGA-837-19	13/9/2019	0337135	2619204	1,527	1,527	70.0	<0.10	2.38	37.5	662	<0.21	51.5	<0.17	<0.29	<0.34	1560	237	7.6	19.0	2.75	240	1.74
LGA-838-19	12/9/2019	0337918	2619042	1,524	1,524	67.4	<0.10	2.27	35.9	617	<0.21	37.2	<0.17	<0.29	<0.34	1290	210	SD	SD	SD	SD	7.87
LGA-839-19	12/9/2019	0338451	2618897	1,528	1,527	50.0	<0.10	<0.03	30.4	577	<0.21	52.9	<0.17	<0.29	<0.34	1600	156	8.0	24.5	2.36	248	5.55
LGA-840-19	12/9/2019	0338565	2618880	1,530	1,530	71.8	<0.10	3.46	37.2	664	<0.21	57.0	<0.17	<0.29	<0.34	1690	98.8	8.0	20.7	2.74	229	1.21

LGA-841-19	12/9/2019	0338565	2618880	1,530	1,529.60	73.7	<0.10	3.87	38.0	679	<0.21	54.1	<0.17	<0.29	<0.34	1680	98.8	8.0	20.8	2.75	235	2.87
LGA-842-19	11/9/2019	0330895	2621417	1,623	1,623	0.10	0.35	5.16	1.00	40.8	<0.21	1.33	<0.17	23.5	<0.34	3.92	132	SD	SD	SD	SD	7.99
LGA-843-19	12/9/2019	0336376	2622389	SD	SD	55.7	<0.10	1.98	30.4	639	<0.21	42.3	<0.17	<0.29	<0.34	1520	144	SD	SD	SD	SD	2.44
LGA-844-19	10/9/2019	0321892	2621184	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	128	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-845-19	10/9/2019	0320954	2620067	SD	SD	5.81	1.24	1.49	1.59	35.4	SD	SD	SD	SD	SD	SD	140	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-846-19	10/9/2019	0320784	2619090	SD	SD	13.2	<0.10	<0.03	4.53	96.7	0.23	26.2	<0.17	23.2	<0.34	13.7	262	SD	SD	SD	SD	0.67
LGA-847-19	11/9/2019	0322693	2626186	SD	SD	12.3	1.08	8.87	2.02	45.9	0.27	15.9	<0.17	<0.29	<0.34	9.84	191	SD	SD	SD	SD	7.39
LGA-848-19	11/9/2019	0329809	2625671	SD	SD	4.67	0.21	8.98	2.68	34.8	0.45	15.7	<0.17	<0.29	<0.34	9.06	119	SD	SD	SD	SD	4.11
LGA-849-19	12/9/2019	0342574	2622499	SD	SD	<LD	<0.10	<0.03	<0.04	22.1	<0.21	<0.32	<0.17	<0.29	<0.34	106	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-850-19	12/9/2019	0342480	2619787	SD	SD	2.18	0.38	2.73	0.78	38.2	0.23	1.59	<0.17	3.34	<0.34	7.92	124	SD	SD	SD	SD	3.57
LGA-851-19	13/9/2019	0345518	2617886	SD	SD	0.72	0.29	10.4	1.79	41.9	<0.21	1.89	<0.17	0.55	<0.34	4.83	166	SD	SD	SD	SD	6.00
LGA-852-19	12/9/2019	0335769	2613178	SD	SD	3.57	0.35	8.90	1.45	52.4	0.39	7.79	<0.17	16.4	<0.34	78.5	112	8.1	26.6	0.35	241	11.7
LGA-853-19	11/9/2019	0332486	2611822	SD	SD	<LD	0.31	5.59	0.55	21.7	<0.21	0.57	<0.17	4.40	<0.34	3.82	102	8.5	29.3	0.93	189	17.7
LGA-854-19	12/9/2019	0338626	2618807	1,530	1,530	70.2	<0.10	3.55	35.9	636	<0.21	59.6	<0.17	<0.29	<0.34	1730	98.8	7.9	26.4	2.69	267	1.81
LGA-855-19	12/9/2019	0338626	2618807	1,530	1,529.55	76.3	<0.10	4.31	39.7	698	<0.21	57.7	<0.17	<0.29	<0.34	1690	92.5	8.0	26.1	2.76	241	3.93
LGA-856-19	12/9/2019	0338626	2618807	1,530	1,529.15	81.4	<0.10	5.22	42.4	746	<0.21	56.5	<0.17	<0.29	<0.34	1680	90.9	7.9	SD	2.56	SD	7.69
LGA-857-19	10/9/2019	0321315	2613412	SD	SD	0.41	<0.10	<0.03	0.44	50.3	0.19	0.55	<0.17	2.99	<0.34	3.64	166	7.8	29.1	0.26	298	5.57
LGA-858-19	11/9/2019	0324054	2614102	SD	SD	0.32	0.24	0.52	0.35	22.7	0.18	0.33	<0.17	13.1	<0.34	3.58	105	8.1	21.0	0.12	316	25.5
LGA-859-19	12/9/2019	0326771	2613993	SD	SD	1.12	12.3	9.73	0.72	30.7	0.24	3.47	<0.17	20.3	<0.34	5.1	169	7.9	29.0	0.20	265	12.7

LGA-860-19	10/9/2019	0321756	2617413	SD	SD	0.69	<0.10	<0.03	0.44	21.0	0.23	0.56	<0.17	1.31	<0.34	4.51	80.7	8.0	37.0	0.15	222	13.7
LGA-861-19	10/9/2019	0321834	2616576	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	71.7	8.3	23.7	0.10	245	SD
LGA-862-19	11/9/2019	0325012	2616618	SD	SD	86.1	<0.10	0.58	10.4	118	0.30	46.1	<0.17	52.6	<0.34	103	262	7.1	25.6	0.96	339	10.0
LGA-863-19	11/9/2019	0325792	2619381	SD	SD	375	<0.10	3.65	107	653	<0.21	804	<0.17	<0.29	<0.34	1820	293	7.4	42.4	4.29	323	6.11
LGA-864-19	11/9/2019	0330354	2613856	SD	SD	3.50	0.17	1.47	2.28	64.2	0.21	4.35	<0.17	3.79	<0.34	44.4	174	7.9	22.5	0.37	305	5.00
LGA-865-19	11/9/2019	0322621	2619400	SD	SD	0.67	0.48	1.17	0.36	16.5	0.21	1.08	<0.17	3.86	<0.34	7.85	70.1	SD	SD	SD	SD	20.4
LGA-866-19	12/9/2019	0339166	2616814	1,518	1,493	SD	SD	SD	SD	SD	<0.21	225	<0.17	<0.29	<0.34	1520	98.8	7.0	23.5	3.14	282	SD
LGA-867-19	12/9/2019	0333147	2617290	1,577	1,568	SD	SD	SD	SD	SD	<0.21	49.2	<0.17	<0.29	<0.34	1620	270	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-148-20	8/11/2019	0332797	2617532	1,572	1,571	305	<0.10	10.2	52.8	708	<0.21	186	<0.17	22.5	<0.34	1830	373	SD	SD	SD	136	3.31
LGA-804-20	26/8/2020	0333143	2617295	SD	SD	97.0	<0.10	1.22	25.9	588	<0.21	49.6	SD	SD	SD	1590	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-805-20	25/8/2020	0331701	2619659	SD	SD	105	<0.10	2.52	24.5	603	<0.21	61.6	SD	SD	SD	1540	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-806-20	25/8/2020	0332191	2619489	SD	SD	65.4	<0.10	5.46	27.6	564	<0.21	79.6	SD	SD	SD	1550	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-807-20	25/8/2020	0332310	2619706	SD	SD	89.3	<0.10	<0.03	28.3	573	<0.21	128	SD	SD	SD	1520	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-808-20	26/8/2020	0334310	2618685	SD	SD	60.7	<0.10	0.44	23.3	565	<0.21	51.2	SD	SD	SD	1560	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-809-20	26/8/2020	0337162	2619209	SD	SD	60.3	<0.10	2.00	23.7	585	<0.21	50.9	SD	SD	SD	1550	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-810-20	25/8/2020	0338448	2618887	SD	SD	58.8	<0.10	4.19	23.7	581	<0.21	50.7	SD	SD	SD	1560	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-811-20	27/8/2020	0325622	2619820	SD	SD	403	<0.10	14.85	119	713	<0.21	695	SD	SD	SD	1850	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-812-20	25/8/2020	0332504	2618726	SD	SD	150	<0.10	3.08	27.8	565	<0.21	143	SD	SD	SD	1620	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-813-20	27/8/2020	0332466	2619022	SD	SD	75.8	<0.10	1.88	25.6	591	<0.21	81.8	SD	SD	SD	1550	SD	SD	SD	SD	SD	SD

## 8.2 Anexo 2: Sitios de muestreo de materiales geológicos y de residuos mineros

Clave LGA	Profundidad (cm)	Tipo de material	X (UTM)	Y (UTM)
LGA-1409-19	0-5	Yeso	335735	2618976
LGA-964-19	0-5	Caliza	342407	2622736
LGA-971-19	0-5	Caliza	345929	2614064
LGA-978-19	0-5	Caliza	345140	2618143
LGA-979-19	0-5	Caliza	338606	2622214
LGA-984-19	0-5	Caliza	343531	2613422
LGA-967-19	0-5	Caliza-lutita	322744	2620752
LGA-975-19	0-5	Caliza-lutita	321897	2621103
LGA-1406-19	0-5	Terrero (Terrero Matehuala)	322621	2619400
LGA-813-18	0-5	Terrero (Terrero NR 1)	280608	3090615
LGA-814-18	0-5	Terrero (Terrero NR 2)	280624	3090488
LGA-815-18	0-5	Terrero (Terrero NR 3)	280633	3090489
LGA-820-18	0-5	Coque (Coque NR)	280122	3091541
LGA-821-18	0-5	Carbón (Carbón NR)	280106	3091470
LGA-1317-19	0-5	Jales (Presa de tostación)	327878	2619677
LGA-1318-19	5-50	Jales (Presa de tostación)	327878	2619677
LGA-1319-19	50-100	Jales (Presa de tostación)	327878	2619677
LGA-1402-19	0-5	Jales (Presa de tostación)	327800	2619748
LGA-1403-19	0-5	Jales (Presa de tostación)	327954	2619753
LGA-1404-19	0-5	Jales (Presa de tostación)	327953	2619598
LGA-1405-19	0-5	Jales (Presa de tostación)	327800	2619602
LGA-1347-19	0-5	Jales (Presa 1)	326590	2619455
LGA-1348-19	5-50	Jales (Presa 1)	326590	2619455
LGA-1349-19	50-100	Jales (Presa 1)	326590	2619455
LGA-1350-19	100-150	Jales (Presa 1)	326590	2619455
LGA-1351-19	150-200	Jales (Presa 1)	326590	2619455
LGA-1379-19	0-5	Jales (Presa 1)	326610	2619277
LGA-1380-19	0-5	Jales (Presa 1)	326689	2619401
LGA-1382-19	0-5	Jales (Presa 1)	326372	2619450
LGA-1390-19	0-5	Jales (Presa 1)	326672	2619506
LGA-1393-19	0-5	Jales (Presa 1)	326599	2619584

LGA-1394-19	0-5	Jales (Pres a 1)	326608	2619339
LGA-1395-19	0-5	Jales (Pres a 1)	326502	2619501
LGA-1396-19	0-5	Jales (Pres a 1)	326471	2619401
LGA-1397-19	0-5	Jales (Pres a 1)	326453	2619614
LGA-1398-19	0-5	Jales (Pres a 1)	326488	2619313
LGA-1399-19	0-5	Jales (Pres a 1)	326690	2619331
LGA-1401-19	0-5	Jales (Pres a 1)	326374	2619350
LGA-1339-19	0-150	Jales (Pres a 2)	327008	2619541
LGA-1340-19	150-200	Jales (Pres a 2)	327008	2619541
LGA-1341-19	200-250	Jales (Pres a 2)	327008	2619541
LGA-1342-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326690	2619447
LGA-1343-19	5-50	Jales (Pres a 2)	326690	2619447
LGA-1344-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326690	2619447
LGA-1345-19	5-150	Jales (Pres a 2)	326690	2619447
LGA-1346-19	150-200	Jales (Pres a 2)	326690	2619447
LGA-1377-19	0-5	Jales (Pres a 2)	327095	2619583
LGA-1378-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326795	2619541
LGA-1381-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326820	2619451
LGA-1383-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326616	2619641
LGA-1384-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326616	2619641
LGA-1385-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326906	2619502
LGA-1386-19	0-5	Jales (Pres a 2)	327100	2619506
LGA-1387-19	0-5	Jales (Pres a 2)	327008	2619461
LGA-1388-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326997	2619654
LGA-1389-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326805	2619668
LGA-1391-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326777	2619358
LGA-1392-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326727	2619611
LGA-1400-19	0-5	Jales (Pres a 2)	326798	2619256
LGA-1320-19	0-5	Jales (Pres a 3)	327489	2619502
LGA-1321-19	5-50	Jales (Pres a 3)	327489	2619502
LGA-1322-19	50-100	Jales (Pres a 3)	327489	2619502
LGA-1323-19	100-150	Jales (Pres a 3)	327489	2619502
LGA-1324-19	150-200	Jales (Pres a 3)	327489	2619502
LGA-1325-19	0-5	Jales (Pres a 3)	327925	2619410
LGA-1326-19	5-50	Jales (Pres a 3)	327925	2619410
LGA-1327-19	50-100	Jales (Pres a 3)	327925	2619410



LGA-1328-19	100-150	Jales (Presas 3)	327925	2619410
LGA-1329-19	150-200	Jales (Presas 3)	327925	2619410
LGA-1330-19	0-5	Jales (Presas 3)	327935	2618956
LGA-1331-19	5-50	Jales (Presas 3)	327935	2618956
LGA-1332-19	50-100	Jales (Presas 3)	327935	2618956
LGA-1333-19	100-150	Jales (Presas 3)	327935	2618956
LGA-1334-19	0-5	Jales (Presas 3)	327301	2619013
LGA-1335-19	5-50	Jales (Presas 3)	327301	2619013
LGA-1336-19	50-100	Jales (Presas 3)	327301	2619013
LGA-1337-19	100-150	Jales (Presas 3)	327301	2619013
LGA-1338-19	150-180	Jales (Presas 3)	327301	2619013
LGA-1352-19	0-5	Jales (Presas 3)	327406	2619451
LGA-1353-19	0-5	Jales (Presas 3)	327549	2619425
LGA-1354-19	0-5	Jales (Presas 3)	327702	2619399
LGA-1355-19	0-5	Jales (Presas 3)	327856	2619359
LGA-1356-19	0-5	Jales (Presas 3)	327370	2619280
LGA-1357-19	0-5	Jales (Presas 3)	328000	2619142
LGA-1358-19	0-5	Jales (Presas 3)	327346	2619002
LGA-1359-19	0-5	Jales (Presas 3)	327506	2618976
LGA-1360-19	0-5	Jales (Presas 3)	327661	2618975
LGA-1361-19	0-5	Jales (Presas 3)	327945	2618925
LGA-1362-19	0-5	Jales (Presas 3)	327251	2619070
LGA-1363-19	0-5	Jales (Presas 3)	327299	2619305
LGA-1364-19	0-5	Jales (Presas 3)	327328	2619500
LGA-1365-19	0-5	Jales (Presas 3)	328090	2619410
LGA-1366-19	0-5	Jales (Presas 3)	328067	2619183
LGA-1367-19	0-5	Jales (Presas 3)	328030	2618930
LGA-1368-19	0-5	Jales (Presas 3)	327904	2618830
LGA-1369-19	0-5	Jales (Presas 3)	327645	2618864
LGA-1370-19	0-5	Jales (Presas 3)	327394	2618898
LGA-1371-19	0-5	Jales (Presas 3)	327699	2619560
LGA-1372-19	0-5	Jales (Presas 3)	327491	2619595
LGA-1373-19	0-5	Jales (Presas 3)	327941	2619505
LGA-1374-19	0-5	Jales (Presas 3)	327882	2619160
LGA-1375-19	0-5	Jales (Presas 3)	327992	2619332
LGA-1376-19	0-5	Jales (Presas 3)	327810	2618945

### 8.3 Anexo 3: Aguas naturales: Concentraciones solubles de elementos traza (mg/L)

Clave	Ag	Al	As	Ba	Be	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Tl	V	Zn
LGA-555-19	<0.004	<0.01	0.09	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.18	0.52	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.02
LGA-556-19	<0.004	<0.01	55.74	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.01	0.59	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.05	0.02
LGA-557-19	<0.004	<0.01	4.11	0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.08	0.45	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.01	0.02
LGA-558-19	<0.004	<0.01	3.89	0.01	<0.067	<0.001	<0.1	<0.01	0.03	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	0.01
LGA-559-19	<0.004	<0.01	15.50	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	<0.01	0.02	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	0.03
LGA-834-19	<0.004	0.27	3.44	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.17	0.23	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.03
LGA-835-19	<0.004	0.28	3.72	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.13	0.25	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.03
LGA-836-19	<0.004	0.25	3.32	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.08	0.22	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	<0.01
LGA-837-19	<0.004	0.28	3.70	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.10	0.18	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	<0.01
LGA-838-19	<0.004	0.25	3.00	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.13	0.10	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.03
LGA-839-19	<0.004	0.27	3.00	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.08	0.03	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	<0.01
LGA-840-19	<0.004	0.32	2.74	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.35	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	0.03
LGA-841-19	<0.004	0.27	2.74	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.10	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	0.03
LGA-842-19	<0.004	0.05	<0.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.13	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-843-19	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-844-19	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
LGA-845-19	<0.004	0.05	<0.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.12	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-846-19	<0.004	0.07	<0.05	0.10	<0.067	<0.001	<0.1	0.08	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-847-19	<0.004	0.03	<0.05	0.05	<0.067	<0.001	<0.1	0.13	0.03	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-848-19	<0.004	0.08	<0.05	0.08	<0.067	<0.001	<0.1	0.12	<0.01	0.03	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	<0.01
LGA-849-19	<0.004	0.22	<0.05	0.05	<0.067	<0.001	<0.1	0.18	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-850-19	<0.004	0.05	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.10	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.65
LGA-851-19	<0.004	0.08	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.15	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-852-19	<0.004	0.07	<0.05	0.12	<0.067	<0.001	<0.1	0.13	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-853-19	<0.004	0.10	<0.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.13	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-854-19	<0.004	0.27	2.49	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.08	<0.01	0.03	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	<0.01
LGA-855-19	<0.004	0.30	2.81	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.17	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	<0.01
LGA-856-19	<0.004	0.27	2.69	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.08	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	<0.01

LGA-857-19	<0.004	0.03	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.12	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-858-19	<0.004	0.07	<0.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.17	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.03
LGA-859-19	<0.004	0.05	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.15	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.05
LGA-860-19	<0.004	0.08	<0.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.13	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-861-19	0.02	2.47	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	2.29	0.03	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.03
LGA-862-19	<0.004	0.08	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.08	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.15
LGA-863-19	<0.004	0.28	1.18	<0.01	<0.067	0.03	<0.1	0.18	1.96	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	1.78
LGA-864-19	<0.004	0.07	<0.05	0.13	<0.067	<0.001	<0.1	0.10	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.03
LGA-865-19	<0.004	0.03	<0.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.15	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.03
LGA-866-19	<0.004	0.28	<0.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.08	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.15
LGA-867-19	<0.004	0.27	6.61	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.15	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	0.07
LGA-148-20	<0.004	<0.01	32.06	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.04	0.16	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	<0.01
LGA-804-20	SD	<0.05	6.23	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	0.01	SD	<0.005	SD	SD	SD	0.04
LGA-805-20	SD	<0.05	0.10	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	0.01	SD	<0.005	SD	SD	SD	0.01
LGA-806-20	SD	<0.05	0.04	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005	SD	<0.005	SD	SD	SD	0.01
LGA-807-20	SD	<0.05	0.08	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005	SD	<0.005	SD	SD	SD	0.07
LGA-808-20	SD	<0.05	4.86	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	0.30	SD	0.01	SD	SD	SD	0.20
LGA-809-20	SD	<0.05	4.01	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	0.16	SD	<0.005	SD	SD	SD	<0.005
LGA-810-20	SD	<0.05	4.00	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	0.07	SD	<0.005	SD	SD	SD	<0.005
LGA-811-20	SD	<0.05	1.50	SD	SD	0.04	<0.005	<0.05	2.28	SD	<0.005	SD	SD	SD	1.64
LGA-812-20	SD	<0.05	0.14	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	0.01	SD	<0.005	SD	SD	SD	0.18
LGA-813-20	SD	<0.05	0.08	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005	SD	<0.005	SD	SD	SD	0.02

#### 8.4 Anexo 4: Aguas naturales: Concentraciones totales de elementos traza (mg/L)

Clave	Ag	Al	As	Ba	Be	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Tl	V	Zn
LGA-555-19	<0.004	0.11	0.11	0.02	<0.067	<0.001	0.08	0.29	0.47	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.01	0.02
LGA-556-19	<0.004	<0.01	52.40	<0.01	<0.067	<0.001	0.05	0.07	0.59	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.05	0.02
LGA-557-19	<0.004	0.15	3.46	0.01	<0.067	<0.001	0.13	0.26	0.95	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.01	0.05
LGA-558-19	<0.004	0.06	3.83	0.01	<0.067	<0.001	0.03	0.14	0.03	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.04	0.01
LGA-559-19	<0.004	<0.01	13.90	<0.01	<0.067	<0.001	0.06	0.07	0.02	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	0.03
LGA-834-19	<0.004	0.76	3.85	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.45	0.27	0.03	0.10	<0.1	<0.05	0.02	0.05
LGA-835-19	<0.004	0.43	3.62	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.22	0.25	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.05
LGA-836-19	<0.004	0.30	3.59	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.10	0.25	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.03

LGA-837-19	<0.004	0.35	3.57	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.10	0.18	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.03
LGA-838-19	<0.004	0.33	3.07	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.17	0.12	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.03
LGA-839-19	<0.004	0.28	2.99	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.10	0.05	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	<0.01
LGA-840-19	<0.004	0.35	2.86	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.13	0.03	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	<0.01
LGA-841-19	<0.004	0.38	2.37	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.20	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	<0.01
LGA-842-19	<0.004	0.23	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.27	0.05	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-843-19	<0.004	0.25	<0.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.07	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	<0.01
LGA-844-19	<0.004	2.11	<0.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	2.16	0.03	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-845-19	<0.004	4.53	<0.05	0.05	<0.067	<0.001	<0.1	3.74	0.07	0.02	0.05	<0.1	<0.05	0.02	0.13
LGA-846-19	<0.004	0.07	<0.05	0.08	<0.067	<0.001	<0.1	0.12	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-847-19	<0.004	1.46	<0.05	0.05	<0.067	<0.001	<0.1	1.06	0.07	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.03
LGA-848-19	<0.004	1.68	<0.05	0.08	<0.067	<0.001	<0.1	1.25	0.08	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.03
LGA-849-19	<0.004	<0.01	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.12	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	<0.01
LGA-850-19	<0.004	0.07	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.13	<0.01	0.03	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.27
LGA-851-19	<0.004	3.15	<0.05	0.05	<0.067	<0.001	<0.1	1.54	0.12	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.07
LGA-852-19	<0.004	2.64	<0.05	0.13	<0.067	<0.001	<0.1	1.64	0.05	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.03
LGA-853-19	<0.004	4.91	<0.05	0.05	<0.067	<0.001	<0.1	3.44	0.08	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.03
LGA-854-19	<0.004	0.22	1.86	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.10	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	<0.01
LGA-855-19	<0.004	0.37	2.72	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.17	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	<0.01
LGA-856-19	<0.004	0.30	2.87	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.12	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	0.03
LGA-857-19	<0.004	0.38	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.37	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-858-19	<0.004	5.44	<0.05	0.08	<0.067	<0.001	<0.1	4.38	0.10	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	0.03
LGA-859-19	<0.004	0.33	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.20	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-860-19	<0.004	1.51	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	1.11	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-861-19	<0.004	1.39	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	1.18	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-862-19	<0.004	0.08	<0.05	0.03	<0.067	<0.001	<0.1	0.12	<0.01	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	0.15
LGA-863-19	<0.004	0.30	1.16	<0.01	<0.067	0.02	<0.1	0.13	1.91	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	1.68
LGA-864-19	<0.004	0.10	<0.05	0.12	<0.067	<0.001	<0.1	0.13	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	<0.002	<0.01
LGA-865-19	<0.004	0.13	<0.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.18	<0.01	0.02	0.02	<0.1	<0.05	<0.002	0.03
LGA-866-19	<0.004	0.28	<0.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.10	<0.01	0.03	<0.001	<0.1	<0.05	0.03	0.17
LGA-867-19	<0.004	0.28	6.31	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.15	<0.01	0.02	<0.001	<0.1	<0.05	0.05	0.10
LGA-148-20	<0.004	<0.01	34.05	<0.01	<0.067	<0.001	<0.1	0.05	0.16	<0.001	<0.001	<0.1	<0.05	0.02	<0.01
LGA-804-20	SD	<0.05	6.97	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	0.0057	SD	<0.005	SD	SD	SD	0.03
LGA-805-20	SD	<0.05	0.10	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	0.013	SD	<0.005	SD	SD	SD	0.01
LGA-806-20	SD	<0.05	0.044	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005	SD	<0.005	SD	SD	SD	<0.005
LGA-807-20	SD	0.055	0.068	SD	SD	<0.005	0.0064	<0.05	0.006	SD	<0.005	SD	SD	SD	0.04

LGA-808-20	SD	<0.05	4.03	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	0.25	SD	0.0086	SD	SD	SD	0.16
LGA-809-20	SD	0.081	3.95	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	0.19	SD	0.0064	SD	SD	SD	0.01
LGA-810-20	SD	0.061	4.46	SD	SD	<0.005	0.0067	<0.05	0.069	SD	<0.005	SD	SD	SD	0.02
LGA-811-20	SD	<0.05	1.61	SD	SD	0.046	<0.005	<0.05	2.35	SD	<0.005	SD	SD	SD	1.77
LGA-812-20	SD	0.17	0.16	SD	SD	<0.005	0.0073	0.16	0.0091	SD	0.0057	SD	SD	SD	0.22
LGA-813-20	SD	<0.05	0.083	SD	SD	<0.005	<0.005	<0.05	<0.005	SD	<0.005	SD	SD	SD	0.01

## 8.5 Anexo 5: FRX de materiales sólidos (mg/kg)

Clave	Tipo de material	Zr	Sr	U	Rb	Th	Pb	Se	As	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Sc	Ca	Ba	Sb	Cd	Ag
LGA-813-19	Terrero	170	150	<20	52	<LOD	23	<20	12	76	<35	<65	21000	<85	<85	130	5400	<400	10000	<100	<30	<12	<10
LGA-814-19	Terrero	300	180	<20	44	26	150	<20	23	6500	100	<65	24000	120	92	160	6700	<400	16000	110	<30	14	<10
LGA-815-19	Terrero	400	73	<20	43	37	3600	230	110	320000	8400	89	120000	2400	200	120	3400	<400	14000	310	57	83	80
LGA-820-19	Coque	97	56	<20	<10	<20	19	<20	14	600	39	<65	21000	<85	<85	120	3800	<400	18000	<100	<30	<12	<10
LGA-821-19	Carbón	80	28	<20	<10	<20	<13	<20	<11	210	35	<65	13000	<85	<85	100	3400	<400	12000	<100	<30	<12	<10
LGA-1406-19	Terrero	23	240	<20	56	67	20000	<20	2500	26000	680	<65	190000	320	<85	84	700	<400	130000	350	100	270	96
LGA-978-19	Caliza	<15	220	<20	<10	<20	<13	<20	<11	<25	<35	68	440	150	87	<70	<160	1619	410000	190	<30	<12	<10
LGA-967-19	Caliza-lutita	31	950	<20	10	<20	<13	<20	<11	47	46	<65	4300	180	<85	<70	190	1217	290000	240	<30	<12	<10
LGA-662-19	Yeso	<15	5000	<20	<10	<20	31	<20	<11	<25	<35	<65	510	<85	<85	<70	<160	597	230000	<100	<30	<12	<10
LGA-1317-19	Jales (Presa de tostación)	SD	SD	SD	SD	SD	36	<20	340	240	2100	110	81000	1300	99	76	440	SD	150000	250	<30	<12	12
LGA-1318-19	Jales (Presa de tostación)	SD	SD	SD	SD	SD	78	<20	640	550	4400	100	95000	1400	100	87	320	SD	140000	230	<30	<12	18
LGA-1319-19	Jales (Presa de tostación)	SD	SD	SD	SD	SD	51	<20	600	430	2200	110	93000	1400	94	80	340	SD	150000	250	<30	<12	14
LGA-1402-19	Jales (Presa de tostación)	SD	SD	SD	SD	SD	3200	45	840	2700	320	97	40000	28000	95	82	460	SD	49000	1400	620	17	55
LGA-1403-19	Jales (Presa de tostación)	SD	SD	SD	SD	SD	3200	40	1000	2900	360	91	53000	29000	120	81	480	SD	46000	1400	600	19	44
LGA-1404-19	Jales (Presa de tostación)	SD	SD	SD	SD	SD	2700	23	740	2600	310	85	41000	28000	110	92	650	SD	41000	1200	580	16	54
LGA-1405-19	Jales (Presa de tostación)	SD	SD	SD	SD	SD	2300	22	790	1900	250	100	41000	19000	110	78	440	SD	27000	1200	510	14	53

LGA-1347-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	85	<20	970	400	5300	110	130000	1700	97	79	320	SD	140000	230	<30	<12	24
LGA-1348-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	240	<20	1900	680	920	81	75000	1900	100	<70	500	SD	120000	360	<30	<12	13
LGA-1349-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	20	<20	170	180	1000	100	100000	1300	100	110	340	SD	160000	250	<30	<12	10
LGA-1350-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	3200	45	840	2700	320	97	40000	28000	95	82	460	SD	49000	1400	620	17	55
LGA-1351-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	3200	40	1000	2900	360	91	53000	19000	120	81	480	SD	46000	1400	600	19	44
LGA-1379-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	118	<20	830	530	5700	99	120000	1600	97	78	280	SD	130000	230	<30	<12	24
LGA-1380-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	41	<20	290	300	3000	120	110000	1600	97	78	230	SD	130000	190	<30	<12	16
LGA-1382-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	61	<20	710	290	4100	110	120000	1600	85	100	270	SD	140000	220	<30	<12	23
LGA-1390-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	48	<20	270	340	3300	99	100000	1600	100	78	230	SD	120000	250	<30	<12	15
LGA-1393-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	38	<20	260	310	3700	110	110000	1700	94	73	290	SD	140000	260	<30	<12	19
LGA-1394-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	49	<20	460	330	3000	110	120000	1600	92	86	390	SD	140000	270	<30	<12	18
LGA-1395-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	46	<20	480	330	3300	110	110000	1700	100	85	310	SD	140000	240	<30	<12	18
LGA-1396-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	50	<20	670	280	3900	120	130000	1700	100	95	310	SD	140000	230	<30	<12	17
LGA-1397-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	68	<20	640	390	4400	110	110000	1600	88	71	310	SD	130000	260	<30	<12	19
LGA-1398-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	43	<20	310	320	3000	110	97000	1500	92	<70	330	SD	140000	250	<30	<12	20
LGA-1399-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	85	<20	970	400	5300	110	130000	1700	97	79	320	SD	140000	230	<30	<12	24
LGA-1401-19	Jales (Presa 1)	SD	SD	SD	SD	SD	20	<20	170	180	1000	100	100000	1300	100	110	340	SD	160000	250	<30	<12	10
LGA-1339-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	580	<20	5400	1700	1600	89	59000	2200	110	73	890	SD	130000	460	46	18	21
LGA-1340-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	66	<20	350	430	3200	90	89000	1500	92	80	350	SD	140000	270	<30	<12	17
LGA-1341-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	38	<20	260	310	3700	110	110000	1700	94	73	290	SD	140000	260	<30	<12	19
LGA-1342-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	49	<20	460	330	3000	110	120000	1600	92	86	390	SD	140000	270	<30	<12	18
LGA-1343-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	46	<20	480	330	3300	110	110000	1700	100	85	310	SD	140000	240	<30	<12	18

LGA-1344-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	50	<20	670	280	3900	120	130000	1700	100	95	310	SD	140000	230	<30	<12	17
LGA-1345-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	68	<20	640	390	4400	110	110000	1600	88	71	310	SD	130000	260	<30	<12	19
LGA-1346-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	43	<20	310	320	3000	110	97000	1500	92	<70	330	SD	140000	250	<30	<12	20
LGA-1377-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	47	<20	270	400	3200	110	94000	1500	95	<70	380	SD	130000	270	<30	<12	18
LGA-1378-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	280	<20	940	670	1000	67	41000	1400	100	92	890	SD	130000	310	30	<12	10
LGA-1381-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	620	25	5300	2100	1900	71	71000	2100	100	<70	760	SD	120000	890	48	28	25
LGA-1383-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	200	27	2200	310	3900	87	160000	1100	90	<70	300	SD	87000	190	<30	<12	37
LGA-1384-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	84	<20	910	710	5000	89	110000	1500	87	<70	380	SD	110000	260	33	<12	29
LGA-1385-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	27	<20	220	170	2500	110	93000	1300	94	90	270	SD	160000	250	<30	<12	16
LGA-1386-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	68	<20	340	490	3800	95	96000	1500	93	<70	340	SD	120000	280	<30	<12	17
LGA-1387-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	85	<20	260	460	3200	100	93000	1700	110	<70	210	SD	140000	240	<30	<12	20
LGA-1388-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	25	<20	220	180	2400	110	110000	1300	100	97	<160	SD	160000	250	<30	<12	13
LGA-1389-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	34	<20	240	340	3700	100	130000	1600	110	77	320	SD	140000	240	<30	<12	21
LGA-1391-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	580	<20	5400	1700	1600	89	59000	2200	110	73	890	SD	130000	460	46	18	21
LGA-1392-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	66	<20	350	430	3200	90	89000	1500	92	80	350	SD	140000	270	<30	<12	17
LGA-1400-19	Jales (Presa 2)	SD	SD	SD	SD	SD	240	<20	1900	680	920	81	75000	1900	100	<70	500	SD	120000	360	<30	<12	13
LGA-1320-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	39	<20	350	230	2100	110	97000	1400	110	84	300	SD	150000	240	<30	<12	15
LGA-1321-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	29	<20	200	230	2500	110	89000	1300	110	81	380	SD	150000	240	<30	<12	11
LGA-1322-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	42	<20	530	180	340	110	77000	1300	97	79	410	SD	150000	260	<30	<12	<10
LGA-1323-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	29	<20	480	200	1400	120	84000	1300	110	84	450	SD	150000	240	<30	<12	14
LGA-1324-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	97	<20	1700	620	510	96	67000	1200	90	<70	470	SD	140000	290	<30	<12	12
LGA-1325-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	47	<20	270	400	3200	110	94000	1500	95	<70	380	SD	130000	270	<30	<12	18

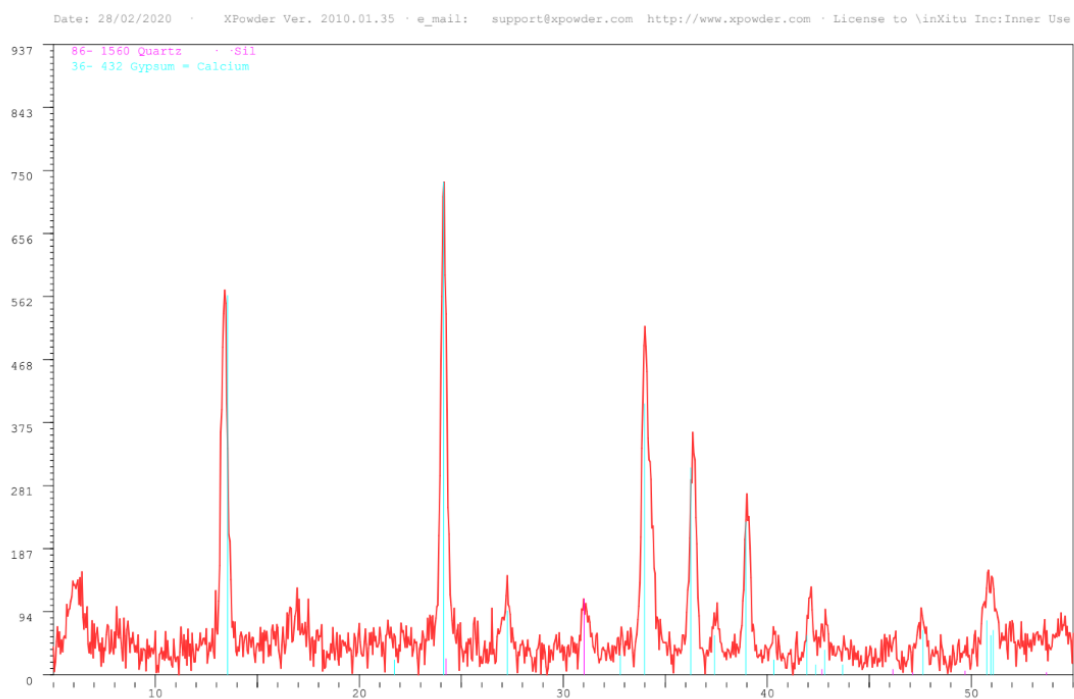


LGA-1326-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	280	<20	940	670	1000	67	41000	1400	100	92	890	SD	130000	310	30	<12	10
LGA-1327-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	120	<20	830	530	5700	99	120000	1600	97	78	280	SD	130000	230	<30	<12	24
LGA-1328-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	41	<20	290	300	3000	120	110000	1600	97	78	230	SD	130000	190	<30	<12	16
LGA-1329-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	620	25	5300	2100	1900	71	71000	2100	100	<70	760	SD	120000	390	48	28	25
LGA-1330-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	61	<20	710	290	4100	110	120000	1600	85	100	270	SD	140000	220	<30	<12	23
LGA-1331-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	200	27	2200	310	3900	87	160000	1100	90	<70	300	SD	87000	190	<30	<12	37
LGA-1332-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	84	<20	910	710	5000	89	110000	1500	87	<70	380	SD	110000	260	33	<12	29
LGA-1333-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	27	<20	220	170	2500	110	93000	1300	94	90	270	SD	160000	250	<30	<12	16
LGA-1334-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	68	<20	340	490	3800	95	96000	1500	93	<70	340	SD	120000	280	<30	<12	17
LGA-1335-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	85	<20	260	460	3200	100	93000	1700	110	<70	210	SD	140000	240	<30	<12	20
LGA-1336-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	25	<20	220	180	2400	110	110000	1300	100	97	<160	SD	160000	250	<30	<12	13
LGA-1337-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	34	<20	240	340	3700	100	130000	1600	110	77	320	SD	140000	240	<30	<12	21
LGA-1338-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	48	<20	270	340	3300	99	100000	1600	100	78	230	SD	120000	250	<30	<12	15
LGA-1352-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	2700	23	740	2600	310	85	41000	28000	110	92	650	SD	41000	1200	580	16	54
LGA-1353-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	2300	22	790	1900	250	100	41000	19000	110	78	440	SD	27000	1200	510	14	53
LGA-1354-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	75	<20	1000	580	530	110	84000	1400	99	77	320	SD	150000	250	<30	<12	13
LGA-1355-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	24	<20	540	170	480	100	88000	1400	100	74	370	SD	160000	250	<30	<12	<10
LGA-1356-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	15	<20	160	100	230	78	90000	1300	100	72	350	SD	150000	190	<30	<12	<10
LGA-1357-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	140	<20	1600	1500	840	86	67000	1100	97	78	570	SD	130000	300	<30	16	14
LGA-1358-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	88	<20	950	460	910	100	78000	1400	95	71	320	SD	160000	250	<30	<12	13
LGA-1359-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	87	<20	790	700	1100	110	99000	1600	94	76	300	SD	150000	250	<30	<12	13
LGA-1360-19	Jales (Presa 3)	SD	SD	SD	SD	SD	120	<20	1600	850	1500	90	68000	1200	95	75	480	SD	140000	300	33	<12	14

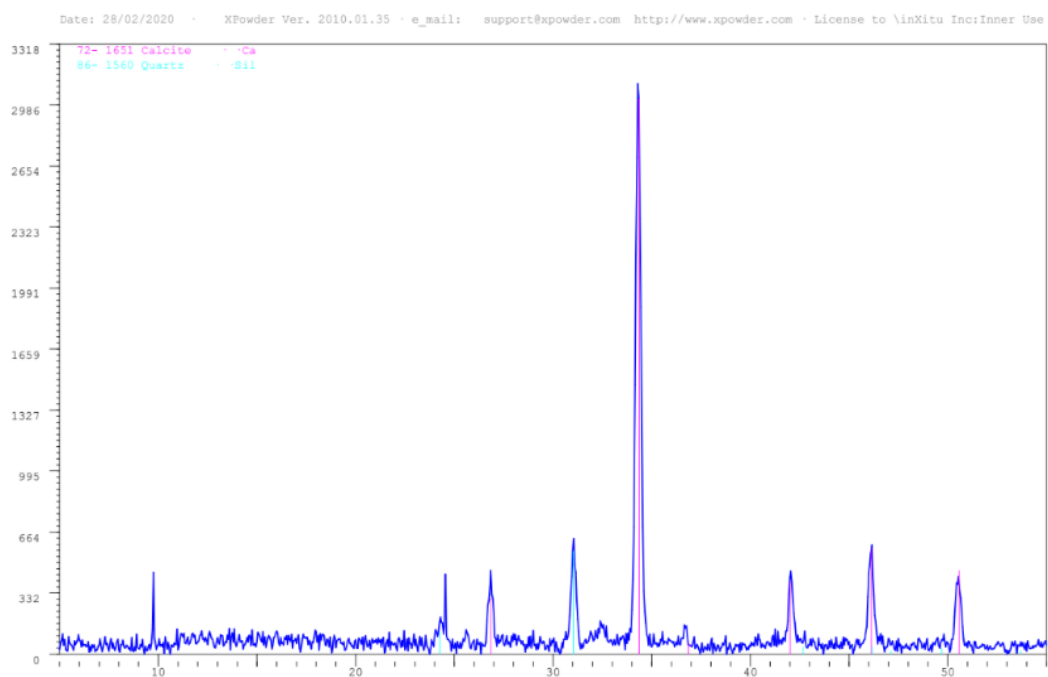
LGA-1361-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	120	<20	1600	900	1400	89	68000	1200	100	74	480	SD	140000	280	<30	<12	17
LGA-1362-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	95	<20	730	480	2500	100	97000	1400	88	73	330	SD	140000	250	<30	<12	21
LGA-1363-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	110	<20	700	550	3300	100	93000	1400	100	71	340	SD	150000	230	<30	<12	16
LGA-1364-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	90	<20	1100	530	890	90	71000	1300	98	72	300	SD	150000	240	<30	<12	13
LGA-1365-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	89	<20	620	670	3000	100	79000	1300	110	73	360	SD	130000	260	<30	<12	17
LGA-1366-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	230	<20	1300	1700	4600	110	97000	1400	100	<70	340	SD	130000	250	31	19	28
LGA-1367-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	100	<20	840	780	2100	110	94000	1300	100	82	320	SD	130000	250	<30	<12	17
LGA-1368-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	70	<20	480	630	3500	110	90000	1300	100	78	330	SD	150000	230	<30	<12	17
LGA-1369-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	36	<20	340	240	2100	110	81000	1300	99	76	440	SD	150000	250	<30	<12	12
LGA-1370-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	78	<20	640	550	4400	100	95000	1400	100	87	320	SD	140000	230	<30	<12	18
LGA-1371-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	51	<20	600	430	2200	110	93000	1400	94	80	340	SD	150000	250	<30	<12	14
LGA-1372-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	39	<20	360	230	2100	110	97000	1400	110	84	300	SD	150000	240	<30	<12	15
LGA-1373-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	29	<20	200	230	2500	110	89000	1300	110	81	380	SD	150000	240	<30	<12	11
LGA-1374-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	42	<20	530	180	340	110	77000	1300	97	79	410	SD	150000	260	<30	<12	<10
LGA-1375-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	29	<20	480	200	1400	120	84000	1300	110	84	450	SD	150000	240	<30	<12	14
LGA-1376-19	Jales (Presas 3)	SD	SD	SD	SD	SD	97	<20	1700	620	510	96	67000	1200	90	<70	470	SD	140000	290	<30	<12	12

## 8.6 Anexo 6: Difractogramas de los materiales sólidos

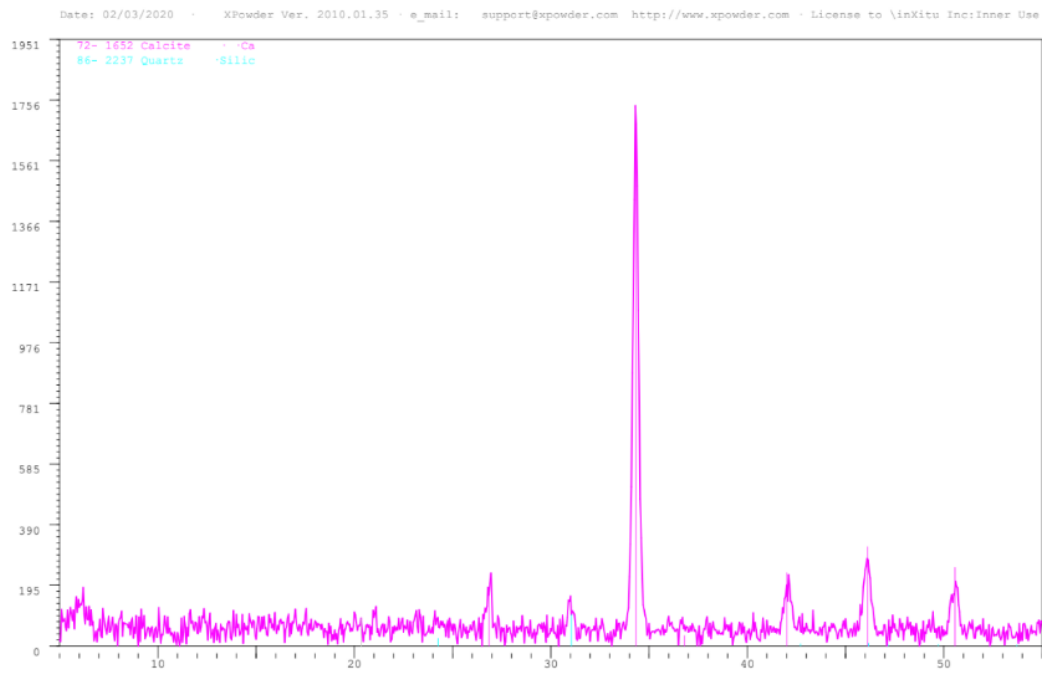
LGA-662-19:



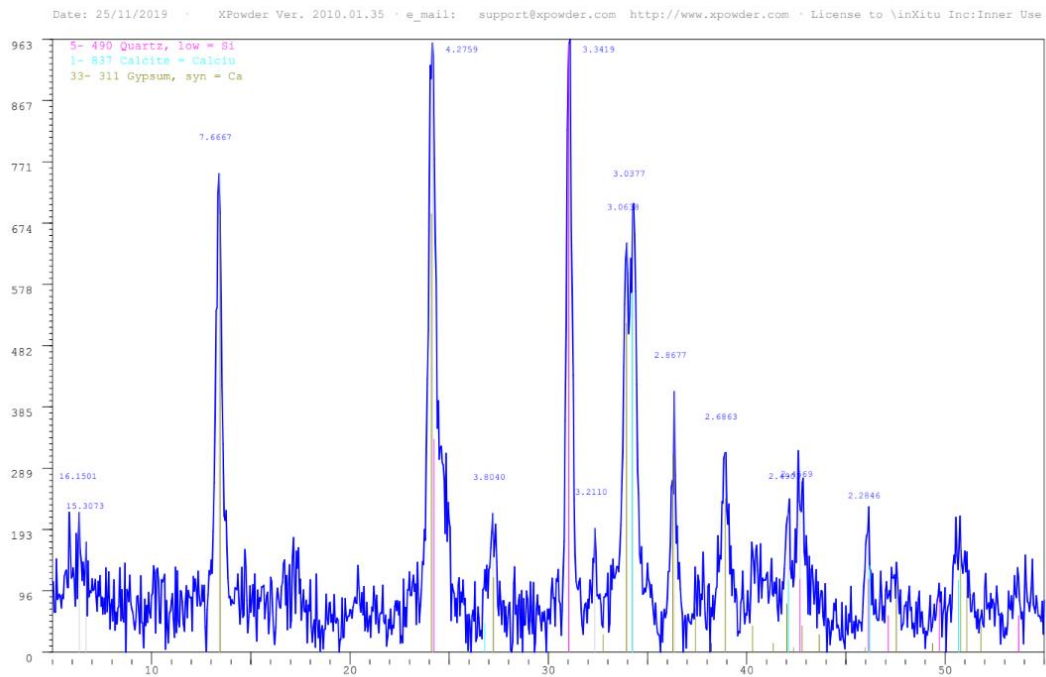
LGA-967-19:



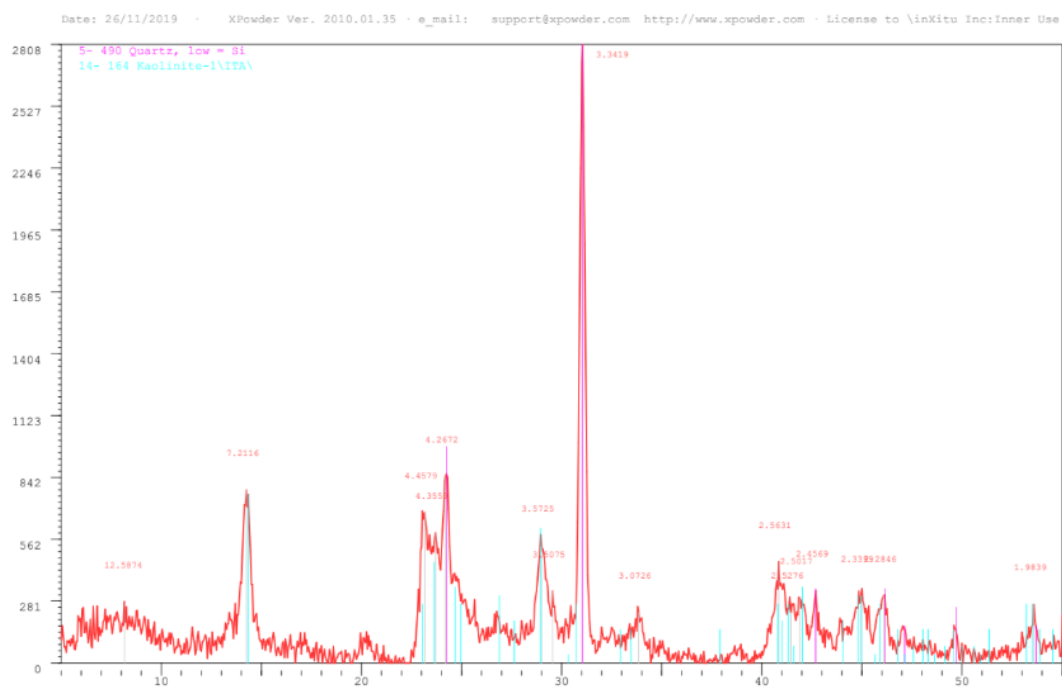
LGA-978-19:



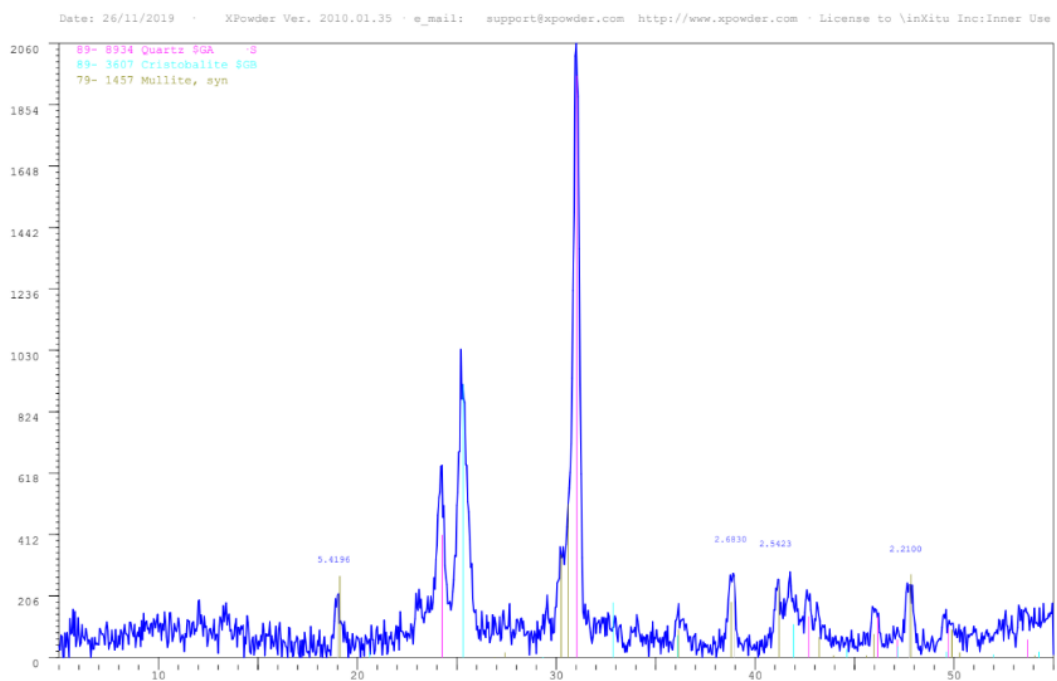
LGA-1406-19:



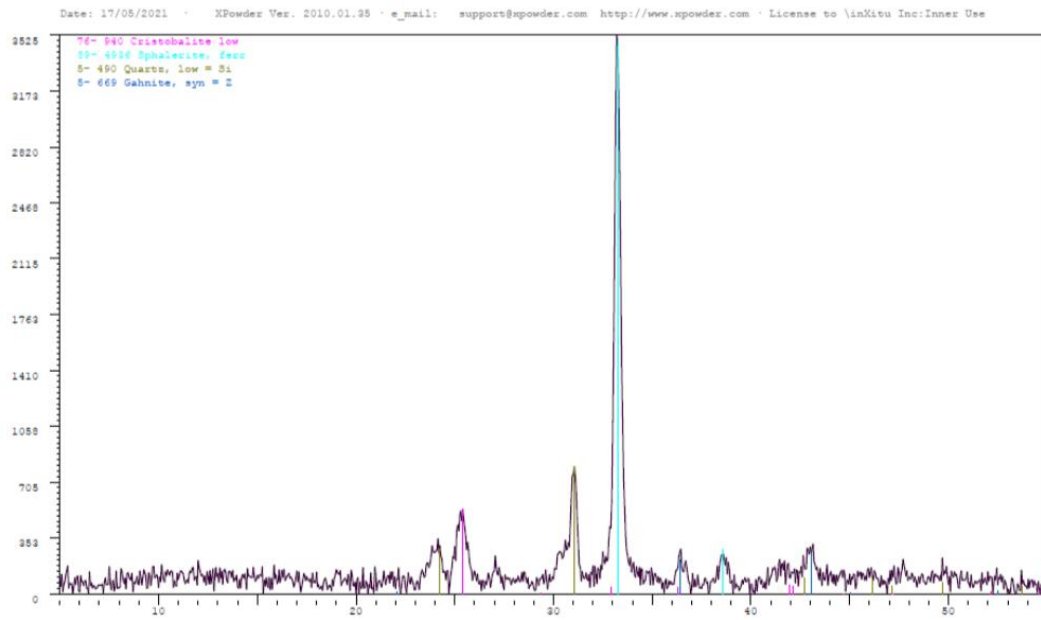
# LGA-813-18:



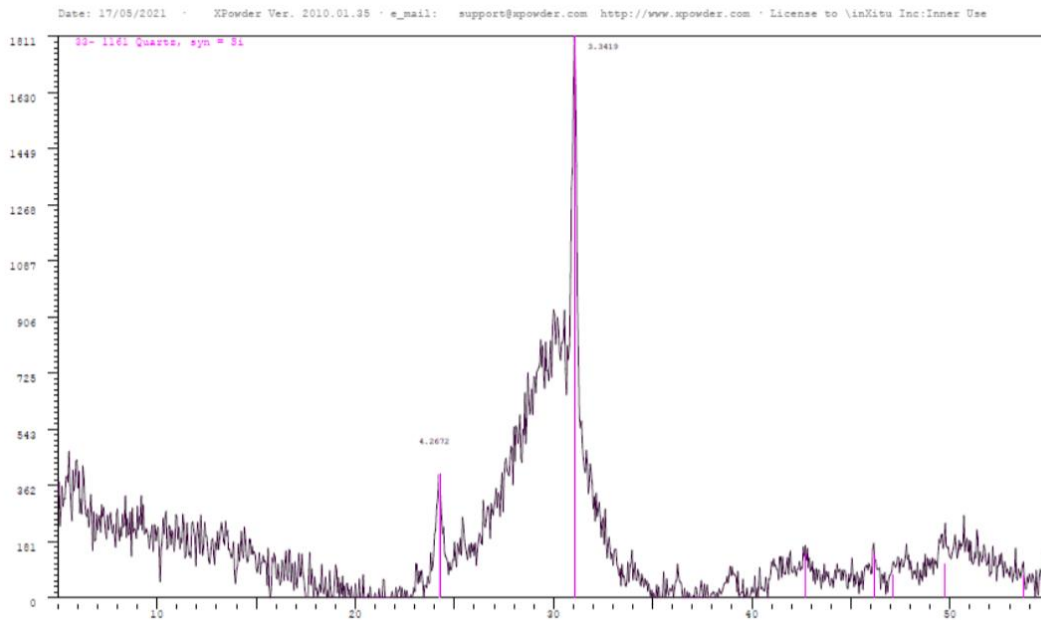
# LGA-814-18:



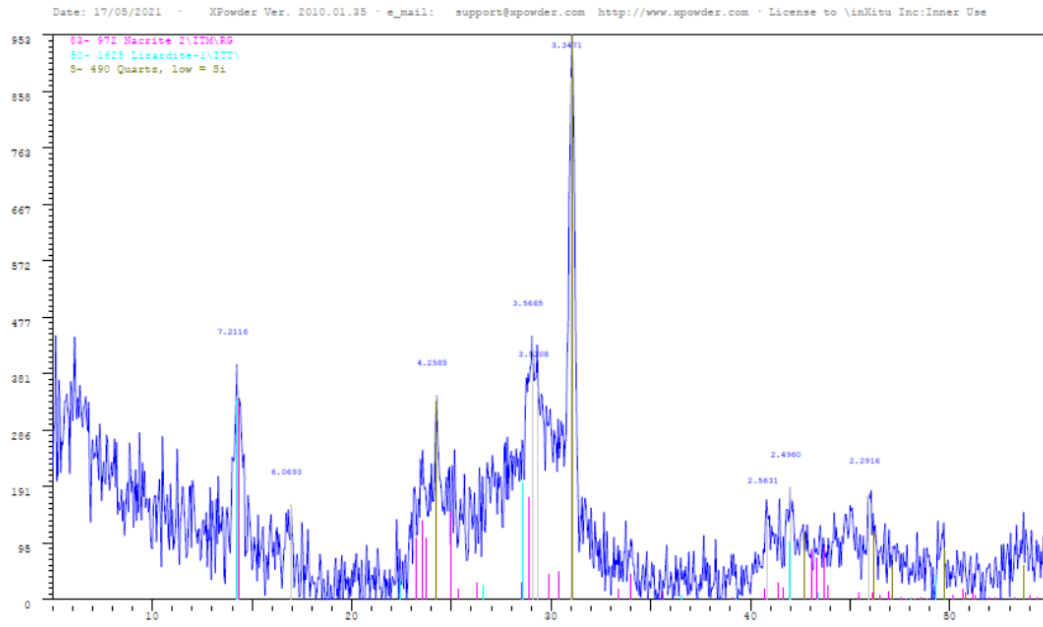
# LGA-815-18



# LGA-820-18:



# LGA-821-18:



## 8.7 Anexo 7: Pruebas de geodisponibilidad de depósitos de jales (mg/L)

Clave	pH	Al	As	Ba	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
LGA-1317-19	9.04	0.34	0.95	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.33	<0.05	<0.01
LGA-1318-19	9.52	0.47	1.11	<0.05	<0.03	<0.01	0.12	<0.01	<0.05	<0.05	0.57	0.19	<0.01
LGA-1319-19	9.33	0.55	1.22	<0.05	<0.03	<0.01	0.04	<0.01	<0.05	<0.05	0.61	0.19	<0.01
LGA-1402-19	9.62	0.27	0.67	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.14	<0.05	<0.01
LGA-1403-19	9.75	0.61	0.99	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	0.30	<0.05	<0.01
LGA-1404-19	10.00	0.55	0.48	<0.05	<0.03	0.02	0.05	0.03	<0.05	<0.05	0.11	<0.05	0.02
LGA-1405-19	9.85	0.33	0.33	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1347-19	8.58	0.03	0.06	<0.05	<0.03	<0.01	0.07	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1348-19	7.97	0.04	0.19	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1349-19	8.03	0.05	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1350-19	7.88	0.04	0.10	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1351-19	7.88	0.05	0.09	<0.05	<0.03	<0.01	0.03	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1379-19	8.30	0.03	0.05	<0.05	<0.03	0.02	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1380-19	7.88	0.03	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1382-19	7.03	0.02	0.12	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1390-19	8.77	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	0.03	0.14	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.02
LGA-1393-19	9.18	0.02	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.08	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1394-19	9.25	0.04	0.05	<0.05	<0.03	0.02	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1395-19	9.42	0.03	0.07	<0.05	<0.03	0.05	0.06	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1396-19	9.47	0.05	0.05	<0.05	<0.03	0.08	0.22	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.04
LGA-1397-19	9.16	0.02	0.05	<0.05	<0.03	0.02	0.04	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1398-19	8.66	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	0.03	0.09	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1399-19	9.05	0.12	0.05	<0.05	<0.03	0.13	0.58	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.06
LGA-1401-19	8.55	0.06	0.13	<0.05	<0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.15	<0.05	<0.01
LGA-1339-19	7.34	0.06	0.21	<0.05	<0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1340-19	7.40	0.03	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1341-19	7.17	0.04	0.31	<0.05	<0.03	<0.01	0.04	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1342-19	7.14	0.03	0.07	<0.05	<0.03	0.02	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1343-19	7.61	0.04	0.07	<0.05	<0.03	0.02	0.02	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.02
LGA-1344-19	7.68	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1345-19	7.67	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1346-19	7.98	0.11	0.17	<0.05	<0.03	0.03	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.02



LGA-1377-19	9.13	0.02	0.06	<0.05	<0.03	0.02	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1378-19	8.80	0.09	0.46	<0.05	<0.03	0.04	0.09	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.04
LGA-1381-19	7.39	0.04	2.72	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	0.05	<0.05	<0.05	0.20	<0.05	0.04
LGA-1383-19	2.83	68.1	0.07	<0.05	0.15	132	14.0	4.75	0.14	<0.05	<0.06	<0.05	8.59
LGA-1384-19	8.15	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	0.03	<0.01	0.05	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.02
LGA-1385-19	8.53	0.03	0.07	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1386-19	8.54	0.03	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1387-19	8.48	0.03	0.05	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.02
LGA-1388-19	9.36	0.02	0.05	<0.05	<0.03	<0.01	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1389-19	9.27	0.03	<0.04	<0.05	<0.03	0.03	0.10	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.02
LGA-1391-19	8.18	0.04	4.11	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	0.04	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.07
LGA-1392-19	8.30	0.03	<0.04	<0.05	<0.03	0.02	<0.01	0.04	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1400-19	8.12	0.04	0.24	<0.05	<0.03	0.02	0.05	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.02
LGA-1320-19	8.43	0.06	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.04	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1321-19	8.51	0.05	<0.04	<0.05	<0.03	0.02	0.05	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.02
LGA-1322-19	8.25	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1323-19	8.31	0.06	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1324-19	8.23	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1325-19	8.17	0.04	<0.04	0.06	<0.03	<0.01	0.02	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1326-19	8.27	0.07	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.05	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.02
LGA-1327-19	8.20	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1328-19	8.13	0.05	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.06	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1329-19	8.31	0.05	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.06	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1330-19	8.19	0.06	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1331-19	8.20	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1332-19	8.03	0.03	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1333-19	7.97	0.03	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1334-19	7.94	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1335-19	7.98	0.07	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.06	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1336-19	7.93	0.03	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1337-19	7.72	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1338-19	7.71	0.05	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1352-19	8.41	0.03	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1353-19	8.27	0.03	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	0.03	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1354-19	8.27	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.02
LGA-1355-19	8.38	0.21	0.06	<0.05	<0.03	0.03	0.70	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01

LGA-1356-19	8.16	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1357-19	8.09	0.05	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1358-19	7.92	0.05	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.04	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.02
LGA-1359-19	7.81	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1360-19	7.95	0.05	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1361-19	7.88	0.06	<0.04	0.08	<0.03	<0.01	0.06	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1362-19	7.86	0.07	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.04	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1363-19	7.68	0.07	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.04	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1364-19	7.44	0.04	<0.04	0.11	<0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1365-19	7.38	0.06	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1366-19	7.20	0.07	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1367-19	6.82	0.07	<0.04	<0.05	<0.03	0.03	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	0.11
LGA-1368-19	8.21	0.09	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1369-19	8.35	0.09	<0.04	<0.05	<0.03	0.03	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1370-19	8.08	0.09	<0.04	<0.05	<0.03	0.02	0.06	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1371-19	8.25	0.07	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1372-19	8.84	0.07	<0.04	<0.05	<0.03	0.02	0.03	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1373-19	9.28	0.08	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.04	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1374-19	8.86	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1375-19	8.99	0.04	<0.04	<0.05	<0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01
LGA-1376-19	8.72	0.07	<0.04	0.10	<0.03	<0.01	0.11	0.02	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05	<0.01

8.8 Anexo 8: Pruebas de retención de arsénico con aguas artificiales (mg/L) (Las pruebas que utilizaron yeso se realizaron aparte de las pruebas con los demás materiales geológicos. Las pruebas con yeso utilizaron tres disoluciones artificiales (As bajo, mediano, y alto) independientes, y por lo tanto se deben comparar con “Blanco Yeso As bajo,” “Blanco Yeso As mediano,” y “Blanco Yeso As alto” para evaluar la capacidad del material para retener arsénico).

Clave	pH	Ag	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	V	Zn
Terrero NR 1 - As bajo	3.77	<0.06	11.3	<0.04	0.06	<0.06	<0.03	<0.05	0.20	3.33	1.75	0.16	<0.05	<0.01	<0.06	<0.03	<0.05	1.87
Terrero NR 1 - As bajo- duplicado	3.74	<0.06	17.3	<0.04	0.06	<0.06	<0.03	<0.05	0.11	3.52	1.74	0.15	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	1.79
Terrero NR 2 - As bajo	5.95	<0.06	<0.1	<0.04	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	<0.01	0.39	<0.05	<0.05	<0.01	0.07	<0.03	<0.05	1.60
Terrero NR 2 - As bajo - duplicado	6.33	<0.06	<0.1	<0.04	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	0.39	<0.05	<0.05	<0.01	0.07	<0.03	<0.05	1.58
Terrero NR 3 - As bajo	5.69	<0.06	<0.1	<0.04	<0.05	<0.06	0.13	<0.05	<0.01	<0.01	5.46	0.22	1.34	0.02	0.23	<0.03	<0.05	614
Terrero NR 3 - As bajo - duplicado	5.73	<0.06	<0.1	<0.04	<0.05	<0.06	0.15	<0.05	<0.01	<0.01	5.58	0.21	1.98	0.02	0.23	<0.03	<0.05	414
Coque NR - As bajo	7.05	<0.06	<0.1	<0.04	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	<0.01	1.26	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06	<0.03	<0.05	0.84
Coque NR - As bajo - duplicado	7.28	<0.06	<0.1	<0.04	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	<0.01	1.24	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06	<0.03	<0.05	0.63
Carbón NR - As bajo	SD	<0.06	0.11	<0.04	<0.05	<0.06	0.07	<0.05	0.02	<0.01	1.94	0.15	<0.05	<0.01	<0.06	<0.03	<0.05	5.80
Carbón NR - As bajo - duplicado	6.36	<0.06	<0.1	<0.04	<0.05	<0.06	0.06	<0.05	0.02	<0.01	2.01	0.15	<0.05	<0.01	<0.06	<0.03	<0.05	5.03
Terrero Matchuala - As bajo	6.6	<0.06	<0.1	<0.04	0.1	<0.06	0.35	<0.05	<0.01	<0.01	1.16	<0.05	0.54	<0.01	<0.06	<0.03	<0.05	6.90

Terrero Matchuala - As bajo - duplicado	SD	<0.06	<0.1	<0.04	0.09	<0.06	0.32	<0.05	<0.01	<0.01	1.13	<0.05	0.47	<0.01	<0.06	<0.03	<0.05	9.93
Caliza - As bajo	7.01	<0.06	0.45	0.09	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06	<0.03	<0.05	0.02
Caliza - As bajo - duplicado	SD	<0.06	0.48	0.11	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01
Caliza-lutita - As bajo	6.87	<0.06	0.2	0.08	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06	<0.03	<0.05	0.02
Caliza-lutita - As bajo - duplicado	SD	<0.06	0.2	0.06	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.01	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01
Yeso - As bajo	7.96	<0.067	<0.004	2.098	0.018	<0.003	<0.003	<0.002	0.029	0.031	0.014	<0.003	<0.007	SD	<0.023	<0.022	0.009	0.038
Yeso - As bajo - duplicado	7.97	<0.067	<0.004	2.053	0.017	<0.003	<0.003	<0.002	0.025	0.01	0.012	<0.003	<0.007	SD	<0.023	<0.022	0.008	0.018
Terrero NR 1 - As mediano	4.37	<0.06	20.9	<0.04	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.12	3.36	1.77	0.16	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	2.00
Terrero NR 1 - As mediano - duplicado	SD	<0.06	21.3	<0.04	0.06	<0.06	<0.03	<0.05	0.11	3.82	1.76	0.16	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	1.85
Terrero NR 2 - As mediano	6.45	<0.06	<0.1	0.1	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	0.38	<0.05	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	1.70
Terrero NR 2 - As mediano - duplicado	SD	<0.06	<0.1	0.1	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	<0.01	0.38	<0.05	<0.05	0.03	0.07	<0.03	<0.05	1.64
Terrero NR 3 - As mediano	5.76	<0.06	0.12	<0.04	0.06	<0.06	0.16	<0.05	0.02	0.16	5.83	0.22	2.67	0.04	0.22	<0.03	<0.05	501
Terrero NR 3 - As mediano - duplicado	SD	<0.06	<0.1	<0.04	<0.05	<0.06	0.21	<0.05	<0.01	<0.01	5.98	0.21	2.88	0.06	0.24	<0.03	<0.05	478
Coque NR - As mediano	6.97	<0.06	0.11	0.18	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	1.17	<0.05	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	0.78
Coque NR - As mediano - duplicado	SD	<0.06	<0.1	0.18	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	<0.01	1.25	<0.05	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	0.64
Carbón NR - As mediano	6.59	<0.06	<0.1	0.15	<0.05	<0.06	0.06	<0.05	0.02	<0.01	2.09	0.16	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	5.14
Carbón NR - As mediano - duplicado	SD	<0.06	<0.1	0.14	<0.05	<0.06	0.06	<0.05	0.02	<0.01	2.11	0.15	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	5.22
Terrero Matchuala - As mediano	6.97	<0.06	<0.1	<0.04	0.1	<0.06	0.31	<0.05	0.02	<0.01	1.1	<0.05	0.46	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	10.3
Terrero Matchuala - As mediano - duplicado	SD	<0.06	<0.1	<0.04	0.1	<0.06	0.32	<0.05	0.03	<0.01	1.18	<0.05	0.36	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	8.3
Caliza - As mediano	7.94	<0.06	0.46	1.57	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01
Caliza - As mediano - duplicado	SD	<0.06	0.5	1.38	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01

Caliza-lutita - As mediano	7.53	<0.06	0.19	0.53	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.13	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	0.04
Caliza-lutita - As mediano - duplicado	SD	<0.06	0.22	0.45	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.03	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	0.02
Yeso - As mediano	8.03	<0.067	<0.004	8.37	0.016	<0.003	<0.003	<0.002	0.023	0.026	0.011	<0.003	<0.007	SD	<0.023	<0.022	0.011	0.026
Yeso - As mediano - duplicado	8.07	<0.067	<0.004	8.395	0.017	<0.003	<0.003	<0.002	0.022	0.005	0.011	<0.003	<0.007	SD	<0.023	<0.022	0.01	0.021
Terrero NR 1 - As alto	4.04	<0.06	17.7	0.45	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.11	3.04	1.78	0.16	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	1.90
Terrero NR 1 - As alto - duplicado	SD	<0.06	19.8	0.52	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.11	2.93	1.78	0.16	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	1.85
Terrero NR 2 - As alto	6.52	<0.06	<0.1	2.19	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.4	<0.01	0.34	<0.05	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	1.38
Terrero NR 2 - As alto - duplicado	SD	<0.06	<0.1	2.1	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	0.33	<0.05	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	1.35
Terrero NR 3 - As alto	5.88	<0.06	<0.1	<0.04	0.07	<0.06	0.18	<0.05	0.07	<0.01	6.32	0.23	2.67	0.05	0.24	<0.03	<0.05	868
Terrero NR 3 - As alto - duplicado	SD	<0.06	<0.1	<0.04	0.07	<0.06	0.18	<0.05	<0.01	<0.01	6.39	0.23	2.42	0.04	0.23	<0.03	<0.05	658
Coque NR - As alto	6.95	<0.06	<0.1	6.45	0.06	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	<0.01	0.96	<0.05	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	0.56
Coque NR - As alto - duplicado	SD	<0.06	<0.1	6.5	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	1.07	<0.05	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	0.56
Carbón NR - As alto	6.76	<0.06	<0.1	26.7	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.03	<0.01	1.19	0.09	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	2.97
Carbón NR - As alto - duplicado	SD	<0.06	<0.1	8.32	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	<0.01	1.68	0.12	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	2.9
Terrero Matchuala - As alto	6.83	<0.06	<0.1	<0.04	0.1	<0.06	0.27	<0.05	<0.01	<0.01	0.92	<0.05	0.4	0.04	<0.06	<0.03	<0.05	9.89
Terrero Matchuala - As alto - duplicado	SD	<0.06	<0.1	<0.04	0.1	<0.06	0.26	<0.05	0.02	0.05	0.94	<0.05	0.42	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	9.80
Caliza - As alto	8.70	<0.06	0.59	16.3	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	0.03	<0.06	<0.03	<0.05	0.02
Caliza - As alto - duplicado	SD	<0.06	0.53	12.6	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	0.02	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01
Caliza-lutita - As alto	7.72	<0.06	0.19	8.32	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	0.03
Caliza-lutita - As alto - duplicado	SD	<0.06	0.17	8.46	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	0.13	<0.01	<0.05	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	0.03
Yeso - As alto	8.09	<0.067	<0.004	21.60	0.018	<0.003	<0.003	<0.002	0.02	0.012	0.011	<0.003	<0.007	SD	<0.023	<0.022	0.012	0.017

Yeso - As alto - duplicado	8.05	<0.067	<0.004	22.16	0.018	<0.003	<0.003	<0.002	0.015	0.012	0.011	<0.003	<0.007	SD	<0.023	<0.022	0.012	0.035
Blanco As bajo	7.60	<0.06	<0.1	4.37	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01
Blanco As mediano	7.50	<0.06	<0.1	13.4	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	0.02	<0.01	<0.05	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	0.1
Blanco As alto	8.13	<0.06	<0.1	29.5	<0.05	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	0.02	<0.06	<0.03	<0.05	<0.01
Blanco Yeso As bajo	8.09	<0.067	<0.004	4.16	<0.002	<0.003	<0.003	<0.002	<0.002	0.07	<0.002	<0.003	<0.007	SD	<0.023	<0.022	<0.002	0.02
Blanco Yeso As mediano	7.97	<0.067	<0.004	13.39	<0.002	<0.003	<0.003	<0.002	<0.002	0.008	<0.002	<0.003	<0.007	SD	<0.023	<0.022	<0.002	<0.003
Blanco Yeso As alto	7.82	<0.067	<0.004	29.18	<0.002	<0.003	<0.003	<0.002	<0.002	0.015	<0.002	<0.003	<0.007	SD	<0.023	<0.022	<0.002	0.004

## 8.9 Anexo 9: Pruebas de retención de arsénico con aguas naturales (mg/L)

Clave	pH	Al	As	Cu	Fe	Mn	Zn	Li+	Na+	NH4+	K+	Mg2+	Ca2+	F-	Cl-	SO42-
Hotel las Palmas - sin tratamiento	6.78	<0.05	6.23	<0.005	<0.05	0.0057	0.037	<0.05	96.97	<0.10	1.22	25.91	587.6	<0.21	49.56	1586
Yeso - Hotel las Palmas	7.48	<0.004	6.253	0.041	0.018	0.144	0.034	<0.05	95.46	6.22	<0.03	23.69	579.9	<0.21	45.00	1615
Yeso - Hotel las Palmas - duplicado	7.52	<0.004	5.908	0.037	0.016	0.133	0.031	<0.05	103.2	7.31	2.12	25.82	612.7	<0.21	46.83	1602
Caliza - Hotel las Palmas	7.40	<0.004	3.646	0.013	0.017	0.018	0.03	<0.05	94.7	<0.10	<0.03	39.03	512.2	<0.21	48.73	1489
Caliza - Hotel las Palmas - duplicado	7.37	<0.004	4.221	0.012	<0.002	0.021	0.031	<0.05	100.2	5.88	<0.03	41.72	541.6	<0.21	46.81	1452
Caliza-lutita - Hotel las Palmas	7.44	<0.004	1.33	<0.002	<0.002	0.051	0.022	<0.05	97.16	5.55	1.71	27.5	570.9	<0.21	44.52	1506
Caliza-lutita - Hotel las Palmas - duplicado	7.44	<0.004	1.382	<0.002	0.013	0.053	0.037	<0.05	99.37	<0.10	3.12	27.43	597.3	<0.21	44.64	1476
Qanat de Cerrito Blanco - sin tratamiento	8.16	<0.05	4.01	<0.005	<0.05	0.16	<0.005	<0.05	60.29	<0.10	2	23.74	584.7	<0.21	50.93	1551
Yeso - Qanat	7.25	<0.004	3.26	0.039	0.039	0.12	0.587	<0.05	68.35	<0.10	11.45	23.84	579.9	<0.21	45.06	1462
Yeso - Qanat - duplicado	7.53	<0.004	3.255	0.045	0.054	0.12	0.029	<0.05	59.07	7.53	4.2	20.96	592.2	<0.21	47.35	1543
Caliza - Qanat	7.40	<0.004	2.032	0.018	0.029	0.02	0.022	<0.05	59.52	<0.10	5.17	39.63	534.7	<0.21	50.3	1497
Caliza - Qanat - duplicado	7.40	<0.004	1.643	0.012	0.012	0.017	0.029	<0.05	55.92	<0.10	0.87	38.71	509.0	<0.21	47.44	1372
Caliza-lutita - Qanat	7.44	<0.004	0.53	<0.002	<0.002	0.048	0.028	<0.05	59.39	<0.10	<0.03	<0.04	556.9	<0.21	20.01	607.1
Caliza-lutita - Qanat - duplicado	7.40	<0.004	0.562	<0.002	<0.002	0.051	0.04	<0.05	57.38	<0.10	<0.03	<0.04	567.2	<0.21	46.61	1466